



UNIVERSIDAD
DE ATACAMA

INFORME DE CIERRE FONDO DE INNOVACIÓN PARA LA COMPETITIVIDAD (FIC -R)

Universidad de Atacama – Gobierno Regional de Atacama



Proyecto Financiado con Recursos del Fondo de Innovación para la Competitividad FIC-R del año 2014 del Gobierno Regional de Atacama



INFORME DE CIERRE

“Desarrollo y comprobación de la viabilidad del uso de membranas como conductores sólidos de cloruro de litio y como precursor de un proceso de obtención eficiente, que permita posicionar la minería de litio en la Región de Atacama (y nivel país) de manera sostenible y ecológicamente sustentable, contribuyendo así a mejorar la competitividad, el desarrollo y la calidad de vida de sus habitantes.”

Código BIP 30337582

Resolución exenta FNDR N°330 del 18 de Noviembre de 2014

Período de Evaluación: 11/2014 – 05/2017

Director del proyecto: Dr. Klaus Bieger



Mayo de 2017



ÍNDICE

1	Introducción	4
2	Resumen Ejecutivo del Proyecto	6
2.1	Pasos iniciales y caracterización de las salmueras	6
2.2	Ensayos con membranas	7
2.1.1	Ensayos con membranas alimenticias comerciales	9
2.1.2	Membranas de poliuretano	10
2.1.3	Ensayos con membranas de PTFE	13
2.3	Resumen Ejecución Financiera del Proyecto (\$ Nominales)	15
2.4	Análisis de la Ejecución Financiera	16
3.	Aspectos Relevantes sobre Implementación del Proyecto	17
3.1	Logros y Resultados del proyecto	17
3.2	Cumplimiento de los objetivos derivados de la implementación del Proyecto	17
3.3	Impactos directos e indirectos de la implementación del proyecto	18
3.4	Dificultades durante su ejecución (externas e internas)	18
3.5	Desafíos Futuros	20
4.	Conclusiones	21
5.	Anexos	22
	Anexo N° 1: Presentación sobre el proceso químico de la separación selectiva por membranas	22
	Anexo 2: Datos de análisis de muestras del Salar de Maricunga	29

1 INTRODUCCIÓN

El litio es uno de los recursos naturales estratégicos más importantes del siglo XXI y Chile es actualmente el mayor productor mundial de este elemento. Su importancia se debe principalmente a su uso en baterías y acumuladores de energía eléctrica que son la base de casi todos los dispositivos eléctricos y electrónicos móviles y que son esenciales para el desarrollo de vehículos eléctricos.



Imagen N°1. Balsa de evaporación de salmuera en la extracción tradicional de litio

El litio se encuentra en forma de cloruro en los salares del norte del país junto con sales de otros elementos sobre todo alcalinos y alcalinotérreos.

Actualmente se obtiene a partir de un proceso largo que empieza con la cristalización fraccionada de diferentes sales presentes en las salmueras del salar. Después se precipitan los metales alcalinotérreos restantes y finalmente el litio en forma de su carbonato (Li_2CO_3). Este carbonato finalmente es el producto comercializado.

Durante el proceso se deben evaporar grandes cantidades de agua que hace bajar el nivel freático aumentando aún más la carencia hídrica en una zona que ya de por sí pertenece a una de las más secas del mundo. También se generan grandes cantidades de sales residuales.

Por los problemas asociados es deseable encontrar técnicas alternativas que permiten conseguir las sales de litio.



Se sabe que el cloruro de litio es una de las pocas sales solubles en disolventes orgánicos. Su solubilidad en acetona es por ejemplo de 1,2 % p/p aunque baja al aumentar la temperatura. Esta diferencia de solubilidad en principio permite separar el cloruro de litio de las demás sales. Sin embargo aplicado a las sales sólidas se trata de un proceso poco eficiente ya que no se alcanza el cloruro de litio incluido en granos grandes formados por otros compuestos y además se pierde una gran cantidad de disolvente en los poros del sólido que es muy difícil de recuperar.

Así surgió la idea de usar una membrana plástica como “disolvente sólido” en contacto directamente con la salmuera que permite la difusión de todo el cloruro de litio disponible. Los datos experimentales disponibles además indican que la solubilidad del LiCl en disolventes orgánicos es una consecuencia de la formación de pares de iones. Esta se ve favorecida por la elevada concentración de cloruro que hay en la salmuera. Si al otro lado de la membrana se coloca agua des ionizada la sal de litio se disolvería de nuevo en el agua. Ya que aquí la concentración de Cl^- es baja el cloruro de litio no podría difundir de vuelta a la salmuera y se obtendría un proceso simple de obtención de LiCl.

(Presentación de las bases del proceso – anexo 1)

2 RESUMEN EJECUTIVO DEL PROYECTO

2.1 Pasos iniciales y caracterización de las salmueras

Para poder realizar pruebas de membranas en condiciones lo más reales posibles hace falta conocer bien las salmueras presentes en el salar de Maricunga como posible lugar explotable por el proceso. Por ello en un primer instante se previeron ya varios viajes al salar para recoger muestras y analizarlas.

Ya en el primer viaje quedó claro que el salar es hidrológicamente un cuerpo bastante más complejo y dinámico de lo que puede parecer a primera vista. Aparte del afluente desde la Laguna Santa Rosa que es bien visible desde el aire existen numerosos afluentes que afloran en las orillas del salar y lo nutren con un flujo constante tanto de agua como de sales. Estas afluentes sólo son apreciables en el lugar.



Imagen N°2. Toma de muestras en las orillas del Salar de Maricunga.

El dinamismo resultante hace que las concentraciones de los elementos y especialmente de los elementos traza como el cloruro de litio son bastante variables en toda la periferia. Para poder apreciarlo y caracterizarlo se tomaron muestras en lugares de la orilla accesibles por vehículo y se analizaron por diferentes métodos. Desgraciadamente no se pudo acceder al centro del salar que hubiese permitido probablemente obtener muestras más representativas para el conjunto ya que en una excursión el acceso fue prohibido por carabineros estacionados en el puesto fronterizo y después las lluvias caídas aumentaron tanto el nivel del agua que las rutas existentes anteriormente ya no eran transitables.



Sin embargo las muestras recogidas permitieron caracterizar las salmueras costeras y dar un primer pase en la determinación de la dinámica e hidroquímica del cuerpo de agua del Salar de Maricunga.

Se consiguió realizar una caracterización inicial del cuerpo de agua del salar de Maricunga tanto en su contenido en litio como en metales traza. Los resultados preliminares muestran que el salar no es un cuerpo estático sino dinámico con diversos afluentes en su periferia que alteran la composición local de las aguas especialmente en los elementos minoritarios.

También se detectaron zonas con contenidos relativamente elevados en metales de valor comercial como el estaño, hafnio o tántalo. Siguiendo el cauce de las aguas que causaron estas alteraciones locales se podrían quizás encontrar yacimientos explotables de minerales con contenido en estos elementos.

Los datos obtenidos se encuentran en el anexo 2.

2.2 Ensayos con membranas

Debido a las dificultades de encontrar membranas técnicas se realizaron los primeros ensayos con membranas comerciales pensados inicialmente para el sector alimenticio. Como método para detectar si hay o no transporte de sales por la membrana se optó por la conductividad. Se trata de un método bastante económico y rápido que permite el monitoreo en tiempo real de los cambios que se presentan en el sistema. El inconveniente es que se trata de un método indirecto que no diferencia entre los diferentes iones. Sin embargo los valores y su evolución en el tiempo permiten hacer ya una primera estimación si en un experimento los resultados pudieron deberse a procesos de transporte selectivo o no. Una vez obtenidos datos prometedores las muestras obtenidas por difusión deberían analizarse con otros métodos para averiguar si efectivamente se trata de un enriquecimiento de LiCl o si se ha observado otro fenómeno.

En los ensayos realizados se incluía salmuera de la muestra MA3 en envases previstos de membranas comerciales. Posteriormente se puso este montaje en contacto con agua destilada. Con los equipos de medición de conductividad se determinó la variación de la conductividad a lo largo del tiempo.

La conductividad es un indicador para la presencia de sales en el agua. A concentraciones bajas es proporcional a la concentración de iones presentes. De esta manera si se observa un aumento en la conductividad esto es normalmente indicativo para un proceso de difusión de sales a través de la membrana. Si el aumento es muy lento y se observa una disminución del volumen también se puede atribuir a efectos de evaporación que concentran las sales residuales presentes en el agua o que han sido disueltos del vidrio. En esta caso se consigue sólo un “falso positivo”.

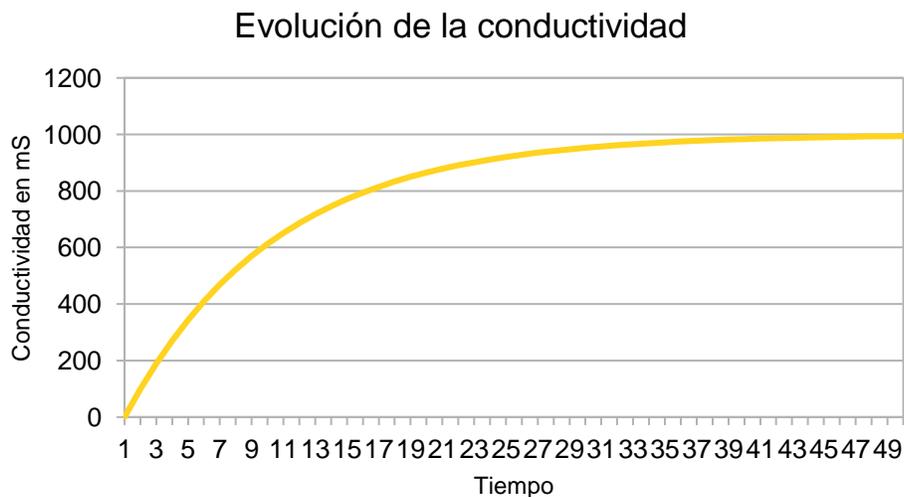


Gráfico N° 1. Diagrama conductividad/tiempo idóneo esperado para una membrana muy delgada (sin tiempo de inducción).

Lo esperado para un proceso de difusión selectiva sería una curva conductividad/tiempo que inicialmente se casi plana. Esta fase de inducción corresponde al tiempo que requieren las sales para pasar por la membrana. Luego se debe observar un aumento rápido de la conductividad que corresponde a un transporte relativamente rápido del LiCl que luego al agotarse el recurso en la salmuera se acerca asintóticamente a una recta paralela al eje x.

La velocidad del proceso dependerá de factores como el tamaño de la superficie de la membrana, su grosor, la solubilidad del LiCl en el material, la velocidad de difusión y por lo tanto la temperatura, la concentración de otras sales, turbulencias presentes en las disoluciones etc.

Los valores absolutos reflejarán además la concentración de cloruro de litio en la disolución de partida.

2.2.1 Ensayos con membranas alimenticias comerciales

En unos primeros ensayos se consiguieron datos que se aproximan a la curva deseada aunque al final de la medición parecen haber aparecido agujeros en la membrana permitiendo la mezcla indiscriminada de las disoluciones. El resultado era muy esperanzador ya que se aproximaba en su primer tramo mucho a la curva prevista.

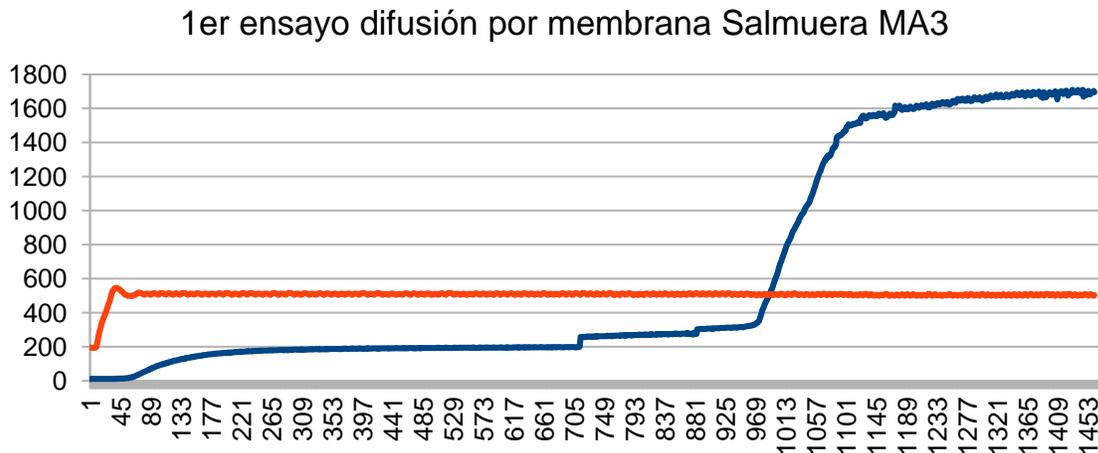
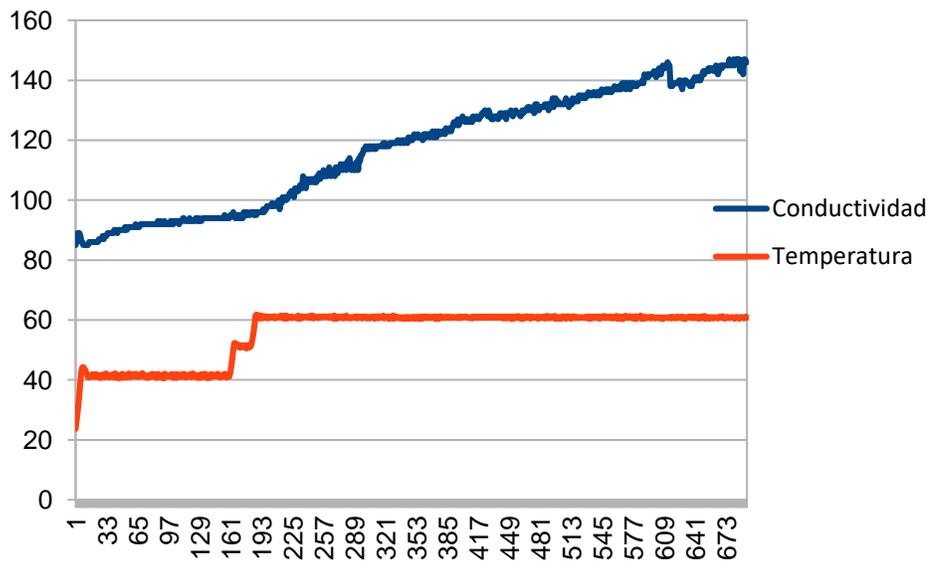


Gráfico N°2. Evolución de la conductividad (azul) y de la temperatura (rojo) en ensayo de difusión por membrana marca "Lider"

Al repetir el experimento sin embargo se pudo demostrar que no se trataba de aumentos de conductividad por transporte selectivo sino por contacto directo entre las dos disoluciones ya que usando de nuevo el mismo material no se pudieron observar los mismos aumentos sino la conductividad se mantuvo constante o se produjo un aumento más rápido por la presencia desde el inicio de poros.

Se realizaron intentos a diversas temperaturas ya que se espera un aumento de la velocidad de difusión a temperaturas más elevadas mientras que la formación de pares de iones que es según la teoría necesaria para el transporte por medios polares no-acuáticos se ve dificultada. El resultado de estos ensayos en el cual se emplearon films de diversos fabricantes eran curvas como la siguiente que muestran ausencia de transporte hasta la aparición de poros respectivamente la ruptura del film:

También se consiguieron resultados como en el caso del film alimenticio "Cling Wrap":

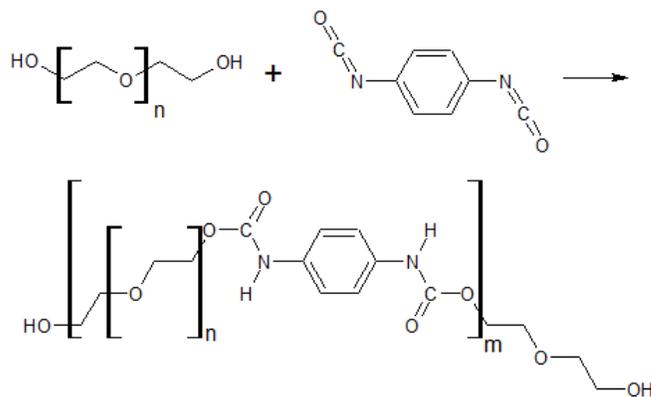


Se observa que inicialmente se consiguió un ligero aumento de la conductividad a 40 °C que luego se aceleró al aumentar la temperatura hasta los 60 °C. Sin embargo la mayor concentración de sales asociada al fenómeno no se debe a transporte de LiCl sino a la evaporación del agua.

Los mismos resultados se dieron con las membranas de otras marcas presentando en menos o mayor medida micro poros desde el inicio o rupturas de membrana a lo largo de los ensayos.

2.2.2 Membranas de poliuretano

Después de estos ensayos se realizaron experimentos de síntesis de poliuretanos basados en polietilenglicol y diisocianato:



Este polímero promete ser buen candidato para ensayos de difusión ya que los glicoléteres se conocen por acomplejar iones de litio. De esta manera pueden permitir el paso de sales de litio mientras que otros cationes como el sodio o el potasio no se ajustan tan bien a la esfera de coordinación ofrecida y sus sales se quedarían retenidos por la membrana.

Como esperado en la reacción se obtuvieron materiales plásticos que precipitaron lentamente de la disolución orgánica. Así se aplicaron pequeñas cantidades de la mezcla de reacción a placas petri dejando evaporar el disolvente. El resultado eran films que recubrieron el fondo de las placas. Desgraciadamente no era posible despegarlos del vidrio. Así en otros ensayos se aplicó parafina al vidrio para así disminuir las fuerzas de adhesión y poder conseguir una membrana para los ensayos. Desgraciadamente este intento tampoco dio frutos y la membrana obtenida siempre estaba tan pegada al envase que no pudo ser separada. Además en todos estos ensayos las imperfecciones en vidrio y mesa hacían que el grosor del film obtenido no era uniforme sino presentaba muchas irregularidades.

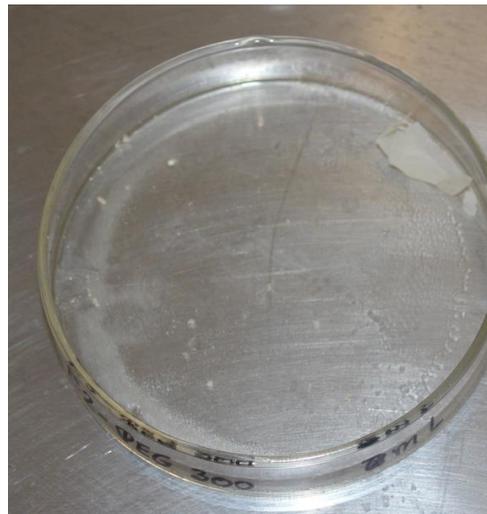


Imagen N° 3. Placa petri recubierta de película de poliuretano. La adhesión entre película y vidrio es tan fuerte que no permite la separación y por con ello el uso de la película como membrana

Finalmente se optó por una técnica inspirada en los procesos de obtención de vidrio dejando evaporar el disolvente orgánico desde la superficie de un vaso de precipitados semi-lleño de agua. Así se conseguía una superficie completamente plana y horizontal que además no tenía ninguna posibilidad de adhesión entre la superficie y el film formado.

Efectivamente esta técnica permitía la obtención de membranas delgadas y el control relativamente fácil del grosor con la cantidad y concentración de la disolución empleada aunque la homogeneidad aún no era la deseada probablemente por efectos de contracción de superficie y corrientes de convección presentes en las disoluciones.

También las propiedades mecánicas eran tan deficientes así que se realizaron diversos intentos que consiguieron remediar algo estos defectos. Sin embargo en ningún caso se pudo realizar ninguna medición de difusión ya que siempre se rompían al llenar las celdas de medición con líquido.



Imagen N°4. Dos ensayos de obtención de membranas con la técnica de evaporación desde superficie de agua. En los primeros ensayos (izq.) las membranas eran muy quebradizas mientras que en los últimos (derecha) se consiguió mejorar algo las propiedades mecánicas.

Desgraciadamente no hubo tiempo para mejorar aún más las propiedades de las membranas obtenidas.

2.2.3 Ensayos con membranas de PTFE

Finalmente se consiguieron membranas hidrófugas de PTFE con microporos de China. Estas membranas están normalmente destinados para filtraciones. Sin embargo se esperaba que la propiedad hidrófuga impidiese la entrada de agua en los poros del filtro. Los poros además se iban a llenar con un líquido inmiscible con el agua pero que presentara grupos polares capaces de transportar el LiCl.



Imagen N°5. Celda de medición con membranas hidrófugas chinas.

La sustancia accesible hasta estas fechas que prometía tener propiedades apropiadas era la 2-octanona. Está relacionada con la acetona que es conocida como disolvente del cloruro de litio. Sin embargo al poseer grandes grupos orgánicos es mucho menos miscible con el agua.

Se realizaron ensayos impregnando las membranas con octanona. En todos los casos en pocos minutos los poros colapsaron y se observó la mezcla completa entre la salmuera y el agua destilada.

Una de las posibles razones podría ser que la octanona aún es demasiado soluble en el agua. Por ello se saturó tanto la salmuera como el agua destilada con octanona repitiendo el experimento. Aun así se observó la mezcla completa de las fases acuosas.

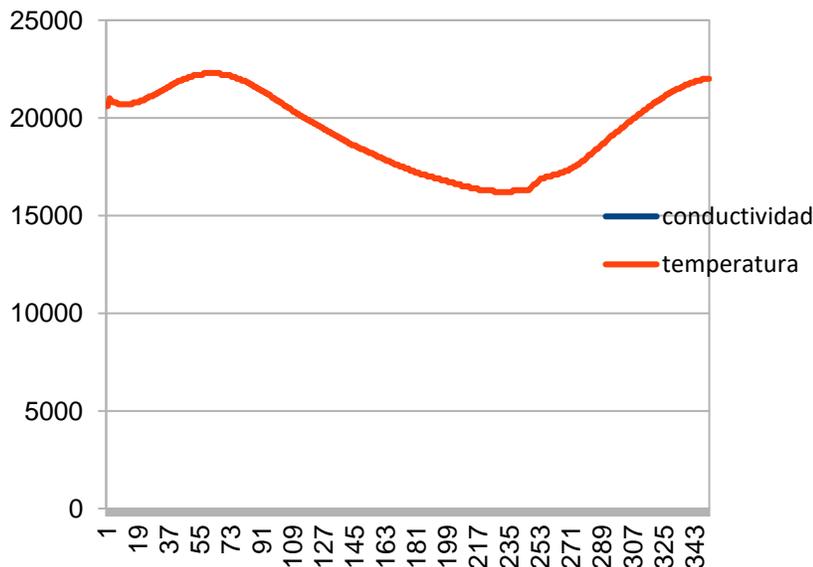


Gráfico N°3. Ensayo de difusión por membrana hidrófuga impregnada de 2-octanona. Se observa el aumento rápido de la conductividad casi al inicio debido al colapso de los poros. Las variaciones de la temperatura se deben a los cambios entre día y noche.

También es posible que el carácter hidrófugo de las membranas adquiridas no es lo suficientemente elevado o que el grosor de la membrana es demasiado escaso. Con los medios disponibles no es posible discriminar entre estas posibles explicaciones.

Finalmente se intentó usar 2 membranas con una capa de ocatnona entre medio esperando que por la mayor distancia y la barrera del disolvente orgánico no se pudiese dar el contacto. Sin embargo de nuevo el resultado era una subida rápida de la conductividad sólo explicable por el contacto directo del agua destilada con la salmuera.

Por ello sería deseable o disponer de sustancias orgánicas más hidrofóbicas. Estas podrían ser por ejemplo cetonas de grupos orgánicos mayores o sustancias perfluoradas como diperfluroalquil-glicol-éteres. Las sustancias perfluradas se conocen por su gran lipofilia y son por lo tanto candidatos prometedores para conseguir los fines deseados.

Una posible ruta de síntesis pasa por la reacción de cloruros de perfluroalquilácidos con glicol en presencia de bases nitrogenadas y la reducción de los ésteres obtenidos con hidruros complejos.

Desgraciadamente el cierre del proyecto no permitió indagar más en esta dirección.

2.3 Resumen Ejecución Financiera del Proyecto (\$ Nominales)

La Tabla 1 muestra el detalle del gasto efectuado en el proyecto del aporte realizado por el gobierno Regional de Atacama, según ítem ejecutado.

Tabla N°1: Detalle de gasto ejecutado del proyecto

Ítem	(1) Presupuesto Total \$			(2) Gastos Ejecutados \$: Efectivos + Gastos por pagar					(1-2) Saldo Presupuestario \$		
	Gore	Institución	Total	Gore		Institución		Total suma (a+b+c+d)	Gore	Institución	Total
				(a) EFECTIVO	(b) POR PAGAR	(c) EFECTIVO	(d) POR PAGAR				
Inversión	\$4.900.000	\$0	\$4.900.000	\$3.434.100	\$0	\$0	\$0	\$3.434.100	\$1.465.900	\$0	\$1.465.900
Total gastos de capital	\$4.900.000	\$0	\$4.900.000	\$3.434.100	\$0	\$0	\$0	\$3.434.100	\$1.465.900	\$0	\$1.465.900
Honorarios	\$5.000.000	\$0	\$5.000.000	\$4.400.000	\$0	\$0	\$0	\$4.400.000	\$600.000	\$0	\$600.000
Operación	\$7.271.481	\$0	\$7.271.481	\$2.137.384	\$0	\$0	\$0	\$2.137.384	\$5.134.097	\$0	\$5.134.097
Difusión	\$300.000	\$0	\$300.000	\$150.000	\$0	\$0	\$0	\$150.000	\$150.000	\$0	\$150.000
Total gastos corrientes	\$12.571.481	\$0	\$12.571.481	\$6.687.384	\$0	\$0	\$0	\$6.687.384	\$5.884.097	\$0	\$5.884.097
Total pesos \$	\$17.471.481	\$0	\$17.471.481	\$10.121.484	\$0	\$0	\$0	\$10.121.484	\$7.349.997	\$0	\$7.349.997

Notas:

- (1) **Presupuesto Total \$:** corresponde al total de remesas o cuotas transferidas por el Gobierno Regional de Atacama y al presupuesto comprometido por la Institución, según el proyecto y considerando reitemizaciones aprobadas por el Gobierno Regional de Atacama durante el año de ejecución.
- (2) **Gastos Ejecutados \$:** corresponde a los pagos girados con cargo a la cuenta del proyecto (efectivos), tanto con cargo a los recursos del Gobierno Regional como a los Institucionales. La suma de todos debe ser el total ejecutado a la fecha.
- (1)-(2) **Saldo Presupuestario \$:** corresponde a la resta de Presupuesto Total menos Gastos Ejecutados (Suma total).



2.4 Análisis de la Ejecución Financiera

El proyecto denominado **“Desarrollo y comprobación de la viabilidad del uso de membranas como conductores sólidos de cloruro de litio y como precursor de un proceso de obtención eficiente, que permita posicionar la minería de litio en la Región de Atacama (y nivel país) de manera sostenible y ecológicamente sustentable, contribuyendo así a mejorar la competitividad, el desarrollo y la calidad de vida de sus habitantes”**, se adjudicó por un monto total de \$28.947.500, de los cuales \$23.097.500 fue solicitado y adjudicado por el Gobierno Regional de Atacama y \$5.850.000 fue aporte valorizado por la Universidad de Atacama.

Del total adjudicado por el Gobierno Regional de Atacama, sólo fueron transferidos \$17.471.481, en 3 cuotas de acuerdo a lo siguiente:

- Cuota N°1. Transferida en el mes de Diciembre de 2014 y por un monto de \$5.774.000.-
- Cuota N°2. Transferida en el mes de Noviembre de 2015 y por un monto de \$5.774.375.-
- Cuota N°3. Transferida en el mes de Abril de 2016 y pro un monto de \$5.923.106.-

Del total transferido por el Gobierno Regional de Atacama, durante la ejecución del proyecto (Noviembre de 2014 – Mayo de 2017) se ejecutó un monto de \$10.121.484 y de acuerdo a lo siguiente:

- **Gasto de Inversión:** \$3.434.100.-
- **Gasto de Operación:** \$2.137.384.-
- **Gasto de Honorarios:** \$4.400.000.-
- **Gasto de Difusión:** \$150.000.-

De acuerdo a lo anterior, se debe reintegrar al Gobierno Regional de Atacama un monto de \$7.349.997.-

Del aporte valorizado realizado por la Universidad de Atacama, se ejecutó el monto total de \$5.850.000, lo cual se reflejó en los siguientes aportes:

- **Gasto de Inversión (Instalaciones):** \$3.750.000.-
- **Gasto de Operación (Gastos Básicos, Materiales Oficina, secretaria):** \$2.025.000.-
- **Gasto de Difusión (Socialización):** \$75.000



3 Aspectos Relevantes sobre Implementación del Proyecto

A continuación se detallarán los aspectos más relevantes obtenidos en el proyecto:

3.1 Logros y Resultados del proyecto

A pesar de las dificultades en el desarrollo se lograron alcanzar algunos objetivos importantes:

- Mejora del capital humano de la región:

En el proyecto se emplearon estudiantes como ayudantes de laboratorio. Estos adquirieron experiencia en la recogida de muestras, técnicas de laboratorio, interpretación de datos etc. Estas experiencias les ayudarán en su futura carrera y ello fortalecerá el capital humano en la región. Además la posibilidad de poder ganar tanto dinero como experiencia incorporándose en proyectos de investigación es un aspecto motivador que ayuda a mejorar los resultados académicos de más estudiantes si se consiguen más iniciativas de investigación desarrollados con estudiantes.

- El material de laboratorio adquirido seguirá siendo utilizado en proyectos de docencia y de investigación aportando así calidad a la formación de los estudiantes de la UDA y mejorando así el capital humano de la región.

- Con los materiales disponibles se probaron diferentes membranas y sus modificaciones en diferentes condiciones para averiguar su aptitud como medio para separar el cloruro de litio. Desgraciadamente en ningún caso se observaron fenómenos atribuibles a la difusión selectiva de esta sal.

Ello no significa sin embargo que la idea no sea viable. Como dijo Edison tras miles de ensayos fallidos de conseguir una bombilla incandescente: "No fueron mil intentos fallidos, fue un invento de mil pasos". Así que los ensayos fallidos también se pueden ver como pasos hacia un resultado más satisfactorio.

3.2 Cumplimiento de los objetivos derivados de la implementación del Proyecto

A pesar de las dificultades se consiguió caracterizar las salmueras del salar de Maricunga y realizar diversas mediciones en membranas con posibilidades de servir como membranas de transporte selectivo. Concretamente se realizaron experimentos con 3 tipos de films alimenticios, se probaron diversas membranas de poliuretano aunque su resistencia mecánica resultó insuficiente y se probaron membranas porosas con relleno de moléculas de posible transporte selectivo aunque a pesar de tratarse de membranas de PTFE presuntamente hidrófugas los poros colapsaron en muy poco tiempo sin posibilidad de conseguir un transporte selectivo.



3.3 Impactos directos e indirectos de la implementación del proyecto

El impacto directo sobre la población es aún escaso. Sin embargo los datos de análisis recogidos en el salar pudieron ayudar a empresas mineras o de explotación del litio a optimizar el lugar de la implantación de sus instalaciones.

También se consiguió un impacto favorable sobre los estudiantes de la UDA que pudieron participar como ayudantes en un proyecto de investigación. Así aprendieron diversas técnicas que les serán útiles en el desarrollo de sus futuras profesiones.

3.4 Dificultades durante su ejecución (externas e internas)

- La principal dificultad encontrada en el proyecto es la lentitud de los procesos burocráticos que se requieren para la adquisición del material requerido. Estas trabas no han permitido desarrollar todos los experimentos que se querían desarrollar ya que a pesar de las prórrogas conseguidas hasta el final no se han conseguido materiales y reactivos imprescindibles para realizar modificaciones sobre materiales de membranas.

Además es casi imposible adquirir materiales fuera del mercado oficial chileno y muchos dispositivos de investigación no está disponible en el mercado nacional.

Las licitaciones para pequeños importes también resultan sumamente ineficientes ya que las escasas ganancias no justifican en las empresas ofertantes el enorme sobrecoste que supone la carga burocrática del proceso. Así que las líneas licitadas a menudo se quedan desiertas o las licitaciones son mucho más caras que el mismo producto en compra directa.

- Otra dificultad es la escasa disponibilidad de membranas en el mercado. A pesar de haber encontrado artículos científicos sobre dispositivos con membranas que pudieran servir para la finalidad del proyecto no era posible conseguir membranas sin perforaciones en ninguna casa comercial nacional e incluso los intentos de conseguirlo en el mercado internacional resultaron infructuosos.

Por ello se desarrolló otra estrategia aprovechando membranas porosas hidrofóbicas intentando llenar los poros con moléculas transportadoras.

- El hecho de compartir el laboratorio con docencia puso en peligro la integridad del material usado en los ensayos. Así en dos ocasiones los estudiantes en prácticas encendieron la placa calefactora debajo del montaje de los experimentos resultado en la fusión y pérdida total de la celda de difusión y en una ocasión incluso de la sonda de medición que debe ser repuesta.

- La actuación de Carabineros impidió la recogida de las muestras mas importantes del centro del salar. Estas muestras tampoco pudieron ser recogidas en otra salida a terreno debido a las aguas de lluvia acumuladas en el salar que hizo intransitables las rutas existentes anteriormente.



- La carga académica en la UDA dificulta el desarrollo de trabajos de investigación que en general requieren al menos de medio a un día continuo de presencia en el laboratorio. Esta carga se vio aumentada incluso por la muerte inesperada de una compañera de departamento cuyas clases debían ser impartidas por el resto de los compañeros. También la obligación de asistir a perfeccionamientos en el tiempo previsto para investigación perjudica el desarrollo de los trabajos.
- Uno de los problemas técnicos más importantes encontrados durante el proyecto era la corrosión de las pinzas utilizadas para unir las partes de la celda de medición, especialmente al final del experimento cuando estaban en contacto con aguas salobres. Se pudo amortiguar aplicando pintura anticorrosiva aunque no desapareció del todo. El óxido y otras sales formadas también aumentan la conductividad y además ensucian la superficie de los electrodos de la sonda de conductividad. Por ello en futuros diseños se intentará sustituir estas piezas metálicas por otras plásticas anticorrosivas.



3.5 Desafíos Futuros

Ya que aún no se han encontrado las condiciones para poder realizar el proceso de separación selectiva de LiCl hay que seguir investigando sobre posibles materiales y condiciones que permiten conseguir el objetivo. El ritmo de estos trabajos será probablemente marcado por la posibilidad de adquisición de los materiales necesarios que es el principal factor limitante encontrado durante el proyecto.



4 Conclusiones

Dentro de las conclusiones del proyecto se tiene:

- Se consiguió una caracterización inicial de los elementos traza presentes en las aguas del salar de Maricunga. Estos datos pueden ayudar a aclarar el dinamismo presente en este cuerpo de agua que a menudo se ve como casi estático. Sin embargo se detectó la presencia de afluentes importantes que al menos a nivel local impactan sobre la composición de las salmueras presentes.
- Con respecto a las membranas se comprobaron las membranas disponibles en diferentes condiciones. Desgraciadamente en ninguno de los casos se pudieron observar fenómenos atribuibles a un proceso de transporte selectivo de materia a través de los medios probados. Ello aún no significa que la idea no sea viable ya que desgraciadamente la cantidad de membranas probadas es muy reducida.

5 Anexos

Anexo N° 1: Presentación sobre el proceso químico de la separación selectiva por membranas

La presentación contiene animaciones y transiciones. Por ello en algunas imágenes aparecen textos e imágenes sobrepuestos.



Membranas para la obtención de Litio

Desarrollo y comprobación de la viabilidad del uso de membranas como conductores sólidos de cloruro de litio y como precursor de un proceso de obtención eficiente, que permita posicionar la minería de litio en la Región de Atacama (y nivel país) de manera sostenible y ecológicamente sustentable, contribuyendo así a mejorar la competitividad, el desarrollo y la calidad de vida de sus habitantes.



Klaus Bieger

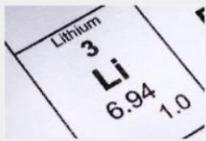


Membranas para la obtención de Litio

El litio es el primer metal en el sistema periódico. Ello hace que tiene unas características extraordinarias. Destacan dos récords:

- Menor densidad de todos los metales ($D = 0,534 \text{ g/cm}^3$)
- Mayor potencial electroquímico ($\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ : E_0 = 3,05 \text{ V}$)

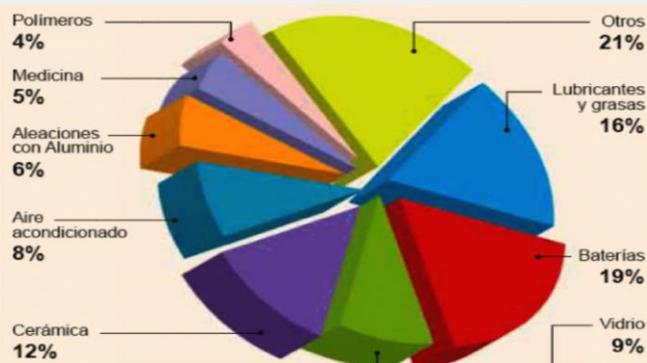
La combinación de estas dos características hace el litio un elemento idóneo para el almacenamiento de energía eléctrica para dispositivos móviles.





Membranas para la obtención de Litio

Sin embargo el sector energético ya no es el único sector que usa el litio. El elemento hoy en día tiene numerosas aplicaciones que se reflejan en el siguiente gráfico:



Membranas para la obtención de Litio

Esta utilidad hace del litio uno de los metales estratégicos del futuro. Es importante controlar y a explotar bien sus fuentes. Estas fuentes son hoy en día sobre todo:

- salmueras con alto contenido de sales de litio. La mayor concentración se encuentra en el Salar de Atacama (aprox. 0,15 %)



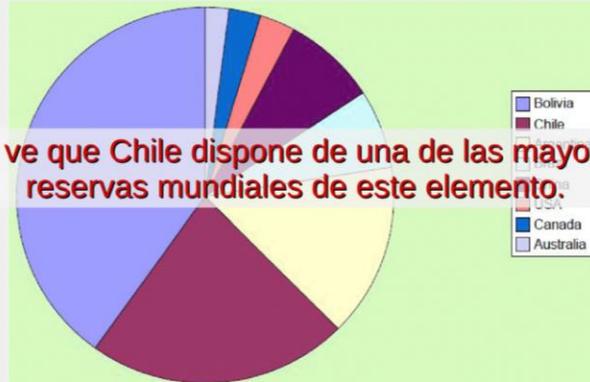
- fuentes minerales como el espodumeno (un aluminosilicato del litio: $\text{LiAl}[\text{Si}_2\text{O}_6]$)





Membranas para la obtención de Litio

Las reservas conocidas mundiales del litio se reparten de la siguiente manera:

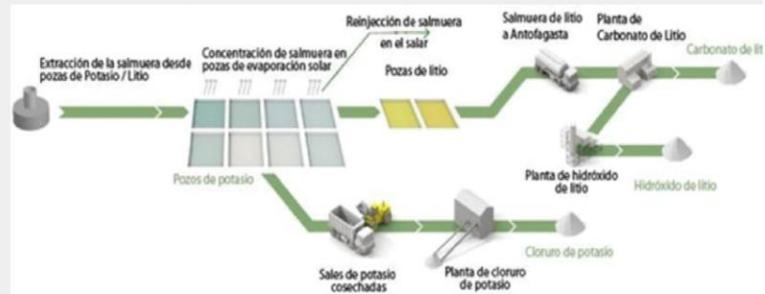


Se ve que Chile dispone de una de las mayores reservas mundiales de este elemento.



Membranas para la obtención de Litio

El proceso tradicional de producción de litio en Chile empieza con salmueras que contienen sales del elemento.





Membranas para la obtención de Litio

En el primer paso se evapora agua de las salmueras "crudas". Así empiezan a cristalizar sales, sobre todo el cloruro de sodio y el cloruro de magnesio (bischofita = $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

Las salmueras se enriquecen en este proceso en elementos como el potasio y el litio. También aumenta la concentración en elementos traza como el rubidio y el cesio.

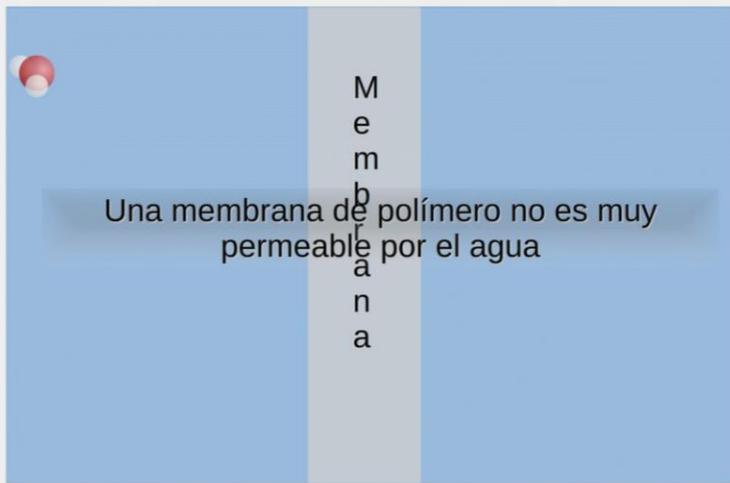


Membranas para la obtención de Litio

Para separar el calcio y el magnesio del litio restante en la salmuera hay que precipitar el calcio como sulfato e calcio y el magnesio como hidróxido. Para ello hay que gastar reactivos que cuestan. Además se forman productos acoplados que no necesariamente se pueden vender bien. Como la concentración del litio es muy inferior a la de los otros metales además la relación entre cantidad de productos acoplados y LiCl obtenido es muy poco favorable.



Membranas para la obtención de Litio



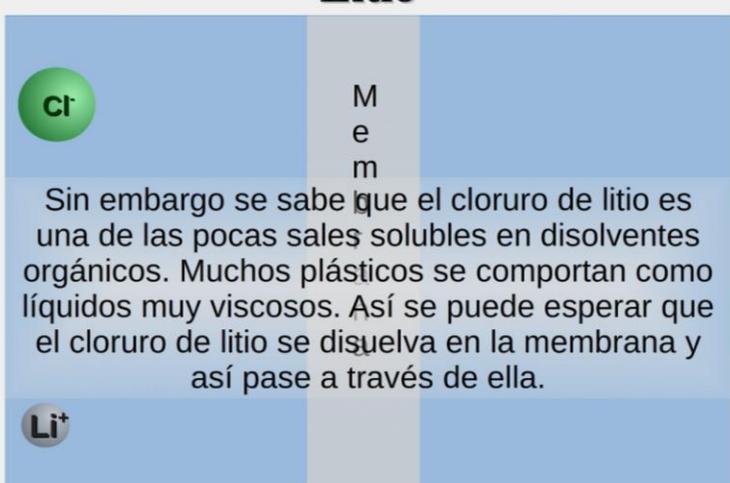
Una membrana de polímero no es muy permeable por el agua

M
e
m
b
r
a
n
a

The diagram shows a central vertical grey bar representing a membrane barrier. On either side of the barrier are blue rectangular areas representing the feed and permeate streams. A red and white sphere is positioned in the left blue area, and a text box with the sentence 'Una membrana de polímero no es muy permeable por el agua' is overlaid on the barrier.



Membranas para la obtención de Litio



Cl⁻

M
e
m
b
r
a
n
a

Sin embargo se sabe que el cloruro de litio es una de las pocas sales solubles en disolventes orgánicos. Muchos plásticos se comportan como líquidos muy viscosos. Así se puede esperar que el cloruro de litio se disuelva en la membrana y así pase a través de ella.

Li⁺

The diagram is similar to the one above, but with a green circle containing 'Cl⁻' in the left blue area and a grey circle containing 'Li⁺' in the bottom left blue area. The text box now contains a paragraph explaining the solubility of lithium chloride in organic solvents and its ability to pass through the membrane.



Membranas para la obtención de Litio



Como se ve para pasar deben formarse "parejas" entre cloruros y litios. Ello es muy fácil en el lado de la salmuera ya que allí tenemos presente mucho cloruro en forma de otras sales.



Membranas para la obtención de Litio

En concreto se espera que el nuevo proceso pueda presentar las siguientes ventajas frente al proceso tradicional:

- menor consumo de reactivos
- menor generación de productos acoplados
- menor necesidad de transporte con sus peligros y gastos asociados
- menor impacto medioambiental de las instalaciones de extracción





Membranas para la obtención de Litio

Por ello el proyecto puede dar un impulso decisivo a la industria extractiva del litio en la región de Atacama permitiendo su instalación por ejemplo en el Salar de Maricunga con presencia comprobada de cloruro de litio en sus salmueras.



Membranas para la obtención de Litio

Beneficiarios serían los habitantes de la región de Atacama ya que aumentaría la cantidad de puestos de trabajo con menor impacto medioambiental. También se benefician los estudiantes de la UDA al poder participar en un proyecto de investigación y desarrollo.



Anexo N° 2: Datos de análisis de muestras del Salar de Maricunga

Muestra	SR-1	SR-2	MA-1	MA-2	MA-3	MA-4
Longitud	482801	485271	486910	485876	494912	494906
Latitud	7004066	7008329	7016149	7019967	7029990	7029996
pH	8,72	7,82	7,20	6,37	7,53	6,90
Temperatura (°C)	13,4	11,4	22,7	26,5	-	14,4
Conductividad (mS)	17,16	6,58	87,5	425	58,5	6,38
Cl ⁻ (mmol/L)						
Mg+Ca (mmol/L)	56,73		108,67	906,00	85,00	64,33
Li ⁺ (µg/L)			125.886	545.362	149.767	4.435
Na ⁺ (µg/L)			14.633.978	38.244.336	4.433.825	525.554
K ⁺ (µg/L)			935.889	3.763.289	791.336	38.650
Rb ⁺ (µg/L)			3.301	12.486	3.708	142
Cs ⁺ (µg/L)			3.537	5.324	38.650	73
Mg ⁺² (µg/L)			1.100.035	5.142.091	1.095.860	30.433
Mg ⁺² (mmol/L)			46	214	46	1
Ca ⁺² (µg/L)			2.257.205	16.302.406	1.716.585	75.747
Ca ⁺² (mmol/L)			56	408	43	2
Sr ⁺² (µg/L)			54.508	435.945	45.650	2.145
Ba ⁺² (µg/L)			36	937	393	53
B (µg/L)			83.373	325.129	70.494	2.623
Mn (µg/L)			67	586		2
Sn (µg/L)			13.120	63.840	5	1
Hf (µg/L)			466	2.326	0	0
Ta (µg/L)			2.766	13.787		
Te (µg/L)			6.289	31.511	11	1



UNIVERSIDAD
DE ATACAMA



Proyecto Financiado con Recursos del Fondo de Innovación para la Competitividad FIC-R del año 2014 del Gobierno Regional de Atacama