



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, BIOTECNOLOGÍA Y
MATERIALES

**PURIFICACIÓN DE SALMUERAS DE LITIO MEDIANTE EL DISEÑO Y
OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA DE EXTRACCIÓN DUAL DE
MAGNESIO Y BORO**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICA

AMANDA PAZ YÁÑEZ FERNÁNDEZ

PROFESORA GUÍA:
MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
TOMÁS VARGAS VALERO
JULIO URZÚA PIÑA

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por la
Comisión Chilena de Energía Nuclear (CChEN)

SANTIAGO DE CHILE
2021

PURIFICACIÓN DE SALMUERAS DE LITIO MEDIANTE EL DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DE UN SISTEMA DE EXTRACCIÓN DUAL DE MAGNESIO Y BORO

La creciente demanda de litio para la fabricación de baterías recargables, que buscan promover la electromovilidad, ha requerido indagar en mejoras a los actuales procesos de extracción, en términos de mejorar su eficiencia y sostenibilidad. Esperando hacer una contribución en el área, la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CChEN) ha propuesto desarrollar un nuevo sistema de extracción por solventes (SX) simultáneo de Mg^{2+} y B^{3+} , con el fin de optimizar la purificación de litio en su proceso de extracción desde salmueras naturales, generando así una salmuera de alta pureza para una producción flexible, dando lugar a la producción de más productos derivados de este metal. Con esta premisa, la presente investigación se enfocó en el estudio de un sistema de extracción dual, compuesto por un líquido iónico dialquilfosfato y 2-etilhexanol como extractantes de magnesio y boro, respectivamente. El objetivo consistió en la optimización de las condiciones de operación para el uso de este sistema de extracción y un posterior escalamiento de los equipos relacionados con la etapa de SX, utilizando muestras de salmuera del Salar de Atacama.

En primer lugar, se estandarizó el proceso de síntesis del extractante, para luego evaluarlo mediante ensayos experimentales. El diseño experimental se desarrolló mediante la aplicación de un método matemático y estadístico conocido como Metodología de Superficie de Respuesta (RSM), a través del cual se comprobó un comportamiento no lineal e interdependencias entre las variables del sistema. Los resultados se analizaron con el programa *STATGRAPHICS*, obteniendo un modelo basado en una ecuación cuadrática, que permitió calcular los valores óptimos correspondientes a 10,88 equivalentes molares de líquido iónico respecto a la cantidad de Mg en la salmuera, 3,8 de razón O/A y 5 contactos, para alcanzar la máxima eficiencia de extracción simultánea de Mg^{2+} y B^{3+} , en función de una configuración de flujos cruzados. Se confirmó la capacidad predictiva del modelo a través de experimentos adicionales, demostrando un error máximo de 2% para la eficiencia.

Para el escalamiento del proceso, a través de la construcción de diagramas de McCabe-Thiele se determinó el requerimiento de 5 etapas en serie para operar bajo una configuración de flujos en contra-corriente, siendo esta la más común para aplicaciones industriales. Posterior a ello se validó este sistema, simulando el proceso de manera batch, obteniendo eficiencias de 98,72% Mg^{2+} , 96,99% B^{3+} y 43,15% Li^+ . Esto, además, determinó como necesaria la inclusión de una posterior etapa de *scrubbing* para la recuperación del litio coextraído. Finalmente, se dimensionaron y diseñaron los equipos *mixer-settler*, donde para el procesamiento de un caso base de 100 litros de salmuera, considerando una operación batch, las celdas requeridas poseen forma de paralelepípedo de tamaño 60 x 20 x 20 cm^3 , de acuerdo con los requisitos estudiados.

Para mí.

*YO SOY la Esencia misma de
todo aquello que yo deseo.*

*YO SOY la perfecta Iluminación y Sabiduría
Divina, que me guía en todo lo que hago.*

*YO SOY la Guardia invencible establecida
y sostenida en mi Mente, mi Cuerpo,
mi Hogar, mi Mundo.*

Gracias, está cumplido.

Agradecimientos

Parto por mi familia. A mi mamá y papá: Isabel y Cristián (con el tilde bien puesto para que no se enoje); mis abuelos: Nonna, Paolito y Tata; mis hermanas: Blanca y Matilde; y también a la Mary, por darme apoyo incondicional y palabras de ánimo siempre, y no menor... por soportarme en momentos de mucho estrés. Muchas gracias. También a nuestras mascotas: a la Sasha, por cruzarse frente a la cámara en reuniones o ponerse a botar cosas como buena gata; a la Mila y el Guatón†, por hacerme salir de reuniones para ir a limpiar u ordenar el desastre que dejaban en mi pieza al botar la reja por querer entrar. Gracias peludas.

A mis grandes amigas y siempre compañeras de crímenes: Montse y Naro, desde primer año que nos hemos acompañado y a pesar de la montaña rusa que ha sido la U, seguimos juntas hasta el final. Que siempre tengamos comidita rica jijí! Javi y Consu: mi 2/3 de triOlogía. Por todas las largas conversaciones, consejos, risas y hasta los “anillos”. Que nunca falten los clandestinos de calidad, los picoteos y los muchos sueños de viajes. Gracias, gracias, gracias, gracias! Uno personalizado para cada una, acompañado de un rico tecito para calentar el alma.

A mis amigos y compañeros de IQBT: Javier, Basti, Gino, Cata, Sice, Macka, Talo, Vane. Por hacer de este proceso más ameno a través de cada conversación, risa, estudio, frustración en conjunto, juegos en la salita o carrete. Gracias! Al Benja Parraguez, que siempre fue nuestro gurú y comodín para cualquier duda. A los chiquillos Panchi, Nico y Nefta, por acogernos a las chiquillas y a mi durante todo el paso por el departamento y entregarnos siempre su sabiduría y experiencia, que nunca nos quedemos sin calhuines que comentar. Gracias!

A inigualable y carismática Pau Cofré, que una vez que llega a tu vida es para quedarse. A la Gina, gracias por ser la mejor secretaria de todas! Al equipo del English Corner y el Área de Idiomas. Thank You. A mi familia AChEIQ y toda la gente bacán que conocí en esta aventura. Por hacerme crecer como persona a través de cada encuentro particular, asamblea o congreso. Mención especial al More y Diego, mis colegas delegados UCh. Como dice el lema, siempre hay que darlo todo y más. Gracias! A los más recientes, las personas de la CChEN, Julio, por orientarme, acompañarme y apoyarme siempre durante este proceso; Pedro, por traspasarme todos sus conocimientos de SX. Jenifer, María José, Peter, Juan y Gloria. Gracias!

A todos los que tal vez no están mencionados directamente pero aportaron de alguna manera en mi formación universitaria y en la persona que soy hoy. A todo quién me ofreció palabras de ánimo, dio sonrisa sincera, me calentó agua para un tecito, me compartió un video chistoso de animalitos o una receta. Muchas gracias. Y por último, porque siempre dije que lo haría, gracias a la Alexandra Elbakyan, hacker queen de papers.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Motivación y Problemática	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo General	3
1.2.2. Objetivos Específicos	3
2. Antecedentes Teóricos	4
2.1. El Litio en Chile	4
2.1.1. Proceso de Producción de Litio	4
2.2. Extracción por Solventes	6
2.2.1. Generalidades	6
2.2.2. Descripción del Proceso	6
2.2.3. Partes Constitutivas Esenciales	7
2.2.3.1. Definiciones	7
2.2.3.2. Composición de la fase orgánica	8
2.2.3.3. Extracción/Carga	8
2.2.3.4. Reextracción/Descarga	10
2.2.4. Caracterización del Equilibrio de Extracción	10
2.2.4.1. Selectividad de extracción según la acidez	10
2.2.4.2. Continuidad de fases en una dispersión	11
2.2.4.3. Descripción fenomenológica de la separación de fases	12
2.2.4.4. Factores adicionales que afectan la separación	13
2.2.5. Determinación del número de etapas de un proceso	13
2.2.5.1. Diagrama de McCabe-Thiele	13
2.2.6. Otras Definiciones para el Diseño de Extracción por Solventes	14
2.2.7. Equipos para la Operación de Extracción por Solventes	15
2.2.7.1. Criterios de Diseño de un Mezclador	16
2.2.7.2. Criterios de Diseño de un Decantador	17
2.3. Líquidos Iónicos	17
3. Antecedentes del Proyecto	19
3.1. Estado del Arte	19
3.1.1. Extracción de Magnesio	20
3.1.2. Extracción de Boro	20
3.2. Características del Nuevo Extractante en Estudio	22
3.2.1. Mecanismo de Acción del Extractante	23

4. Metodología y Trabajo Experimental	24
4.1. Síntesis del Extractante	24
4.1.1. Modificación y Optimización de la Síntesis Inicial	30
4.2. Ensayos de Extracción	32
4.2.1. Estudio del Efecto del pH	34
4.2.2. Optimización de Parámetros de Diseño	34
4.2.2.1. Diseño Experimental: Metodología de Superficie de Respuesta	35
4.2.3. Construcción del Diagrama de McCabe-Thiele para la Extracción . .	39
4.2.3.1. Determinación de las Isotermas de Extracción	40
4.2.3.2. Determinación de las Curvas de Operación	41
4.2.4. Simulación Batch en Contra-Corriente	42
5. Resultados y Discusión	46
5.1. Modificaciones al Procedimiento de Síntesis del Extractante	46
5.2. Efectos del pH sobre la Extracción	48
5.3. Parámetros Óptimos de Diseño y Operación	49
5.3.1. Efectos Interactivos entre los Parámetros	49
5.3.1.1. Maximización de la Extracción de Magnesio	50
5.3.1.2. Maximización de la Extracción de Boro	52
5.3.1.3. Maximización de la Extracción de Litio	54
5.3.1.4. Maximización de la Extracción de Magnesio y Boro Combinados	56
5.3.1.5. Maximización de la Extracción de Magnesio y Boro, Minimi-	
zando la de Litio	60
5.4. Escalamiento de Equipos de Extracción por Solventes	63
5.4.1. Isotermas de Extracción	63
5.4.2. Determinación del Número de Etapas	64
5.4.3. Resultados de la Simulación	68
5.4.4. Diseño del Escalamiento del <i>Mixer-Settler</i> para la Extracción	69
5.4.4.1. Dimensionamiento del Mezclador	70
5.4.4.2. Dimensionamiento del Decantador	72
5.4.5. Diseño del <i>Mixer-Settler</i>	73
6. Conclusiones y Recomendaciones	76
6.1. Conclusiones	76
6.2. Recomendaciones y Proyecciones	77
7. Glosario y Nomenclatura	79
7.1. Glosario	79
7.2. Nomenclatura	80
Bibliografía	81
Anexo A. Rendimientos de las Reacciones de Síntesis del Extractante	87
Anexo B. Galería de Imágenes de la Síntesis del Extractante	88
Anexo C. Eficiencia a Distintos pH	90

Anexo D. Eficiencia de Ensayos de Extracción	91
Anexo E. Ensayos de Extracción Adicionales	92
Anexo F. Pruebas de Recuperación de Litio	94
F.1. Lavado del Orgánico Cargado con HCl	94
F.2. Lavado del Orgánico Cargado con Agua	96
Anexo G. Concentraciones Finales para Isotermas de Extracción	97

Índice de Tablas

2.1.	Composición promedio de una salmuera del Salar de Atacama [1].	4
4.1.	Insumos, materiales y equipos de laboratorio utilizados la preparación del líquido iónico.	25
4.2.	Cantidades de reactivos utilizados en el primer paso de la preparación del líquido iónico	26
4.3.	Cantidades de reactivos utilizados en el segundo paso de la preparación del líquido iónico	27
4.4.	Cantidades de reactivos utilizados en el tercer paso de la preparación del líquido iónico	29
4.5.	Reactivos involucrados en la reacción de modificación en la preparación del líquido iónico	31
	33table.caption.35	
4.7.	Nivel y nomenclatura de las variables seleccionadas para el BBD.	38
4.8.	Ensayos de extracción mediante el diseño experimental de Box-Behnken.	38
4.9.	Insumos, materiales y equipos de laboratorio utilizados en los ensayos de extracción por solvente con salmuera.	39
4.10.	Volúmenes asociados a cada contacto para la construcción de la isoterma de extracción.	40
4.11.	Insumos, materiales y equipos de laboratorio utilizados en la simulación de extracción batch en contra-corriente.	43
5.1.	Valores óptimos de las variables para la maximización de extracción de Mg.	51
5.2.	Valores óptimos de las variables para la maximización de extracción de B.	53
5.3.	Valores óptimos de las variables para la maximización de extracción de Li.	55
5.4.	Valores óptimos de las variables para Max(B,Mg).	57
5.5.	Eficiencias de extracción para Max(B,Mg).	59
5.6.	Comparación de las eficiencias de extracción real y teórica para Max(B,Mg).	59
5.7.	Valores óptimos de las variables para Max(B,Mg) - Li.	61
5.8.	Eficiencias de extracción para Max(B,Mg) - Li.	62
5.9.	Comparación de las eficiencias de extracción real y teórica para Max(B,Mg)-Li.	62
5.10.	Resultados de la simulación en contra-corriente con 5 etapas.	68
7.1.	Glosario	79
7.2.	Nomenclatura Alfabeto Latino	80
7.3.	Nomenclatura Alfabeto Griego	80
A.1.	Cálculo de los rendimientos de las reacciones de síntesis del extractante.	87
C.1.	Resultados de las extracciones con salmueras a distintos pH.	90
D.1.	Resultados de las extracciones.	91
E.1.	Resultados de las extracciones adicionales para la validación del modelo.	92

E.2.	Eficiencias y porcentaje de error, para Max(B, Mg), de las extracciones adicionales.	93
F.1.	Composición del Extractante Cargado	94
F.2.	Detalle de los ensayos para la recuperación de Li con HCl	95
F.3.	Eficiencias de recuperación de Li con HCl	95
F.4.	Ensayos para la recuperación de Li con H_2O	96
G.1.	Concentraciones de magnesio desde ensayos de extracción a distintas O/A. . .	97
G.2.	Concentraciones de boro desde ensayos de extracción a distintas O/A.	98

Índice de Ilustraciones

2.1.	Diagrama del proceso actual de extracción de litio desde salmueras [17].	5
2.2.	Diagrama del proceso general de extracción por solventes. Adaptado de [21]. . .	7
2.3.	Esquema de flujos para extracción continua en multietapas. (a) Flujos en co-corriente. (b) Flujos cruzados. (c) Flujos en contra-corriente.	9
2.4.	Tipos de isotermas de extracción. Adaptado de [24].	10
2.5.	Curvas de isotermas de extracción para distintos metales, en función del pH, con DEHPA como reactivo [21].	11
2.6.	Representación de la continuidad orgánica y acuosa. Adaptado de [24].	12
2.7.	Representación de la separación de una dispersión con continuidad orgánica. (a) Dispersión inicial; (b) sedimentación de gotas; (c) compactación máxima y formación de la zona de empaquetamiento; (d) separación completa de las fases. Adaptado de [24].	13
2.8.	Diagrama de McCabe-Thiele para la determinación del número de etapas [21].	14
2.9.	Esquema de un <i>mixer-settler</i> . Adaptado de [30].	15
3.1.	Reacción de disociación del ácido bórico en agua.	20
3.2.	Diagrama de distribución de boro en función del pH [48].	21
3.3.	Diagrama modificado del proceso de extracción de litio desde salmueras al aplicarse la nueva etapa de separación [17].	22
3.4.	Estructura del líquido iónico dialquilfosfato ($[N_{2224}][DEHP]$) utilizado como extractante.	23
3.5.	Estructura del 2-etilhexanol.	23
3.6.	Resumen del mecanismo de acción del extractante.	23
4.1.	Esquema de la reacción 1 para la síntesis del líquido iónico.	26
4.2.	Apariencia del bromuro de (1-butil)trietilamonio.	27
4.3.	Esquema de la reacción 2 para la síntesis del líquido iónico.	27
4.4.	Apariencia del DEHP(Na).	28
4.5.	Esquema de la reacción 3 para la síntesis del líquido iónico.	29
4.6.	Sulfato de sodio secando la solución orgánica.	30
4.7.	Esquema de las reacciones para la modificación de la síntesis del líquido iónico.	31
4.8.	Bromuro de potasio precipitado.	32
4.9.	Agitador de embudos de decantación.	33
4.10.	Ejemplos de superficie de respuesta para una ecuación cuadrática con optimización de 2 variables [66]. (a) Máximo. (b) Plateau. (c) Máximo fuera de la región experimental. (d) Mínimo. (e) Punto silla.	36
4.11.	Diseño de Box-Behnken para 3 factores [69].	37
4.12.	Procedimiento experimental para la construcción de la isoterma de equilibrio [21].	41
4.13.	Esquema de un sistema de SX de N etapas en contra-corriente.	42

4.14.	Diagrama de flujo de 5 etapas para la simulación batch en contra-corriente. Adaptado de [70].	44
5.1.	Balón con DEHP(Na) raspado del fondo.	46
5.2.	Emulsión generada en el lavado de la reacción 3 con agua.	47
5.3.	Efecto del pH de la salmuera en la eficiencia de extracción de Mg y Li. Barras de error al 3%.	48
5.4.	Diagrama de Pareto para efectos estandarizados maximizando la eficiencia de extracción de magnesio.	51
5.5.	Superficies de respuesta para la eficiencia de extracción de Mg. (a) NC = 4,28361. (b) O/A = 0,68232. (c) EQ = 9,75528.	52
5.6.	Diagrama de Pareto para efectos estandarizados maximizando la eficiencia de extracción de boro.	53
5.7.	Superficies de respuesta para la eficiencia de extracción de B. (a) NC = 4,98386. (b) O/A = 3,96715. (c) EQ = 8,96826.	54
5.8.	Diagrama de Pareto para efectos estandarizados maximizando la eficiencia de extracción de litio.	55
5.9.	Superficies de respuesta para la eficiencia de extracción de Li. (a) NC = 2,92682. (b) O/A = 1,29309. (c) EQ = 12.	56
5.10.	Diagrama de Pareto para efectos estandarizados maximizando la eficiencia de extracción de boro y magnesio.	57
5.11.	Superficies de respuesta para la eficiencia de extracción de Max(B, Mg). (a) NC = 4,92717. (b) O/A = 3,82343. (c) EQ = 10,8844.	58
5.12.	Diagrama de Pareto para efectos estandarizados maximizando la eficiencia de extracción de boro y magnesio, minimizando la de litio.	60
5.13.	Superficies de respuesta para la eficiencia de extracción de Max(B, Mg) - Li. (a) NC = 5. (b) O/A = 3,81863. (c) EQ = 6,32287.	61
5.14.	Isoterma de extracción de magnesio.	63
5.15.	Isoterma de extracción de boro.	64
5.16.	Condiciones de operación para la extracción de magnesio.	65
5.17.	Diagrama de McCabe-Thiele para la extracción de magnesio.	66
5.18.	Condiciones de operación para la extracción de boro.	67
5.19.	Diagrama de McCabe-Thiele para la extracción de boro.	67
5.20.	Partes de un mezclador [83].	71
5.21.	Diseño del <i>Mixer-Settler</i> , vista superior.	73
5.22.	Diseño del <i>Mixer-Settler</i> , vista lateral.	74
B.1.	Reacción 1 en reflujo, acercada.	88
B.2.	Reacción 1 en reflujo, expandida.	88
B.3.	Reacción 3 agitándose.	89
B.4.	Lavado con agua de la reacción 3.	89
B.5.	Líquido iónico concentrándose en rotavapor.	89
B.6.	Filtrado del $NaSO_4$ desde el extractante.	89

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación y Problemática

El litio (Li) es un metal de color blanco, blando y corresponde al más liviano y menos denso de los materiales sólidos [1]. Es utilizado principalmente en la fabricación de vidrios, cerámicas y lubricantes y también destaca el potencial que presenta como material para almacenamiento energético. Este último punto ha generado en convertirlo en un recurso atractivo para los productores a nivel mundial. El gran aumento en la demanda energética, en conjunto con los efectos del cambio climático, hacen necesaria la búsqueda de alternativas renovables para suplir dicha necesidad.

En relación con lo anterior, debido al interés de su implementación en el área de la acumulación de energía, el litio resulta ser crítico en la fabricación de baterías recargables, requeridas en la manufactura electrónica, pero principalmente en la automotriz. En este ámbito, las baterías de ion de litio (LIBs) han adquirido un papel fundamental en la industria del transporte, alcanzando tasas de crecimiento del 24 % entre 2015 y 2018, dada su capacidad de carga y disminución de costos de producción [2]. Teniendo esto en consideración, las proyecciones de la demanda global de litio estiman que tendrá un aumento del 8 % anual entre 2017 y 2025, mientras que los requerimientos de litio para LIBs oscilan entre 300 y 600 toneladas métricas al año, valores que abarcarían cerca de un 66 % de la producción actual de litio en el mundo [3] [4].

Por otro lado, Chile posee alrededor de un 52 % de las reservas mundiales de litio [5], posicionándolo en segundo lugar como productor mundial, después de Australia [6]. Esta cifra se relaciona directamente con la cantidad de salares presentes en el norte del país, donde se proyecta que para el año 2023 la producción en el Salar de Atacama crecerá de 96.000 a 230.000 toneladas [7].

La extracción al día de hoy proviene de la explotación del Salar de Atacama, labor realizada por las empresas SQM [8] y Albemarle [9], a través de un arriendo firmado con la CORFO [7], en donde la primera lidera la producción, tratando un flujo de 1.700 litros por segundo de salmuera. Por otro lado, la Comisión Chilena de Energía Nuclear (CChEN), creada en 1965 bajo el marco de la ley N° 16.319, es la institución encargada de representar al Estado en el caso del litio. Esto es dado a que el metal se considera como un material de interés nuclear, en el contexto de la misma ley [10].

El carbonato de litio (Li_2CO_3), principal producto derivado del litio obtenido desde su proceso de producción actual, es un componente clave y precursor en la fabricación de las LIBs. Sus principales fuentes de extracción son a partir de espodumeno o de salmueras naturales [7]. La primera es la que lidera la producción australiana [11], mientras que la segunda, la chilena, en donde el contenido de litio también es acompañado de otros elementos, como magnesio (Mg) y boro (B), cuyas impurezas suelen aparecer en el Li_2CO_3 al finalizar el proceso. En particular, la concentración de boro no deben supera los 30 mg/L [12], para garantizar que el Li_2CO_3 sea de alta pureza y así obtener fabricar LIBs de calidad.

La contaminación en el proceso de manufactura de las baterías de ion de litio, puede provocar inconvenientes, los que se hacen evidentes al momento de entrar en uso. Los principales dos problemas ocasionados son: cortocircuitos entre los electrodos, teniendo implicaciones de seguridad importantes, siendo reconocidos sus riesgos de incendios de baterías; y un rendimiento deficiente de la batería, la que se ve afectada por una capacidad de carga incompleta o una vida útil corta [13]. Es por ello que se vuelve sumamente relevante el separar estos elementos del litio.

Desarrollar un proceso eficiente de producción de litio, que además presente flexibilidad en el producto final, es un aspecto crítico para aumentar la competitividad de Chile en la industria. Para ello, los principales desafíos a enfrentar consisten en disminuir el uso del agua del salar, el tiempo de producción y la generación de desechos provenientes de las etapas de separación, factores que mejorarían la eficiencia del proceso [14].

Teniendo esto último en consideración, es que desde el “Centro de Materiales Avanzados para Aplicaciones en Energía” de la CChEN, se propone una modificación en la etapa de extracción por solvente tal que se optimice la separación de sales desde las salmueras enriquecidas en litio. Esta alternativa incluye la utilización de un nuevo medio orgánico a ser utilizado como extractante, el que tiene su enfoque en la captura de los iones distintos de litio. De esta manera, es posible obtener una salmuera con alto contenido de litio, libre de impurezas, aumentando el valor agregado del producto final y a su vez un posible aumento en la eficiencia del proceso de producción actual.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

El objetivo general de este trabajo de título consistió en validar y optimizar un nuevo sistema de extracción dual de magnesio y boro a partir de salmueras naturales enriquecidas en litio, a fin de obtener un alto nivel de pureza.

1.2.2. Objetivos Específicos

En relación al objetivo general, para el desarrollo de esta memoria se desarrollaron los siguientes objetivos específicos:

- Elaborar y purificar el nuevo extractante dialquilfosfato.
- Optimizar los parámetros de operación de un proceso de extracción por solvente, a partir de datos experimentales, mediante la aplicación de una metodología de diseño estadístico.
- Analizar los efectos interdependientes entre las variables en estudio, respecto a la eficiencia de extracción de los elementos.
- Validar el proceso mediante una simulación batch en contracorriente a escala laboratorio.
- Dimensionar y diseñar los principales equipos del proceso de extracción por solventes, de acuerdo con los requerimientos de la operación.

Capítulo 2

Antecedentes Teóricos

Para el desarrollo del estudio se realizó una revisión bibliográfica, con el fin de recopilar información sobre la industria del mineral en estudio, como también respecto a los fundamentos detrás de la operación unitaria de extracción por solventes. A continuación se exponen los aspectos estudiados.

2.1. El Litio en Chile

En Chile, la principal fuente de extracción de litio corresponde al Salar de Atacama, seguido de otros salares de la Cordillera de Los Andes. Por su parte, la salmuera de los salares, además de litio, posee varios otros elementos dentro de su composición; como por ejemplo: sodio, potasio, magnesio, calcio, boro, cloro, nitratos, sulfatos, cloruros y carbonatos [1]. En la tabla 2.1 se observan valores para una composición promedio de los elementos en una muestra de salmuera.

Tabla 2.1: Composición promedio de una salmuera del Salar de Atacama [1].

Elemento	Na	K	Mg	Li	Ca	Cl	SO ₄	B	Br
Porcentaje (%)	8,0	1,84	0,83	0,15	0,03	15,9	1,07	0,06	0,005

2.1.1. Proceso de Producción de Litio

En la figura 2.1 se observa, en términos generales, el proceso actual de extracción de litio desde salmueras [15] [16]. Este consiste de manera general, en una primera succión de salmuera desde el salar, la que es bombeada desde un promedio de 40 m hacia el exterior, para ingresar a un proceso de evaporación solar. En esta etapa las sales presentes en el líquido van precipitando lentamente al pasar secuencialmente por cinco piscinas de aproximadamente 1,5 m de profundidad y área superficial de 600 x 800 m² [1]. El procedimiento tiene una duración de estimada 18 meses y logra concentrar aproximadamente el contenido de litio presente desde un 0,15% a un 6%.

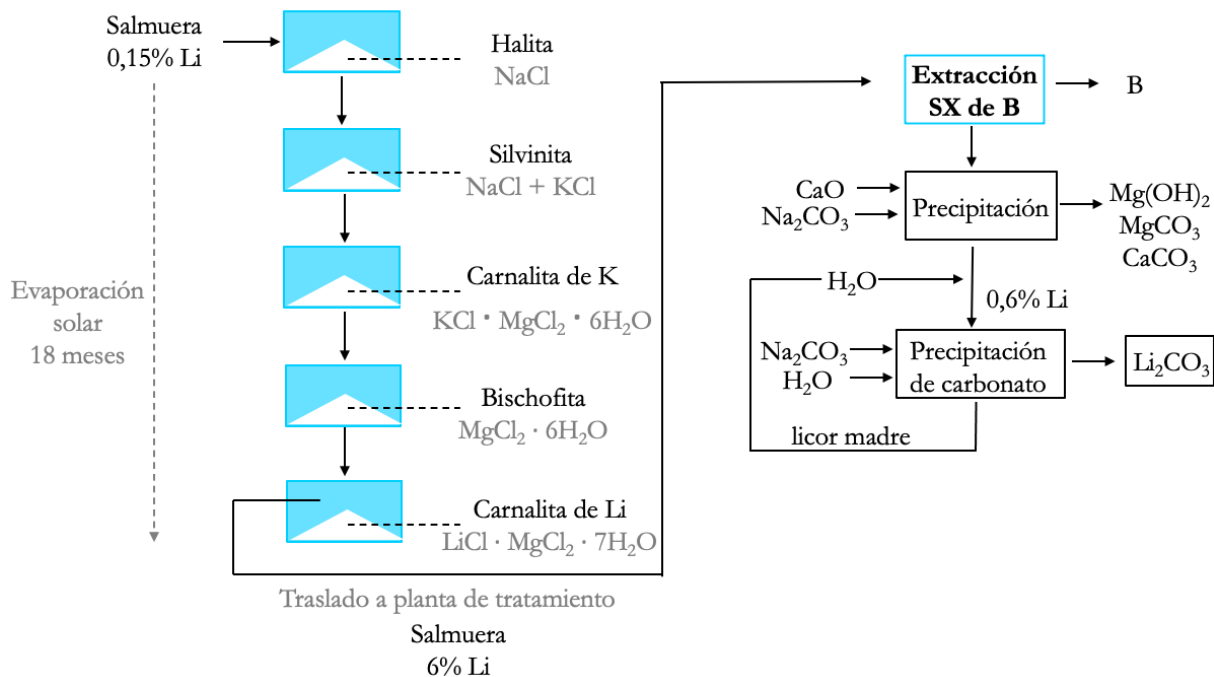


Figura 2.1: Diagrama del proceso actual de extracción de litio desde salmueras [17].

Cada piscina tiene asignado un nombre característico, asociado a la sal principal que precipita. Estas siguen el orden descrito a continuación [9]:

La primera sal que precipita es halita (NaCl), debido a que las salmueras suelen estar saturadas en ella. Luego precipita silvinita (NaCl-KCl) y cloruro de potasio (KCl), donde este último también suele ser separado del proceso y posteriormente comercializado como fertilizante industrial. Se continúa con la precipitación de carnalita de potasio ($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que corresponde a un cloruro doble de potasio y magnesio y a esta le sigue la de bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), un cloruro de magnesio hexahidratado. Esta primera etapa finaliza con la precipitación de carnalita de litio ($\text{LiCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), la que corresponde a un cloruro doble de litio y magnesio. En este punto se pierde un porcentaje del litio disponible, disminuyendo la eficiencia de recuperación del mineral.

Posterior a la evaporación solar, la solución es bombeada a una planta de tratamiento que busca purificar el producto eliminando otros iones que no pudieron precipitar durante la etapa anterior, tales como boro, magnesio y calcio. En tal momento la salmuera presenta un valor de pH entre 1 y 2, lo que genera que los boratos iniciales de la solución se encuentren en calidad de ácido bórico, siendo esta una de las condiciones para separar el boro mediante una operación de extracción por solventes utilizando, por lo general, 2-etilhexanol [18].

Luego, desde la salmuera libre de boro, se separan el magnesio y calcio en 2 etapas adicionando carbonato de sodio (Na_2CO_3) y óxido de calcio (CaO), los que precipitan como hidróxidos y carbonatos [1] [19].

La solución purificada de cloruro de litio vuelve a reaccionar con Na_2CO_3 a alta tem-

peratura para precipitar el carbonato de litio. En este momento, el contenido de litio en la salmuera ronda un 0,6 % debido a que se diluye con agua mediante un reciclo, recuperada desde la separación final. Se debe mantener a una temperatura aproximada entre 90 y 95°C para evitar una excesiva disolución del Li_2CO_3 , ya que este presenta una solubilidad inversa respecto a esta variable. Las soluciones del lavado son recirculadas para no perder litio disuelto [1].

Finalmente, se realiza un filtrado en caliente, lavado con agua desmineralizada y un posterior secado en un secador indirecto, a aproximadamente 150°C, para así obtener el producto final de Li_2CO_3 en polvo. Terminado el proceso, la eficiencia de recuperación del litio ronda el 40 % [15]. Desafortunadamente, las últimas etapas, si bien purifican, también implican una pérdida de litio, el que se encuentra ocluido en la precipitación, además de un aumento en el contenido de sodio en la salmuera debido a la última adición de carbonato de sodio.

2.2. Extracción por Solventes

2.2.1. Generalidades

La extracción por solventes (SX), corresponde a una operación de carácter metalúrgico cuyo fundamento es en función de una transferencia de masa líquido-líquido entre dos fluidos inmiscibles entre sí [20]. Para las diversas aplicaciones que posee, destaca su uso en la separación de uno o más elementos, purificación de soluciones o concentración de las mismas para una posterior recuperación [21].

Bajo ese contexto, un metal o complejo metálico puede ser extraído desde una solución basándose en dos objetivos principales: el primero porque este elemento es el compuesto de interés que desea ser recuperado; y el segundo debido a que el material de interés se considera un contaminante, cuya extracción generaría una solución libre de impurezas, como sería el caso de estudio actual.

Por lo general, la solución portadora del metal corresponde a la fase acuosa, mientras que la solución que contiene al extractante libre de metal se denomina fase orgánica. Al entrar en contacto, la especie metálica es transferida selectivamente de una fase a otra. Esto se debe a que se genera un equilibrio en donde la especie de interés es distribuida entre ambas fases de acuerdo a su solubilidad con cada una.

2.2.2. Descripción del Proceso

El proceso se constituye fundamentalmente de dos operaciones secuenciales: la extracción, donde el reactivo de carácter orgánico captura el metal de interés disuelto en la fase acuosa, y la reextracción, que consiste en el proceso inverso, donde se recupera la capacidad de extracción del reactivo orgánico, descargándose de los elementos capturados. Un esquema simple de este proceso se muestra en la figura 2.2.

Al mezclarse las fases acuosa y orgánica, el equilibrio se obtiene de manera progresiva.

Esto se debe a que la transferencia de masa dentro de un reactor depende principalmente del tiempo de residencia, área de interfases acuosa/orgánica y potencial químico en la interfase [22].

El equilibrio de la reacción corresponde al factor de mayor importancia en el proceso de intercambio, el que se ve directamente relacionado con el tamaño de los equipos utilizados, los que a nivel industrial corresponden a mezcladores-decantadores o *mixer-settler*, y la energía consumida por la agitación, entre otros elementos que afecten los costos totales de la operación.

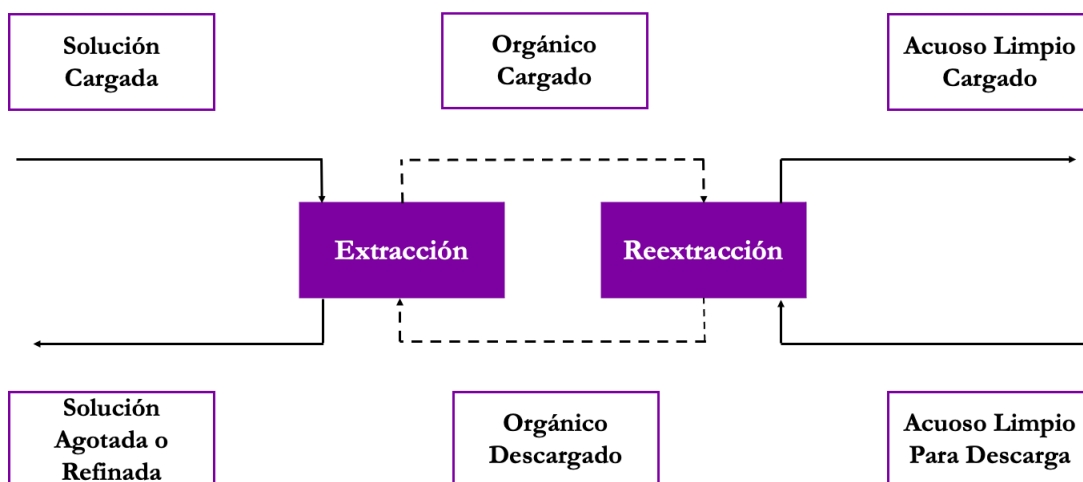


Figura 2.2: Diagrama del proceso general de extracción por solventes.
Adaptado de [21].

2.2.3. Partes Constitutivas Esenciales

En el proceso de extracción por solvente se distinguen dos partes fundamentales, ya mencionadas en la sección anterior. La primera corresponde a la extracción o carga del extractante, mientras que la otra corresponde a la reextracción (*stripping*) o descarga del reactivo. En ocasiones se incluye una etapa adicional de lavado (*scrubbing*) entre la carga y descarga, la que busca reextraer algún resto o trazas de compuesto de interés que haya sido coextraído por la fase orgánica, suceso que se debe evitar.

2.2.3.1. Definiciones

Para comprender de mejor manera el proceso de SX, se requiere introducir algunos conceptos:

- **Isoterma de equilibrio:** Corresponde a una curva que representa el equilibrio de la mezcla y se utiliza para predecir la extracción o reextracción dependiendo del caso. Se construye de manera experimental realizando pruebas de extracción con distintos volúmenes de orgánico y acuoso (O/A), a temperatura constante.
- **Línea de operación:** Representa la condición de operación e interacción entre las fases. Esta se desprende a partir de las concentraciones iniciales y finales de las fases como también de la razón O/A a la que se trabaje.

2.2.3.2. Composición de la fase orgánica

La fase orgánica utilizada en la extracción por solventes suele estar formada por 3 componentes principales [22]:

- **Extractante (reactivo):** Corresponde a una molécula o compuesto que posee algún grupo funcional capaz de interactuar químicamente con una especie particular presente en la fase acuosa con la que se pondrá en contacto.
- **Diluyente (*carrier*):** Corresponde a un solvente orgánico empleado para diluir el extractante. Es el componente que se encuentra en mayor proporción dentro de la fase orgánica, utilizado también para disminuir la viscosidad de esta además de reducir la concentración del extractante activo. Suele ser de composición aromática o alifática, siendo los más utilizados: benceno, keroseno, cloroformo y diclorometano.
- **Modificador:** Este componente es opcional pero es utilizado principalmente para alterar el comportamiento del extractante activo, como por ejemplo, aumentar su solubilidad y la del complejo metálico extraído en la fase orgánica, mejorar la velocidad de separación y evitar la formación de terceras fases y posibles arrastres. Normalmente suele ser un alcohol de cadena larga.

2.2.3.3. Extracción/Carga

Para llevar a cabo esta etapa, se requiere una solución portadora de la especie que se desea recuperar y una fase orgánica creada a partir de un reactivo extractante disuelto en un diluyente orgánico. Ambas fases son inmiscibles entre sí y su mezcla para lograr la transferencia se logra aplicando agitación mecánica para dispersar una fase en la otra.

Al detenerse la agitación, se lleva a cabo la separación de fases, la que ocurre por coalescencia y sedimentación. Estos fenómenos se ven afectados por la diferencia de densidades, la viscosidad, el tamaño de las gotas de dispersión, el pH en la solución acuosa y la presencia o ausencia de partículas sólidas. Por lo general, la fase superior corresponde a la solución orgánica mientras que la inferior a la acuosa. Esto se debe a que la fase orgánica usualmente tiene menor densidad [22]. Una excepción es la utilización de disolventes halogenados, en donde este comportamiento es inverso.

En ocasiones pueden haber complicaciones en la extracción, tales como la formación de emulsiones o de una tercera fase denominada borra, las que dificultan la separación debido a la generación de arrastres de una fase a otra [23].

A escala de laboratorio la mezcla de fases se realiza en un embudo de decantación donde la agitación puede realizarse también de manera manual. Por otro lado, a nivel piloto e industrial este proceso se ve representado por etapas, donde la dirección en la que se ponen en contacto los flujos puede ser en co-corriente o flujos paralelos cuando la cinética de transferencia es lenta, en flujos cruzados cuando la carga del extractante es baja y hay gran disponibilidad de orgánico, o en contra-corriente, siendo este último el más utilizado en la industria ya que aprovecha de mejor manera la carga de extractante con una menor cantidad de disolvente orgánico. Un diagrama de estos sistemas se observa en la figura 2.3.

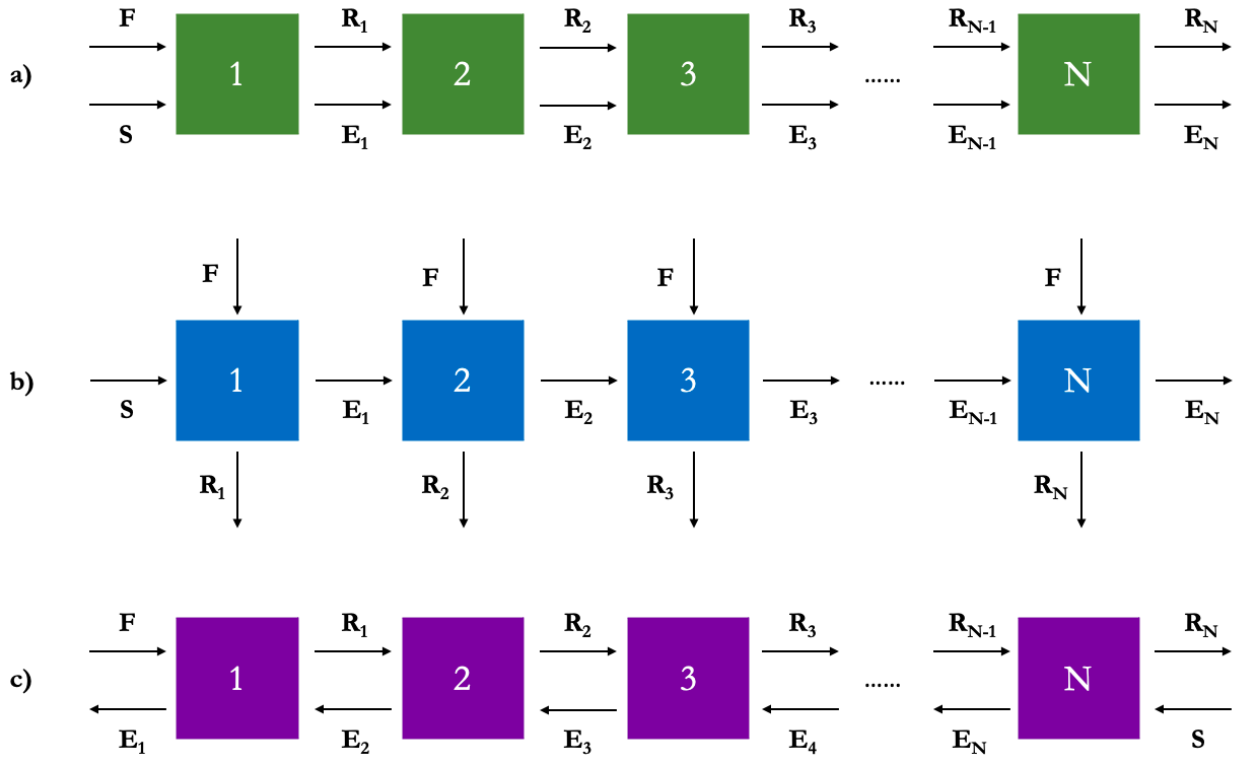


Figura 2.3: Esquema de flujos para extracción continua en multietapas. (a) Flujos en co-corriente. (b) Flujos cruzados. (c) Flujos en contra-corriente.

Por otro lado, la capacidad de extracción del ion metálico se puede medir a través del coeficiente de distribución D , mediante la ecuación 2.1. Este parámetro relaciona las concentraciones del metal en la fase orgánica en comparación con la fase acuosa, en condiciones de equilibrio. Mientras mayor sea el valor de este coeficiente significa que la transferencia es más eficiente [21].

$$D = \frac{C_o - C_f}{C_f} \cdot \frac{V_A}{V_O} \quad (2.1)$$

donde C_o y C_f corresponden a las concentración inicial y final, respectivamente, del metal M^{n+} en la solución acuosa, en g/L, y V_O y V_A son los volúmenes de solución orgánica y acuosa, respectivamente, en L.

Esta relación también se puede definir desde la construcción de una isoterma de equilibrio para el sistema, la que permite determinar la concentración del metal en cualquiera de las fases, a una temperatura constante. Además, la elaboración de las isotermas sirve para predecir el comportamiento de la extracción, como también identificar alguna conducta inusual en la operación, en caso de que se evidencie. Una representación de distintos tipos de estas curvas se aprecia en la figura 2.4.

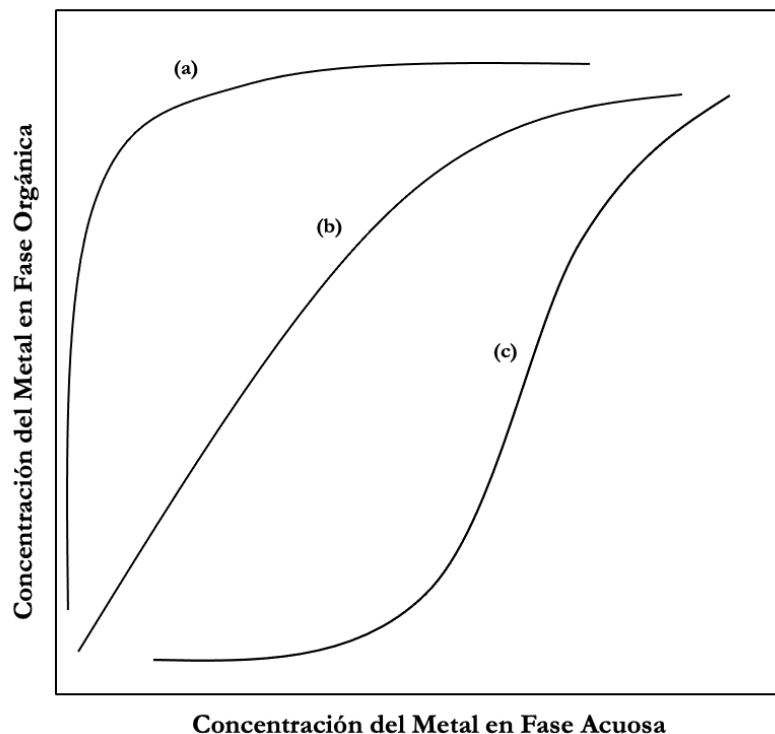


Figura 2.4: Tipos de isotermas de extracción. Adaptado de [24].

2.2.3.4. Reextracción/Descarga

El objetivo de esta etapa es la recuperación del compuesto de interés desde la fase orgánica, regenerando así la capacidad extractiva de la misma, lo que permite su reutilización en un nuevo proceso de extracción.

Al igual que en la etapa de extracción, se debe contar con una isoterma operacional y con una línea de operación para definir el proceso. La diferencia radica en que cambia la fase portadora del metal de interés, por lo que en esta ocasión, el eje de las abscisas lo representa la fase orgánica y el eje de las ordenadas la fase acuosa.

2.2.4. Caracterización del Equilibrio de Extracción

2.2.4.1. Selectividad de extracción según la acidez

El pH es un parámetro determinante para la selectividad del metal en el proceso. Este representa un factor de fundamental interés cuando se quiere separar más de un elemento a la vez, ya que los metales suelen tener selectividades distintas en un sistema de acuerdo con la acidez del medio, o en caso contrario, si se busca evitar la extracción de posibles impurezas como arrastre [25].

Una forma de determinar el pH ideal para la extracción es mediante la formación de isotermas de equilibrio variando la acidez de la solución acuosa, midiendo la concentración de los elementos de interés. De esta manera es posible seleccionar la condición que maximice la eficiencia de separación de acuerdo al objetivo deseado.

A modo de ejemplo, en la figura 2.5 se muestra el comportamiento de la extracción de diversos metales en función del pH, utilizando como reactivo al ácido di(2-etilhexil) fosfórico (DEHPA).

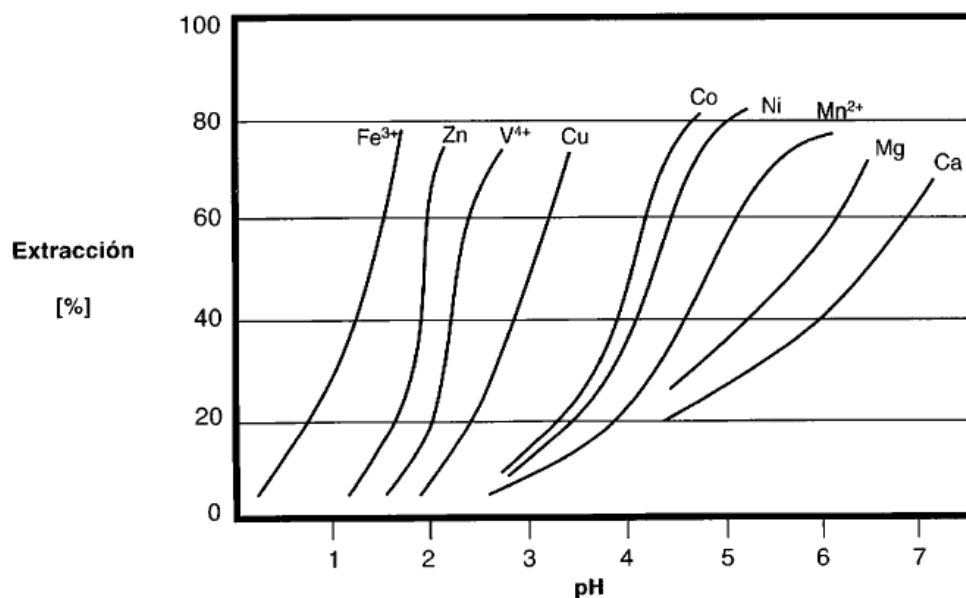


Figura 2.5: Curvas de isoterma de extracción para distintos metales, en función del pH, con DEHPA como reactivo [21].

2.2.4.2. Continuidad de fases en una dispersión

Al agitarse vigorosamente dos fases inmiscibles, se forma una dispersión entre ellas, en otras palabras, una fase se mantiene continua, denominada fase continua, mientras que la otra se ve separada en pequeñas gotas, cuyo tamaño depende de la magnitud de la agitación, a la que se le entrega el nombre de fase dispersa [26].

Este concepto es de suma relevancia para la operación de SX, ya que de esta manera se evitan arrastres y posibles contaminaciones posteriores en el proceso, arrastre de impurezas y pérdidas de reactivos.

La mezcla adopta distintos nombres dependiendo de qué fase cumple qué función. Cuando las gotas corresponden a la fase acuosa y se encuentran dispersas en una matriz orgánica, se le atribuye el nombre de continuidad orgánica. Para este caso, en la extracción con embudos, las gotas tienden a descender hacia la interfase para la separación. En cambio, cuando las gotas de sustancia orgánica se dispersan en la solución acuosa, se denomina continuidad acuosa y en este caso, para la extracción las gotas tienden a subir hacia la interfase. En la figura 2.6 se esquematizan los escenarios descritos.

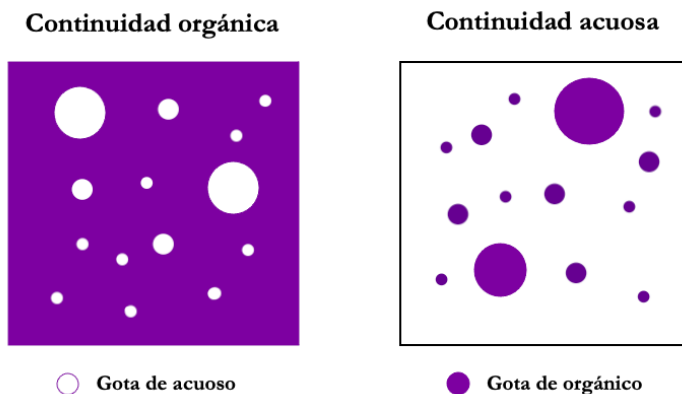


Figura 2.6: Representación de la continuidad orgánica y acuosa.
Adaptado de [24].

Por lo general, a nivel industrial se prefiere que la fase que abandona el equipo de decantación corresponda a la fase continua, ya que de esta manera se evita el arrastre de posibles contaminantes desde la otra fase [27].

2.2.4.3. Descripción fenomenológica de la separación de fases

Al realizarse una extracción, cuando se detiene la agitación de las fases, las gotas generadas de la fase dispersa se encuentran distribuidas de manera uniforme en la fase continua, como se representa de manera ideal en la figura 2.7.(a). Inmediatamente comienza el periodo de reposo, momento en que las gotas en suspensión comienzan a trasladarse a su fase de origen, dando lugar a la separación de fases. Al movimiento de estas gotas se le denomina la sedimentación, el que ocurre antes que el fenómeno de coalescencia ya que requiere menos energía por parte del sistema. Las gotas descienden de manera libre, con colisiones mínimas, provocando una coalescencia baja. Luego, a medida que estas van acumulándose en la interfase, aumenta la densidad de las gotas por unidad de volumen y al estar más cerca unas de otras, comienza a desarrollarse la coalescencia entre las gotas. En este momento comienzan a formarse y distinguirse de manera más evidente ambas fases, como se ve representado en la figura 2.7.(b) [26].

Posteriormente, al existir cada vez menos espacio entre las gotas, la sedimentación disminuye hasta llegar a un punto máximo de compactación máxima, denominada zona de empaquetamiento denso, como se aprecia en la figura 2.7.(c). Finalmente, predomina la coalescencia en el sistema, uniéndose las gotas, las que al crecer aumentan de tamaño y peso lo suficiente para unirse con el resto de su fase al desplazarse hacia la interfase. De esta manera se termina la separación completa de las fases, como se ve representado en la figura 2.7.(d) [26].

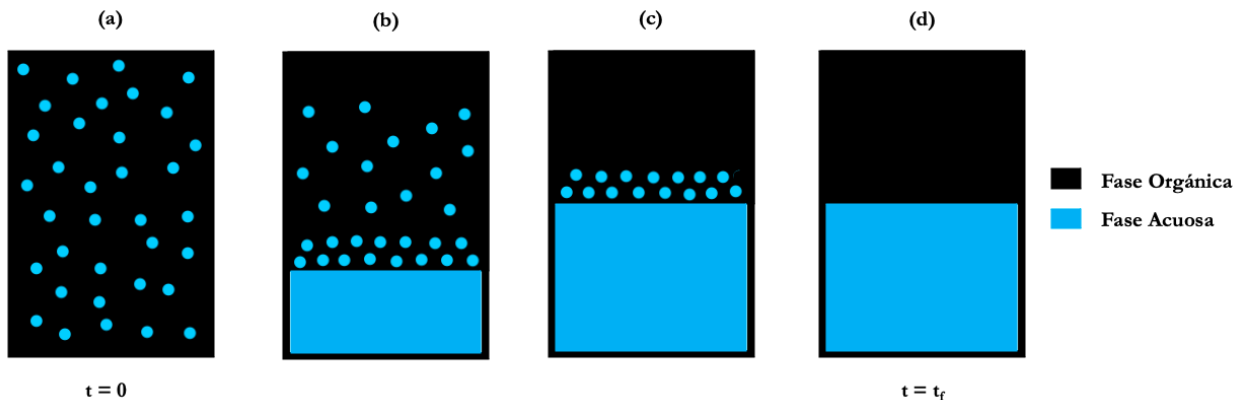


Figura 2.7: Representación de la separación de una dispersión con continuidad orgánica. (a) Dispersión inicial; (b) sedimentación de gotas; (c) compactación máxima y formación de la zona de empaquetamiento; (d) separación completa de las fases. Adaptado de [24].

2.2.4.4. Factores adicionales que afectan la separación

Otros factores que afectan la separación de fases corresponden a la salinidad en la fase acuosa y al efecto de la temperatura. Ambos tienen una influencia directa en la viscosidad de la solución acuosa, lo que representa un aspecto sustancial en la movilidad de las gotas dispersas que buscan separarse desde la interfaz. Mientras menor sea la viscosidad, la movilidad de las gotas será mayor, lo que permite una separación de fases más rápida.

- **Efecto de la salinidad:** A mayor concentración de sales, mayor es la viscosidad de la solución.
- **Efecto de la temperatura:** Al aumentar la temperatura la viscosidad de la mezcla disminuye. Por otro lado, la temperatura también posee efectos sobre las cinéticas de transferencia del metal, la solubilidad de las especies, y las pérdidas por atrapamiento o arrastre [21].

2.2.5. Determinación del número de etapas de un proceso

2.2.5.1. Diagrama de McCabe-Thiele

Para determinar el número de etapas para SX, se utilizan los diagramas de McCabe-Thiele. Estos son construidos a partir de datos experimentales respecto a la concentración del metal en cada fase. El eje de las abscisas representa este valor en la fase portadora, mientras que el eje de las ordenadas en la fase extractante. El diagrama incluye tanto la isoterma de equilibrio como la curva de operación del sistema.

Es posible construir estos diagramas tanto para la etapa de extracción como para la de reextracción. Para poder completar este diagrama, se debe definir la siguiente información:

- Razón de fases de operación O/A: Esta permite trazar la línea de operación.

- La concentración del compuesto metálico presente en el extractante. Corresponde a las trazas que quedan posterior a la descarga.
- El nivel de extracción deseado.
- La eficiencia de la operación.

De acuerdo a las condiciones de entrada y salida de cada fase y la razón O/A impuesta para operar el sistema, se traza la línea de operación. A partir de esta información y de acuerdo a la eficiencia de operación, se dibujan líneas entre ambas curvas como se muestra en la figura 2.8, a modo de escalera, en donde cada escalón representa una etapa en el proceso de extracción por solventes operando en contra-corriente.

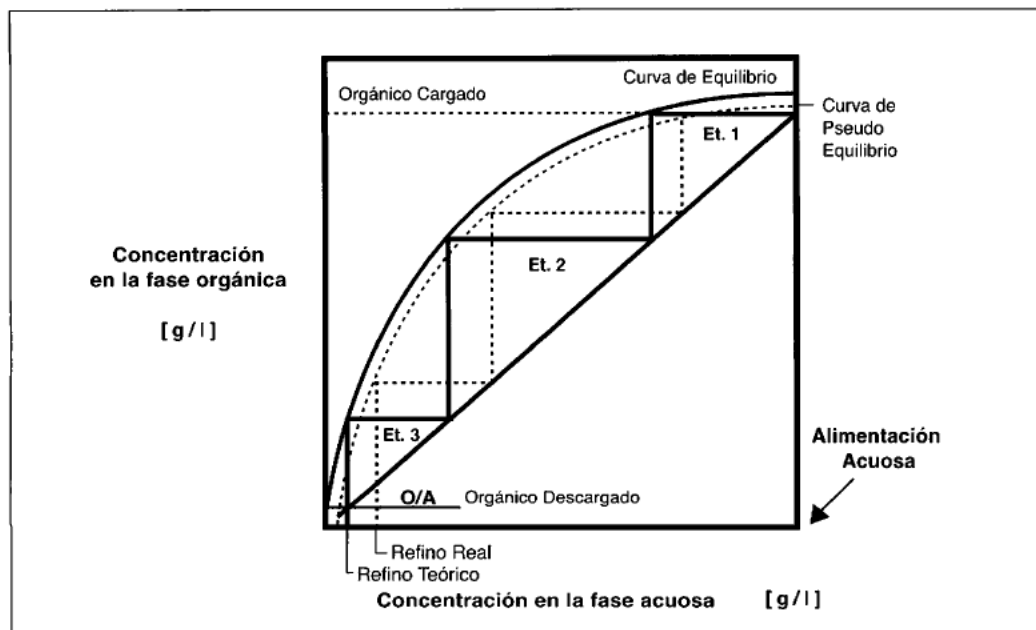


Figura 2.8: Diagrama de McCabe-Thiele para la determinación del número de etapas [21].

2.2.6. Otras Definiciones para el Diseño de Extracción por Solventes

A continuación se presentan de manera resumida algunas definiciones útiles para el diseño de la operación de extracción por solventes [21].

Razón de flujo de orgánico sobre acuoso (O/A)

Corresponde a uno de los principales parámetros para la operación de SX, ya que a su vez determina la pendiente de la curva de operación, de la cual depende la determinación del número de etapas para el dimensionamiento de los equipos.

Banda de dispersión

Corresponde al espesor de la dispersión cuando el proceso se encuentra en su momento de compactación máxima, antes de finalizar la separación total de las fases. Este se puede apreciar de manera visual, mirando un decantador de forma lateral, midiendo la zona difusa que se genera. Este parámetro también actúa como filtro para ambas fases, reduciendo los arrastres.

Velocidad de agitación

Se habla de velocidad angular, en rpm, o de velocidad tangencial del agitador en el mezclado. Por lo general, en plantas de SX, se trabaja en rangos entre 180 y 270 m/min respecto a esta última. Valores menores pueden no alcanzar el grado de dispersión mínimo para una correcta transferencia, mientras que valores muy elevados pueden excitar mucho las moléculas, dificultando la separación.

Tiempo de retención

Corresponde al tiempo promedio en que un volumen unitario de solución se encuentra dentro del mezclador. Este se determina a través de la cinética del sistema y el equilibrio deseado posterior a cada etapa. En la industria, por lo general se emplean tiempos de retención de 2 a 3 minutos para la extracción y 1,5 a 2,5 minutos para la reextracción.

2.2.7. Equipos para la Operación de Extracción por Solventes

Los equipos característicos utilizados para la extracción por solventes, de aplicación industrial, corresponden de manera genérica a mezcladores-decantadores o *mixer-settler* [25] [28] [29]. Estos pueden ser de geometría cilíndrica o rectangular. Un esquema de este equipo se presenta en la figura 2.9.

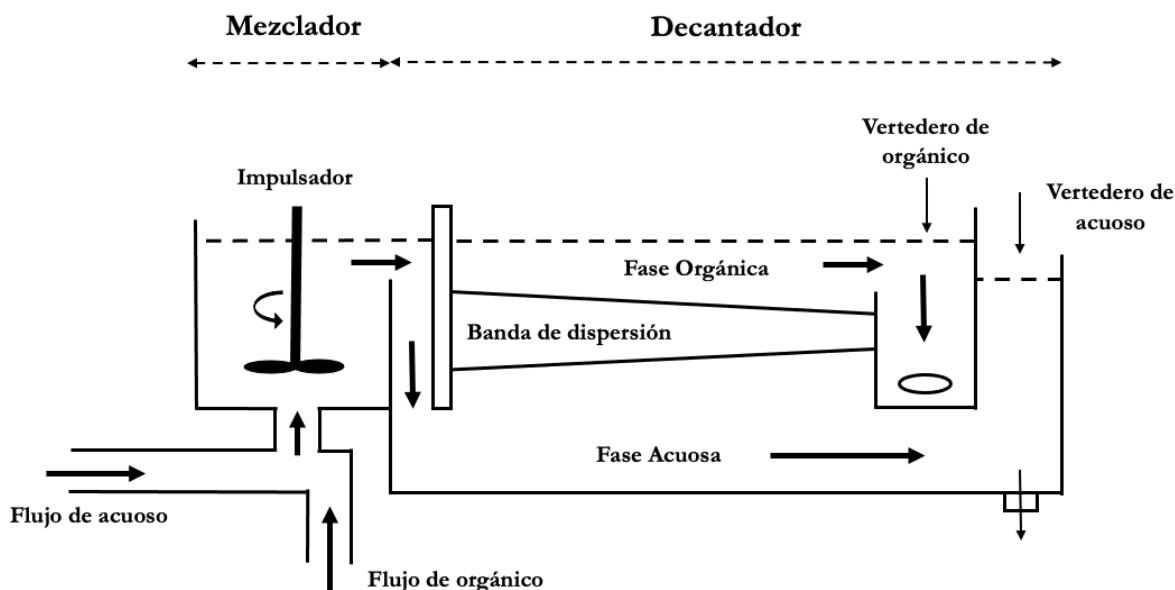


Figura 2.9: Esquema de un *mixer-settler*. Adaptado de [30].

Los equipos pueden funcionar bajo una configuración en co-corriente o contra-corriente, siempre que se asegure un contacto adecuado entre las fases. Sin embargo, la instalación en contra-corriente suele ser la más común en las aplicaciones industriales.

Las fases ingresan por bombeo a la zona del mezclador, en donde se agitan mecánicamente debido a la acción del impulsador y posteriormente fluyen por rebose al equipo de decantación. En esta zona se separan dada la diferencia de densidades, quedando la fase orgánica en la parte superior y la acuosa en la inferior. Para cada una existe su correspondiente orificio de descarga o vertedero los que succionan las soluciones hacia el exterior.

A pesar de que se habla de un solo equipo, se dimensionan sus partes por separado, de acuerdo con las especificaciones particulares de cada uno.

2.2.7.1. Criterios de Diseño de un Mezclador

El mezclador suele tener dimensiones profundas con el fin de asegurar que el tiempo de residencia sea adecuado para conseguir la transferencia esperada. Este posee un impulsador que cumple la función de evitar arrastres entre fases, acorde a las condiciones de operación elegidas [21].

La agitación es fundamental para este equipo, dado a que se debe asegurar que se establezca la continuidad entre las fases para garantizar una adecuada transferencia de masa. Sus dimensiones se pueden determinar según lo que representan las ecuaciones de diseño 2.2 y 2.3 [21], comenzando por determinar el volumen total del equipo.

$$Q_T = Q_A + Q_O \quad (2.2)$$

Q_T , Q_A y Q_O representan a los flujos volumétricos totales, de solución acuosa y de solución orgánica, respectivamente.

$$V_{mezclador} = Q_T \cdot t_{retención} \quad (2.3)$$

Teniendo en cuenta que el mezclador puede tener geometría cilíndrica o de base rectangular, para el detalle de sus dimensiones se utilizan las ecuaciones 2.4 o 2.5.

Cilindro:

$$V_{mezclador} = \frac{D^2}{4} \cdot \pi \cdot H \quad (2.4)$$

Rectángulo:

$$V_{mezclador} = (n^\circ \text{ de cubos}) \cdot (\text{volumen de un cubo}) \quad (2.5)$$

A modo de hacer los cálculos más sencillos, se suele usar que los mezcladores cilíndricos utilizan la relación de que el diámetro es igual a la altura, mientras que los de base rectangular suelen dividirse en 2 o 3 cubos instalados en serie.

2.2.7.2. Criterios de Diseño de un Decantador

El diseño del decantador o sedimentador suele corresponder a un área amplia para distribuir mejor la sedimentación. Cuenta además con *baffles*, obstáculos perpendiculares al movimiento de los fluidos, los que contribuyen a la coalescencia, acelerando la separación.

Para su dimensionamiento, se requiere conocer el flujo específico, que relaciona el flujo volumétrico total a tratar con el área del decantador, según lo que representa la ecuación 2.6. Este valor tiene una relación con el espesor de la banda de dispersión y adopta usualmente valores entre 2 y 6 $m^3/h/m^2$, para temperaturas entre 10°C y 40°C, el que se ve afectado por factores como el tipo de extractante, su concentración y la razón O/A de operación [31]. El menor valor suele ser empleado cuando las soluciones son difíciles de separar, mientras que el mayor valor se utiliza cuando las condiciones son favorables [21] [29].

$$Flujo\ Específico = \frac{Q_T}{Área_{decantador}} \quad (2.6)$$

Se aplica el concepto de velocidad lineal máxima admisible por el flujo orgánico, el que es un dato que se relaciona con la capacidad de coalescencia del sistema. A este se le atribuye un valor entre los rangos 1 a 6 cm/s, derivados desde la experiencia industrial [21] [25] [31]. Sobre este rango, hay un riesgo de que exista turbulencia en los vertederos de las fases, mientras que bajo este puede resultar en patrones de flujo dispares a lo largo del equipo.

Además, se debe tener en cuenta que la capa de orgánico debe tener una altura que asegure la continuidad orgánica para el correcto funcionamiento del equipo. A partir de esto, se tiene la relación proporcionada por la ecuación 2.7, la que permite determinar el ancho del equipo.

$$\frac{Q_O}{v_{lineal}} = H_{orgánico} \cdot Ancho_{decantador} \quad (2.7)$$

Finalmente, el largo del decantador relaciona las ecuaciones anteriores según la ecuación 2.8.

$$Largo_{decantador} = \frac{Área_{decantador}}{Ancho_{decantador}} \quad (2.8)$$

2.3. Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos (IL) corresponden principalmente a sales orgánicas que se encuentran en estado líquido bajo los 100°C, siendo muy estables a temperatura ambiente. Estos nacen como una alternativa propuesta para los disolventes orgánicos convencionales [32].

Sus usos principales son como catalizadores o solventes en reacciones químicas. Por otro lado, las áreas productivas en las que más destacan son en metalurgia, electroquímica, tecnología nuclear, separaciones y extracciones, química analítica, aplicaciones físicas y biológicas,

ingeniería química y, más recientemente, como electrolitos para dispositivos de energía alternativa [33].

Estos modernos fluidos son, en esencia, líquidos formados de cationes y aniones unidos bajo variados tipos de enlaces. Se componen de algún catión orgánico, generalmente tetraalquilamino (amonio cuaternario) o fosfonio, y de aniones coordinadores relativamente débiles, como haluros, acetatos, tetrafluoroborato o hexafluorofosfato.

Dentro de sus ventajas, destaca que poseen gran potencial de solvatación, buena estabilidad térmica y electroquímica, alta conductividad, baja compresibilidad, buena organización nanoestructural y, finalmente, que son sintonizables mediante una elección adecuada de cationes y aniones durante su síntesis, otorgando selectividad en reacciones químicas, entre otras propiedades. Estas hacen que sean considerados como buenos candidatos para ser medios favorables para reacciones químicas. Además, suelen ser no inflamables, no volátiles y reciclables, lo que los posiciona bajo una categoría de “disolventes verdes” [34].

Dado a que poseen propiedades solventes prometedoras, como también inmiscibilidad con agua y algunos solventes orgánicos, los que dan como resultado sistemas bifásicos, es que estos compuestos se vuelven muy atractivos para hacer utilizados en la síntesis de extractantes para operaciones de extracción por solvente, razón que se alinea con el objetivo del presente estudio.

Capítulo 3

Antecedentes del Proyecto

Con un enfoque más específico sobre el estudio realizado, a continuación se presentan los antecedentes relacionados directamente con el proyecto, tales como: otras investigaciones relacionadas con la extracción de magnesio y boro desde salmueras ricas en litio, distintas tecnologías de separación, y la estructura y el mecanismo de funcionamiento del extractante en estudio.

3.1. Estado del Arte

En consecuencia a la importancia que tiene actualmente la obtención de litio, se han estudiado múltiples métodos para el enriquecimiento de este material desde salmueras [35]. De todas las tecnologías de separación para este contexto, la extracción por solventes o extracción líquido-líquido ha sido la más estudiada; lo que se debe principalmente a sus bajos costos de implementación y operación, bajos tiempos de operación y alta efectividad [36].

Por su parte, en el proceso actual de producción de litio, esta operación se ve aplicada en la etapa de separación de boro. Sin embargo, otros enfoques de la aplicación de SX dentro del proceso de extracción de litio consisten en separar el litio directamente desde las salmueras o en la etapa de purificación de magnesio. En el primer caso, los estudios se basan en torno a la utilización como extractante del fosfato de tributilo (TBP) combinado con diferentes solventes [37]. No obstante, a pesar de presentar buenos resultados respecto a la eficiencia de recuperación, tiene la desventaja de que induce condiciones muy ácidas en el sistema, lo que implica una difícil implementación y alta corrosión en los equipos involucrados [38].

Adicionalmente, otro aspecto que continúa en constante estudio es el uso de líquidos iónicos (IL) como extractantes de litio o sus contaminantes. Esto se debe a que presentan buenas propiedades fisicoquímicas para el proceso, por ejemplo: estabilidad química en agua y aire, no inflamabilidad, un amplio rango de temperatura en estado líquido y baja presión de vapor [39]. En particular, se han hecho ensayos principalmente con líquidos iónicos derivados del fosfonio [40], líquidos iónicos fluorados a base de imidazolio combinado con fosfato de triisobutilo (TIBP) [41] y líquidos iónicos de dialquilfosfatos [42], todos los que han demostrado tener capacidades de extracción de litio superiores al 80 %.

3.1.1. Extracción de Magnesio

El magnesio es el segundo elemento más abundante en las salmueras, después del litio, lo que hace que una alta proporción de Mg/Li sea una de las características más notables en estas fuentes. Sin embargo, bajo estas condiciones, el Mg^{2+} se hidroliza fácilmente, aumentando así la viscosidad y disminuyendo el pH de la salmuera. Estos factores reducen la velocidad de difusión del agente extractante en la salmuera, junto con su capacidad de extracción. Por lo tanto, se necesita urgentemente un método para disminuir la razón Mg/Li, que separe el magnesio y el litio, y así aumente la concentración de este último en la salmuera [43].

Respecto a su extracción, esta se ha enfocado en su separación para dejar el litio dentro de la salmuera, aumentando la pureza de esta. Para este caso, buenos resultados de extracción se han presentado utilizando extractantes comerciales como Ácido 10 Versatic (ácido neodecanoico), Cyanex 272 (ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil)fosfórico) y DEHPA (ácido di-(2-etilhexil)fosfórico) [44] [45], al haber sido sometidos a pruebas con soluciones acuosas sintéticas.

Sin embargo, los estudios han demostrado que su eficiencia de extracción se relaciona directamente con el pH de la solución, el que debe rondar un valor de 4. Aún así, se debe tener particular cuidado en no aumentarlo mucho, ya que puede generar una coextracción indeseada de litio en el proceso [46], lo que limita las condiciones de funcionamiento.

3.1.2. Extracción de Boro

En cuanto a la extracción de boro, su separación desde las salmueras ricas en litio ha sido omitida en varios estudios, sin embargo, la eliminación de este elemento sigue siendo un paso crucial en el proceso de extracción. Esto se debe a que la presencia de boro dificulta la separación de litio, y como se mencionó en la sección 1.1, las cantidades de este contaminante en el carbonato de litio apto para baterías podrían causar serias desventajas [12] [47].

Por su parte, la extracción de este elemento depende de condiciones de operación específicas, ya que dependiendo del pH del medio acuoso, se encontrará como ion borato ($[B(OH)_4]^-$) o ácido bórico ($[B(OH)_3]$) [48]. La disociación del ácido bórico en agua se ve representada por la reacción mostrada en la figura 3.1, mientras que las condiciones de equilibrio del boro en soluciones acuosas, en función del pH se muestran en el diagrama de distribución expuesto en la figura 3.2.

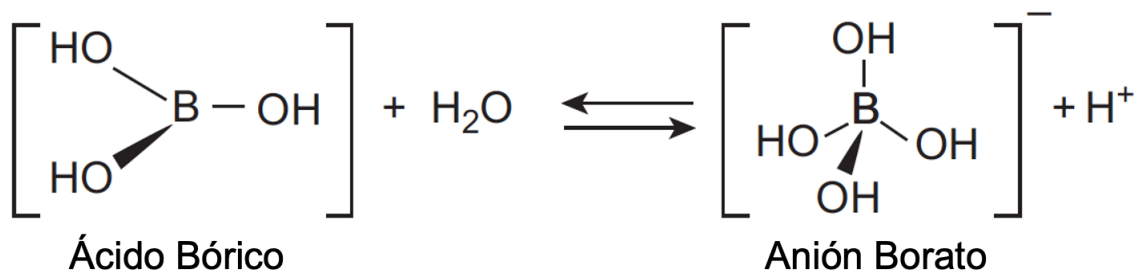


Figura 3.1: Reacción de disociación del ácido bórico en agua.

Respecto a lo anterior, la separación de boro ha sido estudiada mediante diversas tecnologías, tales como intercambio iónico, adsorción [49], electrodiálisis [50], filtración por membranas [51] y osmosis inversa [52]. Sin embargo, a pesar de todo, la extracción por solventes sigue siendo la más efectiva en cuanto a costos, selectividad, condiciones de operación y eficiencia de separación. Aún así, para hacer efectivas estas extracciones, se debe operar en pH bajo, situación en la que los boratos presentes en la salmuera puedan ser convertidos en ácido bórico, y en dicho estado ser retirados de la muestra a través de un disolvente orgánico selectivo. Estas condiciones de acidez, en caso de no lograrse a través del proceso natural durante la etapa de evaporación solar, se alcanza mediante la adición de ácido clorhídrico (HCl) a la salmuera.

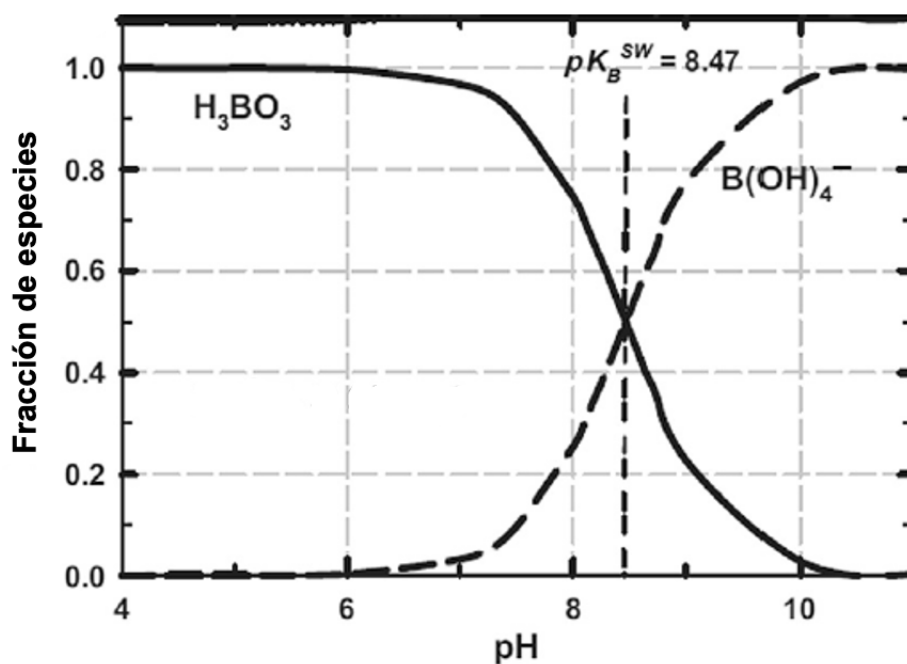


Figura 3.2: Diagrama de distribución de boro en función del pH [48].

Como principal disolvente se han empleado alcoholes monohídricos [53] [54], di-hidroxi alcoholes (dioles) [55] [56] [57], y alcoholes mixtos [12] [58], donde todos presentan propiedades destacadas para extraer ácido bórico de salmueras en condiciones ácidas. Se han realizado estudios del primero de ellos utilizando 2-etilhexanol para extraer boro de salmuera [59]. Los resultados indicaron que se consiguió una eficiencia de extracción de boro del 99,5 % en un sistema de 50 % v/v de keroseno y productos de alta pureza.

Según todo lo anterior mencionado respecto a la separación de boro desde salmueras, resulta evidente que para lograrlo se requiere mantener un ambiente de acidez controlado. Esta puede ser una de las razones por la que la eliminación de este elemento se ha ignorado en otros estudios y también de que exista una investigación empírica limitada sobre la extracción de boro y magnesio de manera simultánea.

3.2. Características del Nuevo Extractante en Estudio

Teniendo en consideración los estudios a la fecha, mencionados previamente en el estado del arte respecto a la purificación de salmueras ricas en litio, se vuelve prometedora la implementación de elaborar un medio de extracción que sea capaz de remover dos de los elementos más contaminantes en una misma operación.

A modo de contextualización, en la figura 3.3 se esquematiza cómo cambiaría el proceso actual de extracción de litio presentado anteriormente en caso de aplicarse la propuesta de implementación de un sistema de extracción que actúa de manera dual para magnesio y boro.

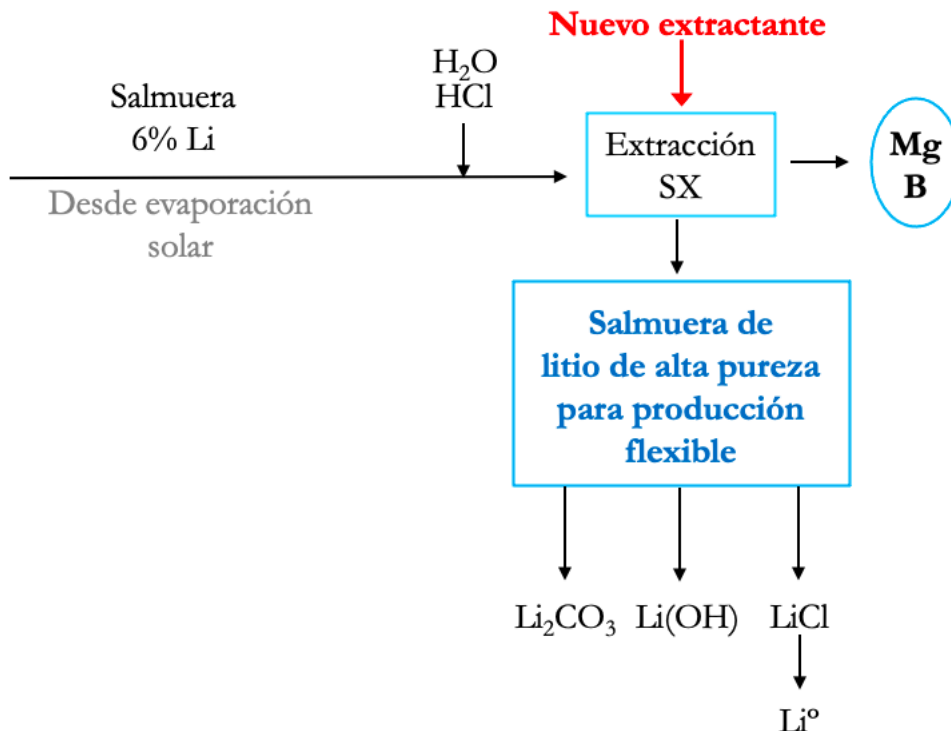


Figura 3.3: Diagrama modificado del proceso de extracción de litio desde salmueras al aplicarse la nueva etapa de separación [17].

Los principales cambios destacan en que se evitaría la etapa de precipitación para remover magnesio y calcio, lo que a su vez elimina los residuos sólidos generados y también la posible pérdida de litio por arrastre. De esta manera, se reducen los costos de una etapa adicional, asociados a materia prima, operación y mantenimiento. Además, el producto final generado correspondería a una salmuera rica en litio y de alta pureza, la que tiene una mayor flexibilidad de producción posterior a la extracción y a su vez estaría libre de sodio, al no tener que contactarse aún con las sales que generan Li_2CO_3 . Posibles productos finales de esta salmuera corresponden a el ya altamente producido carbonato de litio, como también hidróxido de litio (LiOH) o cloruro de litio (LiCl) [9], siendo este último utilizado para producir litio metálico (Li°) mediante electrólisis de mezclas de sales de litio fundidas [60].

3.2.1. Mecanismo de Acción del Extractante

El extractante a estudiar consiste en un sistema combinado entre un líquido iónico dialquilfosfato, bis(2-etilhexil)-fosfato de (1-butil)triethylamonio ($[N_{2224}][DEHP]$), disuelto en una mezcla de 2-etilhexanol con keroseno en iguales proporciones, como disolventes. Su proceso de síntesis se explica más adelante en la sección 4.1. Las estructuras del líquido iónico y del 2-etilhexanol se muestran en la figuras 3.4 y 3.5, respectivamente.

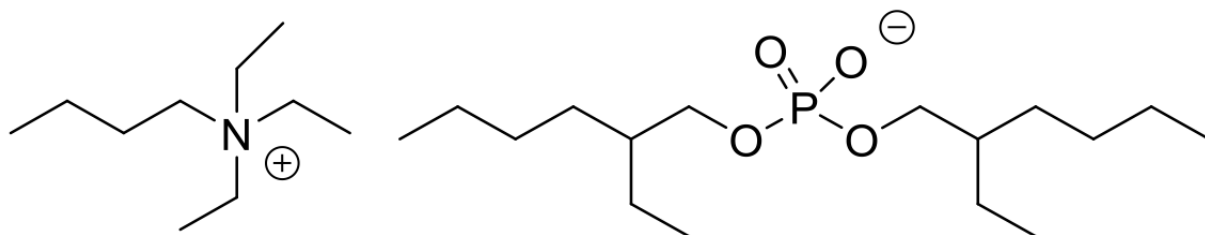


Figura 3.4: Estructura del líquido iónico dialquilfosfato ($[N_{2224}][DEHP]$) utilizado como extractante.

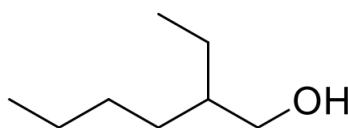


Figura 3.5: Estructura del 2-etilhexanol.

Cada componente del extractante actúa de manera independiente sobre los elementos a extraer, resultando en una extracción concurrente. Por un lado, el líquido iónico atrapa al magnesio, el que se encuentra en calidad de Mg^{2+} , de a dos moléculas para complementar las cargas; mientras que por el otro lado, el 2-etilhexanol logra captar al boro en su estado de ácido bórico (ión B^{3+}). De esta manera, a través de un comportamiento dual, se permite la separación de los dos elementos de interés en una misma operación. Un resumen de este principio de funcionamiento se esquematiza en la figura 3.6.

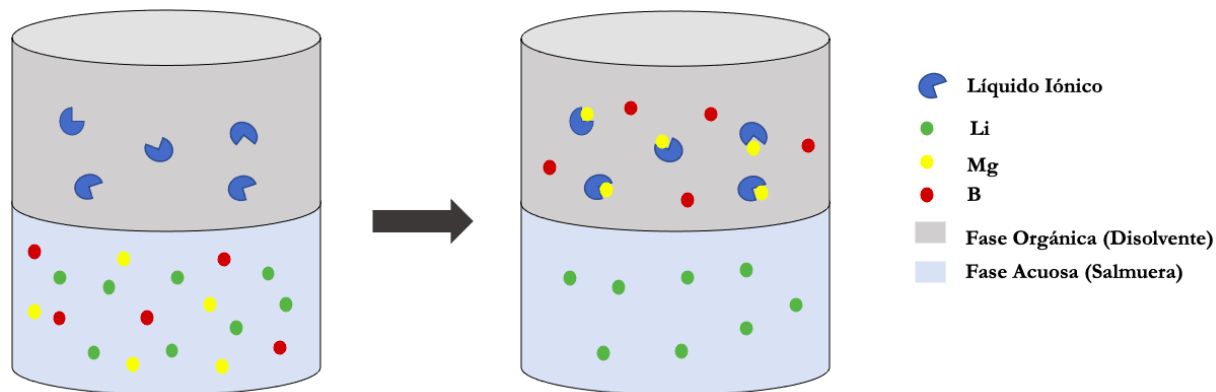


Figura 3.6: Resumen del mecanismo de acción del extractante.

Capítulo 4

Metodología y Trabajo Experimental

Para el desarrollo de esta memoria de título se utilizó la metodología descrita a continuación. Se realizó un trabajo experimental para la recopilación de datos, el que se dividió en dos grandes etapas. Primero, se llevó a cabo la síntesis del extractante a nivel de laboratorio. Segundo, se realizaron ensayos empleando el extractante preparado previamente, los que permitieron ajustar el diseño y encontrar las condiciones óptimas para la extracción.

A continuación, utilizando la información obtenida en el diseño experimental, se construyó la isoterma de equilibrio de extracción, junto con la recta de operación del proceso, para determinar el número de etapas del proceso. Posteriormente, se simuló, de manera batch, el proceso de extracción en contracorriente para validar todo lo obtenido desde los ensayos anteriores.

Finalmente, se utilizó la información obtenida en la fase experimental, para realizar un escalamiento de los equipos involucrados en el proceso, con el fin de que estos sean posteriormente utilizados en un diseño más extenso de una planta piloto, a modo de proyecciones del estudio actual.

4.1. Síntesis del Extractante

La preparación del extractante se realizó a nivel de laboratorio. El producto corresponde a un líquido iónico de dialquilfosfato cuya preparación se divide en tres pasos que se realizaron secuencialmente, dando como resultado el líquido iónico en cuestión. Los insumos¹, materiales y equipos de laboratorio utilizados para esta sección del trabajo experimental, se indican en la tabla 4.1.

¹ Los insumos utilizados fueron comprados de fuentes comerciales sin purificación adicional. El 1-bromobutano (99,0%), bis (2-etilhexil) fosfato (97,0%) y 2-etilhexanol (99,6%), se adquirieron de Sigma Aldrich, EE. UU. Trietilamina ($\geq 99,0\%$), keroseno (EMPLURA), hidróxido de sodio (en lentejas para análisis EMSURE®), etanol (EMSURE®, $\geq 99,9\%$), metanol (EMSURE®, $\geq 99,9\%$), diclorometano (EMPARTA®, $\geq 99,8\%$), acetato de etilo (EMSURE, $\geq 99,5\%$) y sulfato de sodio (EMSURE®) se adquirieron de Merck Millipore, EE. UU.

Tabla 4.1: Insumos, materiales y equipos de laboratorio utilizados la preparación del líquido iónico.

Tipo	Detalle	Cantidad
Reactivos	Trietilamina	9,6 ml
	Bromobutano	7,5 ml
	Hidróxido de Sodio	2,4 g
	DEHPA	20 ml
	Sulfato de Sodio	-
	Agua Destilada Milli-Q	-
Disolventes Orgánicos	Etanol	70 ml
	Metanol	150 ml
	Acetato de Etilo	50 ml
	Diclorometano	100 ml
Material de Vidrio	Balón fondo redondo de 500 ml	2
	Balón fondo plano de 500 ml	1
	Balón fondo plano de 250 ml	1
	Matraz Kitasato 500 ml	1
	Probeta graduada de 100 ml	2
	Matraz Erlenmeyer 300 ml	2
	Embudo de decantación de 500 ml	1
	Embudo de 100 mm	2
Otros Elementos de Laboratorio	Embudo Büchner	1
	Soporte Universal	2
	Argolla	2
	Doble nuez para soporte	4
	Botellas de almacenamiento de agua destilada	2
	Espátula	3
	Papel Filtro	3
	Botella para almacenamiento de productos 500 ml	1
	Botella para almacenamiento de productos 250 ml	1
Equipos	Agitador magnético	1
	Balanza analítica	1
	Rotavapor	1
	Bomba de diafragma	1
	Estufa de vacío	1
	Sistema de reflujo	1
	Campana de extracción	1

El procedimiento seguido para la preparación del extractante se describe a continuación.

Paso 1: Cuaternización de trietilamina mediante polisustitución con bromobutano

En la figura 4.1 se esquematiza la reacción de cuaternización de trietilamina con bromobutano, mientras que en la tabla 4.2 se resumen las cantidades de los reactivos utilizados.

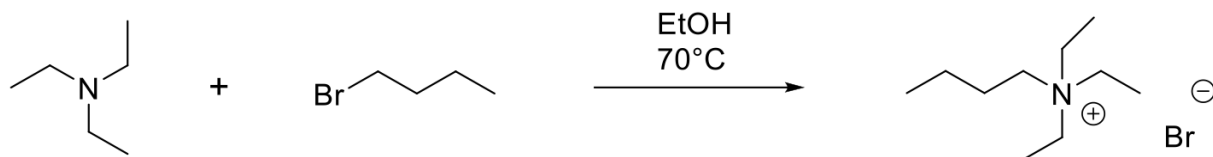


Figura 4.1: Esquema de la reacción 1 para la síntesis del líquido iónico.

Tabla 4.2: Cantidades de reactivos utilizados en el primer paso de la preparación del líquido iónico

Reactivo	PM [g/mol]	Masa [g]	Masa [mmol]	ρ [kg/m ³]	Volumen [ml]
Trietilamina	101,19	7	69,18	0,73	9,6
Bromobutano	137,02	9,5	69,33	1,27	7,5
Etanol (Disolvente)	-	-	-	-	20

El procedimiento se realizó como se explica a continuación:

En primer lugar se añadieron se añadieron 9,6 ml de trietilamina, 7,5 ml de bromobutano y 20 ml de etanol a un balón de fondo redondo de 250 ml. Luego, esta mezcla se sometió a un sistema de reflujo a 70°C por 12 horas para posteriormente ser concentrada en un rotavapor, a 60°C, hasta evaporar gran parte del etanol, convirtiéndose en una mezcla de textura pastosa y levemente amarilla. A continuación, al mismo balón se le agregaron 50 ml de acetato de etilo y realizó agitación manual para combinar bien los elementos y lograr la precipitación del . Finalmente, precipitado obtenido se filtró al vacío, mediante un sistema armado con un matraz Kitasato de 500 ml, un embudo Büchner, papel filtro y una bomba de diafragma. El producto, bromuro de (1-butil)triethylamonio ($[N_{2224}][Br]$), de apariencia sólida y blanca, se secó en la estufa a vacío, a 70°C por 15 horas.

La reacción obtuvo un rendimiento de aproximadamente 73 %. Los detalles sobre el cálculo de este valor se presentan en el Anexo A. Una imagen de este resultado se muestra en la figura 4.2.

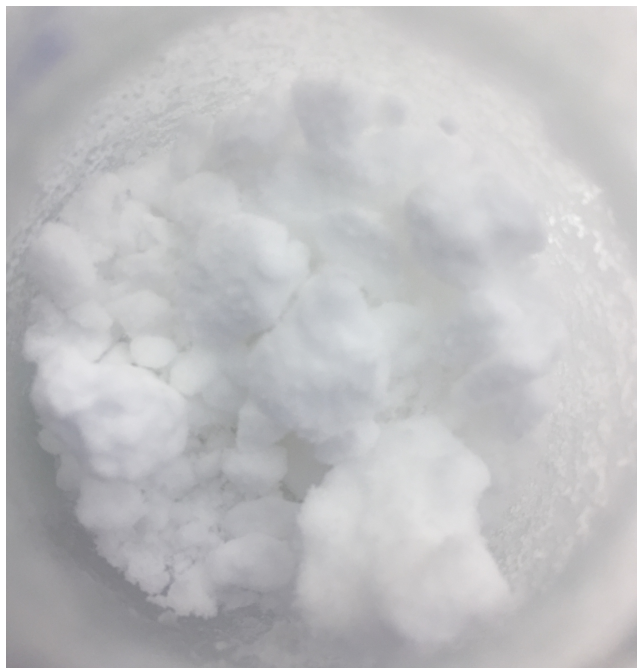


Figura 4.2: Apariencia del bromuro de (1-butil)triethylamonio.

Paso 2: Neutralización del ácido bis(2-etilhexilo)fosfato (DEHPA)

En la figura 4.3 se esquematiza la reacción de neutralización de DEHPA, mientras que en la tabla 4.3 se resumen las cantidades de los reactivos utilizados.

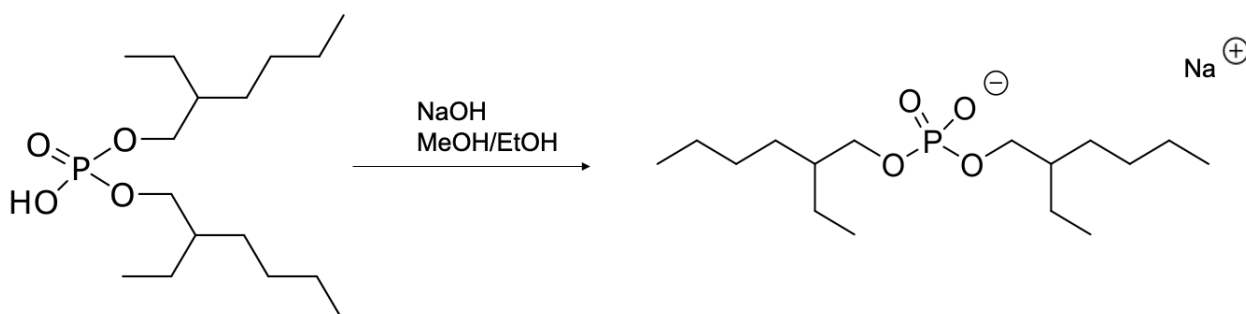


Figura 4.3: Esquema de la reacción 2 para la síntesis del líquido iónico.

Tabla 4.3: Cantidades de reactivos utilizados en el segundo paso de la preparación del líquido iónico

Reactivo	PM [g/mol]	Masa [g]	Masa [mmol]	ρ_i [kg/m ³]	Volumen [ml]
DEHPA	322,42	19,4	69,17	0,97	20
NaOH	40	2,4	60,17	-	-
Metanol (Disolvente)	-	-	-	-	150
Etanol (Disolvente)	-	-	-	-	50

El procedimiento empleado fue el siguiente:

Se comenzó agitando una mezcla de 2,4 g de hidróxido de sodio junto con 150 ml de metanol, en un balón de fondo plano de 500 ml, durante 4 horas a temperatura ambiente. Al momento en que todo el NaOH se encontrase disuelto, se añadieron 50 ml de etanol y 20 ml de DEHPA y se continuó agitando por 12 horas. Luego, la solución se concentró en un rotavapor hasta su sequedad. Finalmente, producto obtenido se secó en la estufa a vacío, a 70 °C por 24 horas, dando como resultado un sólido blanco de aspecto pegajoso. Debido a su consistencia, el producto se almacenó en el mismo balón donde ocurrió toda la reacción y se le asignó el nombre de DEHP(Na). Una imagen de su apariencia se muestra en la figura 4.4.

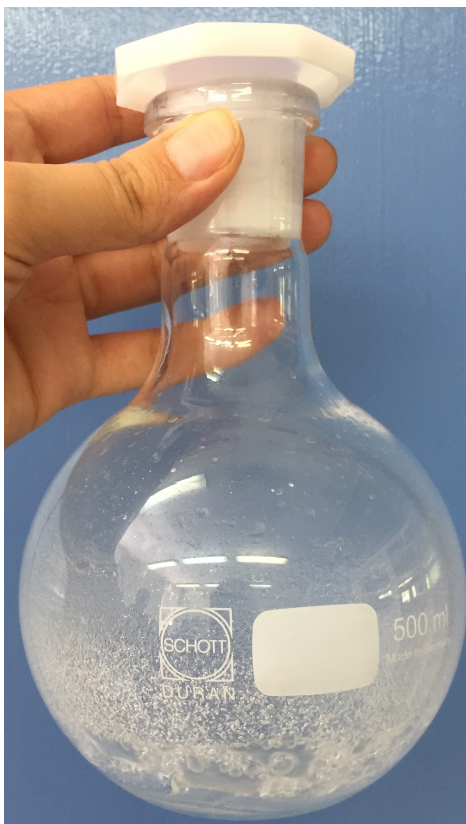


Figura 4.4: Apariencia del DEHP(Na).

La reacción presentó un rendimiento de aproximadamente 99%. Los detalles sobre el cálculo de este valor se presentan en el Anexo A.

Paso 3: Intercambio iónico / Metátesis

En la figura 4.5 se esquematiza la reacción de intercambio iónico entre el $[N_{2224}][Br]$ y DEHP(Na), mientras que en la tabla 4.4 se resumen las cantidades de los reactivos utilizados.

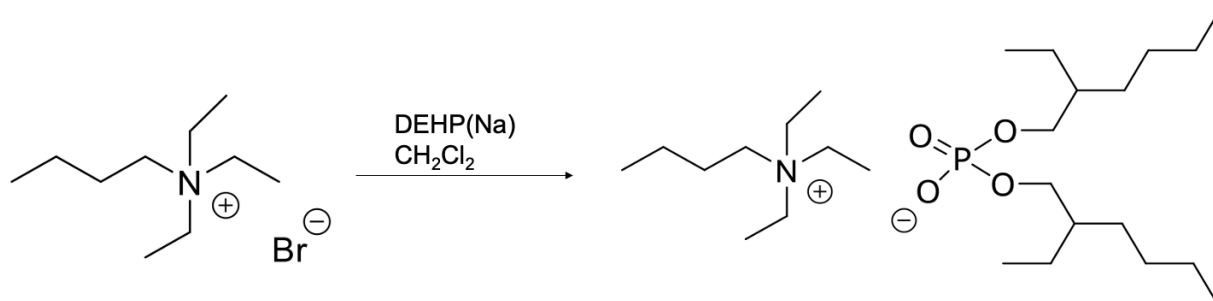


Figura 4.5: Esquema de la reacción 3 para la síntesis del líquido iónico.

Tabla 4.4: Cantidades de reactivos utilizados en el tercer paso de la preparación del líquido iónico

Reactivo	PM [g/mol]	Masa [g]	Masa [mmol]	ρ [kg/m ³]	Volumen [ml]
$[N_{2224}][Br]$	238,21	6,9	29	-	-
DEHP(Na)	344,4	10	29	-	-
CH_2Cl_2 (Disolvente)	-	-	-	-	100

El procedimiento se realizó como se explica a continuación:

Se comenzó agitando vigorosamente, durante aproximadamente 24 horas, una mezcla de 6,9 g de $[N_{2224}][Br]$, 10 g de DEHP(Na) y 100 ml de CH_2Cl_2 como disolvente en un balón de fondo redondo de 250 ml.

Posteriormente, la solución fue sometida a 3 lavados con agua desionizada (milli-Q) en un embudo de decantación de 500 ml. Cada lavado consistió en una agitación manual durante 2 minutos, despresurizando el embudo durante el proceso. Luego, se dejó decantar hasta apreciar la separación de fases. En este caso, a diferencia de lo usual, la fase orgánica corresponde a la capa inferior del embudo. Esto se debe a que el uso de diclorometano como disolvente, tiene mayor peso específico que el agua empleada para el lavado. A continuación se separaron las fases, disponiendo cada una en un matraz erlenmeyer de 300 ml. La fase orgánica fue devuelta al embudo hasta completar todos los lavados.

Finalizada la etapa de lavado, la fase orgánica se secó agregando sulfato de sodio para remover los restos de agua presentes. La solución cambia desde un aspecto turbio a uno transparente, como se aprecia en la figura 4.6.



Figura 4.6: Sulfato de sodio secando la solución orgánica.

Luego, la mezcla se filtró en un balón de fondo plano de 250 ml, para separar el sulfato de sodio, utilizando un embudo y papel filtro. Por último, el producto se concentró en el rotavapor, a 60°C, hasta evaporar el disolvente, dando como resultado el extractante, correspondiente a bis(2-etilhexil)-fosfato de (1-butil)trietilamonio ($[N_{2224}][DEHP]$), un líquido iónico incoloro.

La reacción tuvo un rendimiento de aproximadamente 93 % y los detalles sobre su cálculo se presentan en el Anexo A.

Más imágenes asociadas a la síntesis del líquido iónico en el laboratorio se encuentran en el anexo B.

4.1.1. Modificación y Optimización de la Síntesis Inicial

El proceso recién descrito presentó algunas problemáticas durante su realización, las que se explican con mayor detalle posteriormente, en la sección 5.1. Debido a esta situación se decidió modificar parte del proceso de elaboración. En particular, los cambios se vieron asociados al segundo y tercer paso, el primer paso de síntesis del $[N_{2224}][Br]$ se mantuvo como fue descrito. Este nuevo procedimiento fue el que se terminó utilizando para la elaboración del líquido iónico.

En la figura 4.7 se observan las nuevas reacciones involucradas, mientras que en la tabla 4.5 se resume la información sobre los reactivos involucrados y sus cantidades.

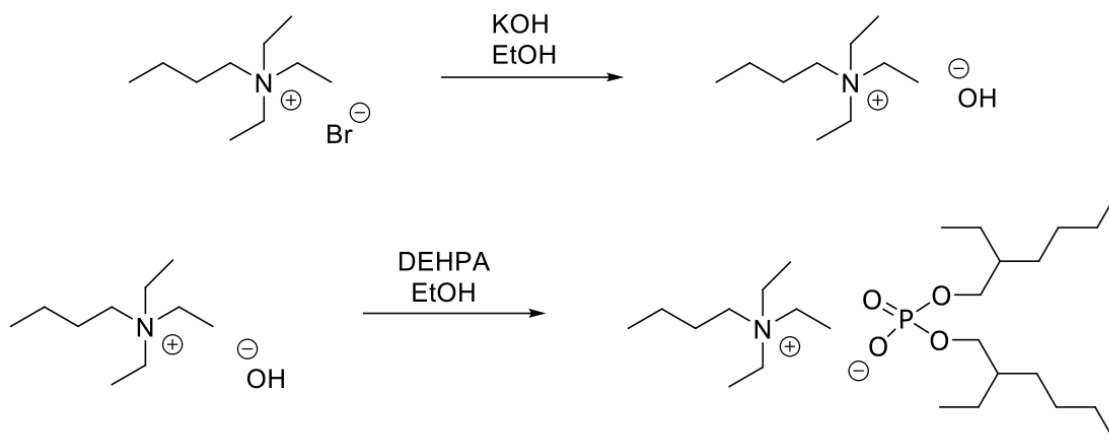


Figura 4.7: Esquema de las reacciones para la modificación de la síntesis del líquido iónico.

Tabla 4.5: Reactivos involucrados en la reacción de modificación en la preparación del líquido iónico

Reactivo	PM [g/mol]	Masa [g]	Masa [mmol]	ρ_i [kg/m ³]	Volumen [ml]
KOH	56,11	1,2	20,96	-	-
[N2224][Br]	238,21	5	20,96	-	-
DEHPA	322,42	6,76	20,96	0,97	7
Etanol (Disolvente)	-	-	-	-	70

El procedimiento de esta secuencia, denominada reacción 4, se describe a continuación:

En primer lugar, se agitó durante 12 horas y a temperatura ambiente, una mezcla de 1,2 g de hidróxido de potasio junto con 5 g de [N₂₂₂₄][Br] y 60 ml de etanol, en un balón de fondo redondo de 250 ml. Esta primera reacción genera bromuro de potasio (KBr), un precipitado blanco muy fino como el que se muestra en la figura 4.8. Luego, para su precipitación, se filtró a vacío, mediante un sistema armado con un matraz Kitasato de 250 ml, un embudo Büchner, papel filtro y una bomba de diafragma, el mismo utilizado en el paso 1 de la síntesis del líquido iónico. Se repitió este filtrado 3 veces para asegurarse que todo el KBr haya sido separado.

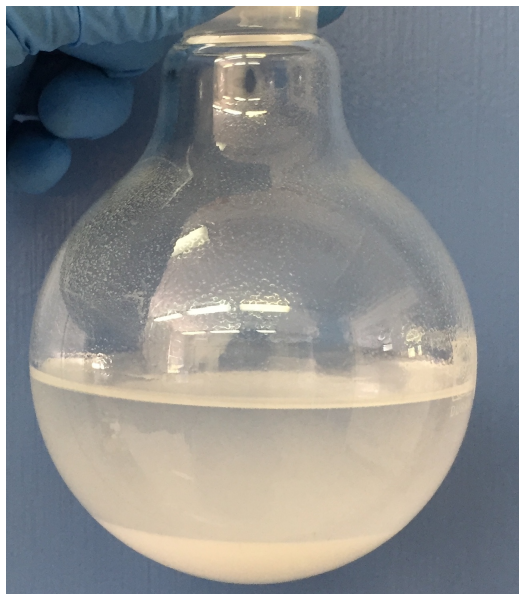


Figura 4.8: Bromuro de potasio precipitado.

A continuación, la mezcla purificada se traspasó a otro balón de fondo plano de 250 ml y se le adicionaron 7 ml de DEHPA y 10 ml de EtOH. Posteriormente, esta se sometió a un sistema de reflujo a 70°C por 5 horas aproximadamente y después se concentró en un rotavapor, operando a 70°C, hasta evaporar el etanol, obteniendo el líquido iónico final. Finalmente, para evaporar posibles restos de humedad, se secó en la estufa a vacío por 12 horas.

Esta reacción tuvo un rendimiento del 90%. El detalle de este resultado se expone en el Anexo A.

4.2. Ensayos de Extracción

Todos los experimentos de extracción se realizaron a temperatura ambiente (25 °C), en embudos de decantación de 100 ml. Para cada ensayo se pusieron en contacto 15 ml de salmuera (fase acuosa) con volúmenes apropiados de mezcla de 2-etilhexanol y keroseno en proporción 1/1 en donde se disolvió una cantidad variable de líquido iónico (fase orgánica), dependiendo del caso. Las fases fueron agitadas por 20 minutos a 250 rpm en un agitador de embudos de decantación, el que se observa en la figura 4.9, hasta alcanzar un equilibrio entre las fases. Respecto a la extracción, se dejó reposar el embudo por un tiempo aproximado de 10 minutos para que ocurra la separación de las respectivas fases.



Figura 4.9: Agitador de embudos de decantación.

A diferencia de otros estudios en que preparan salmuera sintética, en este caso la solución acuosa a estudiar correspondió a salmuera natural del Salar de Atacama, posterior al proceso de evaporación, la que fue diluida 10 veces. Las concentraciones de los elementos presentes en la salmuera se resumen en la tabla 4.6.

Tabla 4.6: Concentraciones de los elementos presentes en la salmuera estudiada, diluida 10 veces^a

Elemento	Li	Mg	B	Na	Ca	K
Concentración [mg/L]	8110	2160	729	83,9	75,2	15,1

^a La concentración se determinó utilizando la técnica de ICP-OES.

La eficiencia de extracción fue calculada en cada caso según la ecuación 4.1:

$$E_M(\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100 \quad (4.1)$$

donde C_i y C_f corresponden a las concentración inicial y final, respectivamente, del metal M^{n+} en la solución acuosa, en g/L.

Para todos los ensayos de extracción, las concentraciones de los elementos fueron analizadas por el Laboratorio de Análisis Químico de la CChEN. Las fases acuosas se analizaron con las técnicas de espectrometría de emisión óptica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) y espectrometría de absorción atómica (AAS). En particular, la concentración de boro se analizó únicamente por ICP-OES.

Por otro lado, las concentraciones obtenidas para la fase orgánica, en caso de ser requeridas, fueron determinadas mediante balances de masa con respecto al resultado de la solución

acuosa con la que alcanzó el equilibrio. Esto se debe a que el proceso para analizar soluciones orgánicas es largo, complejo y requiere muchos reactivos para su tratamiento.

Los equipos utilizados para estos análisis fueron un pHmetro multifuncional (CX-701, Elmetron), un espectrómetro de absorción atómica (AAS, Analyst 200, Perkin Elmer), un espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, Perkin Elmer Optima 2100 DV) y un espectrómetro de resonancia magnética nuclear (Bruker AMX-400-11.74 T, 400 MHz para 1H y 126 MHz para ^{13}C).

4.2.1. Estudio del Efecto del pH

En primer lugar, se estudió la influencia de la acidez en la salmuera sobre la extracción de magnesio y litio. De esta manera, se fijó el valor con mejor resultado para los ensayos siguientes. Para ello, se consideró un rango de pH entre 1,0 y 7,0 aproximadamente, estableciendo ese máximo dado a que valores superiores podrían generar la precipitación $Mg(OH)_2$ dentro de la reacción [44].

Los ensayos de extracción se realizaron a una razón O/A=1, seleccionado porque es la condición que minimiza el volumen proporcional entre ambas fases; y con una concentración del extractante igual 0,08 mol/L, fijada respecto a resultados de otros estudios similares realizados por la institución.

Se siguió el procedimiento de extracción descrito anteriormente. Una vez analizadas las concentraciones en la solución acuosa, se calcularon y graficaron las eficiencias de extracción de magnesio y litio para su posterior comparación.

El estudio del efecto del pH sobre la extracción de boro fue excluido de esta parte de la investigación, ya que como se comentó en la sección 3.1.2, en estudios previos ya se ha comprobado bastante que su extracción es eficiente hasta pH 7, rango en donde el elemento se encuentra en calidad de ácido bórico.

4.2.2. Optimización de Parámetros de Diseño

La optimización de los parámetros en la extracción por solventes es una de las etapas más importantes para el desarrollo de un proceso eficiente y económico. Por lo general, para alcanzar ese objetivo se utiliza un enfoque de “un factor a la vez”, lo que por lo general implica mucho tiempo en ejecutarse para tener resultados y a su vez no se consideran las interacciones entre las variables independientes [61]. Además, tal método resulta inadecuado para estudios de escalamiento posteriores, ya que no muestra el efecto combinado de todas las variables del proceso y requiere un mayor número de experimentos que finalmente carecen de precisión [62].

Con el objetivo de evaluar y optimizar un proceso, se utilizan los diseños experimentales para obtener la máxima cantidad de información útil desde un pequeño número de experimentos, minimizando los costos del proyecto y maximizando las respuestas deseadas [63]. En este sentido, uno de los diseños experimentales más utilizados para la optimización es la Metodología de Superficie de Respuesta (RSM), una técnica matemática y estadística empleada para la construcción de modelos empíricos de un sistema.

4.2.2.1. Diseño Experimental: Metodología de Superficie de Respuesta

La RSM corresponde a una clase de diseño experimental, basada en un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas, las que son empleadas en el desarrollo y planteamiento de mejoras de procesos [64]. Su objetivo, modelando y analizando el proceso, es optimizar la respuesta de interés en función de los parámetros más importantes que inciden en el proceso y sus efectos sobre el mismo [65]. Teniendo esto en consideración, utiliza funciones polinomiales lineales o cuadráticas para describir el sistema en estudio, en base a resultados experimentales; de manera de lograr modelar las condiciones hacia una optimización.

Dentro de los beneficios de esta metodología, se encuentra que permite obtener mucha información sobre el comportamiento de las variables estudiadas, a través de un número reducido de pruebas experimentales basados en combinatoria, lo que provoca un ahorro significativo de tiempo e insumos. Además, la respuesta experimental si incluye los efectos interactivos de las variables en estudio, lo que promete un análisis más completo del sistema a evaluar [66]. Asimismo, un sistema de extracción dual es un proceso sofisticado que probablemente no responda a un comportamiento lineal. Es por esta razón que se decidió implementar un diseño experimental basado en la metodología de superficies de respuesta.

Para utilizar la RSM se aplican los siguientes pasos [66]:

1. Seleccionar las variables independientes que puedan tener efectos importantes en el sistema.
2. Delimitar la región experimental de las variables seleccionadas, de acuerdo al objetivo planteado para el estudio.
3. Elegir el diseño experimental y sus experimentos, de acuerdo a la matriz experimental seleccionada.
4. Realizar el ajuste de una función polinomial, tratando los datos obtenidos de los experimentos, de manera matemática/estadística.
5. Evaluar la amplitud del modelo.
6. Verificar la necesidad de realizar un desplazamiento en dirección a la región óptima.

Dependiendo del tipo de sistema a estudiar, se pueden realizar aproximaciones a funciones de primer y segundo orden, de acuerdo al objetivo planteado. Para poder determinar un punto crítico y óptimo del sistema (máximo o mínimo), se necesita obtener una función polinomial con los términos cuadráticos que se presentan en la ecuación 4.2 [64].

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j \leq k} \beta_{ij} x_i x_j \quad (4.2)$$

donde k representa el número de variables, β_0 el término constante, β_i los coeficientes de los parámetros lineales y β_{ii} los coeficientes relacionados a los términos cuadráticos.

Para obtener la superficie de respuesta, se codifican los datos, mediante algún programa computacional, hacia la formación de una matriz con valores adimensionales, proporcional a su localización en el espacio experimental. El punto crítico se puede desprender de manera visual a partir de la superficie graficada si es que esta es de 2 o 3 dimensiones; o en caso contrario, mediante la optimización de la ecuación cuadrática utilizada para describir el sistema, obteniendo de esta manera los parámetros óptimos exactos. Algunos tipos de gráficos de superficie de respuesta para la optimización de 2 variables se observan en la figura 4.10.

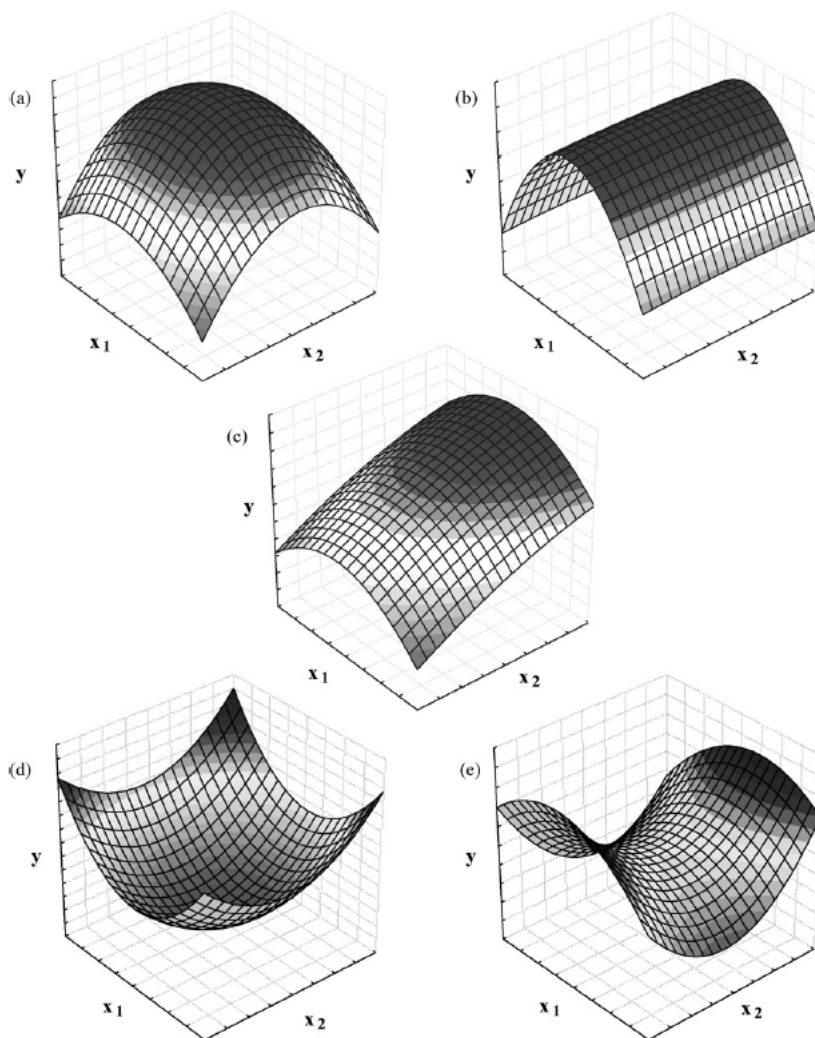


Figura 4.10: Ejemplos de superficie de respuesta para una ecuación cuadrática con optimización de 2 variables [66]. (a) Máximo. (b) Plateau. (c) Máximo fuera de la región experimental. (d) Mínimo. (e) Punto silla.

Para el presente estudio, las variables seleccionadas para el diseño experimental fueron la cantidad de extractante (EQ), la relación entre el volumen de orgánico y el volumen de acuoso (O/A) y el número de contactos (NC). La cantidad de líquido iónico a utilizar en la preparación del extractante se calculó en base a equivalentes molares de la molécula de magnesio en la solución, según la ecuación 4.3:

$$M_{IL} = \left(\frac{C_{Mg} \cdot V_A}{1000 \cdot PM_{Mg}} \right) \cdot Eq_{Mg} \cdot PM_{IL} \quad (4.3)$$

donde M_{IL} corresponde a la masa de líquido iónico, en gramos; C_{Mg} a la concentración de magnesio en la salmuera, en g/L; V_A al volumen de salmuera, en ml; Eq_{Mg} a los equivalentes de moléculas de magnesio y PM a los pesos moleculares en g/mol.

Para el caso en estudio, a partir de las 3 variables a estudiar, se seleccionó el diseño de Box-Behnken (BBD) de tres niveles (bajo (-1), medio (0) y alto (+1)) para determinar la mejor combinación de variables para las ejecuciones siguientes. Esta opción fue escogida ya que los BBD se utilizan cuando no se requieren tantos niveles de diseño, siendo 3 el más común, y por lo mismo es menos costosa su ejecución en comparación con otras metodologías [67]. El BBD es una superficie de respuesta esférica giratoria, que incluye un punto central y puntos medios entre las esquinas, circunscrita a una esfera [68]. Un esquema de esta representación se muestra en la figura 4.11.

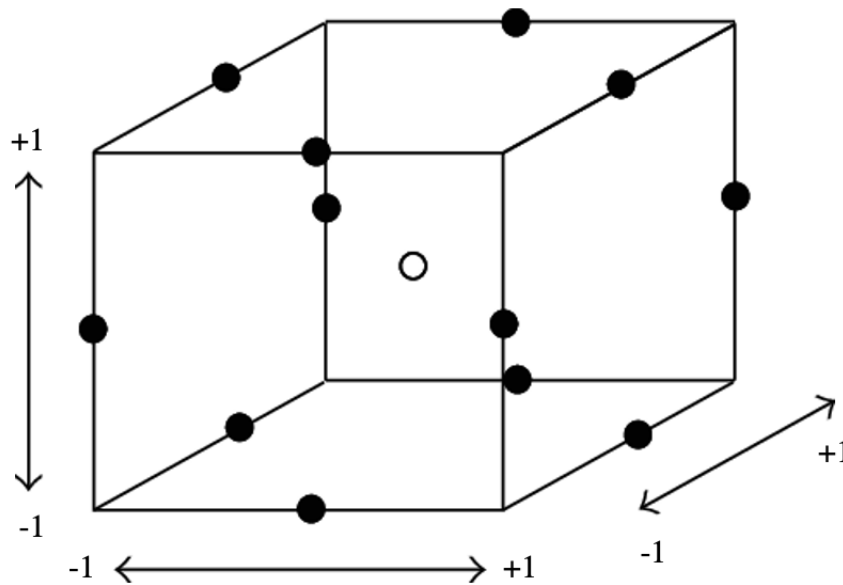


Figura 4.11: Diseño de Box-Behnken para 3 factores [69].

Además, los diseños de Box-Behnken no utilizan puntos que consideren su valor extremo. Esto propone un beneficio ya que es posible asegurar que todos los puntos del diseño estén en una zona segura para la operación [67]. Por la misma línea, al no poder establecer todos los factores en sus niveles altos al mismo tiempo, implica un menor costo de operación pensando en una futura aplicación industrial.

El diseño de Box-Behnken de tres niveles para tres variables considera 13 ensayos, en donde el punto central se repite tres veces, por lo que se contempla un total de 15 ejecuciones. Para minimizar el efecto de la variabilidad inexplicable, todos los experimentos se realizaron

en orden aleatorio. En la tabla 4.7 se indica la nomenclatura seleccionada para las variables junto con su rango experimental escogido.

Tabla 4.7: Nivel y nomenclatura de las variables seleccionadas para el BBD.

Variable	Niveles Codificados		
	-1	0	1
A: EQ	6	9	12
B: O/A	0,5	2,25	4
C: NC	1	3	5

Basado en lo anterior, de acuerdo a las variables y sus rangos seleccionados, el detalle del diseño y de cada extracción se presenta en la tabla 4.8. Por su parte, los insumos, materiales y equipos de laboratorio utilizados para esta experiencia, se indican en la tabla 4.9.

La salmuera en estudio fue sometida previamente a una regulación de pH, adicionando ácido clorhídrico hasta alcanzar un valor de 1,56; de acuerdo a los resultados obtenidos por las pruebas de la sección 4.2.1. Para conseguir tales condiciones, se agregaron 750 μm de HCl al aforar 50 ml de salmuera hasta 500 ml de solución.

Tabla 4.8: Ensayos de extracción mediante el diseño experimental de Box-Behnken.

Ensayo	EQ	O/A	NC
1	9	0,5	5
2	12	4	3
3	9	0,5	1
4	6	2,25	1
5	12	0,5	3
6	9	2,25	3
7	9	4	1
8	12	2,25	5
9	12	2,25	1
10	6	2,25	5
11	6	0,5	3
12	9	2,25	3
13	9	4	5
14	6	4	3
15	9	2,25	3

Tabla 4.9: Insumos, materiales y equipos de laboratorio utilizados en los ensayos de extracción por solvente con salmuera.

Tipo	Detalle	Cantidad
Insumos	Salmuera	225 ml
	Líquido Iónico preparado	86,33 g
	Mezcla Orgánica de 2-etilhexanol/Keroseno en razón 1/1	1518,75 ml
Material de Vidrio	Embudo de decantación de 100 ml	15
	Matraz Erlenmeyer 125 ml	15
Otros	Jeringa graduada 20 ml	16
	Frasco plástico de 30 ml para almacenamiento de muestras para análisis	15
	Botella de descarte de material orgánico	1
	Soporte universal	5
	Argolla	15
Equipos	Agitador de embudos de decantación. Marca JISICO, modelo J-MSFS	1

Los ensayos se realizaron en base a un sistema de flujos cruzados, es decir, para las pruebas que contemplaron más de un contacto, se agregó volumen de solución orgánica fresca en cada extracción, siguiendo la proporción de orgánico y acuoso estipulada.

Para el análisis de los resultados, se seleccionó como respuesta para la combinación de las variables independientes a la eficiencia de extracción de los distintos elementos (Mg^{2+} , B^{3+} , Li^+).

El análisis del diseño experimental y el cálculo de los datos predichos se realizaron utilizando el programa *STATGRAPHICS Centurion XVI (Versión 16.1.03)*. Este trabaja en base a análisis de varianza (ANOVA), los que se aplicaron para evaluar los efectos de las variables estudiadas, las interacciones y la significancia estadística de los modelos. La aptitud de las ecuaciones del modelo polinomial se expresó mediante el coeficiente de determinación R^2 . Las condiciones óptimas de extracción se estimaron mediante un análisis de regresión y gráficos de superficie de respuesta en 3 dimensiones.

Finalmente, se realizaron algunos experimentos de confirmación adicionales para verificar la validez de las estrategias experimentales estadísticas seleccionadas para el diseño.

4.2.3. Construcción del Diagrama de McCabe-Thiele para la Extracción

Para determinar el número de etapas del proceso de extracción, operando en contracorriente, se construyeron las isotermas de extracción asociadas al proceso. Luego, a partir de las condiciones de operación impuestas, se determina la recta de operación del proceso para en conjunto con ambas partes, desprender el número de etapas requeridas para el posterior dimensionamiento de esta etapa del proceso.

Dado a que el estudio contempla la extracción de dos elementos diferentes en un mismo proceso, se construyeron dos diagramas de McCabe-Thiele, cada uno asociado a cada elemento de interés: magnesio y boro.

4.2.3.1. Determinación de las Isotermas de Extracción

Para este estudio, se realizaron 11 ensayos de 1 contacto, los que se diferencian por variar la razón de fases orgánica y acuosa con la que son mezcladas. Para ello, se utilizaron las razones O/A y los volúmenes que se especifican en la tabla 4.10. Estos fueron seleccionados con el fin de acercar la curva lo más posible al origen, dado a que se está trabajando con concentraciones bajas, en particular para el caso del boro.

Tabla 4.10: Volúmenes asociados a cada contacto para la construcción de la isoterma de extracción.

O/A	Volumen Orgánico	Volumen Acuoso
	ml	ml
1/10	10	100
1/5	10	50
1/3	10	30
1/2	10	20
1/1	10	10
2/1	20	10
3/1	30	10
5/1	50	10
10/1	100	10
Total	250	250

La composición de la fase orgánica utilizada consistió en la cantidad óptima de líquido iónico calculada para 1 equivalente de volumen de acuoso, con su respectivo volumen de diluyente determinado según lo indicado en la tabla 4.10. Para la referencia de 10 ml de salmuera se utilizó un total de 4,64 g de líquido iónico, calculados según la ecuación 4.3. Para ello se consideró el valor óptimo de EQ obtenido a partir de los ensayos realizados en la sección 4.2.2. Cada extracción se realizó a temperatura ambiente (25 °C), agitando por 20 minutos a 250 rpm y dejando reposar por 10 minutos para su posterior separación.

Para su construcción, se siguió el siguiente procedimiento:

En primer lugar se prepararon las soluciones de mezcla orgánica, combinando 4,64 g de líquido iónico con el respectivo volumen de orgánico según lo indicado en la tabla 4.10. Siendo este una mezcla de isooctanol y keroseno en iguales proporciones. Luego, se midió el volumen de salmuera a partir de lo mencionado en la misma tabla. Posteriormente, ambas soluciones se introdujeron en embudos de decantación de 100 ml o 250 ml según el volumen total a tratar, donde fueron sometidos a agitación mediante el agitador de embudos, a 250 rpm, durante 20 minutos, despresurizándolos a la mitad del tiempo, abriendo la llave hacia arriba.

Luego, los embudos fueron situados en anillos en donde se dejó reposar durante 10 minutos aproximadamente hasta su separación de fases. Para realizar esto último, cada una fue descargada en un frasco plástico de 30 ml, los que fueron llevados a análisis químico para obtener la concentración en el equilibrio de cada mezcla, midiendo valores tanto para magnesio como para boro. Los analitos fueron analizados mediante la técnica de ICP.

A partir de las concentraciones obtenidas para la solución acuosa, mediante una ecuación de balance de masa, se calcularon las concentraciones en la fase orgánica. Ambos valores se anotaron ordenadamente en una tabla. Por último, dichos valores fueron graficados, considerando en el eje de las abscisas a la solución portadora del elemento de interés (fase acuosa) y en el eje de las ordenadas la solución extractante (fase orgánica), dando lugar a la isoterma de equilibrio de extracción. Un esquema de su construcción se presenta en la figura 4.12.

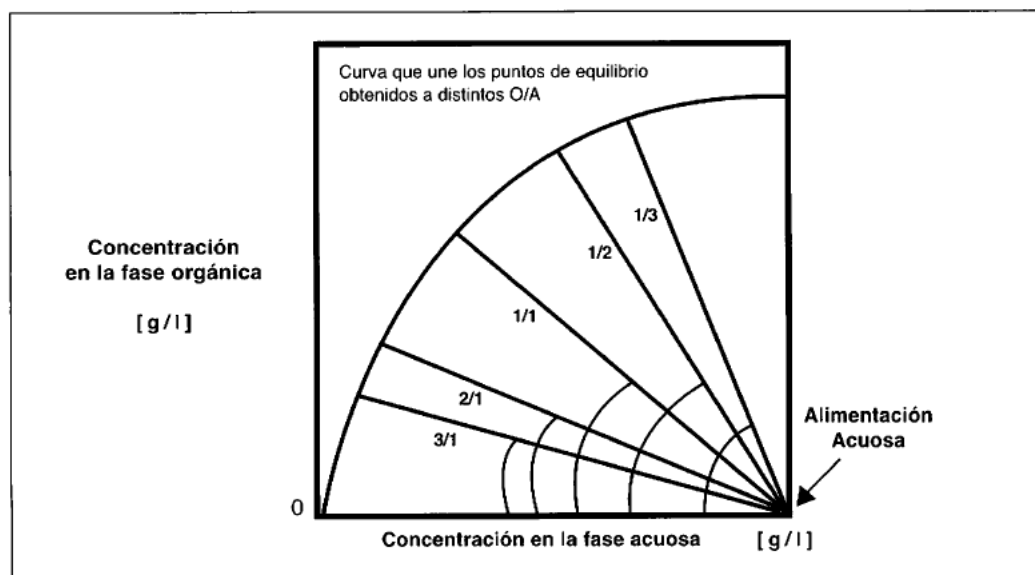


Figura 4.12: Procedimiento experimental para la construcción de la isoterma de equilibrio [21].

4.2.3.2. Determinación de las Curvas de Operación

A partir de la razón optimizada de O/A obtenida en los ensayos de extracción descritos en la sección 4.2.2 y las concentraciones iniciales y finales de magnesio y boro en las fases orgánica y acuosa, se determinó la curva de operación para el proceso, utilizando la ecuación 4.4, la que se desprende a partir de un balance de masa global de un proceso en contracorriente, como el que se esquematiza en la figura 4.13.

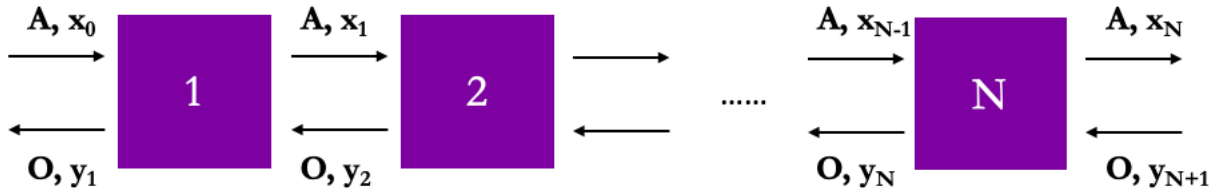


Figura 4.13: Esquema de un sistema de SX de N etapas en contra-corriente.

Balance de masa global:

$$O \cdot y_{N+1} + A \cdot x_0 = O \cdot y_1 + A \cdot x_N \quad (4.4)$$

$$A \cdot (x_0 - x_N) = O \cdot (y_1 - y_{N+1}) \quad (4.5)$$

$$y_1 = \frac{A}{O} \cdot (x_0 - x_N) + y_{N+1} \quad (4.6)$$

donde x_0 y x_N representan las concentraciones inicial y final respectivamente, del elemento de interés en la fase acuosa; e y_1 y y_{N+1} corresponden a las concentraciones final e inicial respectivamente, del elemento de interés en la fase orgánica.

Se analizó cada elemento por separado. Se consideraron los resultados óptimos provenientes de los experimentos del diseño estadístico para determinar la pendiente de la recta, ya que la misma se ve representada por la razón O/A a la que se opera.

Las concentraciones iniciales en la fase acuosa corresponden a las originales de la salmuera, siendo estas 2160 mg/L y 729 mg/L respectivamente para magnesio y boro; mientras que en ambos casos, la concentración inicial en la fase orgánica fue nula, dado a que el extractante utilizado se encuentra totalmente puro y libre de cargas.

Para las concentraciones finales, en el caso del boro se consideró como límite inferior la concentración máxima aceptable para las baterías de ion de litio, 30 mg/L; mientras que para el magnesio, se consideró como objetivo un 98 % de extracción, es decir, una concentración final en la salmuera de aproximadamente 40 mg/L.

4.2.4. Simulación Batch en Contra-Corriente

De acuerdo al número de etapas obtenido como resultado en la sección 5.4.2, se realizaron una serie de experimentos batch, de manera consecutiva, para simular una extracción continua de multietapas en contra-corriente. Esta simulación se hizo con el objetivo de validar el proceso obtenido desde el diagrama de McCabe-Thiele, obteniendo el detalle del progreso

de la extracción en cada etapa, a través de las concentraciones de los elementos en la fase orgánica y acuosa.

El diagrama de flujos de esta simulación se encuentra en la figura 4.14, el que se realizó considerando las 5 etapas obtenidas por el diagrama. Los rectángulos de la parte inferior representan el número de etapas; R(1-5) y E(1-5) representan las fases acuosa y orgánica luego de alcanzar el equilibrio, respectivamente; R(A-D) y E(A-F) representan las fases acuosa y orgánica de los residuos intermedios de la simulación. Las flechas indican la dirección de los flujos para ambos fluidos.

De acuerdo a la figura 4.14, se realizaron 14 ciclos de extracción, consistente en un *set* de 31 experiencias, logrando asegurar un estado estacionario para el proceso de extracción. De esta manera, fue posible determinar el detalle de las concentraciones en los refinados posterior a cada etapa.

Cada extracción consistió en una muestra de 11 ml de salmuera, puesta en contacto con 42 ml de orgánico, el que contuvo 5,1 g de líquido iónico, de acuerdo al óptimo de razón O/A y cantidad de extractante obtenidos de los ensayos anteriores descritos en la sección 4.2.2. Al igual que las anteriores, las extracciones se realizaron a temperatura ambiente (25 °C), agitando los embudos durante 20 minutos a 250 rpm y luego dejando reposar por 10 minutos para su posterior separación. Los insumos, materiales y equipos de laboratorio utilizados para esta simulación se indican en la tabla 4.11.

Tabla 4.11: Insumos, materiales y equipos de laboratorio utilizados en la simulación de extracción batch en contra-corriente.

Tipo	Detalle	Cantidad
Insumos	Salmuera	77 ml
	Líquido Iónico preparado	45,9 g
	Mezcla Orgánica de Isooctanol/Keroseno en razón 1/1	376 ml
Material de Vidrio	Embudo de decantación de 100 ml	5
	Matraz Erlenmeyer 125 ml	10
Otros	Jeringa graduada 20 ml	2
	Frasco plástico de 30 ml para almacenamiento de muestras para análisis	5
	Botella de descarte de material orgánico	1
	Soporte universal	3
	Argolla	5
Equipos	Agitador de embudos de decantación. Marca JISICO, modelo J-MSFS	1

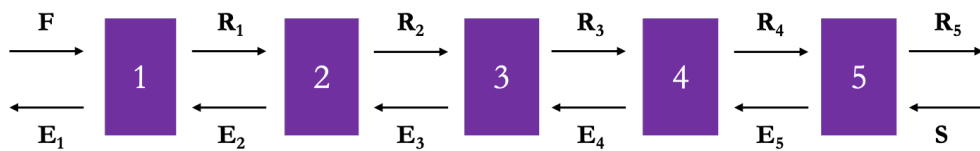
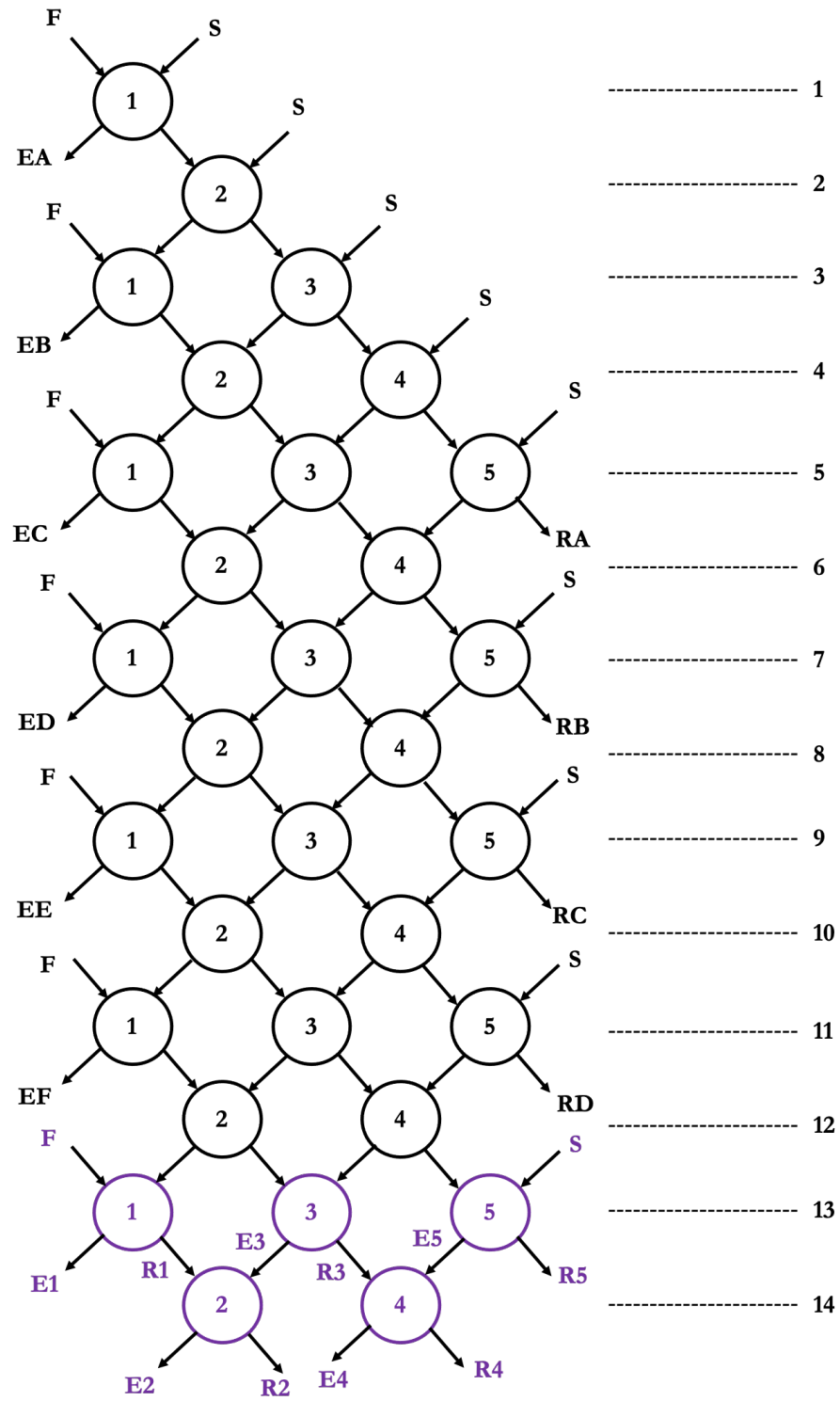


Figura 4.14: Diagrama de flujo de 5 etapas para la simulación batch en contra-corriente. Adaptado de [70].

Para la simulación se siguió el siguiente procedimiento [71]:

Antes de comenzar y para evitar confusiones, se numeraron los embudos de decantación del 1 al 5. Se comenzó por el primer ciclo de extracción, agregando 11 ml de salmuera junto con 42 ml de extractante orgánico fresco al embudo de decantación n^o1. Luego, se realizó la mezcla de las fases, agitando por 20 minutos a 250 rpm en el agitador de embudos de decantación. Terminado este paso, se dejó reposar la mezcla por 10 minutos para separar las fases. Al alcanzar el equilibrio, la fase acuosa se transfirió al embudo de decantación n^o2 y la fase orgánica (EA) fue descartada a un matraz.

Se prosiguió con el segundo ciclo de extracción, en donde al embudo n^o2 se le agregaron los 42 ml respectivos de orgánico fresco y se repitió el proceso de agitación y separación. Luego, para la separación, las fases acuosa y orgánica se transfirieron a los embudos de decantación n^o3 y n^o1, respectivamente. Al embudo n^o1 se le alimentó salmuera y al embudo n^o3 orgánico fresco. Posterior a ello se agitó y separó siguiendo la dirección de los flujos que se indica en el diagrama de la figura 4.14.

Se continuaron las separaciones hasta completar los 31 ensayos indicados en el diagrama, agregando salmuera y extractante frescos cuando correspondía. Las últimas extracciones (ciclos 13 y 14) se utilizaron para determinar las concentraciones del ensayo de extracción de 5 etapas en contra-corriente. Estas determinaron el detalle de la extracción posterior a cada etapa.

Capítulo 5

Resultados y Discusión

5.1. Modificaciones al Procedimiento de Síntesis del Extractante

Durante la preparación del extractante, siguiendo la metodología descrita en la sección 4.1, se desprendieron que ciertos resultados intermedios de la síntesis que podrían generar complicaciones pensando en una futura aplicación industrial del producto. Los principales inconvenientes se describen a continuación:

1. La consistencia del producto de la segunda reacción (DEHP(Na)) hace que este sea difícil de tratar para su uso en la reacción siguiente. Esto se debe a que el producto queda muy adherido al balón y a su consistencia pegajosa, dificultando su manipulación. Esto se traduce en un proceso incómodo y que involucra mucho tiempo para removerlo todo, además de que pensando en un escalamiento, el escenario puede ser peor. La situación descrita se aprecia en la figura 5.1.



Figura 5.1: Balón con DEHP(Na) raspado del fondo.

2. Al agitar el embudo de decantación durante el lavado de la fase orgánica en el tercer paso, la solución tiende a emulsionar. Un ejemplo se muestra en la figura 5.2. Esta situación genera un problema ya que aumenta los tiempos de separación, llegando incluso en ocasiones a no lograrla en absoluto.

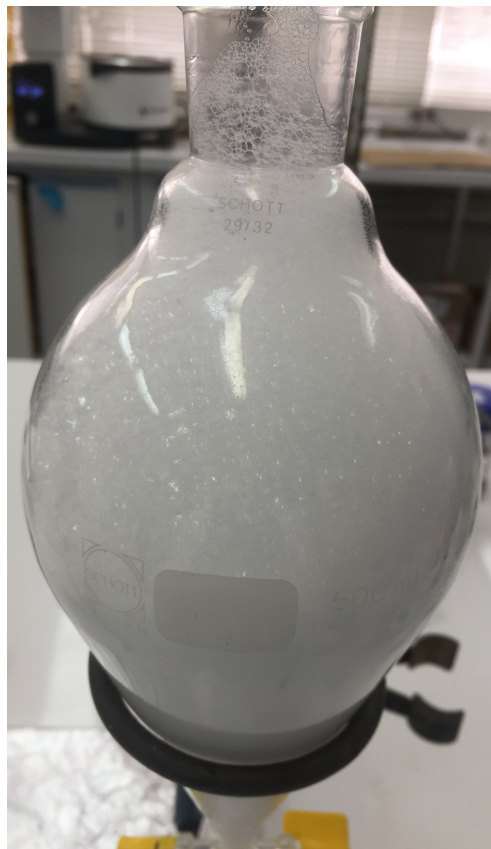


Figura 5.2: Emulsión generada en el lavado de la reacción 3 con agua.

3. El uso de sulfatos en la última reacción, si bien es importante para remover el exceso de humedad posterior al lavado del orgánico con agua, puede contaminar la solución en caso de agregarse en exceso. Esta situación es riesgosa dado a que el líquido iónico también tiene afinidad por sodio y potasio, por lo que puede atraparlos en vez de filtrarlos, perjudicando el resultado final de la extracción ya que estaría ocupando la posición que enlazaría idealmente a las moléculas de magnesio.

Ante lo anterior, se modificó el proceso inicial de síntesis del extractante al descrito en la sección 4.1.1. Este consistió en una secuencia de reacciones en donde, primero, la sal de bromuro es sometida a un intercambio de anión mediante hidrólisis con KOH en etanol; y luego, el hidróxido obtenido experimenta una reacción ácido base con DEHPA, dando lugar el extractante deseado, situación que se ve representada en la figura 4.7.

Este procedimiento logró resolver las dificultades presentes en la metodología inicial. Además, al eliminar la etapa del lavado del orgánico con agua, se reduce el uso de esta misma, lo

que siempre es un beneficio pensando en una futura aplicación industrial. Adicionalmente, el de bromuro de potasio obtenido como subproducto, podría, a gran escala, ser eventualmente comercializado, donde uno de sus principales usos es en la industria farmacéutica como anticonvulsivo en tratamientos de epilepsia en animales [72].

5.2. Efectos del pH sobre la Extracción

En la figura 5.3 se observan las eficiencias de extracción de magnesio y litio, a distintos valores de pH, con sus respectivas barras de error, asumiendo un porcentaje de 3%. El detalle de las concentraciones obtenidas y eficiencias calculadas se encuentra en el Anexo C.

Como se aprecia en la figura 5.3, a medida que aumenta el valor del pH en la salmuera la extracción de magnesio no presenta mayores variaciones, por lo que su comportamiento se define como constante, alcanzando su mayor porcentaje de eficiencia (99%) a pH=1,5. Por su parte, en el caso del litio, su eficiencia de extracción presenta un carácter ascendente, comenzando con un valor de 17% a pH=1,0 hasta un 35% a pH=6,8. De este comportamiento se deduce la existencia de una correlación entre la coextracción de litio y el decrecimiento de la acidez en la salmuera.

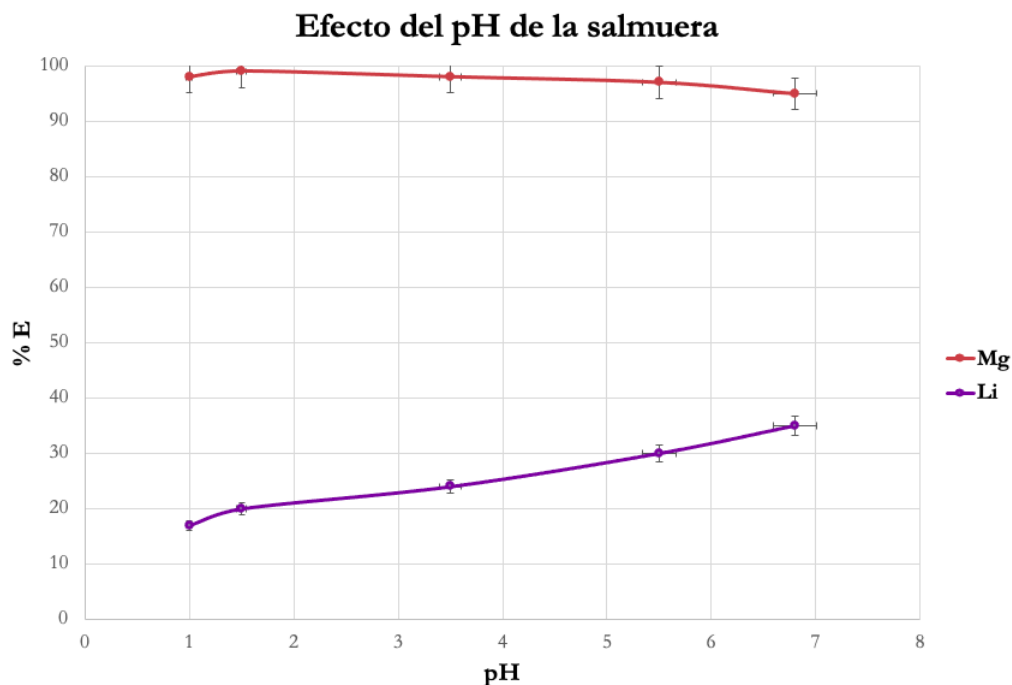


Figura 5.3: Efecto del pH de la salmuera en la eficiencia de extracción de Mg y Li. Barras de error al 3%.

Lo anterior coincide con resultados de otras investigaciones, en donde se ha observado la misma tendencia para extracciones de litio en un mismo sistema [39] [40] [41] [73].

De los resultados también se desprende que el líquido iónico tiene mayor afinidad por el magnesio que por el litio. Además, su porcentaje de extracción no se ve limitado por los

valores de pH de la solución.

El comportamiento presentado puede atribuirse a la estabilidad y disponibilidad del anión $[DEHP]^-$ en el líquido iónico, la que depende de dos posibles efectos. Por un lado, destaca el efecto del ión común¹ que se genera por los iones presentes en la salmuera y por las consecuencias del cambio del pH sobre la solubilidad del sistema [74]. Mientras que por el otro lado, la teoría ronda en que se deba a un sinergismo² interno anión-catión entre el tetraalquilamino y el anión orgánico desprotonado. Este comportamiento ha aparecido en otros estudios asociados a la separación de litio [41], como también tierras raras [76] [77].

Consecuentemente, la disminución de la coextracción de litio podría asociarse a una pérdida de sinergismo interno del sistema a medida que el pH del medio disminuye. Además, otras investigaciones [42] han comparado el comportamiento del anión $[DEHP]^-$ versus DEHPA puro, concluyendo que es más probable que los aniones formen más complejos con iones metálicos que el DEHPA, ya que este último tiene un mayor ángulo de torsión entre sus enlaces, razón por la que necesita un cambio conformacional³ para formar el complejo con el metal.

Por lo tanto, considerando lo recién discutido, se decide que el valor de pH al que se debe operar debe ser cercano al 1,5, siendo este punto en el que se extrae mayor cantidad de magnesio y su consecuente coextracción de litio sigue siendo cercana al menor valor obtenido. Por su parte, bajo estas condiciones, también se ve beneficiada la extracción de boro por el 2-etilhexanol, ya que a un valor de pH < 2 prevalece el ácido bórico. Por lo tanto, el 2-etilhexanol podría actuar como disolvente y extractante a la vez bajo este entorno ideal para la eliminación de magnesio y boro.

5.3. Parámetros Óptimos de Diseño y Operación

5.3.1. Efectos Interactivos entre los Parámetros

Los resultados de los ensayos de extracción, expuestos en términos de concentraciones y eficiencia de extracción, se encuentran en detalle en el Anexo D.

Se realizaron 15 experimentos diseñados mediante la metodología estadística de superficie de respuesta. Con los resultados de extracción obtenidos, los que se presentan en el Anexo D, se formaron modelos basados en los efectos lineales y cuadráticos de las variables independientes en estudio, de acuerdo a la función objetivo planteada.

Se consideró como variable dependiente a la eficiencia de extracción de las especies, y se estudió por separado el efecto de los factores, analizando los siguientes escenarios:

¹ El efecto del ion común establece que en una solución química en donde varias especies se asocian entre sí mediante un proceso de equilibrio, incrementando a su vez la concentración de alguno de sus componentes disociados mediante la adición de otra molécula que también lo contenga, provocará un aumento en la asociación [75].

² La sinergia es el comportamiento que se obtiene con dos compuestos en conjunto, resultando mejor que la suma individual de ambos [40].

³ Un cambio conformacional se asocia a una variación en la forma de una macromolécula.

1. Maximización de la eficiencia de extracción de magnesio, boro y litio de manera individual.
2. Maximización de la eficiencia de extracción de boro y magnesio combinados, abreviado como Max(B,Mg).
3. Maximización de la eficiencia de extracción de boro y magnesio combinados, minimizando la de litio, abreviado como Max(B,Mg) - Li.

Basándose en un análisis de varianza, el programa entrega como resultados la ecuación cuadrática del modelo predictivo y a partir de ella determina los valores óptimos de las variables escogidas para el modelo, de acuerdo a la función objetivo planteada. A partir de estos datos se construyeron las superficies de respuesta asociadas para cada caso. Como se quiere analizar el efecto de las variables sobre la eficiencia de extracción, para tener las superficies de 3 dimensiones, se debió fijar el valor de una de ellas a la vez para en análisis. Ante esto, se optó por mantener el valor del óptimo entregado por el problema. Por lo tanto, al tener 3 variables, se obtuvieron 3 gráficos para cada escenario analizado.

El programa también genera un diagrama de Pareto de las variables estudiadas y sus combinaciones. Estos corresponden a gráficos de barras, representando frecuencias, ordenadas de manera descendiente, con el fin de exponer visualmente qué situaciones son más significativas o las que causan un mayor impacto en el caso de estudio [78]. Se utilizan para comparar la magnitud relativa y la significancia estadística de los efectos principales y de interacción⁴ dentro del modelo. El gráfico muestra el valor absoluto de los efectos estandarizados.

Los efectos pueden ser positivos o negativos sobre el sistema, en aplicación de la función objetivo. Esto también se ve evidenciado en el diagrama, mediante una nomenclatura de colores, la que en este caso es fucsia para los positivos y rojo para los negativos.

Además, dentro de estos diagramas se traza una línea que atraviesa las barras, la que en este caso es de color azul. Esta corresponde a la línea de significancia, la que está basada en un nivel de significancia⁵ $\alpha = 0,05$. Se utiliza como referencia para determinar si la asociación entre la respuesta y cada término del modelo es estadísticamente significativa [78]. Por lo tanto, se considera que los efectos que pasen tal marca son los que tienen mayor impacto en el estudio y el resto puede ser despreciado ya que su efecto es muy bajo. Aún así, todos los efectos son considerados para la construcción de la ecuación cuadrática del modelo predictivo.

5.3.1.1. Maximización de la Extracción de Magnesio

La figura 5.4, representa el diagrama de Pareto asociado a la maximización de la extracción de magnesio como función objetivo. Desde allí se desprende que el efecto más relevante está asociado al parámetro de la cantidad de extractante (EQ), de manera positiva, lo que quiere decir que a mayor cantidad de extractante, hay una mayor eficiencia de extracción de magnesio. Los otros dos factores también logran ser significativos, pero en menor medida.

⁴ Los efectos de interacción ocurren cuando el efecto de una variable depende del valor de otra variable [79].

⁵ Un nivel de significancia de 0,05 indica un riesgo del 5% de concluir que existe una asociación cuando en realidad no existe una [78].

La razón O/A expone una correlación inversa para la extracción, mientras que el número de contactos presenta una asociación directa.

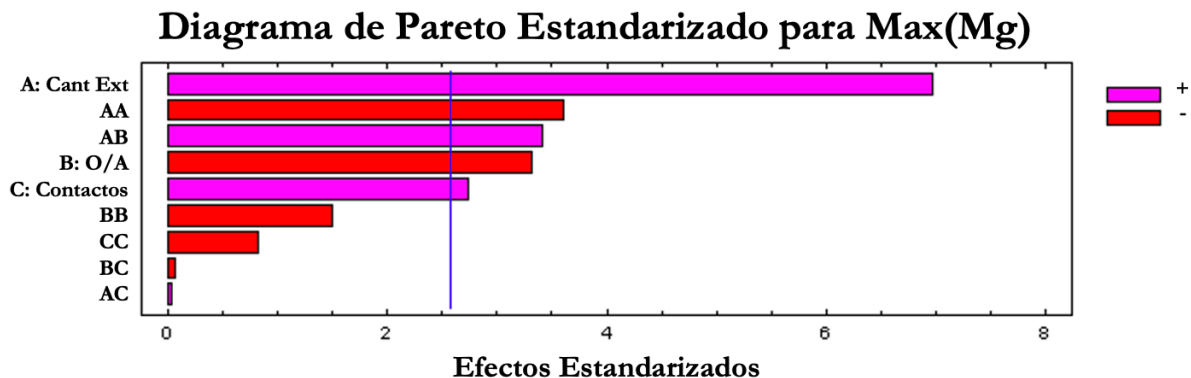


Figura 5.4: Diagrama de Pareto para efectos estandarizados maximizando la eficiencia de extracción de magnesio.

Por su parte, la matriz de diseño experimental y los resultados experimentales permitieron encontrar un punto de equilibrio donde se maximiza la eficiencia de extracción de magnesio. Este resultado se obtuvo mediante un análisis de regresión múltiple de los datos experimentales, de donde se desprende la ecuación polinomial de segundo orden que se expresa en la ecuación 5.1. Optimizando esta ecuación se obtuvieron los valores óptimos para los parámetros en estudio, los que se presentan en la tabla 5.1. Estos datos en conjunto con la ecuación se utilizaron también para la construcción de las superficies de respuesta que se presentan en la figura 5.5.

$$\begin{aligned}
 E_{Mg} [\%] = & 65,4832 + 6,39905 \cdot EQ - 4,90898 \cdot O/A + 2,73714 \cdot NC \\
 & - 0,348102 \cdot EQ^2 + 0,541905 \cdot EQ \cdot O/A + 0,00541667 \cdot EQ \cdot NC \\
 & - 0,231973 \cdot (O/A)^2 - 0,0142857 \cdot O/A \cdot NC - 0,324479 \cdot NC^2
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Tabla 5.1: Valores óptimos de las variables para la maximización de extracción de Mg.

$EQ_{\text{óptimo}}$	$O/A_{\text{óptimo}}$	$NC_{\text{óptimo}}$
9,77528	0,68232	4,28361

Las condiciones óptimas presentadas coinciden numéricamente con lo expuesto por el diagrama de Pareto. Los efectos directos de EQ y NC se ven representados en que sus valores cercanos a la cota superior del rango en el que estas variables fueron evaluadas, destacando su importancia. Por otro lado, el bajo valor asociado a la razón O/A se debe al efecto indirecto de esta variable en el sistema, esto quiere decir que la extracción de magnesio se favorece cuando existe una menor cantidad de disolvente, lo que se evidencia en la figura 5.5.(a). Esta situación podría ser a que un aumento en la relación O/A puede provocar un efecto de dilución en el extractante.

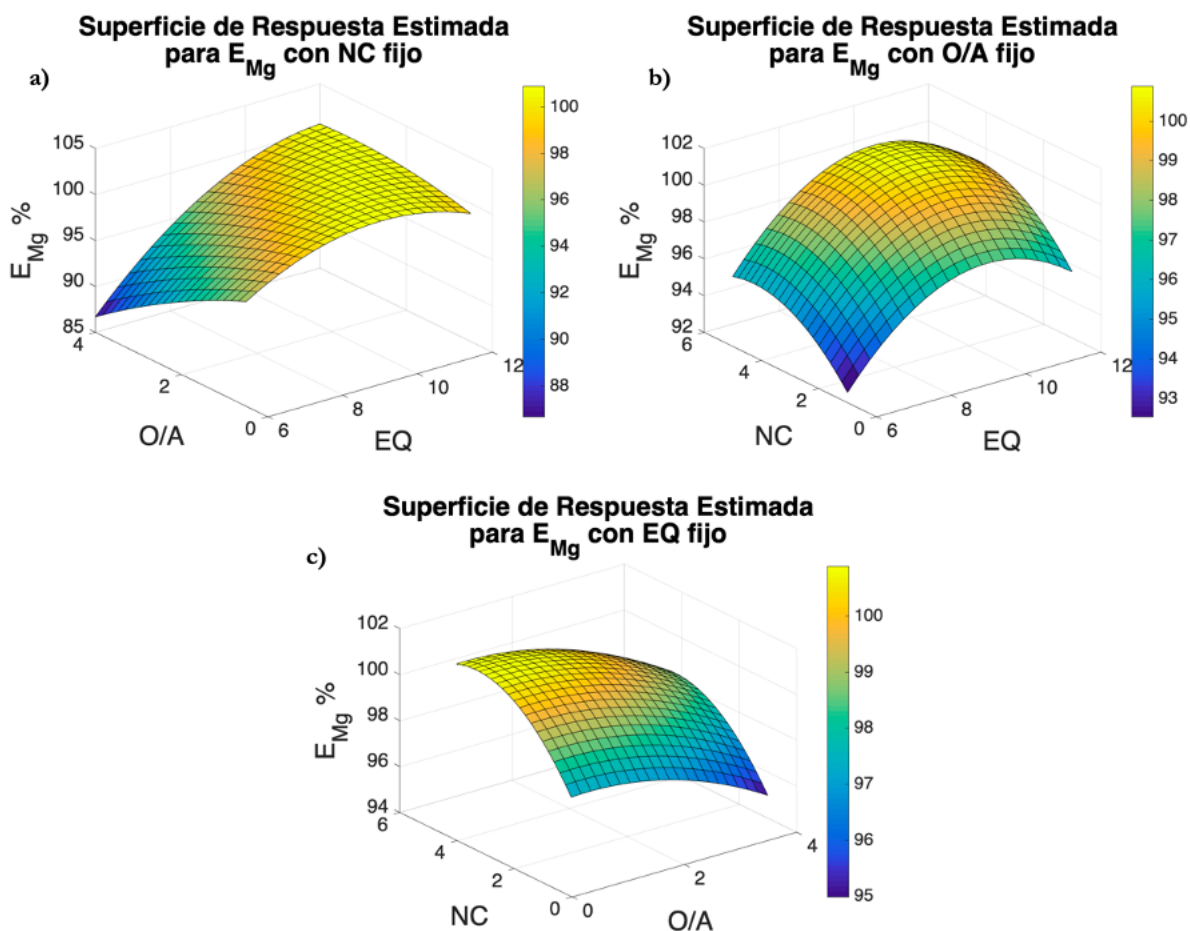


Figura 5.5: Superficies de respuesta para la eficiencia de extracción de Mg. (a) NC = 4,28361. (b) O/A = 0,68232. (c) EQ = 9,75528.

Por su parte, debido a la alta afinidad que tiene el líquido iónico por el elemento, es de esperarse la proporcionalidad directa entre la eficiencia de extracción de magnesio y EQ. Sin embargo, a partir de la figura 5.5.(b), se puede observar que E_{Mg} alcanza un valor máximo para cierto EQ y luego comienza a descender ligeramente. Esta condición podría estar asociada a que a mayor EQ habría mayor densidad en el sistema, generando congestión molecular y dificultando la extracción en consecuencia a un deterioro en el sinergismo entre anión y catión.

En último lugar, como se respalda por la figura 5.5.(c), el número de contactos favorece la extracción, lo que va relacionado con un aumento del coeficiente de distribución en el sistema. Mientras mayor sea este valor, más oportunidades tiene el extractante de capturar las moléculas de Mg^{2+} .

5.3.1.2. Maximización de la Extracción de Boro

En la figura 5.6 se expone el diagrama de Pareto relacionado con la maximización de la extracción de boro como función objetivo. En este se observa que los factores más significativos son O/A y NC, ambos tienen un efecto directo, mejorando la eficiencia a medida que aumentan. Asimismo, se muestra que sus respectivos cuadrados también son significativos,

aunque en menor escala, pero no igualmente favorables. Esta condición indica que ambos valores permanecen constantes una vez alcanzado el valor máximo de eficiencia. Por su parte, el efecto de EQ no presenta mayor influencia y además es el de menor tamaño. La situación se asocia a que el disolvente es el componente que extrae los iones de boro, no el líquido iónico.

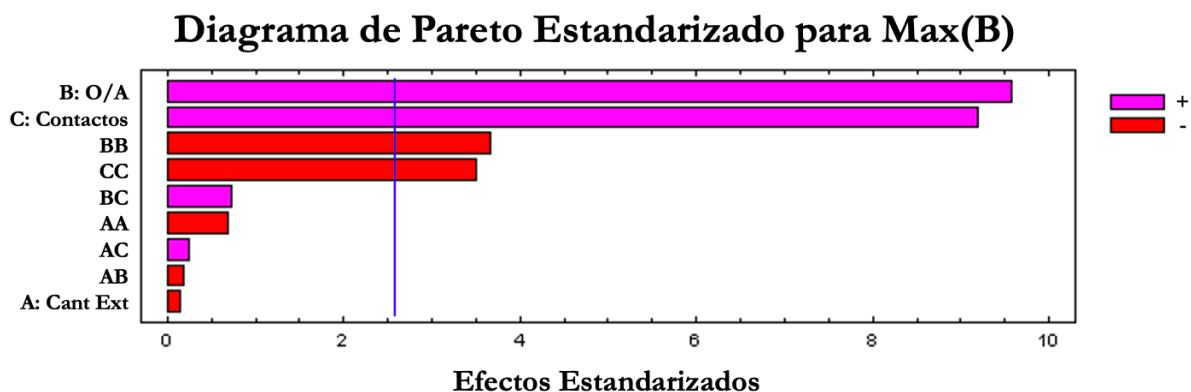


Figura 5.6: Diagrama de Pareto para efectos estandarizados maximizando la eficiencia de extracción de boro.

La ecuación cuadrática polinomial que representa la eficiencia del sistema para este caso se expone por la ecuación 5.2. De esta se calcularon los valores óptimos, que se ven expresados en la tabla 5.2, los que además fueron utilizados para la construcción de las superficies de respuesta que se presentan en la figura 5.7.

$$\begin{aligned}
 E_B [\%] = & -27,9432 + 4,095 \cdot EQ + 27,7406 \cdot O/A + 23,8061 \cdot NC \\
 & - 0,241574 \cdot EQ^2 - 0,1 \cdot EQ \cdot O/A + 0,1275 \cdot EQ \cdot NC \\
 & - 3,77442 \cdot (O/A)^2 + 0,622857 \cdot O/A \cdot NC - 2,75104 \cdot NC^2
 \end{aligned} \tag{5.2}$$

Tabla 5.2: Valores óptimos de las variables para la maximización de extracción de B.

$EQ_{\text{óptimo}}$	$O/A_{\text{óptimo}}$	$NC_{\text{óptimo}}$
8,96826	3,96715	4,98386

De los datos se observa que tanto los valores óptimos de la razón O/A como el número de contactos son casi el máximo del valor admitido, coincidiendo con el hecho de que estos dos factores son los más significativos. La situación se evidencia en la figura 5.7.(c), en donde las variables van en aumento hacia la esquina en donde alcanzan el máximo y se estabilizan, zona en la que tanto O/A como NC están cerca de su cota superior.

Por otro lado, respecto al valor óptimo de la cantidad de extractante, si bien se esperaría que estuviese cercano a la cota inferior, ya que es únicamente para la extracción de Mg^{2+} , este se encuentra por la mitad de su rango. Sin embargo, ya que su efecto no es significativo, este no proporciona un mayor cambio en las superficies de respuesta, lo que se ve

en las figuras 5.7.(a) y (b), las que tienen el mismo comportamiento plano para la variable EQ.

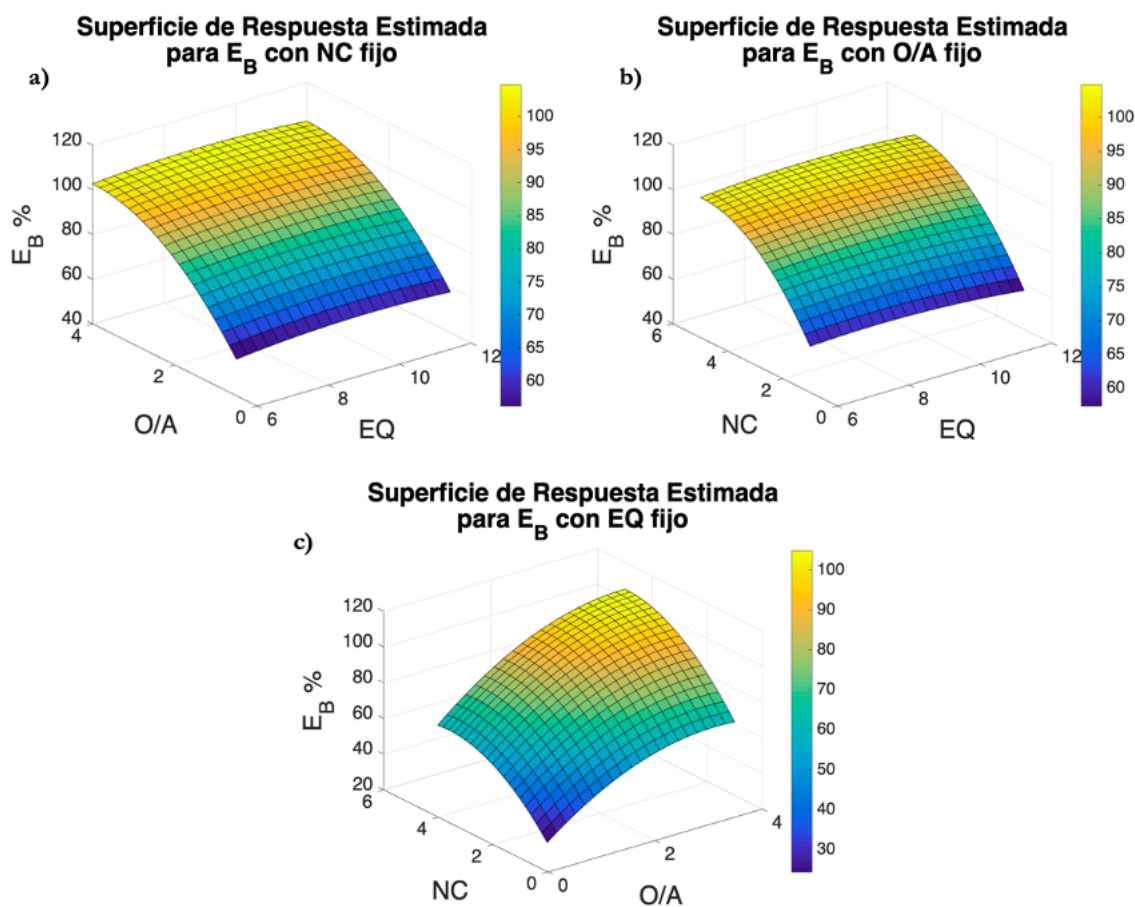


Figura 5.7: Superficies de respuesta para la eficiencia de extracción de B. (a) $NC = 4,98386$. (b) $O/A = 3,96715$. (c) $EQ = 8,96826$.

Dado que el 2-etilhexanol actúa como disolvente y extractante de boro simultáneamente, la mejora de la eficacia debido a un incremento del volumen de la fase orgánica es coherente con el hecho de que corresponde a un extractante que se va incrementado. Adicionalmente, a un mayor NC, se aumenta el coeficiente de distribución y, al igual que en el caso del magnesio, favorece la eficiencia de extracción.

Finalmente, en todas las superficies de respuesta se observa que luego de alcanzar la máxima eficiencia, la curva llega a un punto estacionario en donde ya no hay más boro disponible para extraer.

5.3.1.3. Maximización de la Extracción de Litio

Si bien la coextracción de litio es algo que se quiere evitar dentro del estudio, para poder analizar los efectos de este elemento en el sistema, el análisis se realizó considerando una función objetivo de maximización para esta especie.

Los efectos de las variables respecto a la coextracción de litio se presentan en el diagrama de Pareto de la figura 5.8. Desde ahí es posible observar que la influencia más importante, y única significativa, corresponde a una correlación directa con el aumento de EQ.

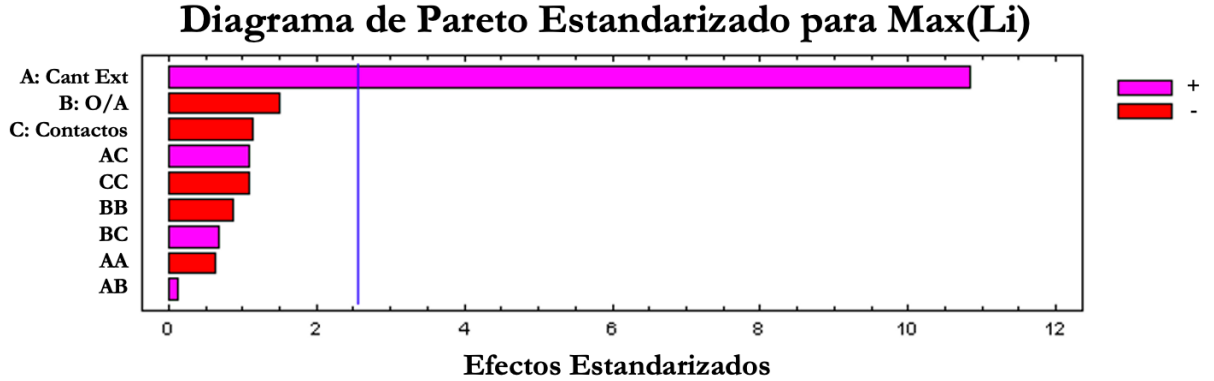


Figura 5.8: Diagrama de Pareto para efectos estandarizados maximizando la eficiencia de extracción de litio.

La función cuadrática que se asocia a este modelo, corresponde a la ecuación 5.3. Desde su optimización se calcularon los valores óptimos para las variables respecto a la maximización de la extracción de litio, listados en la tabla 5.3. Utilizando esta información se graficaron las superficies de respuesta que se presentan en la figura 5.9.

$$\begin{aligned}
 E_{Li} [\%] = & -7,22931 + 5,2547 \cdot EQ - 0,11949 \cdot O/A - 1,27437 \cdot NC \\
 & - 0,11662 \cdot EQ^2 + 0,0347619 \cdot EQ \cdot O/A + 0,295417 \cdot EQ \cdot NC \\
 & - 0,471701 \cdot (O/A)^2 + 0,315 \cdot O/A \cdot NC - 0,457396 \cdot NC^2
 \end{aligned} \quad (5.3)$$

Tabla 5.3: Valores óptimos de las variables para la maximización de extracción de Li.

$EQ_{\text{óptimo}}$	$O/A_{\text{óptimo}}$	$NC_{\text{óptimo}}$
12	1,29309	2,92682

De los valores óptimos destaca que el EQ adquiere el valor máximo permitido. Esto se debe a que ambos iones de Li^+ y Mg^{2+} pueden ser extraídos por el líquido iónico, sin embargo, este es mucho más selectivo por el magnesio, lo que justifica que se necesite una gran cantidad de reactivo para poder extraer el litio por completo.

Esta situación se evidencia en las superficies de respuesta de la figura 5.9, en donde las figuras (a) y (b), en las que EQ se ve graficado, presentan un comportamiento ascendente respecto a esta variable. Esta forma significa que el máximo estaría fuera de la región experimental, es decir, un valor mayor a los 12 equivalentes obtenidos. El comportamiento se confirma, además, con que los valores de la eficiencia que se obtienen rondan el 40% como su mayor valor.

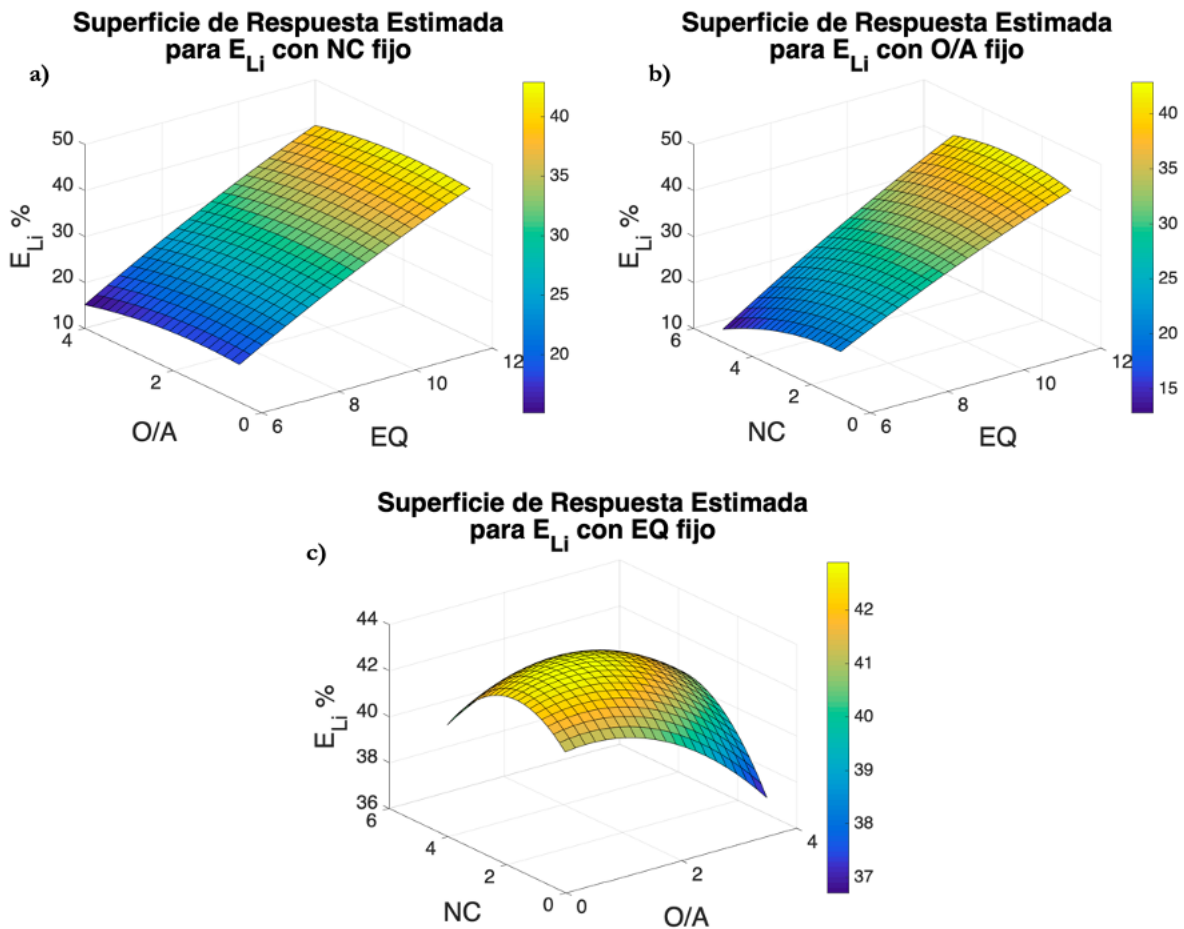


Figura 5.9: Superficies de respuesta para la eficiencia de extracción de Li. (a) $NC = 2,92682$. (b) $O/A = 1,29309$. (c) $EQ = 12$.

Por otro lado, a pesar de que según lo determinado en la sección 5.2, operando en condiciones ácidas es el caso donde Li^+ se coextrae en menor proporción, el hecho de que siempre se vaya a capturar un cierto porcentaje se puede explicar debido a que el litio es el elemento más abundante dentro de la salmuera; por lo tanto, todo aumento en la concentración de extractante lo afecta directamente, independientemente de la razón O/A o el número de contactos.

5.3.1.4. Maximización de la Extracción de Magnesio y Boro Combinados

Una vez analizados de manera individual los efectos de las variables sobre las eficiencias de extracción de magnesio, boro y litio de manera individual, se procedió a analizar la extracción asociada al objetivo principal del estudio, lograr la purificación de la salmuera a través de la máxima remoción de magnesio y boro en conjunto.

Diagrama de Pareto Estandarizado para Max(B, Mg)

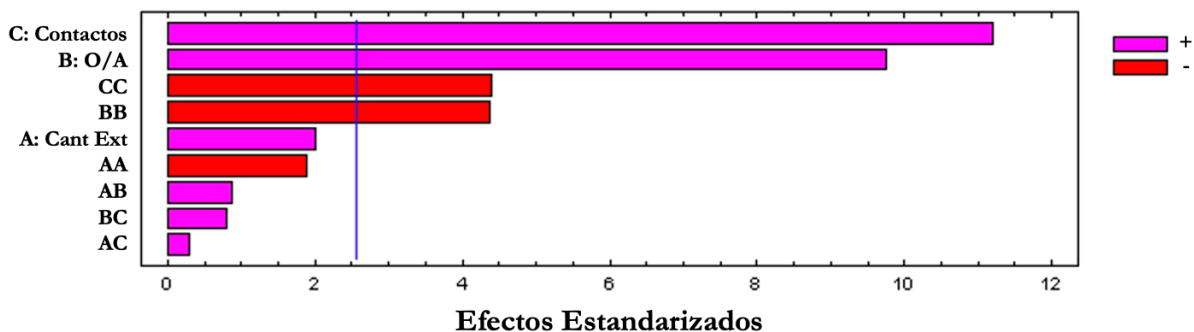


Figura 5.10: Diagrama de Pareto para efectos estandarizados maximizando la eficiencia de extracción de boro y magnesio.

El análisis de las variables involucradas en la purificación de la salmuera de litio natural reveló variaciones sustanciales en las condiciones de extracción de Mg^{2+} y B^{3+} de manera individual. Los efectos se observan en el diagrama de Pareto asociado, representado por la figura 5.10. Estos presentaron un comportamiento similar a lo obtenido para el boro, sin embargo, los efectos de la razón O/A evidenciaron la interdependencia entre las especies extraídas. A pesar de que un aumento en la relación de los volúmenes de orgánico y acuoso beneficia a la extracción de boro, dicho incremento a su vez perjudica la extracción de magnesio.

Por su parte, el modelo se ve representado por la ecuación polinomial de segundo orden que se expresa en la ecuación 5.4. El análisis del modelo entregó un coeficiente de determinación $R^2 = 0,981359$, por lo que se confirma que el modelo es totalmente predictivo para las variables en análisis.

$$\begin{aligned}
 E_{Max(B,Mg)} [\%] = & 37,4758 + 10,5004 \cdot EQ + 22,8424 \cdot O/A + 26,5611 \cdot NC \\
 & - 0,589907 \cdot EQ^2 + 0,440952 \cdot EQ \cdot O/A + 0,132917 \cdot EQ \cdot NC \quad (5.4) \\
 & - 4,00626 \cdot (O/A)^2 + 0,607857 \cdot O/A \cdot NC - 3,07792 \cdot NC^2
 \end{aligned}$$

A partir de la misma ecuación, se obtuvieron los valores óptimos de las variables, los que se presentan en la tabla 5.4. Utilizando ambos resultados, se construyeron las superficies de respuesta presentadas en la figura 5.11. Desde estos gráficos se observa que todos poseen la misma tendencia a alcanzar su punto máximo y luego estabilizarse hacia la esquina trasera derecha de cada superficie. Como se comentó en los escenarios anteriores, esto se debe a la influencia indirecta de los efectos cuadráticos de las variables, según lo expuesto por el diagrama de Pareto.

Tabla 5.4: Valores óptimos de las variables para Max(B,Mg).

$EQ_{\text{óptimo}}$	$O/A_{\text{óptimo}}$	$NC_{\text{óptimo}}$
10,8844	3,82343	4,92717

Debido a que los valores óptimos son los correspondientes a ser utilizados en un futuro

proceso industrial, para hacer los cálculos posteriores del diseño más simples, estos fueron aproximados a lo siguiente: $EQ=10,88$; $O/A=3,8$; $NC=5$. Además, estas fueron las cantidades usadas para los ensayos de extracción que se realizaron posteriormente para confirmar la predicción.

Analizando el detalle de los números obtenidos, se observa que la cantidad de razón O/A y NC requeridos son similares a los valores obtenidos para la maximización de la eficiencia de boro de manera individual, por lo tanto, se mantendrían esas condiciones óptimas de su extracción. Sin embargo, EQ se ve incrementado, superando incluso el valor óptimo de extracción individual de magnesio. Esto se explica dado que la dilución del extractante afecta la extracción de magnesio, por lo tanto se debe aumentar la cantidad para alcanzar la máxima eficiencia en la cantidad de disolvente óptimo para la extracción de boro.

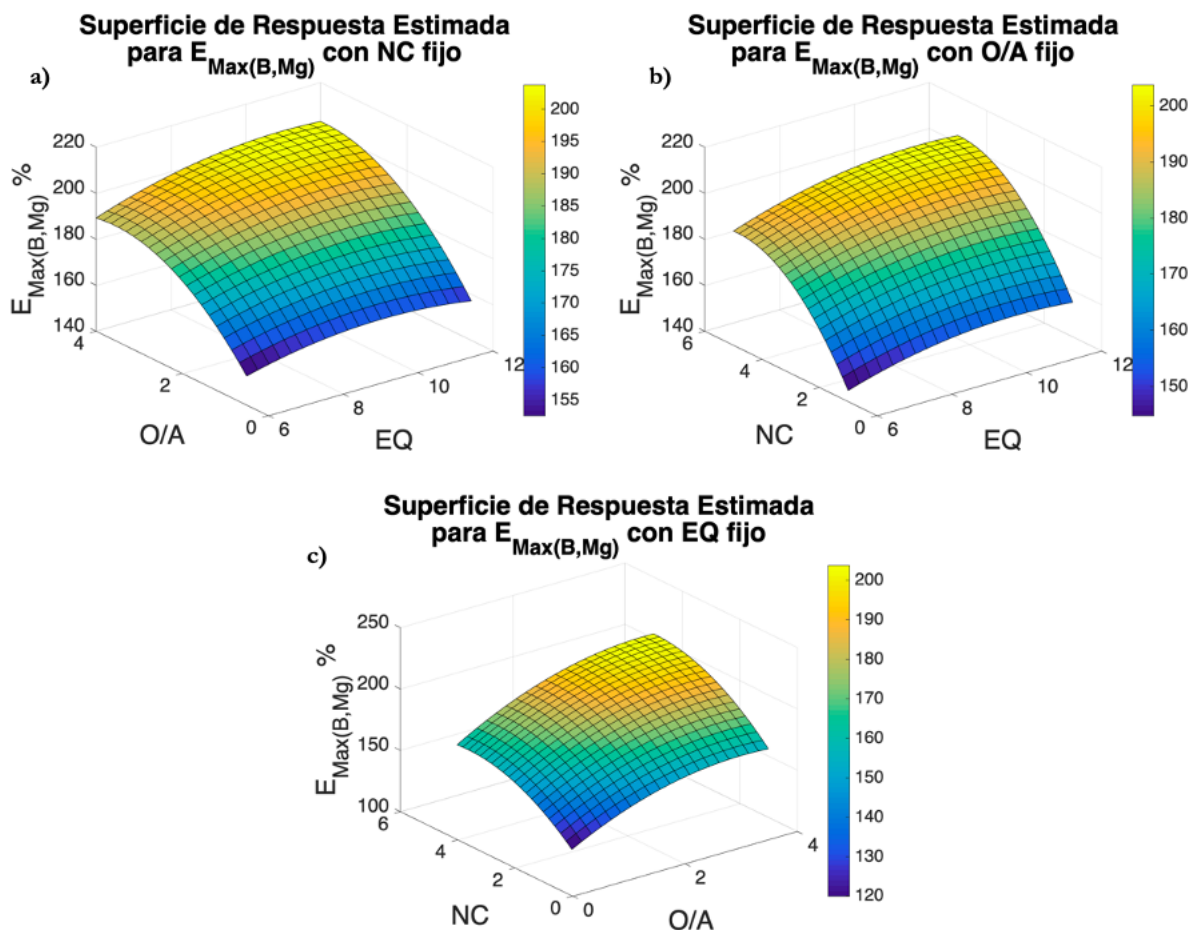


Figura 5.11: Superficies de respuesta para la eficiencia de extracción de $Max(B, Mg)$. (a) $NC = 4,92717$. (b) $O/A = 3,82343$. (c) $EQ = 10,8844$.

De manera adicional, con el fin de validar el modelo predictivo, se realizaron otras pruebas experimentales con el fin de comparar los cálculos del modelo con la eficiencia real obtenida desde los ensayos. Analizando ambos valores, los resultados presentaron un error máximo del 2% respecto al porcentaje de eficiencia de extracción, demostrando que el modelo tiene una alta capacidad predictiva. Los ensayos adicionales, cálculos y comparaciones de encuentran

con más detalle en el Anexo E.

A partir de ensayos con las condiciones óptimas, se obtuvo que en promedio las eficiencias de extracción fueron de 99,17 % Mg^{2+} , 99,36 % B^{3+} y 23,54 % Li^+ . Además, si bien el objetivo del estudio es la eliminación de magnesio y boro, bajo este sistema de SX también se logran extraer, aunque en menores cantidades, otros iones que se encuentran en la salmuera como impurezas, como potasio, calcio y sodio. El detalle de todos los porcentajes se presenta en la tabla 5.5.

Tabla 5.5: Eficiencias de extracción para Max(B,Mg).

Eficiencia de Extracción	Porcentaje [%]
E_{Li^+}	23,54
$E_{Mg^{2+}}$	99,17
$E_{B^{3+}}$	99,36
E_{K^+}	27,71
$E_{Ca^{2+}}$	94,59
E_{Na^+}	46,81

Adicionalmente, el valor de la eficiencia total para la maximización de magnesio y boro simultáneamente resultó ser muy cercano al predicho por el modelo de regresión, obteniendo un error del 2,5 %. Para ello, la eficiencia teórica fue calculada mediante el reemplazo de los valores óptimos de tabla 5.4 en la fórmula (ecuación 5.4), mientras que la real se calculó mediante la suma de las eficiencias experimentales obtenidas para magnesio y boro. Una comparación de ambos valores se presenta en la tabla 5.6.

Tabla 5.6: Comparación de las eficiencias de extracción real y teórica para Max(B,Mg).

$E_{Max(B,Mg)}$ Real	$E_{Max(B,Mg)}$ Teórica	Error
%	%	%
198,5	203,7	2,5

De los resultados de la tabla 5.5 destaca que el porcentaje de coextracción de litio es alto para lo que se desearía, que es lo mínimo posible. Este comportamiento se justifica debido a que para extraer magnesio y boro de manera simultánea se requiere agregar más cantidad de líquido iónico.

Con el fin de recuperar un porcentaje del litio eliminado en la extracción, se propuso incluir una etapa de lavado, o *scrubbing*, posterior a la extracción. Otros estudios han demostrado que a través de soluciones levemente ácidas es posible separar el litio de la fase orgánica. Sin embargo, si la acidez de la solución se incrementa mucho, pueden llegar a extraerse los otros elementos capturados por el extractante, por ejemplo, el magnesio, condición que se buscaría evitar [74]. Por el contrario, el contenido de boro se puede eliminar a través de su contacto con agua o soluciones básicas de NaOH [59].

Se realizaron ensayos preliminares de reextracción con agua y soluciones ácidas de HCl a distintas concentraciones, representando la fase acuosa. Estos resultados demostraron que

en promedio un 20 % del litio coextraído puede ser recuperado. Sin embargo, a pesar de que es un buen porcentaje, en la solución analizada también se evidenció el arrastre de trazas de boro y magnesio, condición que se quiere evitar. Además, varias de las extracciones emulsionaron, provocando elevados tiempos de espera para su separación, factor que también es un problema en la operación. Por lo tanto, aún se requiere mayor investigación respecto a la inclusión de esta nueva etapa. El detalle de la ejecución y los resultados de estos ensayos se encuentra en el Anexo F.

Se utilizó nuevamente el diseño experimental de Box-Behnken para calcular las condiciones para la máxima extracción de magnesio y boro, pero en esta ocasión minimizando la coextracción indeseada de litio, con el fin de evitar tener que implementar una operación adicional para su recuperación.

5.3.1.5. Maximización de la Extracción de Magnesio y Boro, Minimizando la de Litio

Los efectos de las variables para este escenario de optimización se exponen en el diagrama de Pareto presentado en la figura 5.12.

Al igual que el caso anterior, tanto NC como O/A son las variables más significativas, asociadas principalmente a la eliminación de boro, mientras que EQ afecta de manera negativa al sistema. Esto último está relacionado con que, al querer minimizar la coextracción de litio, se requiere reducir la variable a la que está asociada su extracción, y la única relevante según lo discutido anteriormente en la sección 5.3.1.3.

Diagrama de Pareto Estandarizado para Max(B, Mg)-Li

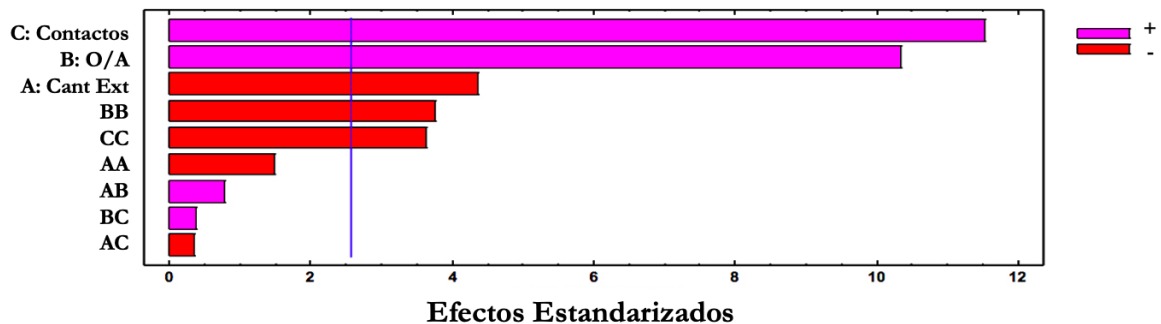


Figura 5.12: Diagrama de Pareto para efectos estandarizados maximizando la eficiencia de extracción de boro y magnesio, minimizando la de litio.

Desde el análisis de regresión múltiple de los datos experimentales, se obtuvo que la eficiencia de extracción bajo estas condiciones puede estimarse mediante la ecuación polinomial de segundo orden de la ecuación 5.5. El análisis dio como resultado un coeficiente de determinación de $R^2 = 0,982813$, lo que nuevamente evidencia que el modelo es predictivo para las variables analizadas.

$$\begin{aligned}
E_{Max(B,Mg)-Li} = & 44,7694 + 5,23935 \cdot EQ + 22,9511 \cdot O/A + 27,8176 \cdot NC \\
& - 0,473056 \cdot EQ^2 + 0,407143 \cdot EQ \cdot O/A - 0,1625 \cdot EQ \cdot NC \\
& - 3,5346 \cdot (O/A)^2 + 0,293571 \cdot O/A \cdot NC - 2,61812 \cdot NC^2
\end{aligned} \quad (5.5)$$

Bajo este escenario, los valores óptimos para los parámetros respecto a la maximización de la extracción de magnesio se presentan en la tabla 5.7. Estos datos se utilizaron para la construcción de las superficies de respuesta que se presentan en la figura 5.13, en donde todos gráficos presentan el mismo comportamiento que los del caso sin minimizar el litio, diferenciándose únicamente en que el máximo porcentaje de eficiencia al que pueden optar es menor.

Tabla 5.7: Valores óptimos de las variables para Max(B,Mg) - Li.

$EQ_{\text{óptimo}}$	$O/A_{\text{óptimo}}$	$NC_{\text{óptimo}}$
6,32287	3,81863	5

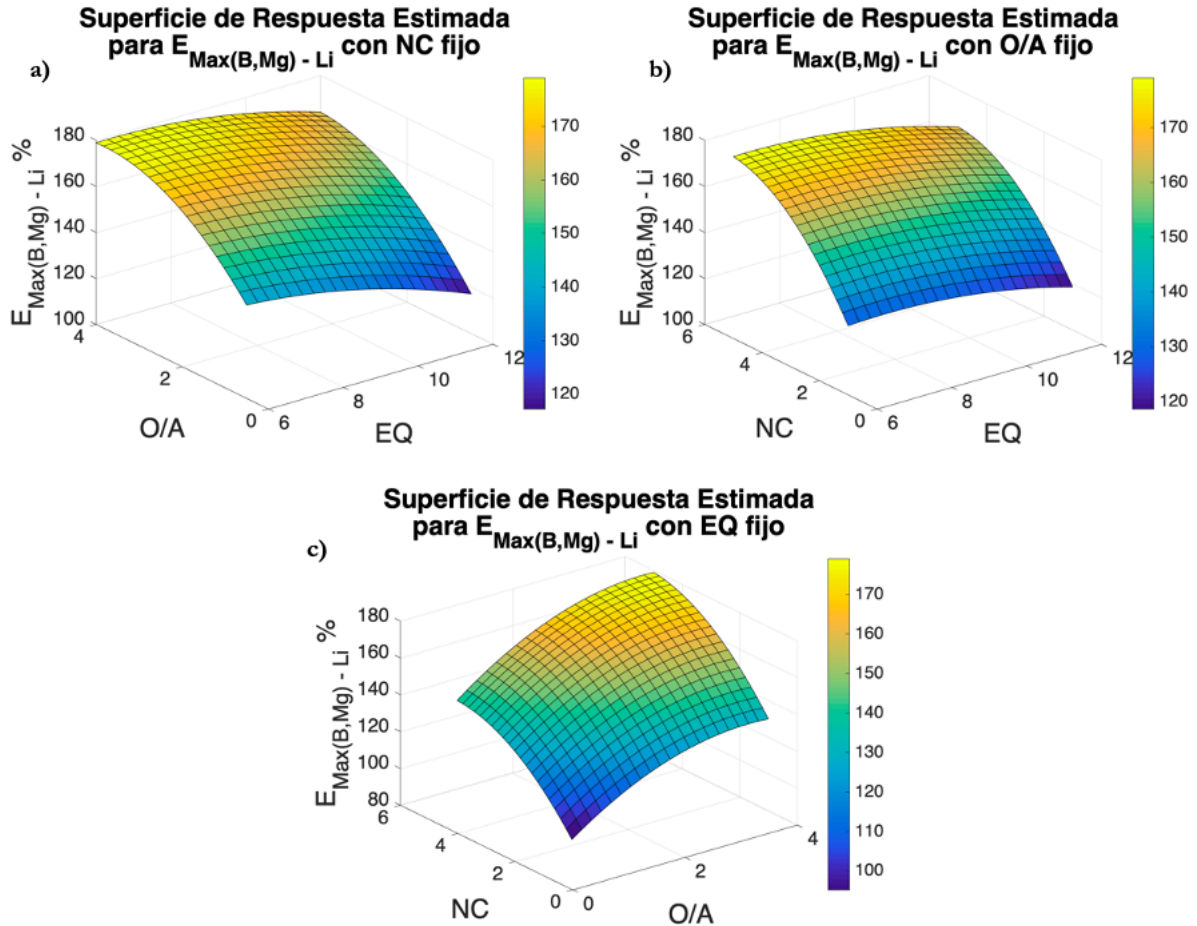


Figura 5.13: Superficies de respuesta para la eficiencia de extracción de Max(B, Mg) - Li. (a) $NC = 5$. (b) $O/A = 3,81863$. (c) $EQ = 6,32287$.

Los valores óptimos de este nuevo enfoque demuestran la correlación directa y positiva entre la extracción de litio y la cantidad de extractante, debido a la minimización de litio coextraído depende principalmente de la reducción de EQ. Asimismo, el valor óptimo de la cantidad de extractante toma un número cercano a la cota inferior del rango permitido, pero si bien es casi el mínimo, este no podría ser nulo debido a que de esa manera se eliminaría también la extracción de magnesio.

Para confirmar la predicción se realizaron ensayos de extracción aproximando los valores óptimos a: EQ=6,3; O/A=3,8 y NC=5. Bajo estas circunstancias se obtuvieron eficiencias de 83,56 % Mg^{2+} , 99,22 % B^{3+} y 3,36 % Li^+ , las que se exponen junto con las de los otros elementos extraídos en la tabla 5.8.

Tabla 5.8: Eficiencias de extracción para Max(B,Mg) - Li.

Eficiencia de Extracción	Valores [%]
% E_{Li^+}	3,36
% $E_{Mg^{2+}}$	83,56
% $E_{B^{3+}}$	99,22
% E_{K^+}	12,71
% $E_{Ca^{2+}}$	88,60
% E_{Na^+}	14,20

En este caso, comparando la eficiencia real con la teórica obtenida desde el modelo, se obtuvo un error del 0,23 %, resultando nuevamente consistentes. La eficiencia real se calculó mediante la suma de las eficiencias experimentales obtenidas para magnesio y boro, restando la de litio. La comparación de ambos valores se presenta en la tabla 5.9.

Tabla 5.9: Comparación de las eficiencias de extracción real y teórica para Max(B,Mg)-Li.

$E_{Max(B,Mg)}$ Real	$E_{Max(B,Mg)}$ Teórica	Error
%	%	%
179,42	179,01	0,23

Comparando los resultados de extracción entre Max(B, Mg) y Max(B,Mg)-Li (tablas 5.5 y 5.8) se observa que efectivamente se cumple el objetivo de la optimización, ya que la eficiencia de coextracción de Li^+ se reduce desde aproximadamente 24 % a 3 %, lo que permite dejar prácticamente todo el contenido de litio dentro de la salmuera. Sin embargo, ya que dicha reducción requiere disminuir la cantidad de extractante de 10,88 a 6,3 equivalentes, la eficiencia de extracción de magnesio se ve perjudicada directamente, reduciéndose también desde un 99 % a un 84 %, valor que si bien sigue siendo considerado como una eficiencia aceptable, no garantiza una salmuera de litio de alta pureza tal que no se generen inconvenientes en la posterior fabricación de las baterías de ion de litio.

Por otro lado, se observa que la eficiencia de extracción de boro se mantiene prácticamente igual, lo que es consecuente con la razón O/A utilizada para ambos ensayos. Adicionalmente,

la extracción de los elementos secundarios (K^+ , Ca^{2+} , Na^+), también se ven afectados en el segundo escenario.

Aunque se debe realizar un estudio más profundo respecto a la inclusión de la etapa adicional de lavado para la recuperación del litio coextraído en el primer análisis, los parámetros de operación seleccionados corresponden a los desprendidos de la optimización que maximiza la eficiencia de extracción de Mg^{2+} y B^{3+} simultáneamente, de acuerdo al objetivo propuesto. De esta manera, los valores óptimos de Max(B,Mg) (EQ=10,88; O/A=3,8; NC=5) son los que se utilizaron para los posteriores cálculos y ensayos experimentales.

5.4. Escalamiento de Equipos de Extracción por Solventes

5.4.1. Isotermas de Extracción

En las figuras 5.14 y 5.15 se muestran las isotermas de equilibrio de extracción construidas respecto el análisis de magnesio y boro, respectivamente, según el procedimiento de la sección 4.2.3.1. El detalle de las concentraciones obtenidas para su construcción se encuentra en el Anexo G.

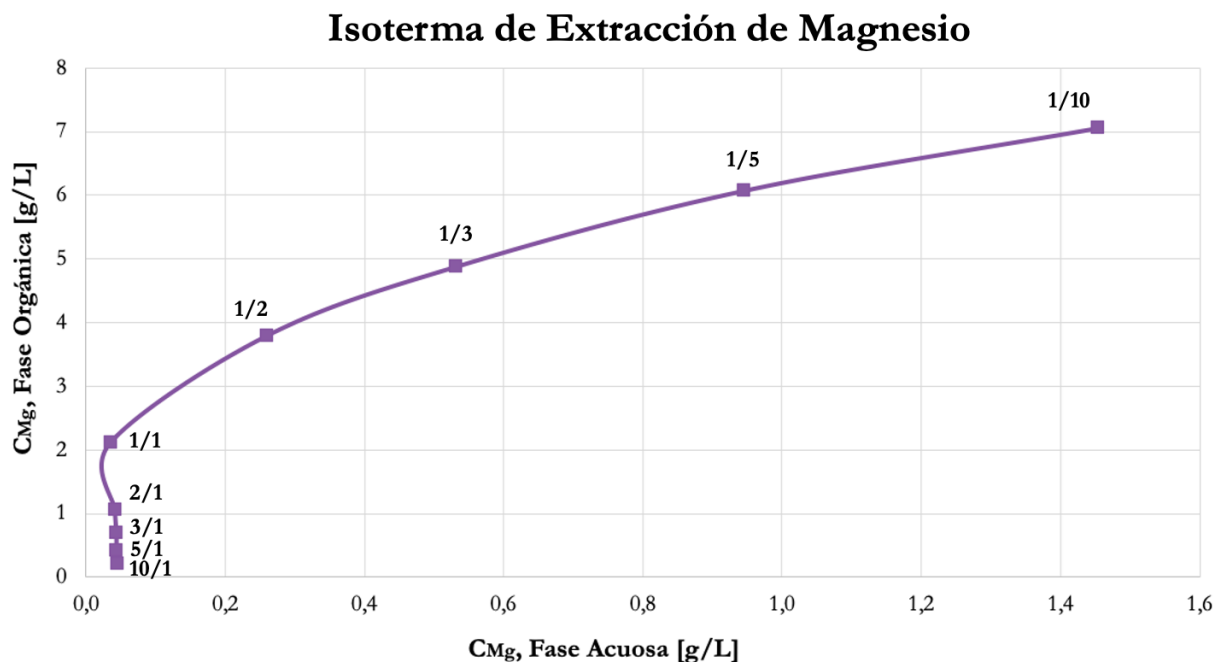


Figura 5.14: Isoterma de extracción de magnesio.

Como se aprecia de la figura 5.14, la concentración de magnesio en la fase acuosa se mantiene constante para todos los ensayos con 1 equivalente de acuoso. Esto coincide con que se utilizó la cantidad óptima de líquido iónico en la preparación del extractante, sumado a que el volumen de salmuera fue el mismo para esos ensayos. Lo anterior vuelve a comprobar

que la extracción de magnesio depende únicamente del líquido iónico y no del disolvente empleado.

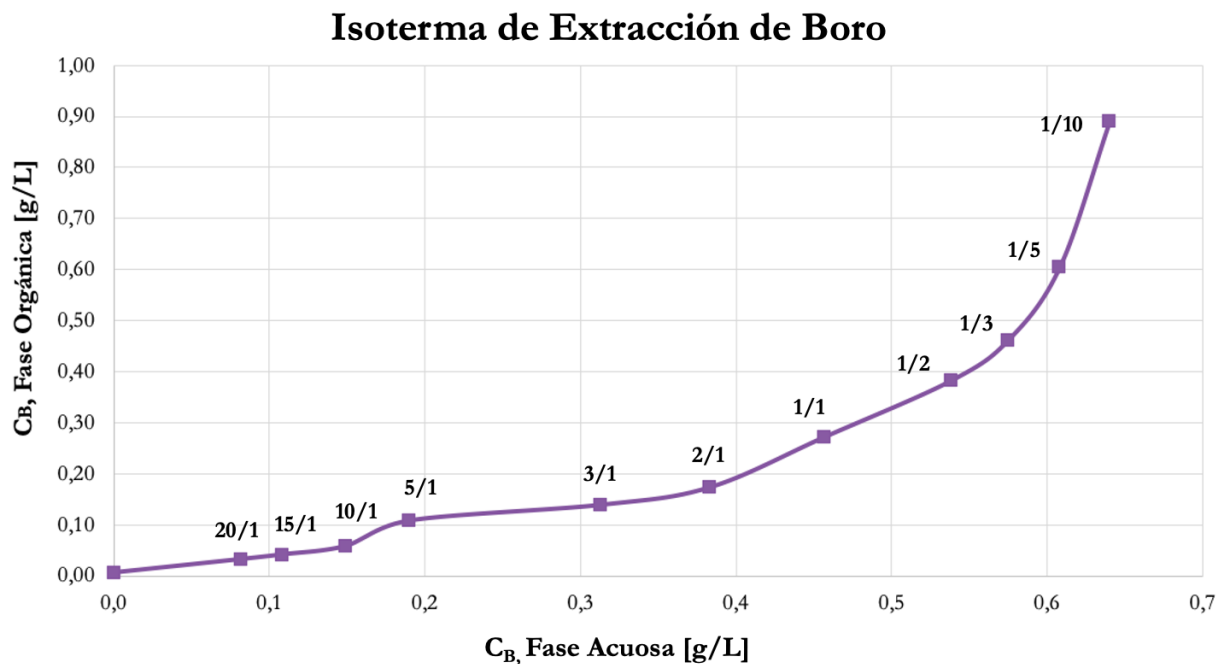


Figura 5.15: Isoterma de extracción de boro.

Respecto a la isoterma de extracción de boro, presente en la figura 5.15, se realizó un mayor número de puntos experimentales en comparación con la isoterma de magnesio, añadiendo los datos de las extracciones con $O/A = 15/1$ y $20/1$, junto con una aproximación lineal hasta el origen, con el fin de poder cerrar la curva. Esta situación se debe a que la concentración de boro a extraer es muy baja, lo que dificulta una extracción tan precisa. El comportamiento lineal para realizar la aproximación final de la curva se comprobó realizando experimentos duplicados y obteniendo en ambos la misma tendencia. Mayor detalle de este cálculo se encuentra en el Anexo G.

5.4.2. Determinación del Número de Etapas

Para determinar el número de etapas requeridas en el proceso de extracción, en primer lugar se definió la curva de operación para cada caso, según las concentraciones iniciales de la salmuera, basados en la tabla 4.6 y el objetivo final de extracción para cada elemento.

En ambos casos se utilizó la razón O/A óptima igual a 3,8, según lo determinado en la sección 5.3. Además, como el extractante utilizado se encuentra totalmente puro, la concentración inicial en la fase orgánica tiene un valor nulo ($y_{N+1} = 0$).

Para la extracción de magnesio se determinó como objetivo la extracción del 98 % de este elemento desde la salmuera. Por lo tanto, a partir de su concentración inicial, se determina que la concentración final de magnesio en la fase acuosa es de $x_N = 0,043$ [g/L]. La concentración final en la fase orgánica se ve determinada por la ecuación 4.6, desprendida de un balance

de masa global para el diseño de un proceso operando en contracorriente. De esta manera se tiene que:

$$y_1 = \frac{A}{O} \cdot (x_0 - x_N) = \frac{1}{3,8} \cdot (2,16 - 0,0432) \text{ [g/L]} \quad (5.6)$$

$$y_1 = 0,55 \text{ [g/L]} \quad (5.7)$$

Por lo tanto, graficando los pares ordenados de (2,16 , 0,55) y (0,043 , 0), se obtiene la curva de operación para la extracción de magnesio, la que se muestra junto con su respectiva isoterma de equilibrio en la figura 5.16.

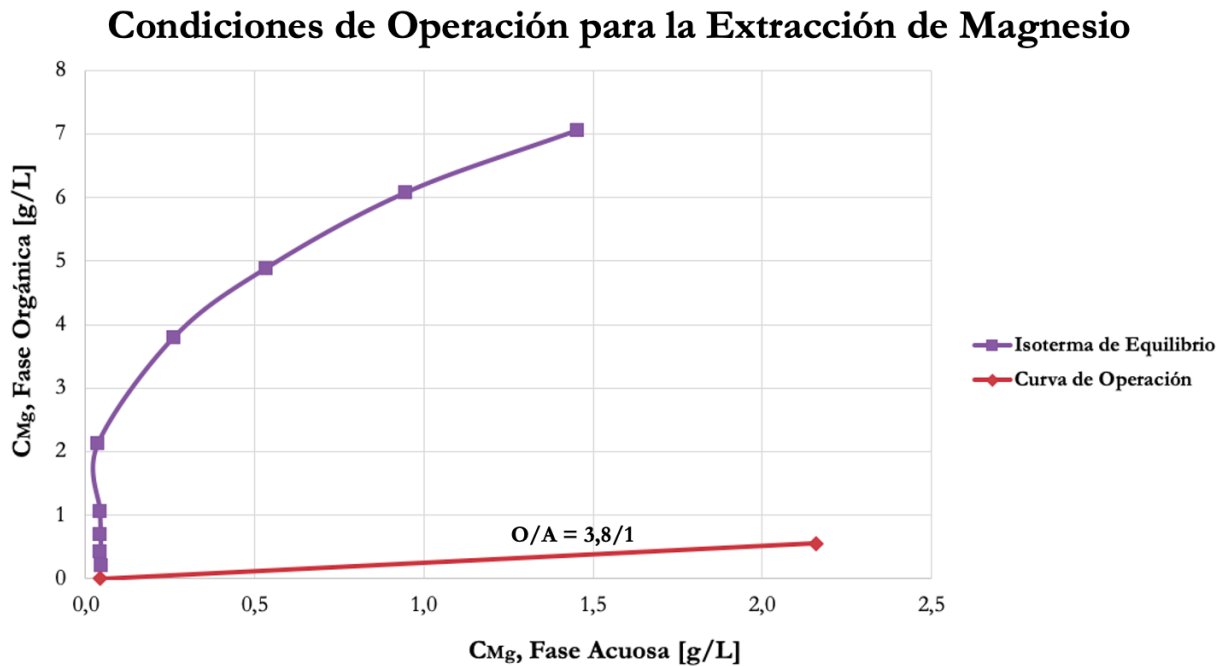


Figura 5.16: Condiciones de operación para la extracción de magnesio.

Una vez determinada la recta de operación, se procedió a determinar el número de etapas, basándose en lo expuesto en la figura 2.8, siguiendo el siguiente procedimiento: desde el par ordenado que corresponde a las condiciones iniciales de la fase acuosa junto con las finales de la fase orgánica, se trazó una línea horizontal hasta la curva de la isoterma de extracción (considerando una eficiencia del 100%). Luego, desde el punto de la intersección se trazó una línea vertical hasta volver a alcanzar la recta de operación. Se continuó de esta manera hasta alcanzar el punto del par ordenado correspondiente a las condiciones finales de la fase acuosa junto con las iniciales de la fase orgánica.

Aplicando lo descrito en el párrafo anterior a la figura 5.16, se obtuvo, finalmente, el diagrama de McCabe-Thiele representando la extracción de magnesio, el que se muestra en la figura 5.17. De este diagrama se observa que la cantidad de etapas, representadas como escalones por la línea de color azul, requeridas para separar el magnesio desde la salmuera son 1 etapa.

Diagrama de McCabe-Thiele para la Extracción de Magnesio

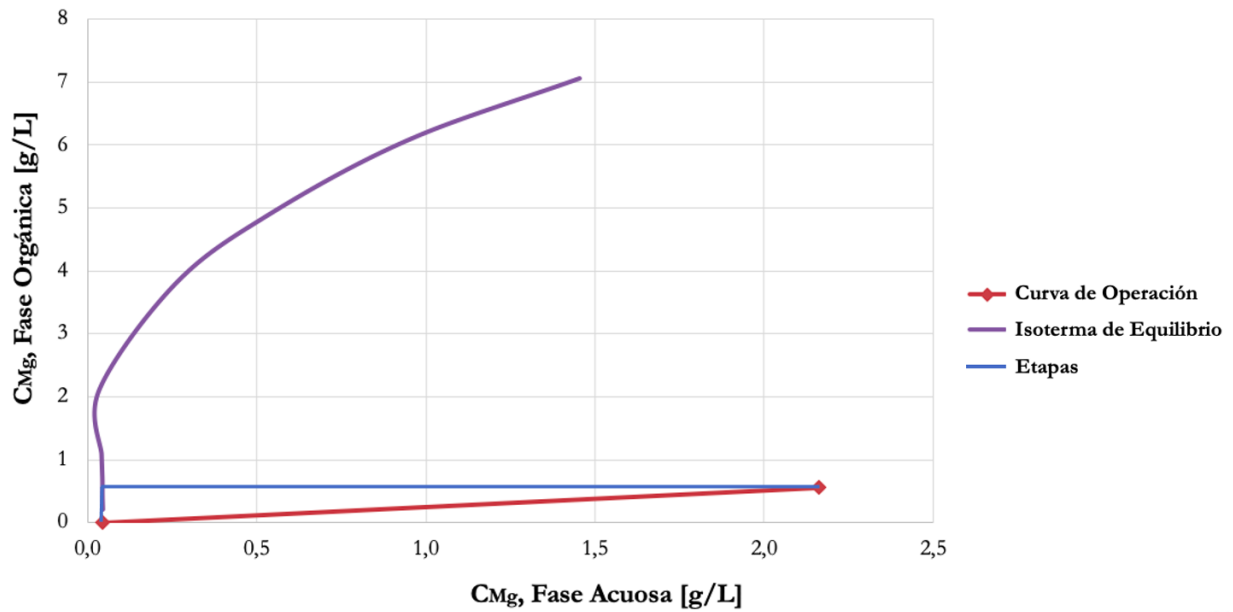


Figura 5.17: Diagrama de McCabe-Thiele para la extracción de magnesio.

Respecto al boro, en este escenario se fijó como concentración final la mínima permitida para la fabricación de LIBs sin causar mayores efectos, es decir, $x_N = 30 \text{ [mg/L]}$ [12]. Con este valor, la concentración final de boro en el orgánico consistió en:

$$y_1 = \frac{A}{O} \cdot (x_0 - x_N) = \frac{1}{3,8} \cdot (0,729 - 0,03) \text{ [g/L]} \quad (5.8)$$

$$y_1 = 0,18 \text{ [g/L]} \quad (5.9)$$

Graficando en esta ocasión los pares ordenados de (0,729 , 0,18) y (0,03 , 0), se obtiene la curva de operación para la extracción de boro, la que se muestra junto con su respectiva isoterma de equilibrio en la figura 5.18.

Utilizando el mismo procedimiento descrito para el caso del magnesio, se construyó el diagrama de McCabe-Thiele para la extracción de boro, representado por la figura 5.19. De este diagrama se desprende que la cantidad de etapas requeridas para la separación de boro son 5.

Condiciones de Operación para la Extracción de Boro

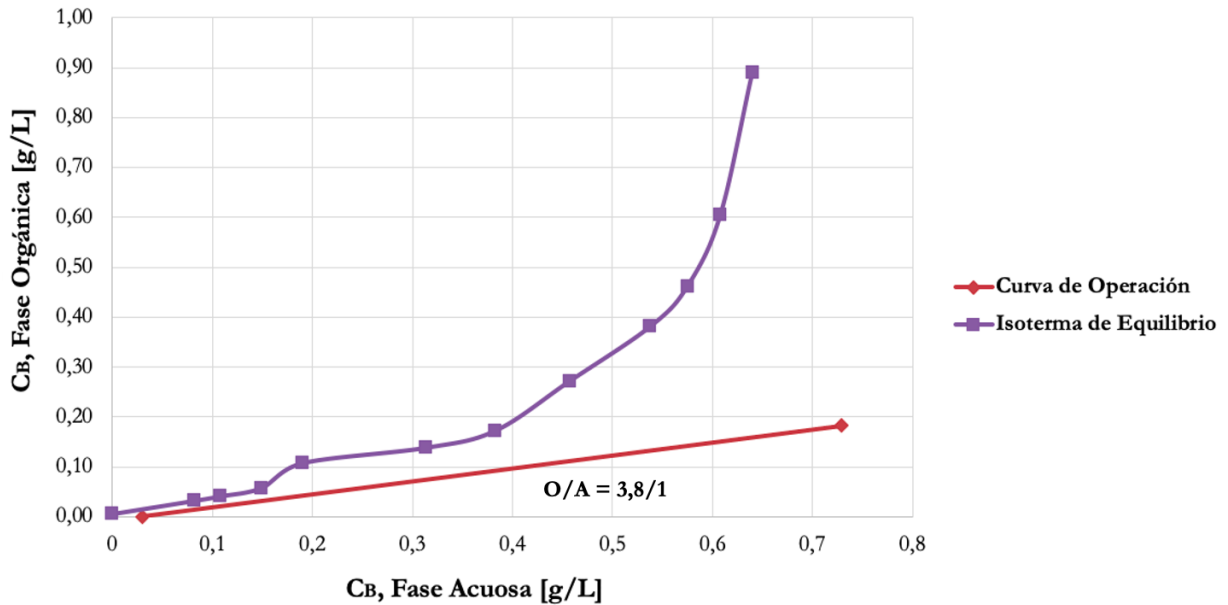


Figura 5.18: Condiciones de operación para la extracción de boro.

Diagrama de McCabe-Thiele para la Extracción de Boro

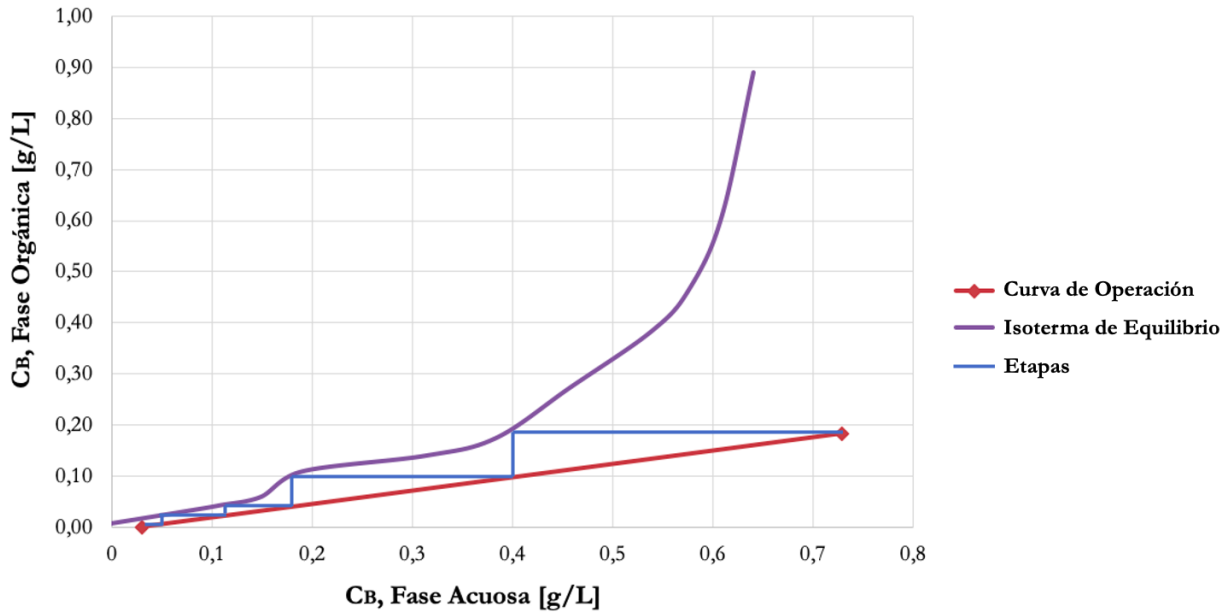


Figura 5.19: Diagrama de McCabe-Thiele para la extracción de boro.

Analizando cada elemento por separado, el número final de etapas para el proceso se ve determinado por el que tiene un mayor valor, ya que dicha extracción abarca a la del otro elemento durante el proceso [80] [81]. Teniendo esto en consideración y comparando ambos diagramas de McCabe-Thiele, se obtiene que para el proceso de extracción por solventes que busca maximizar la separación de magnesio y boro desde salmueras ricas en litio, se requiere

un total de 5 etapas para una operación en contra-corriente.

Inesperadamente, este resultado coincide, con el valor del número óptimo de etapas obtenido mediante la RSM para pruebas con flujos cruzados, según lo comentado en la sección 5.3. Esta situación permite validar nuevamente la metodología empleada para la optimización de los parámetros, ya que si bien no necesariamente dos configuraciones de flujo distintas debiesen dar el mismo el mismo resultado en ambas, reafirma que el análisis se aproxima a la realidad del medio de extracción.

5.4.3. Resultados de la Simulación

Los resultados de las concentraciones finales de boro, magnesio y litio en la salmuera, obtenidas desde la simulación del proceso en contra-corriente, se exponen en la tabla 5.10. Las siglas de R1 a R5 corresponden a los refinados (fase acuosa) asociados a la salida de cada etapa.

Tabla 5.10: Resultados de la simulación en contra-corriente con 5 etapas.

Etapa		R1	R2	R3	R4	R5
Extracción de Boro	$C_{B,acuoso} [mg/L]$	416	267	111	51	22
	$E_B \%$	43,08	63,42	84,79	93,01	96,99
Extracción de Magnesio	$C_{Mg,acuoso} [mg/L]$	276	72	48,2	39,5	31,4
	$E_{Mg} \%$	88,71	97,05	98,03	98,38	98,72
Extracción de Litio	$C_{Li,acuoso} [mg/L]$	7923	7741	6913	6283	4123
	$E_{Li} \%$	2,31	4,55	14,76	22,53	43,15

Además, se analizaron las eficiencias de extracción de los otros elementos de la salmuera, siendo estos 97,15 % Ca^{2+} y 86,19 % K^+ los finales posterior a la última etapa.

Observando los porcentajes de eficiencia de la última etapa (R5), en primer lugar, se observa que los resultados finales de la extracción son de 96,99 % B^{3+} , 98,72 % Mg^{2+} y 43,15 % Li^+ . Estos varían ligeramente en comparación a los realizados bajo la simulación en flujos cruzados con los valores óptimos (tabla ??), lo que se debe a que en el caso anterior la fase orgánica se agregaba pura de manera porcionada en cada etapa. El hecho que el extractante no estuviese cargado ligeramente por otras especies produce una mejor extracción. Sin embargo, los resultados siguen cumpliendo con las condiciones bajo las que fueron planteadas para su operación, es decir, remover la mayor cantidad de B^{3+} y Mg^{2+} .

Consecuentemente, las concentraciones obtenidas, para la extracción de boro, coinciden con las que se deberían de haber obtenido al terminar cada etapa según el diagrama de McCabe-Thiele de la figura 5.19. Por lo tanto, el proceso se ve validado para una extracción de 5 etapas.

Por otro lado, el comportamiento de la extracción de magnesio también evidencia, aunque en menor magnitud, lo esperado desde su diagrama de McCabe-Thiele (figura 5.17), esto es, que la mayor parte de su contenido sea separado en la primera etapa. No obstante, las

etapas siguientes se vuelven necesarias para seguir aumentando su porcentaje de extracción y purificando la solución. El hecho de que haya requerido más contactos también está asociado a que, al ser el sistema de 5 etapas, el primer contacto de la salmuera alimentada es con un orgánico cargado de otras 4 etapas, en cambio, el diagrama está basado en que en la primera y única etapa la solución acuosa se pone en contacto con extractante puro.

Finalmente, se observa que la extracción de litio presentó mayor diferencia en comparación con la configuración analizada anteriormente, aumentando casi al doble su porcentaje de extracción. Coincidentemente, presenta un comportamiento general contrario a la extracción de magnesio, es decir, el litio tiende a ser removido mayoritariamente en las últimas etapas mientras que el magnesio en las primeras. Esto se debe a que al llegar la salmuera a la última etapa, el contenido de Mg^{2+} es casi despreciable, por lo tanto, a disolución orgánica fresca tiende a extraer mayor cantidad de litio debido a su abundancia en el dicha etapa.

A pesar de que los resultados cumplen con el objetivo general de eliminar casi el total de magnesio y boro de la salmuera, la coextracción de una elevada cantidad de litio pone en duda si la clásica operación con flujos en contra-corriente es efectivamente la mejor opción para implementar en el proceso de SX en este escenario. De utilizarse esta configuración, se volvería estrictamente necesaria la adición de una posterior etapa de *scrubbing* que permita recuperar el contenido de litio coextraído por la fase orgánica.

Aún así, esta opción sigue siendo más conveniente a tener que utilizar la primera configuración con flujos cruzados. Comparándolas, ambas tendrían la misma cantidad de equipos dado a que requieren 5 etapas, por lo que tendrían los mismos costos de inversión. Además, si bien el segundo escenario extrae mayor cantidad de litio, ambos presentan este mismo problema, por lo que la implementación de una etapa adicional de *scrubbing* para la recuperación del material sería estrictamente necesaria para los dos casos. Lo único que variaría sería el tamaño debido a la cantidad de solución orgánica que se tendría que procesar. Sin embargo, lo que sería el factor determinante es el hecho de que también coinciden en la razón O/A a operar. Que la configuración de flujos cruzados tenga que agregar orgánico fresco en cada contacto, hace que el volumen total de extractante sea 5 veces más que el utilizado en el caso de contra-corriente, hecho que aumenta en gran proporción los costos de operación y por lo tanto la convierte en la opción menos viable a ser implementada.

Por lo tanto, para el posterior escalamiento de los equipos involucrados en la extracción por solventes, se decide implementar la configuración de las celdas en serie operando en contra-corriente.

5.4.4. Diseño del Escalamiento del *Mixer-Settler* para la Extracción

A partir de los resultados presentados en la sección 5.4.3, se tiene que el proceso consta de cinco etapas de extracción en serie para alcanzar las condiciones de purificación requeridas. En términos de equipos, esto se traduce en cinco cámaras de mezcladores-decantadores instalados y operados en serie.

Para su dimensionamiento, solo se requiere diseñar uno de estos equipos ya que al tratar el mismo flujo, en las mismas condiciones, todos presentan la misma geometría.

Como se mencionó en la sección 2.2.7.1, tanto el mezclador como el decantador se dimensionan de forma independiente según las ecuaciones de diseño expuestas. A continuación se determina el dimensionamiento y diseño del *mixer-settler* requerido para la extracción por solventes a una escala piloto.

Como caso base se consideró el tratamiento de 100 litros de salmuera diluida, y de acuerdo a los resultados de condiciones óptimas presentados en la sección 5.3, como la razón O/A es 3,8, se determina que el volumen de extractante orgánico requerido para tratar tal cantidad es de 380 litros.

Bajo la propuesta de operar el sistema de manera batch, se fijó un tiempo de operación de 6 horas/día, considerando la duración de un turno de trabajo como también un período de ambientación de los equipos antes de operar. Bajo estas condiciones, aplicándolas al volumen total a procesar (suma de la fase acuosa y orgánica), se obtiene un flujo total de operación de $1.333 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Además, se consideró un factor de diseño de 20 %, el que se incluye debido a posibles rebalses o problemas operacionales en el equipo [26]. Aplicándolo al flujo total, se considera que el flujo de diseño es de $1.600 \text{ cm}^3/\text{min}$.

5.4.4.1. Dimensionamiento del Mezclador

El dimensionamiento del mezclador se realizó respecto al diseño de base cuadrada, con el fin de considerar al *mixer-settler* como una sola estructura continua. Esto resulta conveniente en la realización de ensayos a escala piloto ya que permite ahorrar en bombas y cañerías que hubiesen sido requeridos para las conexiones en caso contrario para transportar los fluidos de un equipo a otro.

El tiempo de retención utilizado en el equipo se fijó de 5 minutos, tiempo suficiente en el que el sistema ya alcanza un equilibrio [82]. Aplicando las ecuaciones de diseño presentadas en la sección 2.2.7.1, se desarrolló el escalamiento del mezclador como se muestra a continuación:

$$V_{mezclador} = Q_T \cdot t_{retención} \quad (5.10)$$

$$V_{mezclador} = 1.600 \left[\frac{\text{cm}^3}{\text{min}} \right] \cdot 5 [\text{min}] = 8.000 \text{ cm}^3 \quad (5.11)$$

Considerando el tanque mezclador como un cubo, se tiene que:

$$V_{mezclador} = a^3 \quad (5.12)$$

$$a_{mezclador} = 20 \text{ cm} \quad (5.13)$$

Por lo tanto, el mezclador tiene dimensiones cúbicas con arista de largo 20 cm.

Además, el diseño del mezclador incluye otros elementos secundarios que influyen en la operación. El dimensionamiento de estos se expone a continuación:

Impulsador (*Impeller*):

Este instrumento funciona agitando las fases y se utiliza para conectar las etapas de mezclado y decantación sin necesidad de instalar bombas adicionales. Debe instalarse en el centro del mezclador, con las aspas en el fondo sin tocar el mismo. Dependiendo de la función que se quiera lograr con la agitación es que se elige la forma del *impeller* [83]. Una representación gráfica de este accesorio se aprecia en la figura 5.20, donde se muestra junto a los otros componentes de un mezclador clásico.

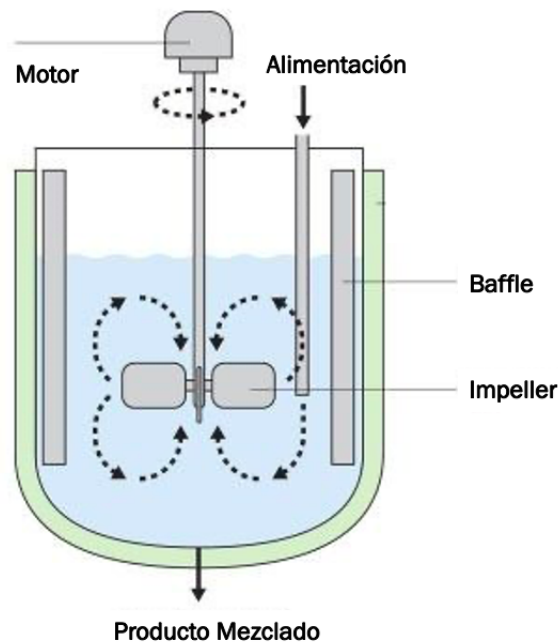


Figura 5.20: Partes de un mezclador [83].

Su diseño se basa en determinar el diámetro de las aspas, el que se determina mediante una relación geométrica con el diámetro o largo del tanque. Esta relación depende del tipo de aspa que se seleccione, en donde en promedio se utiliza la relación de $D/T = 1/3$ [84], donde D y T corresponden a los largos del *impeller* y del tanque, respectivamente.

Por lo tanto, de acuerdo al largo del equipo calculado, el diámetro del *impeller* debe ser de 6,7 cm.

Velocidad de Agitación:

Se utiliza un agitador en el equipo para poder generar la dispersión esperada entre las fases. Para determinar la velocidad de agitación, se considera la relación que esta tiene respecto a la velocidad tangencial de mezclado y la geometría del mezclador, según lo que se expresa en la ecuación 5.14.

Como se mencionó en la sección 2.2.6, se espera que esta última se encuentre dentro del rango de 180 a 270 m/min [21]. Para efectos de este cálculo, se consideró el punto medio de dicho intervalo, es decir, una velocidad tangencial de 225 m/min.

$$v_{tangencial} \left[\frac{m}{min} \right] = v_{agitación} \cdot \pi \cdot a_{mezclador} \longrightarrow v_{agitación} = \frac{v_{tangencial}}{\pi \cdot a_{mezclador}} \quad (5.14)$$

$$v_{agitación} = \frac{225 \left[\frac{m}{min} \right]}{\pi \cdot 0,2 [m]} = 358 \text{ rpm} \quad (5.15)$$

De esta manera, se desprende que la velocidad de agitación requerida para el sistema de mezclado es de 358 rpm.

Deflectores (*Baffles*):

Los *baffles* son elementos que se introducen en las caras del tanque de agitación, con orientación vertical y perpendicular a las paredes interiores del equipo. Por lo general están fabricados de metal con una cubierta de resina o plástico. Su principal función dentro del equipo es romper el vórtice que generado por la agitación en el mezclador, evitando así que se forme una emulsión estable. Una representación de ellos se observa en la figura 5.20.

Por lo general se emplean 3 a 4 *baffles*, uno en cada cara del tanque. En este caso se seleccionó instalar 4. Esta situación se puede visualizar más adelante en la figura 5.21.

Su diseño se determina definiendo el ancho de estos elementos. El largo ya es conocido y es equivalente a la altura desde el fondo del estanque hasta su superficie. Al igual que los *impellers*, el ancho de estos elementos también depende de una relación geométrica con el largo del tanque, la que se ha determinado a partir de relaciones con la viscosidad de los fluidos. Para flujos turbulentos, como sería el caso, se utiliza la medida estándar ($D/T = 1/10$), empleada principalmente por países de Asia, Oceanía, Europa y África o medida americana ($D/T = 1/12$), empleada por todo el continente americano [85].

En consecuencia, utilizando la medida americana, se desprende que el ancho de los *baffles* debe ser de 1,7 cm.

5.4.4.2. Dimensionamiento del Decantador

Para el dimensionamiento del decantador se debe seleccionar un flujo específico según lo explicado en la sección 2.2.7.1, ante lo que se opta por el de menor rango para situarse en un caso extremo, es decir:

$$\text{Flujo específico} = 2 \left[\frac{m^3}{h \cdot m^2} \right] \quad (5.16)$$

De esta manera, se calcula el área basal del decantador:

$$A_{decantador} = \frac{Q_T}{Flujo\ específico} \quad (5.17)$$

$$A_{decantador} = \frac{1.600 \left[\frac{cm^3}{min} \right]}{3 \left[\frac{m^3}{h \cdot m^2} \right]} = 480 \text{ cm}^2 \quad (5.18)$$

Además, como se considera que el mezclador y decantador son una misma estructura, sus anchos coinciden, por lo tanto se tiene que:

$$Ancho_{mezclador} = Ancho_{decantador} = 20 \text{ cm} \quad (5.19)$$

Finalmente, utilizando las ecuaciones 5.18 y 5.19, se desprende el largo total del decantador.

$$Largo_{decantador} = \frac{\acute{A}rea_{decantador}}{Ancho_{decantador}} \quad (5.20)$$

$$Largo_{decantador} = \frac{480 \text{ [cm}^2\text{]}}{20 \text{ [cm]}} = 24 \text{ cm} \quad (5.21)$$

5.4.5. Diseño del *Mixer-Settler*

De acuerdo a las dimensiones calculadas en las secciones 5.4.4.1 y 5.4.4.2, se realizó un bosquejo de lo que sería el equipo final con todas sus partes esenciales [86]. Ante ello, sus vistas superior y lateral se muestran en las figuras 5.21 y 5.22, respectivamente.

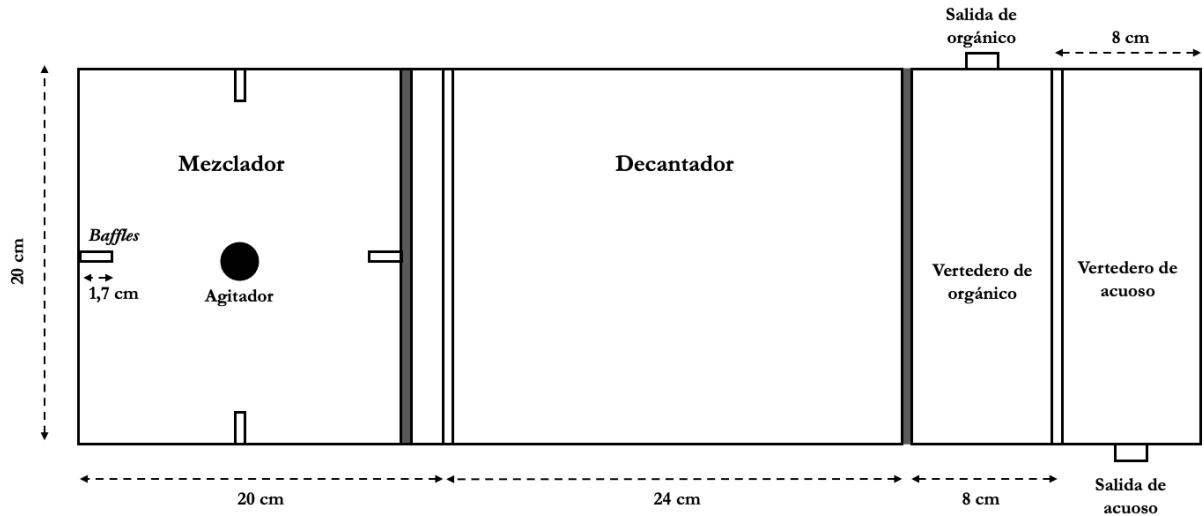


Figura 5.21: Diseño del *Mixer-Settler*, vista superior.

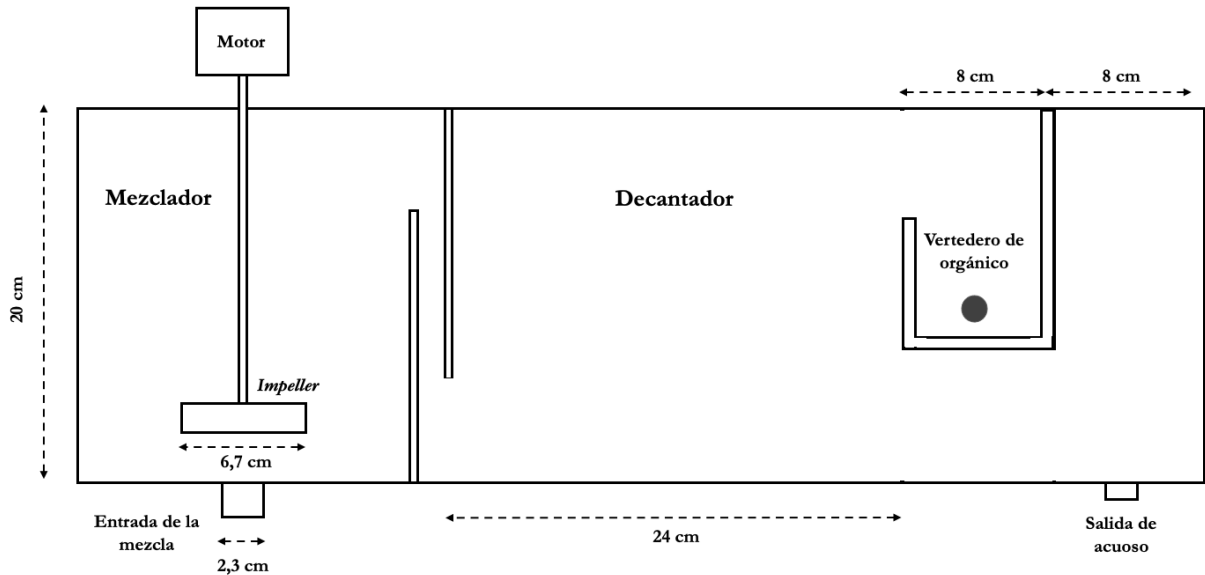


Figura 5.22: Diseño del *Mixer-Settler*, vista lateral.

En la vista superior se observa la característica de los *baffles* instalados en las paredes del mezclador. Por otro lado, en la vista lateral, se agregó la medida de la entrada de las soluciones al equipo mezclador. Esta debe ser única y su diámetro debe ser de un tamaño de $1/3$ del largo total del *impeller*. De esta manera se asegura que la entrada al equipo se realice de manera suave, con el fin de que no se genere turbiedad en la mezcla [86].

En ambas perspectivas también se aprecia la inclusión de un espacio por el que pasa el fluido desde el mezclador al decantador. Este cumple la función de promover la coalescencia en la dispersión para una mejor decantación.

Adicionalmente, se añaden los espacios de cajas de vertedero de las soluciones. El vertedero de la solución orgánica tiene la característica de ser un cajón con forma de “J”, en donde la fase orgánica queda inmersa y es succionada desde un costado hacia el exterior del equipo. Por su parte, la solución acuosa es extraída desde el fondo del tanque de decantación. La longitud de cada caja de vertedero generalmente se especifica para acomodar la conexión de la tubería de descarga. Las cajas de vertedero de descarga no se consideran parte del área activa del decantador, por lo que su diseño suele extenderse más allá de las paredes laterales para permitir la conexión inferior de la tubería de descarga sin penetrar el revestimiento de plástico del equipo [31]. En esta ocasión se escogió un tamaño de $1/3$ del largo total del decantador, lo que se transforma en vertederos de longitud de 8 cm cada uno.

Además del diseño implementado, también se han utilizado varios diseños para el mecanismo de vertedero acuoso de manera ajustable. En este caso es clave eliminar las fugas a través de las juntas, que pueden conducir a la migración indeseable de líquidos cuando se detienen los flujos. El rango de ajuste se establece para producir la variación deseada en la profundidad de la capa orgánica, permitiendo tener un nivel de control sobre el decantador [31]. Sin embargo, un inconveniente de estos diseños es que debido a que el ancho del decantador, y por lo tanto, la longitud del vertedero acuoso ajustable a lo largo del ancho del tanque, en parte determina la capacidad total del *mixer-settler*, el diseño de los vertederos

acuosos ajustables se vuelve cada vez más grande y complejo. Un vertedero demasiado grande presenta problemas al ajustar su nivel a lo ancho del tanque de decantación [87]. Es por esta razón que aún es preferible el diseño con vertederos de soluciones fijos.

Finalmente, respecto a la construcción del equipo, se recomienda que este se elabore de algún material transparente, como acrílico o fibra de vidrio, con el fin de que pueda verse fácilmente la separación de las fases, banda de dispersión y posibles arrastres de una fase a otra, en caso de que existiesen. Además, debido a que el proceso se operará en un sistema batch y no continuo, se hace necesario el uso de bombas y estanques de almacenamiento, los que se deben diseñar dadas las especificaciones del sistema, tal que este se mantenga operativo.

Capítulo 6

Conclusiones y Recomendaciones

Debido a los aumentos en la demanda energética a nivel mundial e interés por la implementación de baterías de ion de litio en el sector automotriz, ha aumentado la necesidad por extraer minerales derivados de este metal y ante ello los estudios por perfeccionar dicho proceso. En consecuencia, la Comisión Chilena de Energía Nuclear propuso estudiar y optimizar un sistema de extracción por solventes de carácter dual, aplicado a salmueras del Salar de Atacama, utilizando un extractante orgánico compuesto por una mezcla de líquido iónico dialquilo fosfato y 2-etilhexanol, los que extraen los iones de magnesio y boro, respectivamente, bajo el objetivo de obtener salmueras de litio de alta pureza.

6.1. Conclusiones

Para validar la eficiencia del nuevo extractante se encontraron las condiciones óptimas para su operación y posterior diseño, utilizándose muestras de salmuera del Salar de Atacama como referencia del medio acuoso. Antes de realizar pruebas experimentales, se modificó el proceso de síntesis del líquido iónico bajo el enfoque de eliminar las posibles limitaciones en la elaboración a escala laboratorio, pensando en una futura aplicación industrial.

Se realizaron ensayos de extracción, en donde al analizar el comportamiento del extractante en medios ácidos, el líquido iónico demostró una alta capacidad de extracción selectiva para el magnesio, siendo un pH de aproximadamente 1,5 el más adecuado para operar, debido a que fue la condición con menores valores de coextracción de litio. Este comportamiento permitió investigar a la vez, el uso de 2-etilhexanol actuando como disolvente y extractante de boro a la vez.

Se seleccionaron como las variables más relevantes del sistema a la cantidad equivalente de líquido iónico (EQ), la razón de volumen entre fase orgánica y acuosa (O/A), y el número de contactos o etapas (NC). Para su análisis, se utilizó la Metodología de Superficie de Respuesta, un método estadístico que permitió generar modelos en base a los resultados de un número limitado de ensayos experimentales, diseñados mediante combinatoria de las variables a estudiar y los rangos de estudio propuestos para cada una. Esto permitió demostrar un comportamiento no lineal entre las variables del sistema, identificando interdependencias entre las especies extraídas.

El procesamiento de los datos mediante un programa computacional permitió encontrar los valores de los parámetros óptimos que permiten la maximización de la eficiencia de extracción de magnesio y boro en conjunto. Debido a los efectos cruzados que se desprendieron para las variables y la coextracción de litio como un factor que se quiere evitar, se analizaron dos enfoques, los que fueron sometidos a pruebas experimentales considerando una configuración de flujos cruzados. El primer modelo consistió en la maximización de la extracción de magnesio y boro, donde se obtuvieron eficiencias de 99,17% Mg^{2+} , 99,36% B^{3+} y 23,54% $Li+$. El segundo consideró adicionalmente una minimización en la extracción de litio, mostrando eficiencias de 83,56% Mg^{2+} , 99,22% B^{3+} y 3,36% $Li+$. Ambos resultados experimentales coincidieron con lo predicho por los modelos, demostrando la efectividad del uso de la RSM como diseño experimental. Sin embargo, debido a que la segunda opción no logra extraer una cantidad suficiente de magnesio, a pesar de que la coextracción de litio sea alta, se opta por el primer modelo como el ideal para el caso en estudio. Bajo esta condición, los valores óptimos para la operación de extracción por solventes son 10,88 EQ, 3,8 O/A y 5 NC.

Para escalar el proceso a una planta piloto, se construyeron las isotermas de extracción y diagramas de McCabe-Thiele para cada elemento de interés, de acuerdo a las condiciones finales de extracción. Se desprendió que para una operación en contra-corriente, la configuración más utilizada industrialmente, se requiere un número de 5 etapas, coincidiendo con el resultado del diseño estadístico.

Se realizó una simulación, de manera batch, de un proceso continuo de 5 etapas en contra-corriente, realizando pequeñas extracciones consecutivas con embudos de decantación. De la simulación se obtuvieron eficiencias de extracción de 98,72% Mg^{2+} , 96,99% B^{3+} y 43,15% $Li+$, resultados que validan las condiciones de operación planteadas para el proceso. Sin embargo, el elevado porcentaje desprendido para la coextracción de litio, hace que para poder implementar la etapa de SX para las condiciones evaluadas, sea estrictamente necesaria la inclusión de una etapa adicional de *scrubbing* para recuperar la mayor cantidad de este elemento posible.

Por último, de acuerdo a un caso base propuesto para el procesamiento de 100 litros de salmuera, se diseñaron las celdas mezcladoras-decantadoras necesarias para llevar a cabo la operación, junto con sus accesorios. Para ello se obtuvieron dimensiones de 60 x 20 x 20 cm^3 de tamaño, destacando de manera adicional la implementación de bombas y estanques de almacenamiento para garantizar la operatividad del sistema de manera batch.

6.2. Recomendaciones y Proyecciones

Respecto a los resultados obtenidos, el porcentaje de coextracción de litio obtenido mediante la aplicación de este nuevo extractante es alto para lo que se esperaría. A pesar de que se proponga la inclusión una etapa adicional de lavado y se hayan realizado ensayos preliminares para estudiar esta alternativa, con resultados de recuperación de un 20% de litio, sigue siendo requerida una investigación más profunda. Para ello, a modo de proyecciones del estudio, se propone la realización de más pruebas de reextracción de la fase orgánica cargada, utilizando otras concentraciones de HCl o una solución ácida distinta. Además, encontrando

las condiciones en las que se recupere de mejor manera el litio, también se estaría contribuyendo al estudio de la descarga del extractante orgánico.

Como trabajo futuro, se requiere analizar la etapa correspondiente al *stripping* del extractante cargado, determinando sus propias condiciones de operación y diseño. Consecuentemente, se requiere estudiar capacidad de extracción del extractante posterior a su descarga, para determinar cómo va variando su eficiencia de extracción a medida que va siendo utilizado. Este último punto es clave para poder establecer si es que el proceso es conveniente económicamente para las empresas, ya que la inversión varía significativamente si es que se requiere ocupar extractante puro en cada extracción o si esta condición se compensa con su reutilización e inclusión de equipos de lavado.

Finalmente, se recomienda la realización de un estudio que analice la sustentabilidad de la aplicación de este proceso en una escala industrial.

Capítulo 7

Glosario y Nomenclatura

7.1. Glosario

Tabla 7.1: Glosario

Abreviación	Significado
<i>A/O</i>	Razón de volumen de acuoso sobre orgánico
<i>AAS</i>	<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i> Espectrometría de Absorción Atómica
<i>BBD</i>	Diseño de Box-Behnken
<i>CChEN</i>	Comisión Chilena de Energía Nuclear
<i>DEHPA</i>	Ácido Bis(2-etilhexilo)fostato
<i>DEHP(Na)</i>	DEHPA saponificado, Producto de la reacción 2
<i>EQ</i>	Equivalentes de extractante
<i>ICP</i>	<i>Inductively Coupled Plasma</i> Plasma Acoplado Inductivamente
<i>IL</i>	Líquido Iónico
<i>LIB</i>	Batería de Ion de Litio
<i>Max(B, Mg)</i>	Maximización de la eficiencia de extracción de boro y magnesio
<i>Max(B, Mg) – Li</i>	Maximización de la eficiencia de extracción de boro y magnesio, minimizando el litio
<i>[N2224][Br]</i>	Bromuro de (1-butil)trietilamonio
<i>[N2224][DEHP]</i>	Bis(2-etilhexil)-fosfato de (1-butil)trietilamonio
<i>NC</i>	Número de contactos
<i>O/A</i>	Razón de volumen de orgánico sobre acuoso
<i>OES</i>	<i>Optical Emission Spectrometry</i> Espectrometría de Emisión Óptica
<i>RSM</i>	Metodología de Superficie de Respuesta
<i>SX</i>	Extracción por Solventes

7.2. Nomenclatura

Tabla 7.2: Nomenclatura Alfabeto Latino

Símbolo	Significado	Unidad
$A_{decantador}$	Área del decantador	cm^2
$a_{mezclador}$	Arista del mezclador	cm
C_f	Concentración final	g/L
C_i	Concentración del elemento i	g/L
C_o	Concentración inicial	g/L
D	Largo del <i>impeller</i>	cm
E_i	Eficiencia de extracción de i	%
Eq_{Mg}	Equivalentes de molécula de magnesio	-
$H_{orgánico}$	Altura de la fase orgánica	cm
k	Número de variables experimentales	-
M_{IL}	Masa de líquido iónico	g
PM	Peso Molecular	g/mol
Q_A	Flujo volumétrico acuoso	L/min
Q_O	Flujo volumétrico orgánico	L/min
Q_T	Flujo volumétrico total	L/min
R	Refino	-
T	Largo del tanque	cm
$t_{retención}$	Tiempo de retención	min
V_A	Volumen de acuoso	ml
V_O	Volumen de orgánico	ml
$v_{agitación}$	Velocidad de agitación	rpm
v_{lineal}	Velocidad lineal	m/min
$v_{tangencial}$	Velocidad tangencial	m/min
$V_{mezclador}$	Volumen del mezclador	cm^3
x_i	Concentración de i en la fase acuosa	g/L
y_i	Concentración de i en la fase orgánica	g/L

Tabla 7.3: Nomenclatura Alfabeto Griego

Símbolo	Significado	Unidad
α	Nivel de significancia	-
β_0	Término constante de la regresión	-
β_i	Coficiente de parámetros lineales	-
β_{ii}	Coficiente de parámetros cuadráticos	-
ρ_i	Densidad del elemento i	kg/m^3
η	Rendimiento de reacción	%

Bibliografía

- [1] I. WILKOMIRSY. Extracción y refinación de metales no ferrosos: litio. 2008. Concepción, Chile: Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.
- [2] P. GREIM, A. A. SOLOMON, C. BREYER. 2020. Assessment of lithium criticality in the global energy transition and addressing policy gaps in transportation. *Nature Communications* 11, 4570.
- [3] S. ZAVAHIR, T. ELMAKKI, M. GULIED, Z. AHMAD, L. AL-SULAITI, H. K. SHON, Y. CHEN, H. PARK, B. BATCHELOR, D. S. HAN. 2021. A review on lithium recovery using electrochemical capturing systems, *Desalination* 500, 114883.
- [4] H. AMBROSE, A. KENDALL. 2020. Understanding the future of lithium. Part 2, temporally and spatially resolved life-cycle assessment modeling. *Journal of Industrial Ecology* 24 (90-100).
- [5] USGS. Lithium Data Sheet - Mineral Commodity Summaries 2020. [en línea] <<https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-lithium.pdf>> [última consulta: junio 2020]
- [6] F. MENG, J. MCNEICE, S. S. ZADEH, A. GHAHREMAN. 2019. Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1–19.
- [7] COMISIÓN CHILENA DEL COBRE. 2019. Mercado internacional del litio y su potencial en Chile. Dirección de Estudios y Políticas Públicas.
- [8] SQM ®. 2020. Sustainability of lithium production in Chile. [en línea] <<https://www.sqm.com/noticia/produccion-sustentable-de-litio/>> [última consulta: marzo 2021]
- [9] ALBEMARLE ®. 2021. Lithium 101: Learn more about the element lithium. [en línea] <<https://www.albemarle.com/businesses/lithium/lithium-101>> [última consulta: marzo 2021]
- [10] CHILE. Biblioteca del Congreso Nacional de Chile. 2010. Ley N° 16.319: Crea la Comisión Chilena de Energía Nuclear.
- [11] S.E. KESLER, P.W. GRUBER, P.A. MEDINA, G.A. KEOLEIAN, M.P. EVERSON, T.J. WALLINGTON. 2012. Global lithium resources: relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*. 48:55-69.
- [12] J. GUO, Y. YANG, X. GAO, J. YU. 2020. Boron extraction from lithium-rich brine using mixed alcohols. *Hydrometallurgy* 197, 105477.
- [13] S. HAMILTON, TEKNEK COMPANY. 2018. Contamination in roll to roll battery manu-

- facture. AIMCAL Europe R2R Conference.
- [14] B. PROKURICA. 2019. Chile, Litio y sus Desafíos. Corporación Alta Ley - Seminario “Tecnologías emergentes de extracción y Procesamiento de Litio”.
- [15] D.E. GARRETT. 2004. Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride. First Edition. Elsevier Inc.
- [16] V. FLEXER, C.F. BASPINEIRO, C.I. GALLI. 2018. Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. *Science of the Total Environment* 639, 1188-1204.
- [17] J. URZÚA - COMISIÓN CHILENA DE ENERGÍA NUCLEAR. 2020. Proceso Actual de Extracción de Litio y Propuestas de Optimización. Material entregado por la institución.
- [18] T. TRAN, V.T. LUONG. 2015. Chapter 3 - Lithium Production Processes. *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries and Recycling*. 81-124. Elsevier Inc.
- [19] P. XU, J. HONG, X. QIAN, Z. XU, H. XIA, X. TAO, Z. XU, Q.-Q NI. 2021. Materials for lithium recovery from salt lake brine. *Journal of Materials Science* 56, 16-63.
- [20] V.S. KISLIK. 2012. *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*. Elsevier Inc.
- [21] E. DOMIC MIHOVILOVIC. 2001. *Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones*. Capítulo 14: Extracción por Solvente. Pp. 445-520.
- [22] CODELCO ®. Codelco Educa: Lixiviación. 2019. [en línea] <https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/artic/20190109/asocfile/20190109005316/lixiviacion_media_t_cnico_080119.pdf> [última consulta: marzo 2021]
- [23] G.A. KARDOSKY, R B. SUDDERTH, M.J. VIRNING. 1999. *Evolutionary development of solvent extraction reagents: real life experiences*. Littleton: SME.
- [24] R. SÁNCHEZ. 2018. Estudio del efecto del ion cloruro en la extracción por solventes de cobre utilizando el extractante ACORGA M5910. Memoria de Ingeniería Metalúrgica. Concepción, Universidad de Concepción, Departamento Ingeniería Metalúrgica.
- [25] V.S. KISLIK. 2012. *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*. First Edition. Elsevier Inc.
- [26] T. FRANK, L. DAHURON, B. HOLDEN, W. PRINCE. 2008. Chapter 15: Liquid-Liquid Extraction and Other Liquid-Liquid Operations and Equipment. *Perry's Chemical Engineers Handbook*. 8th Edition. New York, McGraw Hill.
- [27] R. BARLETT. 1998. *Solution Mining: Leaching and Fluid Recovery of Minerals*. Routledge, pp. 88-107.
- [28] K. T. HOSSAIN, S. SARKAR, C. J. MUMFORD, C. R. PHILLIPS. 1983. Hydrodynamics of mixer-settlers. *Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development*, 22(4), 553–563.
- [29] G. V. JEFFREYS, G. A. DAVIES, K. PITT. 1970. Rate of Coalescence of the Dispersed Phase in a Laboratory Mixer-Settler Unit. *AIChE Journal* 16, nº 5, pp. 823-827.
- [30] M. HERNÁNDEZ. 2007. Control de Hierro en el Circuito de Extracción por Solventes para la Sociedad Contractual Minera El Abra. Universidad de Chile.

- [31] A. TAYLOR, M.L. JANSEN. 2014. Solvent Extraction Mixer-Settler Design. ALTA Metallurgical Services. International Project Development Services Ltd. Australia.
- [32] J. DUPONT. 2011. From Molten Salts to Ionic Liquids: A “Nano” Journey. *Accounts of Chemical Research*, 44(11), 1223–1231.
- [33] S. K. SINGH, A. W. SAVOY. 2019. Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *Journal of Molecular Liquids*, 112038.
- [34] K. GHANDI. 2014. A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications. *Green and Sustainable Chemistry*, 4, 44-53.
- [35] Y. SUN, Q. WANG, Y. WANG, R. YUN, X. XIANG 2021. Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine. *Separation Science and Technology*, 256, 117807.
- [36] G. LIU, Z. ZHAO, A. GHAREMAN. 2019. Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review. *Hydrometallurgy*, 187, 81-100.
- [37] H. LI, L. LI, X. PENG, L. JI, W. LI. 2018. Selective recovery of lithium from simulated brine using different organic synergist. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 27 (2), 335-340.
- [38] Z. ZHOU, W. QIN, W. FEI. 2011. Extraction Equilibria of Lithium with Tributyl Phosphate in Three Diluents. *Journal of Chemical Engineering Data*, 56(9), 3518–3522.
- [39] X. ZHAO, H. WU, M. DUAN, X. HAO, Q. YANG, Q. ZHANG, X. HUANG. 2018. Liquid-liquid extraction of lithium from aqueous solution using novel ionic liquid extractants via COSMO-RS and experiments. *Fluid Phase Equilibria*, 459, 129–137.
- [40] C. SHI, Y. JING, J. XIAO, X. WANG, Y. JIA. 2017. Liquid-liquid extraction of lithium using novel phosphonium ionic liquid as an extractant. *Hydrometallurgy*, 169, 314–320.
- [41] D. GAO, Y. GUO, X. YU, S. WANG, T. DENG. 2016. Extracting Lithium from the High Concentration Ratio of Magnesium and Lithium Brine Using Imidazolium-Based Ionic Liquids with Varying Alkyl Chain Lengths. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 49, 104-110.
- [42] C. SHI, Y. JING, J. XIAO, X. WANG, Y. JIA. 2017. Solvent extraction of lithium from aqueous solution using non-fluorinated functionalized ionic liquids as extraction agents. *Separation and Purification Technology*, 172, 473-479.
- [43] S.Y. SUN, L.J. CAI, X.Y. NIE, X. SONG, J.G. YU. 2015. Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane. *Journal of Water Process Engineering*, 7, 210–217.
- [44] G. ZHANG, W. QIN, Y. TAN, Y. DAI. 2010. Separation of magnesium and lithium by solvent extraction using di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA). *Qinghua Daxue Xuebao*, 50, 430-433.
- [45] D. SHI, B. CUI, L. LI, M. XU, Y. ZHANG, X. PENG, L. JI. 2020. Removal of calcium and magnesium from lithium concentrated solution by solvent extraction method using D2EHPA. *Desalination*, 479, 114306.
- [46] S. VIROLAINEN, M.F. FINI, V. MIETTINEN, A. LAITINEN, M. HAAPALAINEN, T.

- SAINIO. 2016. Removal of calcium and magnesium from lithium brine concentrate via continuous counter-current solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 162, 9–15.
- [47] C. YAN, W. YI, P. MA, X. DENG, F. LI. 2008. Removal of boron from refined brine by using selective ion exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, 154, 564-571.
- [48] V. KOCHKODAN, N.B. DARWISH, N. HILAL. 2015. Chapter 2: The Chemistry of Boron in Water. *Boron Separation Processes*. Elsevier Inc. Pp. 35-62.
- [49] H. PORTE, A. GOUZE. 2019. Proceso de extracción directa de Eramet. Corporación Alta Ley - Seminario “Tecnologías emergentes de extracción y Procesamiento de Litio”.
- [50] POSCO ®. 2017. POSCO Opens its First Lithium Production Plant for Battery Manufacturing. [en línea] <<https://newsroom.posco.com/en/koreas-first-lithium-production-plant/>> [consulta: 13 de julio 2020]
- [51] ENERGYX ®. 2020. Technology: LiATS. [en línea] <<https://energyx.com/technology/>> [consulta: 13 de julio 2020]
- [52] J. LIPP, F. PALACIOS. 2019. Tenova Lithium Recovery Technology – One Process for Any Brine Chemistry. Corporación Alta Ley - Seminario “Tecnologías emergentes de extracción y Procesamiento de Litio”.
- [53] X. PENG, L. LI, D. SHI, L. ZHANG, H. LI, F. NIE, F. SONG. 2018. Recovery of boric acid from salt lake brines by solvent extraction with 2-butyl-1- n-octanol. *Hydrometallurgy*, 177, 161-167.
- [54] E. E. VINOGRADOV, P. S. SHAMIRYAN, G. N. TARASOVA, A. A. IVANOV, G. P. PANASYUK. 2001. The system, boric acid, lithium chloride, 2-ethylhexanol. *Journal of Inorganic Chemistry*, 46, 860-865.
- [55] J.R. KUMAR, C.J. KIM, H.S. YOON, D.J. KANG, J.Y. LEE 2015. Recovery of boron and separation of Lithium from Uyuni Salar brine using 2,2,4-Trimethyl-1,3-Pentanediol (TPD). *Korean Journal of Metals and Materials*, 53, 578-583.
- [56] B. TURAL, S. TURAL, H. HOŞGOREN. 2007. Investigation of some 1,3-diols for the requirements of solvent extraction of boron: 2,2,6-trimethyl-1,3 -heptanediol as a potential boron extractant. *Turkish Journal of Chemistry*, 31, 163-170.
- [57] M. KARAKAPLAN, S. TURAL, B. TURAL, Y. TURGUT, H. HOŞGOREN. 2004. The solvent extraction of boron with synthesized aliphatic 1,3-diols: stripping and extraction behavior of boron by 2,2,5-Trimethyl-1,3-hexanediol. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 22, 897-911.
- [58] P. AYERS, A.W.L. DUDENEY, F. KAHRAMAN. 1981. Solvent extraction of boron with 2-ethyl-1,3-hexanediol and 2-chloro-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-6-methylphenol. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43, 2097-2100.
- [59] R. ZHANG, Y. XIE, J. SONG, L. XING, D. KONG, X.M. LI, T. HE. 2016. Extraction of boron from salt lake brine using 2-ethylhexanol. *Hydrometallurgy*, 160, 129-136.
- [60] A. MERWIN, M.A. WILLIAMSON, J.L. WILLIT, D. CHIDAMBARAM. Review — Metallic Lithium and the Reduction of Actinide Oxides. 2017. *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (8), H5236-H5246.

- [61] S.A. PASMA, R. DAIK, M.Y. MASKAT, O. HASSAN. 2013. Application of Box-Behnken Design in Optimization of Glucose Production from Oil Palm Empty Fruit Bunch Cellulose. *International Journal of Polymer Science*, 1-8.
- [62] B. YANG, X. LIU, Y.X. GAO. 2009. Extraction optimization of bioactive compounds from Gardenia fruits with response surface methodology. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 10, 610-615.
- [63] E.O. SILVA, L.L. BORGES, E.C. DA CONCEIÇÃO, M.T.F. BARA. 2017. Box-Behnken experimental design for extraction of artemisinin from *Artemisia annua* and validation of the assay method. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 27 (4), 519-524.
- [64] R.H. MYERS, D.C. MONTGOMERY; C.M. ANDERSON-COOK. 2009. Response surface methodology : process and product optimization using designed experiments. 3rd Edition.
- [65] Z. ERBAY, F. ICIER. 2009. Optimization of hot air drying of olive leaves using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 91, 533-541.
- [66] M.A. BEZERRA, R.E. SANTELLI, E.P. OLIVEIRA, L.S. VILLAR, L.A. ESCALEIRA. 2008. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977.
- [67] MINITAB ® STATISTICAL SOFTWARE. 2021. ¿Qué son los diseños de superficie de respuesta, los diseños centrales compuestos y los diseños de Box-Behnken?. [en línea] <<https://support.minitab.com/es-mx/minitab/19/help-and-how-to/statistical-modeling/doe/supporting-topics/response-surface-designs/response-surface-central-composite-and-box-behnken-designs/#what-is-a-box-behnken-design>> [última consulta: marzo 2021]
- [68] X. PENG, G. YANG, Y. SHI, Y. ZHOU, M. ZHANG, S. LI. 2020. Box-Behnken design based statistical modeling for the extraction and physicochemical properties of pectin from sunflower heads and the comparison with commercial low-methoxyl pectin. *Scientific Reports*, 10, 3595.
- [69] K. KANDANANOND. 2010. Using the Response Surface Method to Optimize the Turning Process of AISI 12L14 Steel. *Advances in Mechanical Engineering*, 2.
- [70] U. INJAREAN, P. PICHESTAPONG, P. KEWSUWAN, J. LAOHAPORNCHAIPHAN. 2014. Batch Simulation of Multistage Countercurrent Extraction of Uranium in Yellow Cake from Monazite Processing with 5 % TBP/Kerosene. *Energy Procedia* 56:129-134.
- [71] X. PENG, D. SHI, Y. ZHANG, L. ZHANG, L. JI, L. LI. 2021. Recovery of boron from unacidified salt lake brine by solvent extraction with 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol. *Journal of Molecular Liquids*. Volume 326, 115301.
- [72] R.S. BAGLEY, A.V. CHEN. 2013. Chapter 33: Anticonvulsants. *Small Animal Toxicology*. Third Edition, 447-455.
- [73] C. SHI, D. DUAN, Y. JIA, Y. JING. 2014. A highly efficient solvent system containing ionic liquid in tributyl phosphate for lithium ion extraction. *Journal of Molecular Liquids*, 200, 191-195.
- [74] Z. LI, J. MERCKEN, X. LI, S. RIAÑO, K. BINNEMANS. 2019. Efficient and Sustainable

Removal of Magnesium from Brines for Lithium/Magnesium Separation Using Binary Extractants. ACS Sustainable Chemistry Engineering, 7, 19225-19234.

- [75] V. GOLD. 1997. Common-ion effect (on rates). IUPAC, Compendium of Chemical Terminology. Second Edition. 300-301.
- [76] Y. DONG, X. SUN, Y. WANG, Y. CHAI. 2015. The development of an extraction strategy based on EHEHP-type functional ionic liquid for heavy rare earth element separation. Hydrometallurgy 157, 256-260.
- [77] B. POSPIECH, A. CHAGNES. 2015. Highly Selective Solvent Extraction of Zn(II) and Cu(II) from Acidic Aqueous Chloride Solutions with Mixture of Cyanex 272 and Aliquat 336. Separation and Purification Technology, 50, 1302-1309.
- [78] MINITAB ® STATISTICAL SOFTWARE. 2019. Interpret the key results for Analyze Factorial Design. [en línea] <<https://support.minitab.com/en-us/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/how-to/factorial/analyze-factorial-design/interpret-the-results/key-results/>> [última consulta: marzo 2021]
- [79] J. FROST. 2018. Understanding Interaction Effects in Statistics. [en línea]. <<https://statisticsbyjim.com/regression/interaction-effects/>> [última consulta: marzo 2021]
- [80] H. BUKOWSKY, E. UHLEMANN, K. GLOE, P. MIHHL 1992. The separation of calcium and magnesium from lithium chloride by liquid-liquid extraction with di (2-ethylhexyl)phosphoric acid. Hydrometallurgy, 28, 323-329.
- [81] P.E. TSAKIRIDIS, S. AGATZINI-LEONARDOU. 2005. Simultaneous solvent extraction of cobalt and magnesium in the presence of nickel from sulfate solutions by Ionquest 801. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 80, 1236–1243.
- [82] Z. LI, K. BINNEMANS. 2020. Selective removal of magnesium from lithium-rich brine for lithium purification by synergic solvent extraction using -diketones and Cyanex 923. AIChE Journal, 66, e16246.
- [83] METTLER TOLEDO. 2019. Mixing in a Chemical Reactor and the Effect on Reaction Kinetics and Scale-up. [en línea] <https://www.mt.com/de/en/home/applications/L1_AutoChem_Applications/L2_ProcessDevelopment/Mass-Transfer-and-Reaction-Rate.html> [última consulta: abril 2021]
- [84] POST MIXING. 2013. Impeller. [en línea] <<http://www.postmixing.com/mixing%20forum/impellers/impellers.htm>> [última consulta: marzo 2021]
- [85] POST MIXING. 2013. Baffles. [en línea]. <<https://www.postmixing.com/mixing%20forum/baffles/baffles.htm#width>> [última consulta: marzo 2021]
- [86] Z. LIU, X. ZHENG, D. LIU, Y. WANG, C. TAO. 2014. Enhancement of liquid–liquid mixing in a mixer-settler by a double rigid-flexible combination impeller. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 86, 69–77.
- [87] P. KEYSER. 2014. Solvent Extraction Mixer Settler Apparatus. United States patent US 2014/0374349 A1.

Anexo A

Rendimientos de las Reacciones de Síntesis del Extractante

Los rendimientos de las reacciones de síntesis del extractante se calcularon de manera porcentual mediante la ecuación A.1, mientras que el detalle de los resultados se desprende en la tabla A.1.

$$\eta = \frac{\textit{masa real}}{\textit{masa teórica}} \cdot 100 \quad (\text{A.1})$$

Tabla A.1: Cálculo de los rendimientos de las reacciones de síntesis del extractante.

Reacción	Equivalentes molares	Masa Teórica	Masa Real	η
	mmol	g	g	%
Reacción 1	69,18	16,48	12,01	72,88
Reacción 2	60,17	20,72	20,53	99,08
Reacción 3	62,89	32,52	30,17	92,77
Reacción 4	20,96	10,05	9,08	90,35

Anexo B

Galería de Imágenes de la Síntesis del Extractante

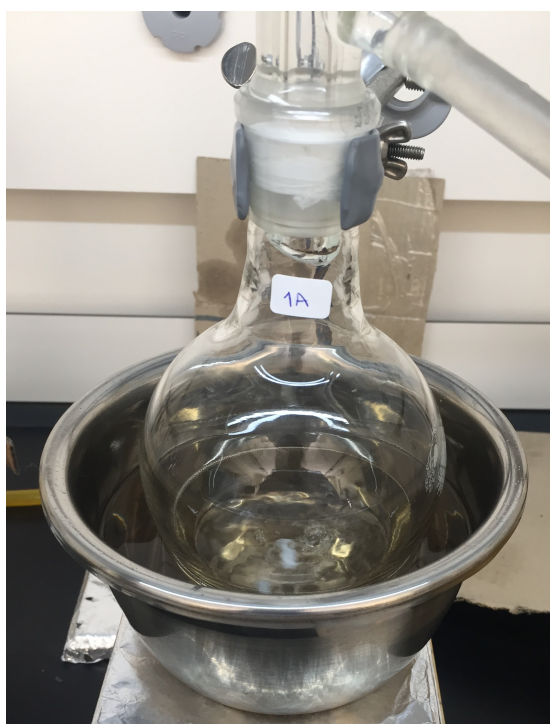


Figura B.1: Reacción 1 en reflujo, acercada.



Figura B.2: Reacción 1 en reflujo, expandida.

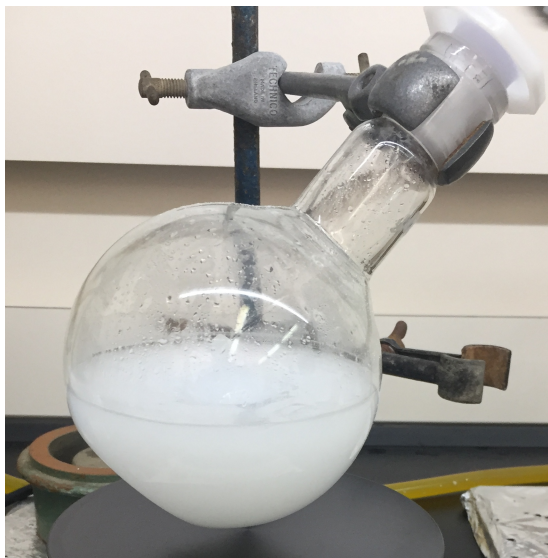


Figura B.3: Reacción 3 agitándose.



Figura B.5: Líquido iónico concentrándose en rotavapor.

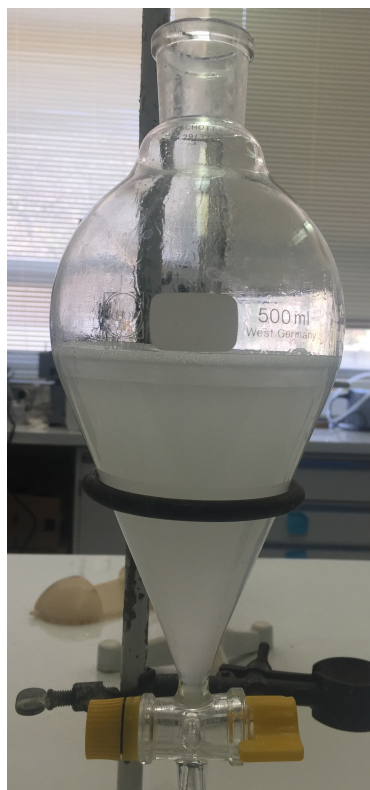


Figura B.4: Lavado con agua de la reacción 3.

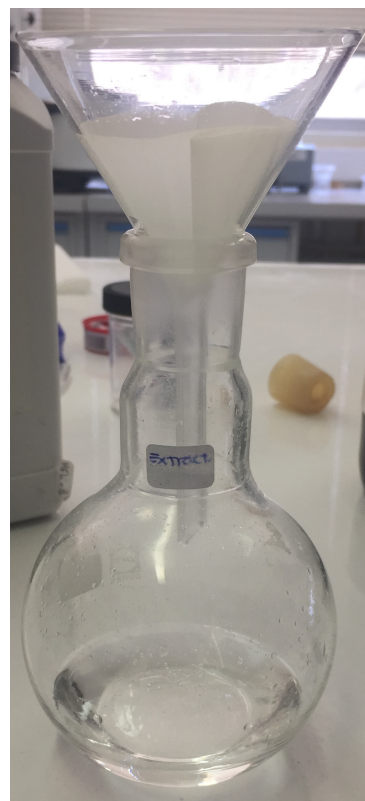


Figura B.6: Filtrado del $NaSO_4$ desde el extractante.

Anexo C

Eficiencia a Distintos pH

Los valores de las concentraciones de magnesio y litio en las fases acuosas obtenidas desde los ensayos para estudio del pH de la salmuera, junto con sus eficiencias de extracción calculadas, se presentan en la tabla C.1.

Tabla C.1: Resultados de las extracciones con salmueras a distintos pH.

pH	Concentraciones		Eficiencia	
	Mg	Li	Mg	Li
	mg/L	mg/L	%	%
1	2119	1379	98	17
1,5	2139	1622	99	20
3,5	2116	1946	98	24
5,5	2095	2433	97	30
6,8	2052	2839	95	35

Anexo D

Eficiencia de Ensayos de Extracción

Los valores de las concentraciones finales en las fases acuosas obtenidas y eficiencias de extracción calculadas desde los resultados de las extracciones realizadas, de acuerdo al diseño de Box-Behnken, se presentan en la tabla D.1.

Tabla D.1: Resultados de las extracciones.

Ensayo	Concentraciones Elementos			Eficiencia de Extracción		
	B	Mg	Li	B	Mg	Li
	mg/L	mg/L	mg/L	%	%	%
1	315	8,1	6133	56,79	99,63	24,38
2	47,8	21,6	5016	93,44	99,00	38,15
3	508	93,4	5667	30,32	95,68	30,12
4	367	231	6551	49,66	89,31	19,22
5	364	5,1	4438	50,05	99,76	45,28
6	124	26,7	5635	82,99	98,76	30,52
7	265	121	5797	63,59	94,40	28,52
8	33,7	3,4	4848	95,38	99,84	40,22
9	394	61,2	5000	45,89	97,17	38,35
10	28,5	176	6975	96,09	91,85	14,00
11	380	65,8	6579	47,91	96,95	18,88
12	110	22,1	5770	84,86	98,98	28,85
13	8,87	40	5905	98,78	98,15	27,19
14	48,1	328	7216	93,40	84,81	11,02
15	95,1	17,7	5425	86,95	99,18	33,11

Anexo E

Ensayos de Extracción Adicionales

En la tabla E.1 se exponen las condiciones utilizadas para los ensayos de extracción adicionales, realizados para validar el diseño experimental empleado y los resultados obtenidos por este.

Tabla E.1: Resultados de las extracciones adicionales para la validación del modelo.

Ensayo	Cantidad de Extractante	O/A	Contactos	Concentraciones Obtenidas		
				B	Mg	Li
				mg/L	mg/L	mg/L
1	8	1	2	346	85	6283
2	8	1	2	351	87	6091
3	10	1	2	330	133	4915
4	10	1	2	332	98	4903
5	8	1	3	244	51,4	6186
6	8	1	3	248	19,1	5594
7	10	1	3	241	5,7	4815
8	10	1	3	257	6,3	4903
9	8	2	2	215	56,6	5968
10	8	2	2	219	50,1	5070
11	10	2	2	222	20	5069
12	10	2	2	212	21	5274
13	8	2	3	121	22,6	5691
14	8	2	3	124	25,9	5755
15	10	2	3	129	12	5370
16	10	2	3	126	12	5379

En la tabla E.2 aparecen las eficiencias de extracción obtenidas por estos ensayos adicionales, considerando la maximización de la extracción de magnesio y boro, junto con el porcentaje de error asociado al comparar la eficiencia real (experimental) con la teórica (calculada con la ecuación 5.4).

Tabla E.2: Eficiencias y porcentaje de error, para Max(B, Mg), de las extracciones adicionales.

Ensayo	Eficiencias de Extracción Max(B, Mg)		Porcentaje de Error
	Real	Teórica	
	%	%	
1	148,60	150,24	1,09
2	147,82	150,24	1,61
3	148,58	151,42	1,88
4	149,92	151,42	0,99
5	164,15	163,08	0,65
6	165,10	163,08	1,23
7	166,68	164,53	1,31
8	164,45	164,53	0,04
9	167,89	165,81	1,25
10	167,64	165,81	1,10
11	168,62	167,87	0,45
12	169,95	167,87	1,24
13	182,36	179,26	1,73
14	181,79	179,26	1,41
15	181,82	181,58	0,13
16	182,11	181,58	0,29

Anexo F

Pruebas de Recuperación de Litio

Con el fin de evaluar la posibilidad de reextraer parte del litio coextraído en primera instancia, se estudiaron dos escenarios para una etapa de *scrubbing* de orgánico. La concentración de los elementos de la fase orgánica se determinó desde ecuaciones de balance de masa, siendo la composición inicial del extractante para este estudio la presentada en la tabla F.1. El volumen total de solución orgánica fue de 270 ml. Este fue el resultado de una extracción que utilizó EQ=8,7 ; O/A=3,6 y NC=5.

Tabla F.1: Composición del Extractante Cargado

Concentraciones en el Orgánico Cargado		
B	Mg	Li
mg/ml	mg/ml	mg/ml
147	484	490

F.1. Lavado del Orgánico Cargado con HCl

En primer lugar se estudió un sistema de lavado con distintas concentraciones de soluciones ácidas de HCl representando la fase acuosa, las que variaron entre 0,001 M y 0,1 M. Esta tuvo como objetivo la extracción selectiva de litio, dejando en el extractante a los otros elementos, sobretodo dado a que según revisión bibliográfica el magnesio se extrae en condiciones más ácidas [74] y el boro se extrae con soluciones básicas que revierten su estado de ácido bórico de vuelta a ion borato [59]. El detalle de cada ensayo realizado y su combinación de variables se muestra en la tabla F.2. Este diseño, al igual que los ensayos de extracción del presente trabajo, se realizaron también bajo el BBD y se utilizaron 15 ml de orgánico como referencia.

Los resultados de las extracciones y sus cálculos hacia la eficiencia de extracción se presentan en la tabla F.3. De ellos se destaca que el promedio para el porcentaje de recuperación de litio es aproximadamente 20 %. Se aprecia que el mayor valor obtenido es en el ensayo n°7 con un 60,39 %, la que sería una buena cantidad recuperada, sin embargo, su reextracción también arrastra a los otros dos elementos en evaluación. Esta situación lamentablemente se aplica para todos los ensayos, determinando como infactible una reextracción bajo las condiciones allí evaluadas. Además, cabe mencionar que, sobretodo los ensayos con concentraciones

de 0,001, estos tendieron a generar emulsiones al ser sometidas las fases a agitación, lo que determina que en condiciones poco ácidas la reextracción se limita además de poder generar resultados poco precisos.

Tabla F.2: Detalle de los ensayos para la recuperación de Li con HCl

Ensayo	HCl [M]	O/A	NC
1	0,001	0,2	3
2	0,0505	0,2	1
3	0,0505	0,6	3
4	0,0505	0,2	5
5	0,001	1	3
6	0,001	0,6	1
7	0,0505	1	1
8	0,0505	0,6	3
9	0,1	0,2	3
10	0,001	0,6	5
11	0,0505	0,6	3
12	0,0505	1	5
13	0,1	0,6	1
14	0,1	1	3
15	0,1	0,6	5

Tabla F.3: Eficiencias de recuperación de Li con HCl

	Concentraciones de Reextracción			Masa Final Recuperada			Eficiencia de Extracción Masa		
	B	Mg	Li	B	Mg	Li	B	Mg	Li
	mg/L	mg/L	mg/L	mg	mg	mg	%	%	%
1	5,6	13,4	8,7	280	670	435	9,41	6,83	4,38
2	7,6	27,4	23,5	380	1370	1175	12,77	13,97	11,84
3	7,2	27,2	23,2	360	1360	1160	12,10	13,86	11,69
4	4,0	5,9	5,3	200	295	265	6,72	3,01	2,67
5	11,0	4,0	33,9	550	200	1695	18,49	2,04	17,08
6	14,0	4,0	36,8	583	167	1533	19,61	1,70	15,45
7	24,2	9,5	95,9	1513	594	5994	50,84	6,05	60,39
8	7,0	34,7	25,4	350	1735	1270	11,76	17,69	12,80
9	4,0	9,6	8,9	200	480	445	6,72	4,89	4,48
10	4,0	14,9	14,4	200	745	720	6,72	7,59	7,25
11	7,4	26,6	24,6	370	1330	1230	12,44	13,56	12,39
12	6,9	27,1	24,3	345	1355	1215	11,60	13,81	12,24
13	16,5	75,8	69,7	660	3032	2788	22,18	30,91	28,09
14	10,8	43,1	38,6	540	2155	1930	18,15	21,97	19,45
15	4,0	16	14,9	200	800	745	6,72	8,15	7,51

F.2. Lavado del Orgánico Cargado con Agua

Debido a que el intento inicial de recuperar selectivamente el litio fracasó, se decidió por probar la opción de remover primero únicamente el boro, para luego proceder a recuperar el litio y finalmente retirar el magnesio, descargando completamente el extractante.

Para realizar esto se hicieron ensayos de extracción solo con agua milli-Q como solución acuosa, variando las razones O/A y manteniendo un contacto. Al igual que el caso anterior, se utilizó el mismo orgánico de referencia y muestras de 15 ml para las pruebas.

En la tabla F.4 se presenta el detalle de las condiciones de extracción como también los resultados obtenidos para cada ensayo.

Tabla F.4: Ensayos para la recuperación de Li con H_2O

Ensayo	O/A	Concentraciones de Reextracción			Masa Final Recuperada		Eficiencia de Extracción Masa	
		Li	Mg	B	B	Li	B	Li
		mg/L	mg/L	mg/L	mg	mg	%	%
1	2/1	12,3	<5	40,7	4070	1230	102,61	9,29
2	1/1	24,9	<5	25,2	2520	2490	127,06	37,63
3	1/2	20,6	<5	15,6	780	1030	39,33	15,57
4	1/3	18,9	<5	11,6	387	630	19,50	9,52
5	1/5	15,4	<5	7,2	240	513	12,10	7,76
6	1/10	16,4	<5	5,2	173	547	8,74	8,26

Destaca, en primer lugar, que prácticamente no hay extracción de magnesio, razón por la cual se ignora el cálculo de su eficiencia de extracción. Ahora bien, respecto a la separación de boro, este se consigue en los primeros casos en donde la cantidad de agua es menor, siendo estos los mejores escenarios para el lavado del extractante para eliminar el boro. Sin embargo, aún así presentan resultados elevados respecto a una captura de los iones de litio.

Por lo tanto, también se rechaza este escenario para la recuperación de litio, confirmando que aún se requieren realizar más pruebas al respecto para determinar las mejores condiciones de reextraer la mayor cantidad de este elemento.

Anexo G

Concentraciones Finales para Isotermas de Extracción

Los valores de las concentraciones finales de magnesio y boro posterior a los ensayos realizados para la elaboración de las isotermas de extracción se presentan en las tablas G.1 y G.2 respectivamente.

Las concentraciones en la fase orgánica se calcularon manualmente a partir de un balance de masa, según la ecuación G.1.

$$C_{orgánico} = \frac{(C_{salmuera} - C_{acuoso}) \cdot V_A}{V_O} \quad (G.1)$$

Donde $C_{orgánico}$, $C_{salmuera}$ y C_{acuoso} corresponden a las concentraciones del elemento de interés en la fase orgánica, salmuera inicial y fase acuosa, respectivamente, en [g/L]; y V_A y V_O son los volúmenes de solución acuosa u orgánica, respectivamente, en L, utilizados por cada ensayo de extracción para la construcción de las isotermas.

Tabla G.1: Concentraciones de magnesio desde ensayos de extracción a distintas O/A.

V_O/V_A	Masa en Salmuera	C_{acuoso}	Masa Acuoso Equilibrio	Masa Orgánico Equilibrio	$C_{orgánico}$
	g	g/L	g	g	g/L
1/10	0,216	1,454	0,1454	0,0706	7,060
1/5	0,108	0,945	0,0473	0,0608	6,075
1/3	0,0648	0,532	0,0160	0,0488	4,884
1/2	0,0432	0,260	0,0052	0,0380	3,800
1/1	0,0216	0,035	0,0004	0,0212	2,125
2/1	0,0216	0,041	0,0004	0,0212	1,059
3/1	0,0216	0,044	0,0004	0,0212	0,706
5/1	0,0216	0,044	0,0004	0,0212	0,423
10/1	0,0216	0,045	0,0005	0,0212	0,212

Tabla G.2: Concentraciones de boro desde ensayos de extracción a distintas O/A.

V_O/V_A	Masa en Salmuera	C_{acuoso}	Masa Acuoso Equilibrio	Masa Orgánico Equilibrio	$C_{orgánico}$
	g	g/L	g	g	g/L
1/10	0,0729	0,640	0,0640	0,00890	0,890
1/5	0,03645	0,608	0,0304	0,00605	0,605
1/3	0,02187	0,575	0,0173	0,00462	0,462
1/2	0,01458	0,538	0,0108	0,00382	0,382
1/1	0,00729	0,457	0,0046	0,00272	0,272
2/1	0,00729	0,383	0,0038	0,00346	0,173
3/1	0,00729	0,313	0,0031	0,00416	0,139
5/1	0,00729	0,190	0,0019	0,00539	0,108
10/1	0,00729	0,149	0,0015	0,00580	0,058
15/1	0,00729	0,108	0,0011	0,00621	0,041
20/1	0,00729	0,082	0,0008	0,00647	0,032
Punto final	-	0	-	-	0,0006

El punto final de la isoterma de extracción de boro se utilizó ya que desde los ensayos experimentales la curva aún quedaba alejada del origen. Para ello se realizó una regresión lineal utilizando los últimos 3 puntos experimentales, los que se comprobó mediante ensayos duplicados que el comportamiento que tenían efectivamente era de carácter lineal. A partir de ello se llegó a la ecuación de la recta mostrada por la ecuación G.2.

$$y = 0,3836 \cdot x + 0,0006 \quad (\text{G.2})$$

Reemplazando una concentración nula en la fase orgánica, se desprende que $y = 0$. Por lo tanto, la curva de la isoterma de extracción de boro se extendió hasta el punto determinado por el par ordenado (0 , 0,0006).