



UNIVERSIDAD
DE ATACAMA

INFORME TECNICO

DATOS DEL PROYECTO

- Nombre del Programa: Purificación de soluciones de litio utilizando líquidos iónicos.
- Ejecutor: Universidad de Atacama
- Encargado Proyecto: Jonathan Castillo Segura.
- Fecha informe: 13 de diciembre de 2023

OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

Objetivo general

- Desarrollar un método de concentración y purificación de salmueras de litio preconcentradas por evaporación solar, utilizando una separación líquido-líquido mediante el uso de líquidos iónicos como extractantes.

Objetivos específicos

- Realizar pruebas de extracción utilizando los líquidos iónicos ALiCy, AlyD2 y AlyDe como extractante.
- Optimizar las variables que obtengan una mayor extracción de boro y magnesio.
- Mejorar la relación litio/magnesio en la solución final.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DEL PROGRAMA

En parte importante de nuestro país y en especial en la zona norte, desde hace varios años y más bien en forma permanente se ha declarado zona de escasez hídrica, es por ello que para el desarrollo de la industria y la convivencia en armonía con las comunidades, es necesario generar procesos que utilicen de manera eficiente el agua. Bajo este contexto esta investigación se enfoca en una solución que mejore la eficiencia en los procesos actuales para recuperar litio desde las salmueras naturales que se encuentran principalmente en los salares del norte de Chile utilizando líquidos iónicos que mejoren la extracción de impurezas y la purificación de las salmueras sin perder tanto litio como lo en los procesos actuales donde la pérdida llega hasta mas de un 20% de litio por impregnación y arrastres.

A través de la ejecución de este proyecto, se espera impactar en primer lugar a la

comunidad en general, ya que se podrá mejorar la eficiencia hídrica en los procesos de obtención de litio, además se pretende mejorar la economía de las empresas mineras locales que puedan implementar el trabajo desarrollado, ya que podrán ahorrar costos en la purificación de las salmueras, uso de reactivos y en el tratamiento de las aguas post-extracción, por último se pretende proteger parte de los resultados obtenidos a través de solicitud de patentes, debido a que el trabajo presentado es novedoso y no presenta precedentes de patentamiento.

METODOLOGÍA UTILIZADA

Preparación líquidos iónicos

La fase orgánica está constituida por un extractante y un diluyente. Como extractante se utilizan los líquidos iónicos ALiCy, AlyD2 y AlyDe, para la preparación del líquido iónico ALiCy se utilizan los reactivos Aliquat 336 y Cyanex 272 en proporciones iguales y como diluyente se utiliza keroseno. Esta fase orgánica formada se debe lavar con NaHCO_3 0,5 M para eliminar los iones H^+ y Cl^- , así se evita la formación de HCl que provoca una disminución del pH en el sistema (Fortuny et al., 2012). Para el líquido iónico AlyDe se utilizan los reactivos Aliquat 336 y Acido decanoico en proporciones molares iguales y keroseno como diluyente, para el líquido iónico AlyD2 se utilizan los reactivos Aliquat 336 y D2EHPA, y keroseno como diluyente, para ambos se realiza el mismo lavado que para el ALiCy. (López, 2019; Oetiker, 2020).

Preparación salmuera de litio

En una salmuera de litio la especie de interés es el litio y presenta una serie de impurezas que lo acompañan, las impurezas más significativas son el magnesio, calcio, boro y potasio, por lo tanto, los reactivos necesarios para la preparación de una salmuera sintética de litio son tomados en base a investigaciones anteriores y son cloruro de litio (LiCl), cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro de sodio (NaCl), cloruro de calcio (CaCl_2), cloruro de potasio (KCl) y ácido bórico (H_3BO_3) (Fortuny et al., 2012; Rubilar, 2020). Según Yáñez-Fernández et al., 2021, las concentraciones de litio y sus impurezas post evaporación solar de una salmuera trabajada en el salar de Atacama son las vistas en la tabla 1.

Elemento	Li ⁺	Mg ⁺²	Ca ⁺²	B	K ⁺	Na ⁺
Concentración (g/L)	81.1	21.6	0.752	7.29	0.151	0.839

Tabla 1: composición salmuera sintética para pruebas de extracción.

Parámetros pruebas de extracción

Los parámetros para las pruebas de extracción fueron definidos para todas las pruebas realizadas, con el objetivo de simplificar y estandarizar el estudio. En la tabla 2 se encuentran los parámetros definidos y sus respectivos valores (López, 2019; Oetiker, 2020).

Parámetros	Valores
Temperatura [°C]	25 (ambiente)
Velocidad de agitación [RPM]	400
Tiempo de agitación [min]	20
Velocidad de centrifugado [RPM]	2000
Tiempo de centrifugado [min]	5

Tabla 2: Parámetros para pruebas de extracción.

Variables set 1 de pruebas de extracción

Para el set 1 de pruebas de extracción se utilizaron las variables de líquido iónico y pH, donde los valores son mostrados en la tabla 3. El pH se propone trabajar en medio ácido ya que según Yáñez-Fernández et al., 2021, es en el rango de pH donde mayor extracción de magnesio se logra sin extraer a su vez grandes cantidades de litio.

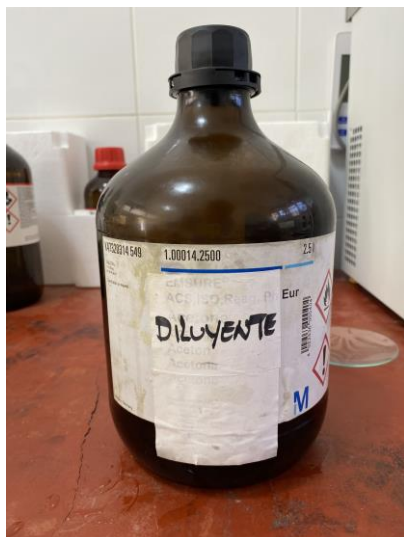
Variables set 1 de pruebas	
Líquido iónico	pH
AlyCy	1,5
AlyD2	3
AlyDe	4,5

Tabla 3: Variables set 1 pruebas de extracción

INFORME DE ACTIVIDADES COMPONENTES OBTENIDOS

7 al 9 de noviembre de 2023: Síntesis de líquidos iónicos AlyCy, AlyD2 y AlyDe.

Utilizando los extractantes Aliquat 336 y Cyanex 272 para AlyCy, Aliquat 336 y D2EHPA para AlyD2, Aliquat 336 y ácido decanoico para AlyDe. Cada líquido iónico se preparó a una concentración de 0.54 M, para ello se utilizaban proporciones molares iguales de los extractantes mencionados.



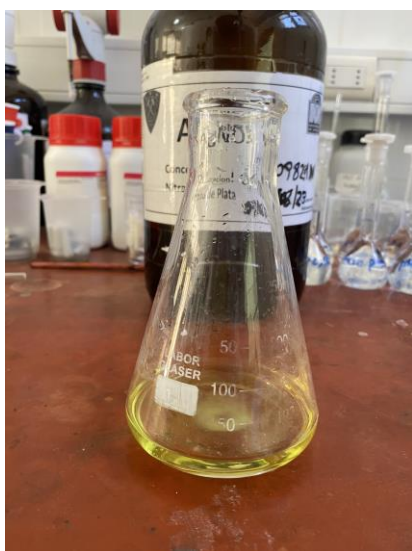
10 de noviembre de 2023: Lavado de líquidos iónicos con bicarbonato de sodio (NaHCO_3).

Se preparo una solución de NaHCO_3 0.54 M para realizar el lavado de cada uno de los líquidos iónicos. Para ello se puso en contacto la solución de NaHCO_3 y el líquido iónico en proporciones iguales de 250 ml en un embudo decantador y se agito enérgicamente. Cada líquido iónico se lavo 2 veces, el primer lavado se dejó reposar por 1 hora aproximadamente hasta la separación de las fases y el segundo lavado se dejo reposar por 2 días.



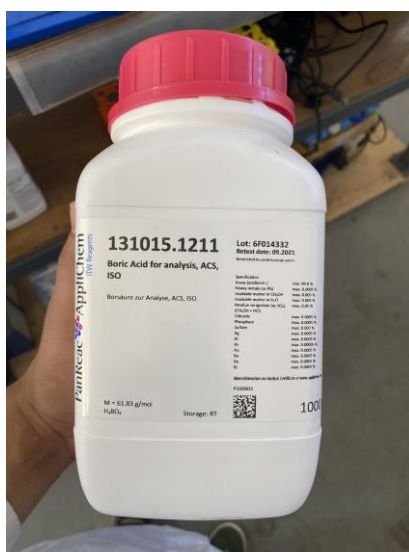
13 de noviembre de 2023: Medición de eficiencia de lavado de los líquidos iónicos.

Esta se realizó mediante una determinación de cloruros con nitrato de plata (AgNO_3), en la cual mediante el gasto de este reactivo se puede determinar los cloruros que están presentes en el líquido iónico, conociendo la cantidad de cloruros antes y después del lavado se calculó la eficiencia la cual estuvo entre 85 y 90% (valor aceptable dado a la concentración de los líquidos iónicos).



14 de noviembre de 2023: Preparación de salmuera inicial.

Se preparó la salmuera para el set de pruebas N°1, para el cual se utilizó ácido bórico (H_3BO_3), cloruro de sodio (NaCl), cloruro de magnesio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de litio (LiCl_2).



16 y 17 de noviembre de 2023: Pruebas de extracción del set N°1.

El primer set de pruebas consistía en realizar pruebas variando el pH y el líquido iónico utilizado dejando como parámetros la razón orgánico acuoso (O/A) en 1/1 y la concentración del líquido iónico en 0.1 M, esto para obtener el líquido iónico y el pH óptimo para la extracción de boro. Las pruebas de extracción comenzaron tomando 9 muestras de la salmuera inicial (pH=5.37) para ajustar su pH con HCl y NaOH 0.1 N en los valores 1.65, 3.22 y 4.37 (3 muestras de cada valor de pH). Luego se tomaron 10 ml de cada líquido iónico y 10 ml de las muestras de salmuera en un vaso precipitado, para realizar las pruebas de extracción con los distintos líquidos iónicos en los distintos pH. La primera parte de las pruebas se realiza en un agitador magnético por 20 minutos a 400 RPM en la cual se mezclan ambas fases para realizar la extracción. Luego para separar las fases se realizó un centrifugado por 5 minutos a 2000 RPM.



20 de noviembre de 2023: Preparación de muestras para medición de Li, Mg y B.

El análisis de Li y Mg se hace por absorción atómica, las muestras se deben preparar con una disolución de 1 entre 100, la muestra se preparó en un matraz de aforo de 100 ml, con 1 ml de la salmuera post-extracción, 5 ml de ácido nítrico y luego se enrasa hasta 100 ml con agua ultrapura. Para el análisis de boro solo necesitan alícuotas de 2 ml de la salmuera post-extracción.



22 a 24 de noviembre de 2023: Análisis de boro mediante norma chilena para análisis de boro en salmueras.

Para corroborar la exactitud de la norma se preparó un estándar de boro con 1 gramo de ácido bórico (0,7 g/L de boro) con la cual se obtuvieron buenos resultados con un máximo de 10% de error. La norma indica que la medición de boro se realiza por valoración potenciométrica acido-base, esta comenzó tomando una alícuota de 2 ml de la salmuera post-extracción en un vaso precipitado de 250 ml y diluyéndola en 100 ml de agua ultra pura, luego se baja el pH a 3 con HCl 1:1, luego se sube el pH hasta 6.8 a 7 con NaOH 0,1 N (0,01 N en caso de concentraciones bajas de boro), posteriormente se agregaron 3 gramos de manitol con el cual el pH se disminuye, luego se vuelve a subir el pH hasta 6.8 a 7 con NaOH y nuevamente se agregan 3 gramos de manitol, estos pasos se repitieron hasta que el pH no baje considerablemente. Con el gasto de NaOH se puede calcular la cantidad de boro en la solución.



Principales dificultades encontradas

- La principal dificultad que se encontró fue la formación de la salmuera, ya que una salmuera natural contiene una gran cantidad de sales disueltas, las cuales de manera sintética es prácticamente imposible disolver, por lo que para realizar las pruebas se realizó una disolución de 10 veces respecto a las concentraciones de sales en una salmuera post-evaporación solar.

Resultados/componentes obtenidos en el periodo

En el primer set de pruebas se obtuvo que a pH inferiores a 2 es donde se lograron las mayores extracciones de boro para todos los líquidos iónicos, de los cuales el AlyDe obtuvo la mayor extracción llegando a un 42,7% de extracción, seguido por el AlyD2 con un 28,1% de extracción y finalmente el AlyCy con solo un 13,7% de extracción, como se puede ver en el gráfico 1.

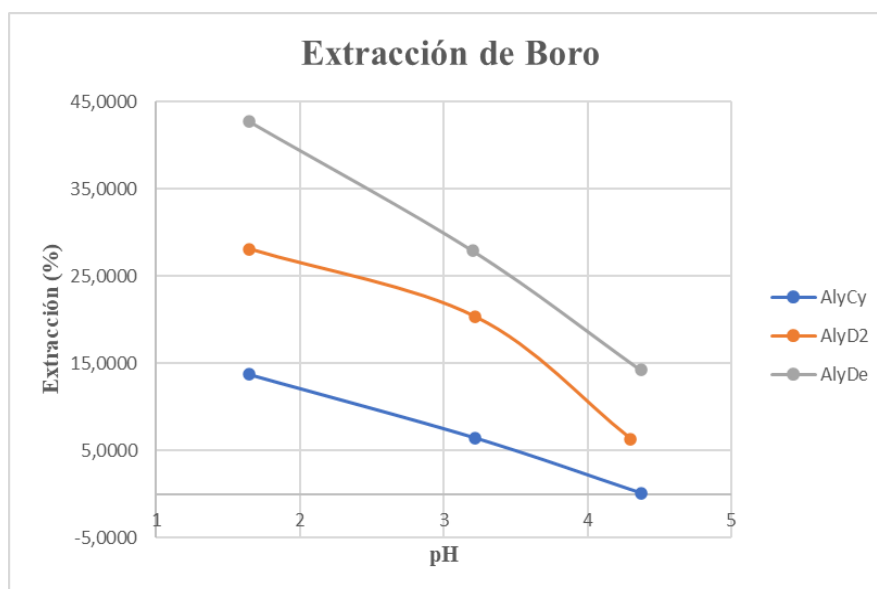


Gráfico 1: Extracción de boro respecto al pH

Para la extracción de Magnesio como segunda impureza de interés, el líquido iónico AlyD2 fue el que obtuvo mayor extracción con un 43,9% de extracción, igualmente a pH inferior a 2, en el grafico 2 se presenta dicha extracción.

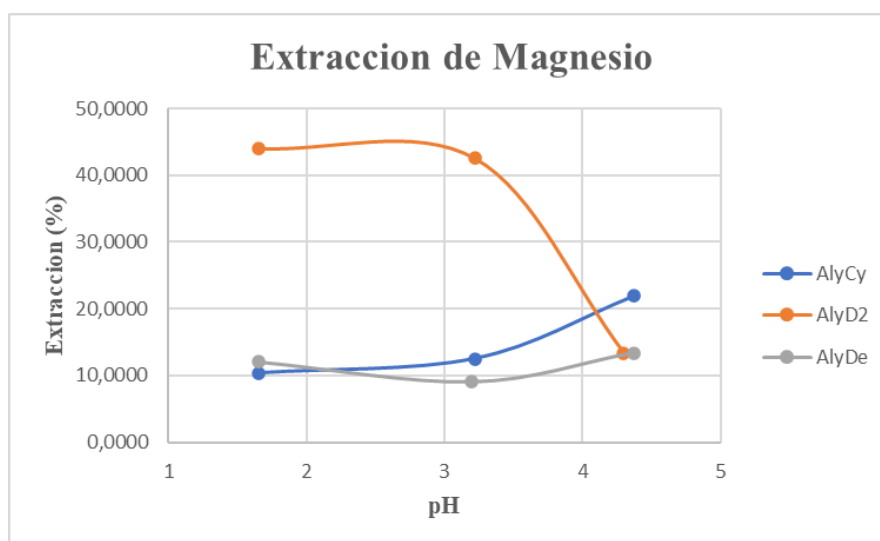


Gráfico 2: Extracción de magnesio respecto al pH

En cuanto a la co-extracción de litio, es el elemento valioso que nos interesa mantener en la fase líquida, por lo tanto, el líquido iónico debe extraer la menor cantidad posible de este mientras que a su vez extraiga boro y magnesio. Teniendo en cuenta lo anterior tanto el líquido iónico AlyDe y AlyD2 extraen cantidades similares a pH bajo 2, las cuales fueron 16.0% y 11.9%, respectivamente, sin embargo, a pH 3 es donde los líquidos iónicos extraen la menor cantidad de litio con casi un 0%, como se puede ver en el gráfico 3.

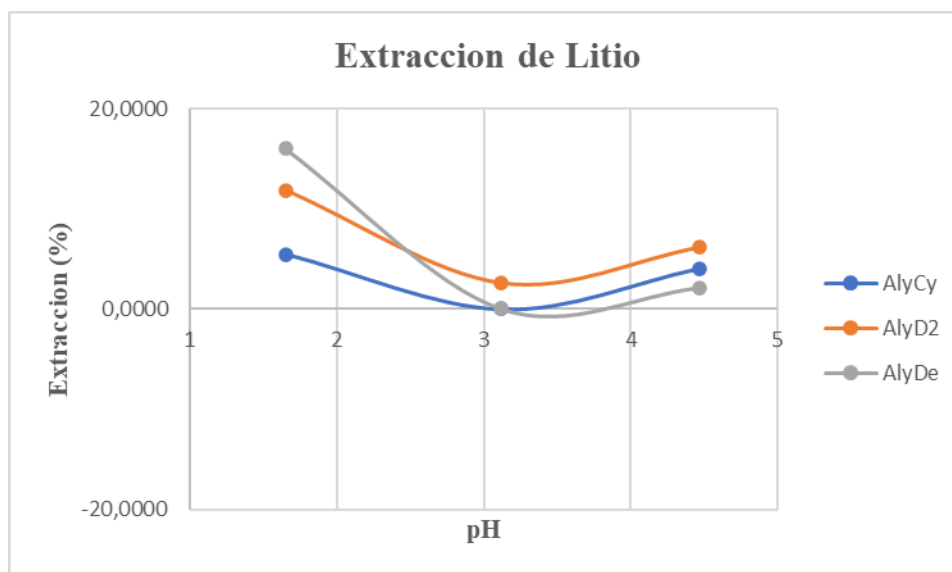


Grafico 3: Extracción de litio respecto al pH

CONCLUSIONES

La extracción de las impurezas de boro y magnesio presentan una clara correlación con el pH inicial de la salmuera, para el boro, como se puede observar en el gráfico 1 las extracciones aumentan a medida que se disminuye el pH obteniendo extracciones consideradas buenas para un solo contacto (sobre 20%) a pH inferior a 3 para los líquidos iónicos AlyDe y AlyD2.

Por su parte, la extracción de magnesio presenta una correlación con el pH de manera directa con los líquidos AlyCy y AlyDe, pero el que mayor extracción obtuvo fue el AlyD2 a pH inferior a 3 llegando a extracciones sobre el 40%.

El litio el cual se busca extraer la menor cantidad posible se obtuvieron buenos resultados con los 3 líquidos iónicos en el pH 3 donde las extracciones son casi nulas.

Teniendo en cuenta los resultados de todas las extracciones las condiciones ideales del primer set de prueba son con el líquido iónico AlyD2 a pH 3, con lo que se obtuvieron extracciones de boro, magnesio y litio de 20.3%, 42.5%, 2.5% respectivamente. Para el set de pruebas de 2 se dejaron como parámetros el líquido iónico AlyD2 y el pH 3, y se buscara la optimización de la variable concentración de extractante, para posteriormente en el set de pruebas 3 optimizar la variable relación orgánico/acuoso.

BIBLIOGRAFIA

- COCHILCO. (2020). Oferta y demanda de litio hacia el 2030.
- Domic, E. (2001). Hidrometalurgia : fundamentos, procesos y aplicaciones. 445–514
- Fortuny, A., Coll, M. T., & Sastre, A. M. (2012). Use of methyltrioctyl/decylammonium bis 2,4,4-(trimethylpentyl)phosphinate ionic liquid (ALiCY IL) on the boron extraction in chloride media. Separation and Purification Technology, 97, 137–141.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.02.037>
- Kochkodan, V., Darwish, N. Bin, & Hilal, N. (2015). Chapter 2 - The Chemistry of Boron in Water. In N. Kabay, M. Bryjak, & N. Hilal (Eds.), Boron Separation Processes (pp. 35–63). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63454-2.00002-2>
- López, N. (2019). ESTUDIO DE SELECTIVIDAD DE METALES CON EXTRACTANTES DEL TIPO LÍQUIDO IÓNICO
- Oetiker, E. (2020). EXTRACCIÓN SELECTIVA DE HIERRO DESDE ELECTROLITOS MEDIANTE LÍQUIDOS IÓNICOS.
- Rubilar, S. (2020). EXTRACCIÓN DE MAGNESIO Y CALCIO DE UNA SALMUERA DE LITIO MEDIANTE EXTRACCIÓN POR SOLVENTES.
- Wilkomirsky, I. (2008). PIROMETALURGIA EXTRACCION Y REFINACION DE METALES NO FERROSOS LITIO.
- Yáñez-Fernández, A., Inestrosa-Izurieta, M. J., & Urzúa, J. I. (2021). Concurrent magnesium and boron extraction from natural lithium brine and its optimization by response surface methodology. Desalination, 517, 115269.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115269>