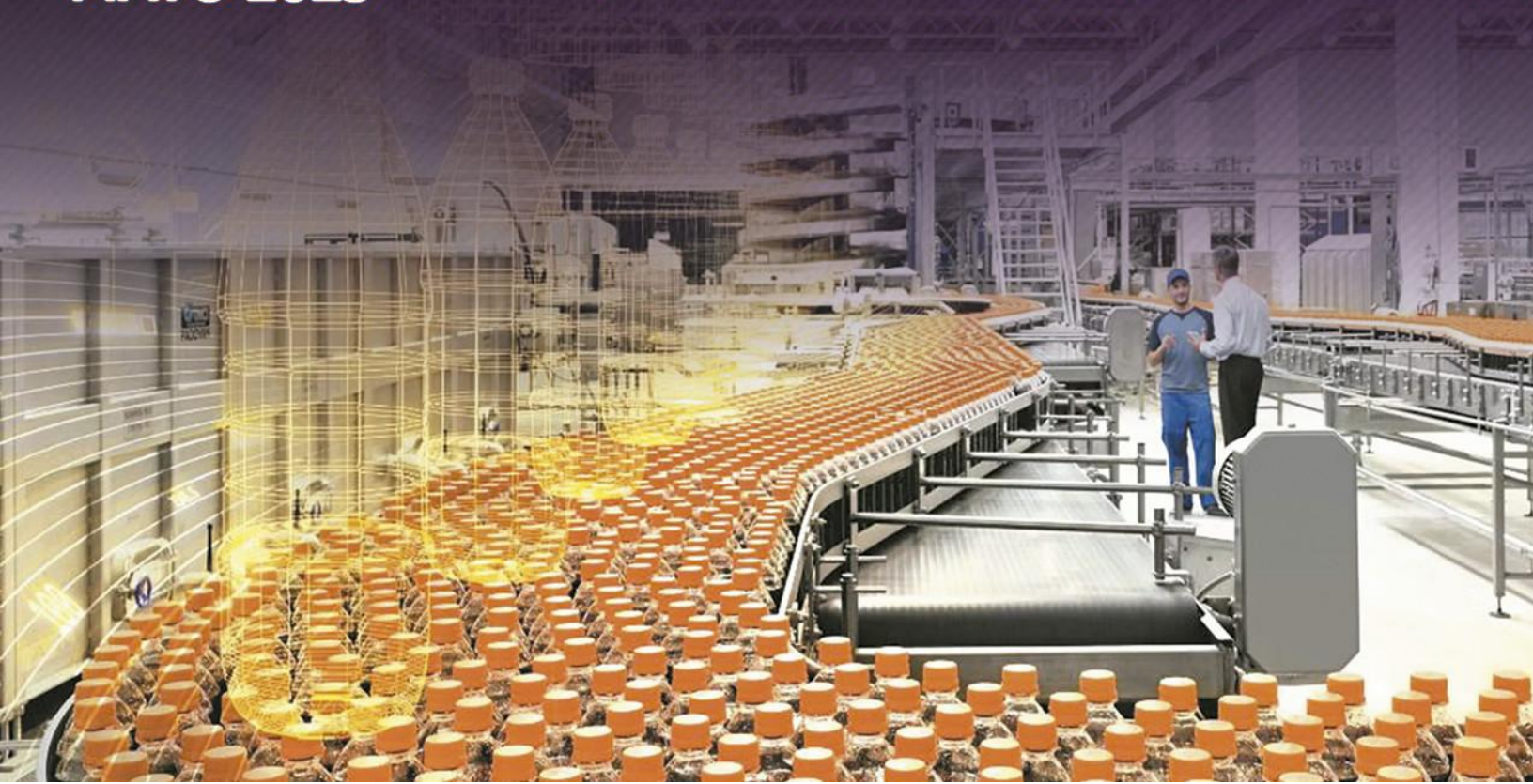
UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE INGENIERÍA
CARRERA DE INGENIERÍA INDUSTRIAL

# REVISTA INDUSTRIAL 4.0

EDICIÓN DIGITAL Nro. 6
ISSN-L 2958-0188
MAYO 2023



Universidad Mayor de San Andrés
Facultad de Ingeniería
Carrera de Ingeniería Industrial

M.Sc. Oscar Arnaldo Heredia Vargas — Rector
Dra. María Eugenia García Moreno — Vicerrector
Ing. Alejandro Martin Mayori Machicao — Decano Facultad de Ingeniería
Ing. Freddy Gutierrez Barea — ViceDecano Facultad de Ingeniería
Ing. Franz José Zenteno Benítez — Director de Carrera Ingeniería Industrial

Revista Industrial 4.0
Edición Impresa N°. 6 - Mayo 2023
Impresa: ISSN 2958-017X
En Linea: ISSN-L 2958-0188

Comite Editor:
Ing. Mónica Lino Humerez
Ing. Grover Sanchez Eid
Ing. Mario Zenteno Benitez PhD

Diseño Versión Impresa & web:
Ing. Enrique Orosco Crespo

Imagen Tapa:
webinars.sw.siemens.com/es-ES

Imprenta:
Walking Graf

Deposito Legal:
4-3-68-20

Web:
https://industrial.umsa.bo/revistaindustrial-40
Email:
revistaindustrial4.0@umsa.bo

Av. Mcal. Santa Cruz N° 1175, Plaza del Obelisco
Mezzanine, Edificio Facultad de Ingeniería
TEl. 2205000-2205067, Int. 1402
Campus Universitario, Cota Cota - calle 30

# PRESENTACIÓN

La publicación impresa y digital del Nº 6 de la Revista, coincide con el semestre donde la Carrera de Ingeniería Industrial conmemora los 84 años de su creación, durante todos estos años con la guía, experiencia, solvencia académica de destacados profesores ingenieros, se formaron generaciones de exitosos profesionales que aportaron con su liderazgo en la transformación industrial, generación de fuentes de trabajo y progreso del país.

**Ing. MBA. Franz José Zenteno Benitez**
**DIRECTOR**
**CARRERA DE INGENIERÍA INDUSTRIAL**

Debemos hacer un reconocimiento especial a uno de los docentes que tuvo la carrera durante muchas décadas, el Ingeniero Industrial Narciso Cardozo Rodríguez, quién administró la cátedra de procesos industriales y fue transmitiendo toda su sapiencia sobre la metalurgia en Bolivia. El Ing. Cardozo desde la década de los cincuenta del siglo pasado trabajó incansablemente en investigación y en la elaboración e implementación de proyectos para la industrialización de las materias primas en el país.

Desde Ingeniería Industrial de la Universidad Mayor de San Andrés, a través de sus tres institutos de investigación, sus unidades de posgrado y el pre grado en La Paz y sus programas desconcentrados de San Buenaventura y Caranavi, existe un compromiso con el Departamento de La Paz y toda Bolivia para llevar adelante trabajos de investigación en diferentes áreas de su formación académica,

Como resultado de investigaciones, en el presente número de la Revista Industrial 4.0, se podrá encontrar trabajos desarrollados por prestigiosos profesionales quienes vienen investigando sobre el control de calidad, gestión de costos, recuperación de litio, industria del cemento, seguridad industrial y texturización de alimentos.

Un agradecimiento especial a los profesionales que conforman el Comité Editor, que destinan un tiempo valioso, en la revisión del material que es enviando por los investigadores para su consideración en la publicación regular que tiene la presente revista.

Asimismo, no podemos olvidar el apoyo de la Unidad de Sistemas y del personal administrativo de la Carrera de Ingeniería Industrial, que con su trabajo contribuyen a que los números de la revista no sean interrumpidos.

*Ing. MBA. Franz José Zenteno Benítez*
***DIRECTOR***
***INGENIERÍA INDUSTRIAL***

Artículo Reg. 051
Revista Industrial 4.0 Año 4 N°6,2023
industrial.umsa.bo/revistaindustrial-40
revistaindustrial4.0@umsa.bo

# ESTUDIO BÁSICO DE LA RECUPERACIÓN DE LITIO A PARTIR DE BISCHOFITA ($MgCl_2*6H_2O$) PROVENIENTE DEL SALAR DE UYUNI

**Condori Coronel P.[1],**
orcid.org/0000-0002-3414-7356
**Párraga Andrade B.[1],**
orcid.org/0000-0002-1690-806X
**Peña Durán D.[1]**
orcid.org/0000-0003-2414-7907

Recibido: 7 de abril; aprobado: 15 de mayo

## Resumen

Se desarrolló el estudio de un proceso integrado para separar y recuperar el litio de la sal Bischofita proveniente de la planta industrial ubicada en el Salar de Uyuni. El proceso incluye síntesis de materiales de doble hidróxido en capas de magnesio-aluminio-carbonato (MgAl$CO_3$-LDHs), la eliminación de los iones de $CO_3^{-2}$ y $SO_4^{-2}$, y precipitación de carbonato de litio. Se investigaron el efecto de las variables; relación molar Mg/Al, velocidad de agitación, tiempo y temperatura de cristalización en la formación de MgAl$CO_3$-LDHs, en función de dos respuestas %Li recuperado y la relación másica de Mg/Li. Se determinó mediante el modelo de superficie de respuesta del software Design Expert las mejores condiciones del proceso experimentales para la recuperación de Litio en solución a Temperatura de 73.5ºC y Velocidad de agitación 1499 rpm. El contenido de magnesio en salmuera disminuyó a menos de 0.055 g/L con un rendimiento de litio igual a 90%. Para la concentración de litio en la salmuera y posterior precipitación de carbonato de litio, se eliminó las impurezas coexistentes de los iones $CO_3^{-2}$ y $SO_4^{-2}$ mediante el proceso de acidificacióny precipitación, respectivamente. La tasa de eliminación de los iones $CO_3^{-2}$ fue 99.5% y de $SO_4^{-2}$ 99.8%. Se desarrolló el estudio cinético del proceso de precipitación del carbonato de litio aplicando la ecuación cinética de Avrami : $X = 1 - e^{-kt^n}$, determinándose el orden de reacción igual a uno y la energía de activación (44.67 KJ/mol). La pureza del carbonato de litio es 95.8 % grado comercial, con un rendimiento total de litio como 64%.

# Basic study of the recovery of lithium from Bischofite (MgCl2*6H2O) from the Salar deUyuni

## Abstract

The study of an integrated process was developed to separate and recover lithium from Bischofitesalt coming from the industrial plant located in the Salar de Uyuni. The process includes synthesisof magnesium-aluminum-carbonate layered double hydroxide materials (MgAlCO3-LDHs), removal of $CO_3^{-2}$ and $SO_4^{-2}$ ions, and precipitation of lithium carbonate. The effect of the variables was investigated; Mg/Al molar ratio, stirring speed, crystallization time and temperature in the formation of MgAlCO3-LDHs, as a function of two responses %Li recovered and the mass ratio ofMg/Li. The best experimental process conditions for the recovery of lithium in solution at a temperature of 73.5ºC and a stirring speed of 1499 rpm were determined by means of the responsesurface model of the Design Expert software. The magnesium content in brine decreased to less than 0.055 g/L with a lithium yield equal to 90%. For the concentration of lithium in the brine and subsequent precipitation of lithium carbonate, the coexisting impurities of $CO_3^{-2}$ and $SO_4^{-2}$ ions were eliminated through the process of acidification and precipitation, respectively. The removal rate of $CO_3^{-2}$ ions was 99.5% and $SO_4^{-2}$ 99.8%. The kinetic study of the lithium carbonate precipitation process was developed by applying the Avrami kinetic equation: $X = 1 - e^{-kt^n}$, determining the reaction order equal to one and the activation energy (44.67 KJ/mole). The purityof lithium carbonate is 95.8% commercial grade, with a total yield of lithium as 64%.

## 1. Introducción

La salmuera de Uyuni es rica en Litio, Potasio, Boro, Magnesio y Sodio. Actualmente dentro el circuito de piscinas del campo de los sulfatos (Fig. 1), se tiene una piscina destinada a la precipitación de cristales denominados, sales residuales, estas sales son obtenidas a partir de la salmuera proveniente de la etapa de Sulfato de Litio y la composición que representan corresponde a la cristalización de Cloruro de Magnesio hexahidratado, denominado también bischofita (MEMORIA 2014, 2014).

El Cloruro de Magnesio es también un químico estabilizante y natural extraído de los salares en forma de cristales de color blanco, que se lo usa como agente estabilizador de caminos no pavimentados (Evaporiticos, Memoria-2015, 2015).

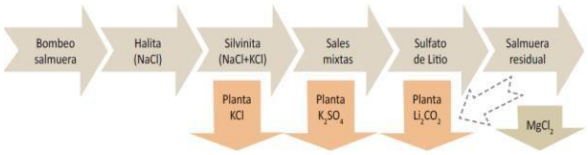



**Figura 1** Esquema del proceso de cristalización en el campo de sulfatos(Fundación Jubileo - Litio (2017))

La relación Magnesio/Litio del Salar de Uyuni es una de las más elevadas entre las salmueras del mundo usadas para la explotación de litio, su valor oscila desde 14/1 hasta 20/1 frente a 6.4/1 de Atacama y 1.5/1 en Silver Peak (EEUU). Por tal motivo, la cantidad de magnesio complica el sistema y hace inobjetable la adopción de técnicas especiales para el tratamiento de salmueras.

Uno de los métodos convencionales de extracción de litio es la evaporación de salmueras a partir de salares. Sin embargo, el tiempo de elaboración se extiende entre 12 y 24 meses. Por ello, existen varias iniciativas para encontrar tecnologías que puedan acortar el proceso productivo y aumentar el aprovechamiento de las salmueras. Existen métodos recientes para la recuperación de Litio en salmueras con alto contenido en magnesio, como ser la técnica de extracción por solventes (Zhiyong Zhou, 2012), la tecnología de electrodiálisis (Zhi-yong Ji a, 2016), el método de precipitación de sal de aluminio (Xu Zhao**. Qi Zhang, 2017). Estas tecnologías planteadas se pueden aplicar a salmueras de composición variada como el salar de Uyuni, pero solo se enfocan en la extracción de litio y no en el magnesio, además que generan soluciones que necesitaran otro proceso para transformarlo o reutilizarlo.

## 2. Materiales y métodos

La sal utilizada es proveniente de la planta Llipi ubicada al sur de Uyuni, esta fue suministrada por la empresa Yacimientos de Litio Bolivianos (YLB).

Para la determinación de las características químicas de los cationes y aniones en las salmueras y cristales a lo largo de todo el proceso estudiado, se emplea los siguientes métodos descritos en la tabla 1. En la tabla 2 se describe el análisis química de la sal residual de bischofita.

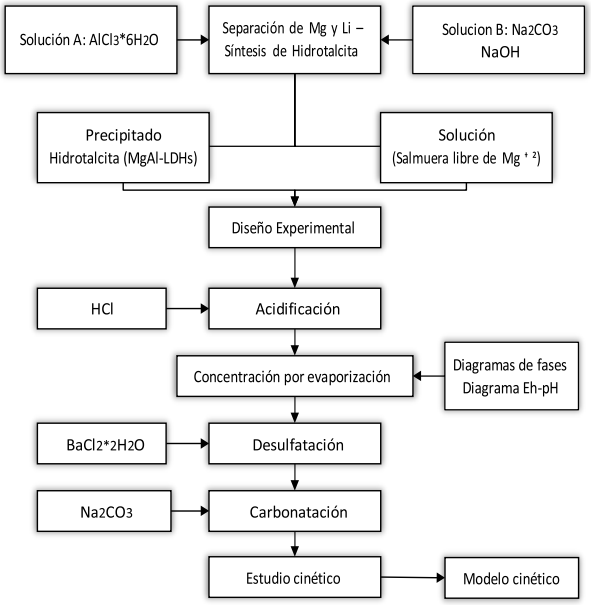



**Figura 2** Diagrama del proceso integrado

### 2.1. Experimentos de separación y precipitación

El diagrama del proceso integrado se representa en Fig.2. Las etapas principales del proceso son la síntesis de MgAlCO3 LDH, la acidificación (eliminación de $CO_3^{-2}$), la evaporación, desulfatación y precipitación de carbonato de litio.

#### 2.1.1. Separación de $Mg^{+2}$ y $Li^{+}$ - Síntesis de MgAlCO3-LDHs

El primer elemento a separar es el catión Magnesio y el más importante debido a la alta relación másica de Mg/Li que presenta la bischofita, por ello se plantea la separación deestos cationes mediante la síntesis de MgAlCO3-LDH (hidrotalcita), se usa reactivos como cloruro de Aluminio Hexahidratado (98%p).

**Tabla 1** Métodos utilizados para la determinación de cationes y aniones en el proceso

| Ion | Método | Norma |
|---|---|---|
| $Cl^-$ | Volumétrico (Método Mohr) | NB 328008:2006 |
| $SO_4^{-2}$ | Turbidimetría | NB 328011:2007 |
| $CO_3^{-2}$ , $HCO_3^-$ | Volumétrico (HCl) | ASTM D 1067 |
| $Ca^{+2}$, $Mg^{+2}$ | Absorción Atómica | ASTM D 1193 |
| $Li^+$, $K^+$, $Na^+$ | Absorción Atómica | ASTM D 1193 |

**Tabla 2** Análisis químico de la sal residual Bischofita

| Iones | Densidad (g/ml) | $Li^+$ | $Mg^{+2}$ | $K^+$ | $Na^+$ | $Ca^{+2}$ | $Cl^-$ | $SO_4^{-2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Bischofita (%)** | 1.56 | 0.73 | 11.42 | 2.48 | 2.14 | 0.02 | 37.44 | 7.48 |

Hidróxido de sodio (99%p) y carbonato de sodio (98%p).

La sal bischofita se disolvió en agua desionizada y en la misma se disolvió el $AlCl3*6H2O$, formándose una solución transparente. En otro vaso se disuelven $NaOH$y el $Na2CO3$ en agua desionizada para formar una solución base. La relación entre laconcentración molar de las bases y los iones metálicos fue [NaOH] = 1.6 [$Mg^{+2}$ + $Al^{+3}$] y [$CO3^{-2}$] = 2.0 [$Al^{+3}$].

Ambas soluciones se vierten simultáneamente en el vaso de precipitado, el cual se agita con un impulsor mezclador para su nucleación. La suspensión se transfiere a un baño termostático para mantener la temperatura constante y así formarse un precipitado compacto. Después del tiempo de reacción predeterminado, se realiza la fibrilación al vacío para separar las fases formadas

$$6MgCl_{2(aq)} + 2AlCl_{3(aq)} + 16NaOH_{(aq)} + Na_2CO_{3(aq)} + 4H_2O \rightarrow Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 * 4H_2O + 18NaCl_{(aq)}$$

#### 2.1.1.1. Diseño experimental

Para realizar el diseño experimental en el proceso de separación de los cationes $Mg^{+2}$ y $Li^+$, se trabaja con la metodología de superficie de respuesta utilizando el software Design Expert 11, con el cual se determina las mejores condiciones con respecto a la respuesta de %Li recuperado y la relaciónmásica de Mg/Li.

### 2.1.2. Acidificación

La salmuera procedente de la etapa de separación de $Mg^{+2}$ – $Li^+$, presenta una concentración de cationes $CO3^{-2}$. Para disminuir al mínimo la concentración de este catión se trata directamente con una cantidad de ácido clorhídrico de concentración 6 Molar (Huaiyou Wang, 2017), de acuerdo a la reacción 2. agitando hasta obtener un pH menor a 4.

$$CO_3^{-2} + 2H^+ \rightarrow CO_2\ t + H_2 \quad (2)$$

### 2.1.3. Concentración por evaporación

Para la concentración de la salmuera procedente del proceso de acidificación, se

utiliza la herramienta de diagramas de Janecke, la cual consiste en tres diagramas una principal y dos diagramas auxiliares.

Para la determinación del recorrido de evaporación, se grafica el diagrama triangular–rectangular en función de litio y potasio (fig. 8).

#### 2.1.4. Desulfatación

La salmuera concentrada proveniente del proceso de evaporación se somete a un tratamiento con cloruro de bario a temperatura ambiente (20 – 23 ºC) para eliminar el ion sulfato ($SO4^{-2}$), mediante agitación hasta homogenización de acuerdo a la reacción 3.

$$Ba^{2+} + SO^{2-} \rightarrow BaSO_4 \downarrow \quad (3)$$

#### 2.1.5. Precipitado de carbonato delitio

La salmuera concentrada en Litio y libre de iones $Mg^{+2}$, $CO3^{-2}$ y $SO4^{-2}$ proveniente de desulfatación, es tratada con $Na2CO3$, para precipitar $Li2CO3$ de acuerdo a la reacción 4.

$$2LiCl_{(ac)} + Na_2CO_{3(ac)} \rightarrow Li_2CO_{3(s)} + 2NaCl_{(ac)} \quad (4)$$

El proceso es llevado a temperatura de 80ºC y agitación para homogenización durante 60 minutos. Posteriormente se filtra al vacío en caliente (80ºC).

## 3. Resultados

### 3.1. Separación de los iones $Mg^{+2}$ y $Li^{+}$ -Síntesis de MgAlCO3-LDHs

Para determinar variables de mayor influencia en la separación de los iones $Mg^{+2}$ y $Li^{+}$ se evalúa experimentalmente el comportamiento del análisis estequiométrico en la reacción de síntesis y el análisis de solubilidad y estabilidad del proceso, con respecto a dos respuestas % Litio recuperado y relación másica de Mg/Li.

**Tabla 3** Variables en el proceso de separación de Magnesio

| Nª Prueba | Mg/Al (molar) | T ºC | t (h) | w (rpm) |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 40 | 3 | 260 |
| 2 | 3 | 60 | 6 | 510 |
| 3 | 4 | 80 | 12 | 1000 |
| 4 | 5 | 89 | 24 | 2000 |

T(ºC) = Temperatura de envejecimiento t(h) = tiempo de envejecimiento w(rpm) = velocidad de rotación

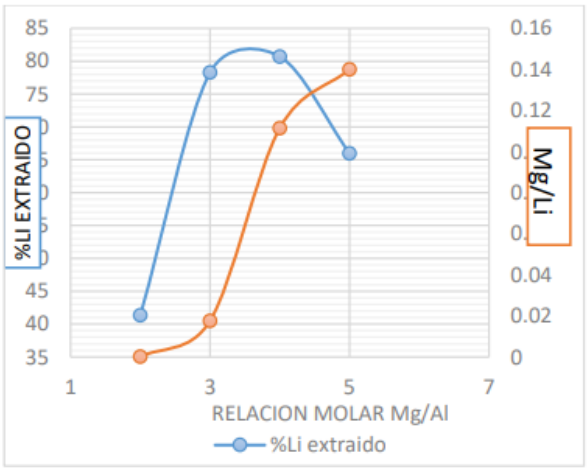



**Figura 3** % Litio recuperado y relación deMg/Li respecto a la relación molar de Mg/Al

Figura 3 representación gráfica variando la relación molar Mg/Al para obtener dos respuestas: % Li recuperado y relación másica Mg/Li, donde se toma como temperatura de experimentación 80ºC, tiempo 12 horas y velocidad de agitación 1000 (rpm),

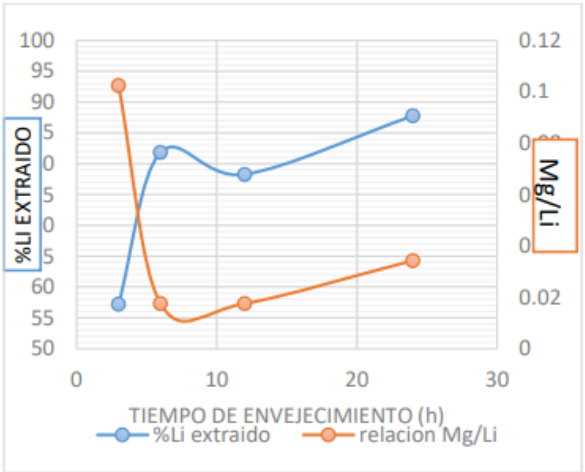



**Figura 4** % Litio extraído y relación deMg/Li respecto al tiempo de envejecimiento

La figura 4 es la representación gráfica variando el tiempo de envejecimiento, para obtener dos respuestas: % Li recuperado y relación másica Mg/Li, donde se toma como temperatura de experimentación 80ºC, relación molar Mg/Al igual a 3 y velocidad deagitación

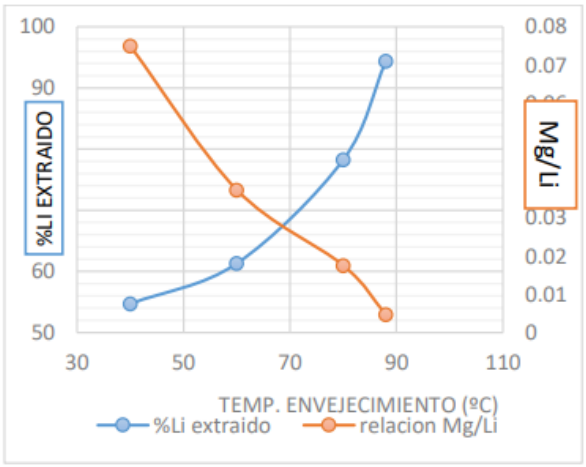



**Figura 5** % Litio extraído y relación de Mg/Li respecto a la temperatura de envejecimiento

La figura 5 es la representación gráfica variando la temperatura de envejecimiento, para obtener dos respuestas: % Li recuperado y relación másica Mg/Li, donde se toma como tiempo de experimentación 12 horas, relaciónmolar Mg/Al igual a 3 y velocidad de agitación 1000 (rpm).

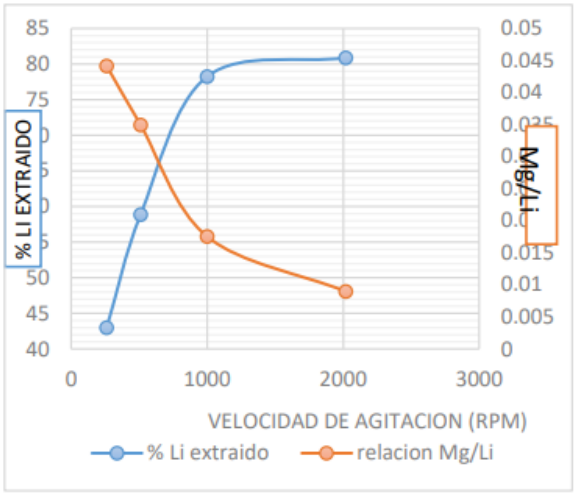



**Figura 6** % Litio extraído y relación de Mg/Li respecto a la velocidad de agitación

La figura 6 es la representación gráfica variando la velocidad de agitación, para obtener dos respuestas: % Li recuperado y relación másica Mg/Li, donde se toma como temperatura de experimentación 80ºC, relación molar Mg/Al igual a 3 y tiempo de 12horas,

### 3.1.1. Diseño experimental

Mediante el análisis de las pruebas experimentales desarrolladas experimental, se determina las variables que afectan más la separación de Magnesio, en salmuera Bischofita. Los rangos de estas dos variables son: w(rpm) = 500 – 2000 rpm y TºC = 60 – 80 ºC.

Los niveles más adecuados del proceso se determinaron con ayuda del Diseño Experimental, con respecto al mayor %Li recuperado (94.5%) y mínima relación de Mg/Li (0.047), los cuales son a una temperatura de 73.5ºC y velocidad de nucleación 1499 rpm

### 3.2. Acidificación

Mediante el Diagrama de estabilidad a temperatura 20ºC mostrado en la figura 7 y elrango de pH mostrado se determina las condiciones para eliminar el ion carbonato.

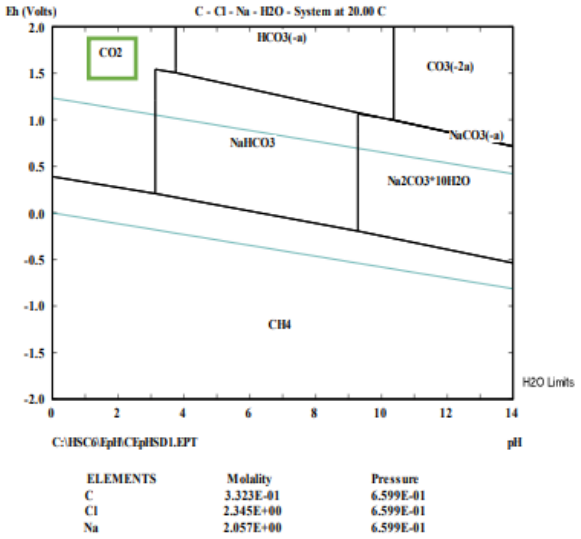



**Figura 7** Diagrama de estabilidad delsistema a Temperatura ambiente

La figura 7 muestra que el pH debe ser menora 3.3 en condiciones determinadas del proceso,para garantizar la formación de dióxido decarbono gaseoso y de esta forma eliminar el ion carbonato. Se observa también, que el CO2(g) se encuentra por encima de la región de estabilidad del agua (línea punteada), lo que muestra que la solución desprende

oxígeno en forma de gas. Se eliminó el $CO_3^{-2}$ desde una concentración inicia de 11.036 (g/L) a 0.049 (g/L) con un pH menor a 4.

### 3.3. Concentración por evaporación

Para la concentración por evaporación del ion Litio en la salmuera libre de magnesio y carbonatos, se determina la concentración de cada ion en la salmuera antes de evaporar, estos valores se muestran en la tabla 4.

La tabla 4 muestra que la salmuera tiene una concentración de 0.889 g/L de litio y una concentración mínima de 0.059 g/L de Mg, comprobando que se tiene una cantidad alta de Litio que recuperar y baja cantidad de Magnesio que no afectaría al proceso.

Para determinar las tres etapas de evaporación a partir de la salmuera acidificada, se desarrolla el cálculo teórico de la evolución de composiciones en el proceso, para ello se realiza la construcción del diagrama principal (fig.8) con datos de la tabla 5.

**Tabla 4** Concentración de iones de la salmuera a evaporar (g/L)

| Muestra | $Li^+$ | $Na^+$ | $Cl^-$ | $K^+$ | $SO_4^{-2}$ | $Ca^{+2}$ | $Mg^{+2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Salmuera tratada** | 0.889 | 48.234 | 77.824 | 3.021 | 9.113 | 0.025 | 0.059 |

**Tabla 5** Datos de solubilidad expresados por 100 moles de $2K^+$, $2Li^+$ y $SO4^{-2}$, sistema $K^+$, $Li^+$,$Na^+$, $Cl^{-1}$, $SO4^{-2}$ a 35ºC (Yuanhui Liu, 2014)

| | Fase Solida | Diagrama Janecke | | | Auxiliar | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | %mol $2K^+$ | %mol $2Li^+$ | %mol $SO_4^{-2}$ | Mol $H_2O$/mol sal seca | Mol $Na^+$/mol sal seca |
| **H** | Th + Db1 + H | 0 | 50.556 | 49.443 | 2991.6 | 148.860 |
| | Th + Db1 + H | 4.959 | 49.869 | 45.170 | 2622.3 | 122.447 |
| **A** | Th + Db1 + Db3 + H | 9.759 | 46.938 | 43.302 | 2645.6 | 121.654 |
| | Db1 + Db3 + H | 7.456 | 50.374 | 42.168 | 2535.4 | 112.367 |
| **I** | Db1 + Db2 + H | 0 | 61.601 | 38.398 | 2522 | 103.895 |
| | Db1 + Db2 + H | 2.640 | 60.710 | 36.649 | 2452.2 | 99.056 |
| **B** | Db1 + Db2 + Db3 + H | 5.343 | 61.278 | 33.377 | 2200.9 | 83.144 |
| | Db2 + Db3 + H | 4.528 | 74.465 | 21.006 | 2081.1 | 58.826 |

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **J** | Db2 + Ls + H | 0 | 94.847 | 5.152 | 1670.6 | 20.910 |
| | Db2 + Ls + H | 1.947 | 91.703 | 6.349 | 1682.9 | 21.868 |
| **C** | Db3 + Db2 + Ls + H | 3.345 | 88.847 | 7.807 | 1709.2 | 26.168 |
| | Ls + Db3 + H | 7.899 | 89.336 | 2.763 | 1503.3 | 18.770 |
| **D** | Db3 + Syl + Ls + H | 10.544 | 88.061 | 1.393 | 1253.5 | 9.688 |
| **K** | Ap + Th + H | 50.198 | 0 | 49.801 | 3824.3 | 214.920 |
| | Ap + Th + H | 40.934 | 14.192 | 44.873 | 3049.1 | 159.697 |
| **E** | Ap + Th + Db3 + H | 30.586 | 28.177 | 41.235 | 2416.3 | 116.199 |
| | Th + H + Db3 | 19.851 | 35.952 | 44.196 | 2787.1 | 136.081 |
| **L** | Ap + Syl + H | 83.216 | 0 | 16.783 | 3610.6 | 168.650 |
| | Ap + Syl + H | 77.820 | 5.984 | 16.194 | 3386.1 | 152.990 |
| | Ap + Syl + H | 48.826 | 34.635 | 16.537 | 2340.4 | 83.607 |
| **F** | Ap + Syl + Db3 +H | 45.990 | 37.789 | 16.219 | 2259.6 | 79.163 |
| | Ap + Db3 + H | 34.365 | 26.740 | 38.893 | 2564.3 | 122.073 |
| | Db3 + Syl + H | 41.483 | 46.214 | 12.302 | 2138.7 | 66.515 |
| | Db3 + Syl + H | 14.238 | 82.339 | 3.421 | 1376.3 | 16.277 |
| **G** | H + Syl+ Ls + Lc | 4.697 | 95.241 | 0.061 | 510 | 3.802 |
| **M** | H + Ls + Lc | 0 | 99.947 | 0.052 | 499.1 | 6.253 |
| **N** | H + Syl + Lc | 5.553 | 94.446 | 0 | 517.3 | 5.855 |

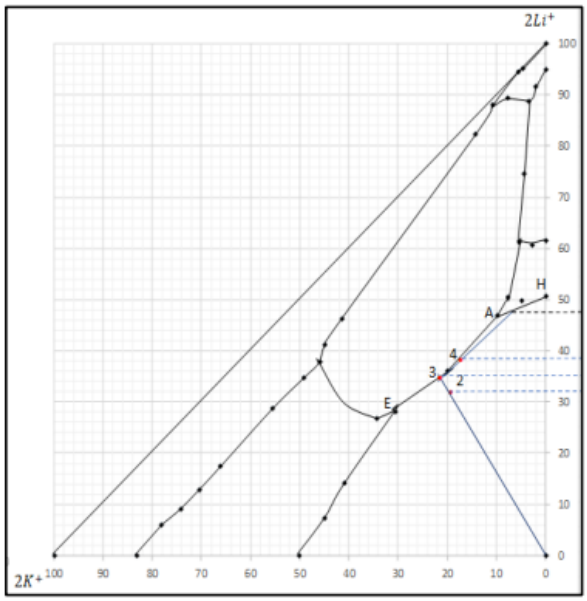



**Figura 8** Diagrama de fases triangularrectangular, Proyección de Janecke enbase seca ($2Li^+$. $2K^+$ y $SO4^{-2}$) a 35ºC

La figura 8 se muestra el recorrido del procesode evaporación presentada en el Diagramatriangular rectangular en base seca ($2Li^+$. $2K^+$y $SO4^{-2}$) a 35ºC.

Donde:

*Th*, **Na2SO4;** *Syl*, **KCl;** *Ap*, **NaK3(SO4)2;** *Db1*,**Li2SO4*3Na2SO4*12H2O;** *Db2* **$Li_2SO_4$*$Na_2SO_4$ ;** *Db3* **2Li2SO4*Na2SO4*K2SO4;** *Ls*, **Li2SO4*H2O**

La tabla 6 muestra la concentración del ion Li+ teórico y experimental que forman el sistema quinario del Diagrama de fases, observando que en la etapa 3 se puede conseguir una concentración alta de Litio

**Tabla 6** Proceso de evaporación teórico y experimental (g/L)

| | **Diagrama de Janecke** | **Experimental** |
|---|---|---|
| **Etapa** | $Li^+$ | $Li^+$ |
| **inicial** | 0.889 | 0.889 |
| **1** | 1.376 | 1.29 |
| **2** | 2.644 | 2.636 |
| **3** | 6.960 | 6.412 |

Con el diagrama de Janecke no se puede determinar la evolución de las concentraciones de otros iones presentes en lasalmuera.

### 3.4. Precipitación del Sulfato de Bario

Para eliminar el ion sulfato mediante precipitación como cloruro de sulfato a partir de salmuera concentrada en litio, se determina cantidades de cloruro de bario con un excesopara que la reacción 5 sea completa.

$$Ba^{+2} + SO_4^{-2} \rightarrow BaSO_4 \quad (5)$$

Con datos experimentales para la curva %exceso vs ppm $SO4^{-2}$, se determina por el método de espectrofotometría, el porcentaje de $BaCl_2$ el cual será 3% en exceso para obtener menor concentración de $SO4^{-2}$ residualen la salmuera. La concentración inicial determinada fue 54,925.0 ppm $SO4^{-2}$ y se

logró reducir a 75 ppm $SO_4^-$

### 3.5. Precipitación del carbonato de litio

Se adiciona carbonato de sodio a la salmueradonde los iones de carbonato y iones de litiose combinan para formar un precipitado decarbonato de litio según la reacción 6.

$$2Li^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Li_2CO_3 \downarrow \quad (6)$$

A un pH básico mayor a 7.7, una temperatura de 80ºC y tiempo de 60 min se garantiza la formación de carbonatos y en consecuencia la formación de carbonato de litio. Además, en lasolución se quedan los carbonatos de sodio y potasio que se puedan haber formado, ya que son solubles a altas temperaturas y no precipitaran con el carbonato de litio. El precipitado se secó a una temperatura de 80ºCy se analizó determinándose una concentración final de litio 6.522 (g/L) con una pureza de 95.8% en el cristal formado. El

% de recuperación de Litio en todo el procesofue 64%.

Para la caracterización del precipitado de carbonato de litio después del proceso de secado y pesado, se lo lleva a analizar mediante el equipo de difractograma de rayos

X. El producto final es un polvo blanco fino con una pureza de 95.8 %, la composición de este producto se muestra en el difractograma por XRD en la figura 9.

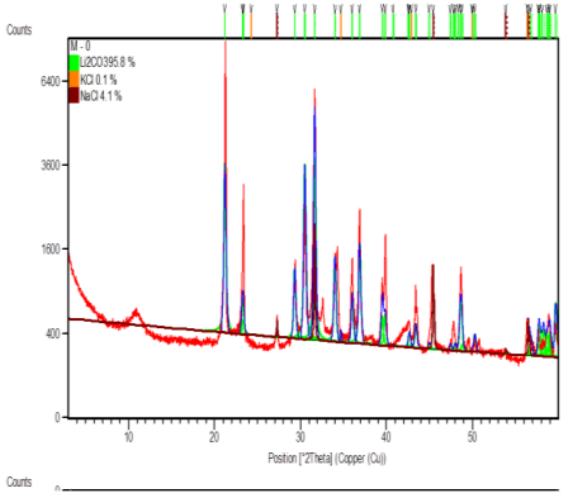



**Figura 9** Difractograma por XRD deLi2CO3

### 1.1. Cinética de precipitación de Li2CO3

Se determina que se trata de una reacción homogénea porque es en una sola fase. En esta investigación, para modelar la cinética de cristalización del carbonato de litio, en procesos llevados a cabo isotérmicamente, se usa la ecuación planteada por Avrami, descrito en las ecuaciones 7 y 8 (Chunlong Zhao, 2018).

$$X = 1 - e^{-kt^n} \quad (7)$$

$$ln\,[-\ln(1 - X)] = lnk + n * lnt \quad (8)$$

donde X es la conversión de litio, k es la constante cinética, t es el tiempo de reacción yn es el factor de Avrami u orden de reacción. Para determinar el modelo

cinético se experimenta a tres diferentes temperaturas(40, 60 y 80 ºC) y tiempos (20, 40 y 60minutos). Se grafica Ln(t) vs Ln(-Ln(1-X)),del cual se halla el factor de Avrami y la constante cinética por regresión lineal como seobserva en la tabla 7.

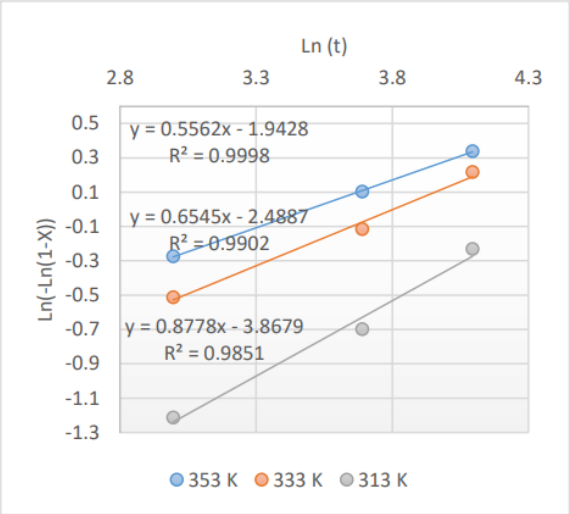



**Figura 10** Determinación de la constante cinética

**Tabla 7** Parámetros cinéticos determinados adiferentes temperaturas

| T(K) | n | R | k |
|---|---|---|---|
| 313 | 0.88 | 0.985 | 0.021 |
| 333 | 0.65 | 0.990 | 0.083 |
| 353 | 0.56 | 0.998 | 0.143 |

El factor de Avrami ¨n¨ u orden de reacción esuno, también indica que el crecimiento de las partículas de $Li_2CO_3$ son unidimensionales. Además, se puede observar que los valores de correlación son próximos a la unidad, lo que indica una buena precisión mediante la ecuación de Avrami.

La energía de activación se calcula mediante la ecuación matemática de Arrhenius linealizada que expresa la relación entre k y latemperaturas (TORO, 2012).

$$\ln(k) = \ln(A) - Ea/RT \qquad (9)$$

Dónde: **A** = factor de frecuencia o pre-exponencial. [=] $s^{-1}$. **Ea** = energía de activación [=](J)$(mol)^{-1}$ o $(cal)(mol)^{-1}$.**R** = constante de los gases = 8.3145 $(J)(K*mol)^{-1}$

**T** = temperatura [=] K.

Se procedió a graficar por ajuste de curva Ln(k) vs 1000/T (fig. 11), para determinar laenergía de activación de Arrhenius.

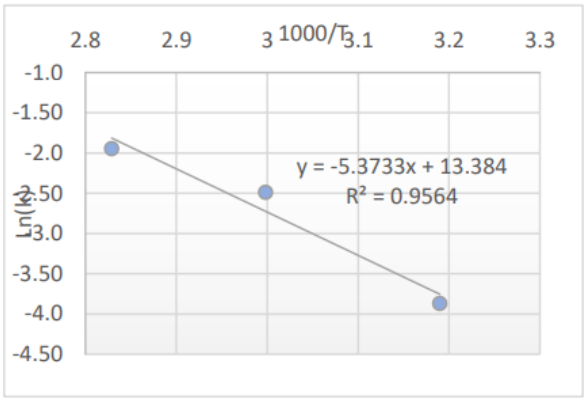



**Figura 11** Diagrama de Arrhenius paradeterminar la activación de

energía

Conforme al resultado obtenido de la figura 11 se muestra la energía de activación como
44.67 (KJ/mol). Por lo que esta es la energía mínima necesaria que deben poseer las moléculas del reactivo para que ocurra la reacción.

Además, se puede señalar que en el proceso alincrementar la temperatura la rapidez de reacción es acelerada, esto debido almovimiento de partículas que aumentan latemperatura, por lo cual a temperaturas más altas las colisiones tienen mayor energía rompiendo los enlaces, dando lugar a una mayor superficie de contacto y con ello una velocidad de reacción mayor.

## 4. Conclusión

Con el proceso integrado desarrollado en la investigación, se obtuvo cristales de carbonato de litio con una concentración de 6.522 g/L y pureza de 95.8% grado comercial, además de lograr una eficiente separación del ion magnesio mediante síntesis de hidrotalcita para formar el precipitado

$$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3{*}4H_2O.$$

Como subproductos se tienen a la Hidrotalcita (etapa de síntesis de Hidrotalcita) y el sulfato de bario en la etapa de desulfatación.

Para la determinación de los parámetros de lacinética de precipitación del $Li_2CO_3$, se aplicóla ecuación de Avrami:

$$: X = 1 - e^{-kt}{}^{n}$$

Y mediante pruebas experimentales a tres diferentes tiempos y temperaturas se determinó la energía de activación de 44.67(KJ/mol). Se ha demostrado experimentalmente que la velocidad de reacción depende principalmente de la temperatura y de las concentraciones de las especies

## 5. Bibliografía

Avrami, M. (2012). Kinetics of Phase Change. I General Theory. *Chemical Physics*.

Chunlong Zhao, Y. Z. (2018). Lithium carbonate recovery from lithium-containing solution by ultrasound assisted precipitation. *Ultrasonic SONOCHEMISTRE*.

Evaporiticos, G. N. (2015). *Memoria-2015.* Potosi - Bolivia: Gerencia Nacional deRecursos Evaporiticos.

Huaiyou Wang, Y. Z. (2017). Recovery of both magnesium and lithium from high Mg/Li ratio brines using a novelprocess. *Hydrometallurgy*.

(2014). *MEMORIA 2014.* Potosi - Bolivia: Unidad de Comunicación GNRE.

TORO, J. C. (2012). *PRODUCCIÓN DE*

*SULFATO DE SODIO MEDIANTE CRISTALIZACIÓN REACTIVA.* Manizales - Colombia: Universidad Nacional de Colombia.

Xu Zhao**. Qi Zhang, H. W. (2017). Extraction of Lithium from Salt Lake Brine. *National Natural Science Foundation og China*.

Yuanhui Liu, Y. G. (2014). Solid−Liquid Metastable Phase Equilibria in the Five-Component System (Li + Na + K + Cl + SO4 + H2O) at 308.15 K. *Chemical & engineering*.

Zhi-yong Ji a, c. Q.-b.-s.-y.-x. (2016). Preliminary study on recovering lithium from high Mg2+/Li+ ratio brines by electrodialysis. *EL SEVIER*.

Zhiyong Zhou, W. Q. (2012). Recovery of Lithium Using Tributyl Phosphate in Methyl Isobutyl Ketone and FeCl3. *Industrial & Engineering ChemistryResearch*.

ESTADO PLURINACIONAL DE BOLIVIA
Ministerio de Educación
Moromboeguasu Jeroata
Yachay Kamachina
Yaticha Kamana

00056

MINISTERIO DE educación
ESTADO PLURINACIONAL DE BOLIVIA

MERCOSUR cnacu

*LA COMISIÓN NACIONAL DE ACREDITACIÓN DE CARRERAS UNIVERSITARIAS*

*En sujeción y al amparo de la Ley Nº 070 de la Educación "Avelino Siñani - Elizardo Pérez" del 20 de diciembre de 2010*

# CERTIFICA

*Que la Carrera de:*

## INGENIERÍA INDUSTRIAL

*de la*

## UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

*con sede académica en la ciudad de* LA PAZ, *ha cumplido los criterios establecidos para la*

## ACREDITACIÓN

*al Sistema ARCU - SUR, del MERCOSUR EDUCATIVO*

*Este reconocimiento de la Calidad Académica tiene alcance Regional en el MERCOSUR, con validez de un periodo de seis (6 ) años.*

*La Paz, septiembre de 2019*

*Msc.Lic. Eduardo Cortez Baldivieso*
*Presidente de la Comisión Nacional de Acreditación de Carreras Universitarias de Bolivia*

*Lic. L. Antonio Carvalho Suárez*
*Vocal de la Comisión Nacional de Acreditación de Carreras Universitarias de Bolivia*

*Abog. Lyon Justo Roberto Bohórquez Ayala*
*Vocal de la Comisión Nacional de Acreditación de Carreras Universitarias de Bolivia*

## COMITÉ EJECUTIVO DE LA UNIVERSIDAD BOLIVIANA

**Certifica que:**

**La CARRERA DE INGENIERÍA INDUSTRIAL de la UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS, ha concluido de manera satisfactoria el proceso de Evaluación Externa con fines de Acreditación, de acuerdo al Reglamento vigente en el Sistema de la Universidad Boliviana.**

**Que, al amparo de la Resolución No. 92/2023 de la II Conferencia Nacional Ordinaria de Universidades, llevada a cabo el día 14 de febrero del año en curso, en la ciudad de Sucre, la CARRERA DE INGENIERÍA INDUSTRIAL de la Universidad Mayor de San Andrés de la ciudad de La Paz es reconocida como:**

## UNIDAD ACADÉMICA ACREDITADA

**El periodo de Acreditación se extiende hasta el 05 de septiembre del 2025.**

**Es cuanto certificamos en honor a la verdad con el respaldo de la documentación respectiva.**

**La Paz, marzo 2023**

M.Sc. Ing. Freddy Mendoza Espinoza
**SECRETARIO EJECUTIVO NACIONAL**

M.Sc. Lic. José Luis Segovia Saucedo
**SECRETARIO NACIONAL DE EVALUACIÓN Y ACREDITACIÓN**

Abog. Israel Hugo Centellas Vargas
**SECRETARIO NACIONAL DE DESARROLLO INSTITUCIONAL**

Ing. Mario Fernando Urey Contreras
**SECRETARIO NACIONAL ACADÉMICO**

industrial.umsa.bo / iiifi.umsa.bo / inuisiso.umsa.bo / iniam.umsa.bo

Universidad Mayor de San Andres
Facultad de Ingenieria

Todos los Derechos Reservados, 2023
La Paz - Bolivia

Av. Mcal. Santa Cruz N° 1175
Plaza del Obelisco
Mezzanine, Edificio Facultad de Ingenieria
Tel. 2205000 - 2205067 Int. 1402
Web: industrial.umsa.bo
Email: ingindustrial@umsa.bo
revistaindustrial4.0@umsa.bo
Campus Universitario - Cota Cota, calle 30

by: