

UNIVERSIDAD SAN SEBASTIAN

FACULTAD DE INGENIERÍA Y TECNOLOGIA

ESCUELA DE INGENIERÍA

SEDE SANTIAGO

Estudio experimental de recuperación de potasio, por medio de lixiviación de Halita-Silvita, usando salmuera saturada en halita como agente lixiviante.

Trabajo de proyecto de título para optar al título de Ingeniero Civil en Minas

Profesor Guía: Dr. Andrés Roberto Soto Bubert

Estudiante: Luciano Antonio Altamirano Valenzuela

SANTIAGO, CHILE

Marzo, 2019

CALIFICACIÓN TRABAJO DE PROYECTO DE TÍTULO

	Santiago,	de	del 2019
os miembros de la comisión	evaluadora, deta	llados al fir	nal de la presente
página, dejan constancia de	que el alumno	Luciano A	antonio Altamirano
√alenzuela, ha aprobado su Pr	oyecto de Titulo p	ara optar al	título de Ingeniero
Civil en Minas, con nota			
		•••••	
Nombre y Firma		No	mbre y Firma
•••••	—·		
	Nombre y Firma		

AGRADECIMIENTOS

Los agradecimientos del presente trabajo van directamente enfocados a aquellas personas que estuvieron en todo momento siendo participes de mi educación y formación como profesional íntegro y decidido.

En primera instancia, agradecer al profesor Andrés Soto Bubert, quien formo parte fundamental, no solo durante la realización de este proyecto, si no, siendo parte de mi formación como ingeniero. Su apoyo constante en base a este trabajo fue meritoria y completamente acertada.

Al profesor Roberto Acevedo Llanos, quien sin su apoyo constante e incondicional, gran parte de este trabajo pudo ser un martirio

Al profesor Vlamir Muñoz Pavlov, quien no solo destaco como un docente de excelencia, permaneciendo constante frente a todo. Fue el quien persistió durante todo el trabajo sobre una mejora constante y adecuada en el desarrollo de esta y enfocándome en una visión integra como profesional.

Agradecer a mis amigos, a todos aquellos conocidos y quienes conocí durante la trayectoria, quienes fueron, son y serán parte importante en mi vida.

Finalmente, agradecer a mis padres, quienes sin importar el tiempo y el esfuerzo, me apoyaron de manera incondicional, constante y afiatada, no solo en la duración de este trabajo, si no, durante todo el trayecto y aquel arduo camino, permitiendo finalizar esta instancia y generando una visión más allá como profesional.

CONTENIDO

1.	INT	RO	DUCCION	1
•	1.1.	An	tecedentes	1
•	1.2.	De	scripción general del proceso productivo en Salar de Atacam	a,
(Chile	. 5		
•	1.3.	Ge	ología de Salar de Atacama	8
•	1.4.	Ob	jetivos	. 21
	1.4	.1.	Objetivo General	. 21
	1.4	.2.	Objetivos Específicos	. 21
2.	so	LUE	BILIDADES Y PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD	. 22
2	2.1.	Ele	mentos Introductorios	. 22
2	2.2.	Eq	uilibrios en Disoluciones Acuosas y Aplicaciones Diversas	. 26
	2.2	.1.	Palabras preliminares	. 26
	2.2	.2.	Equilibrios en disoluciones acuosas	. 48
	2.2	.3.	Constantes diversas de equilibrios	. 55
	2.2	.4.	Valoraciones ácido-base	. 58
	2.2	.5.	Soluciones tampones	. 65
	2.2	.6.	Solubilidades y productos de solubilidad	. 67
	2.2	.7.	Elementos Introductorios de Precipitación Fraccionada	. 77
3.	ME	ΤΟΙ	DOLOGÍA	. 81
;	3.1.	De	scripción del montaje y de los experimentos a realizar	. 81
	3.2.	Eq	uipamiento	. 82
	3.2	.1.	Columnas de lixiviación	. 82
	3.2	.2.	Equipos de medición de potasio	. 83

3.4. Preparación de sales para cargar columnas y adquisición de	
datos	7
3.5. Medida de la concentración de potasio usando electrodo de ion	
selectivo.	1
3.6. Tabulación de datos experimentales y resultados 9	13
3.6.1. Columna 1 9	13
3.6.2. Columna 2 9	7
3.6.3. Columna 3	Ю
3.6.4. Columna 4)4
3.6.5. Columna 5	8(
3.6.6. Columna 611	2
3.6.7. Columna 711	6
3.6.8. Columna 8	²O
3.6.9. Columna 9	<u>'</u> 4
3.6.10. Columna 10	28
3.6.11. Columna 11	32
3.6.12. Columna 12	3 6
3.7. Comparación de gráficos14	ŀ1
3.7.1. Gráficos de distintas altura, mismo flujo 14	ŀ1
3.7.2. Gráficos de distinto flujo, misma altura 14	4
CONCLUSIONES	18
DISCUSIONES	iC
BIRLINGRAFÍA	:1

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Solubilidad de compuestos puros4
Tabla 2. Análisis típico de varias salmueras geotérmicas que contienen litio
(ppm)
Tabla 3. Análisis típico de varias salmueras geotérmicas que contienen litio
(ppm)
Tabla 4. Varios análisis de salmuera de Salar de Atacama, % en peso o *ppm 17
Tabla 5. Análisis típicos de varias salmueras ricas en litio en el norte de Chile,
ppm (Garret, 1998)
Tabla 6. Calculo de volumen de la columna con distintas alturas 85
Tabla 7. Cálculo de masa de las distintas alturas
Tabla 8. Cantidad de KCl y NaCl por columna 87
Tabla 9. Tabla de solubilidades
Tabla 10. Tiempos de recuperación dependiendo de la hora que lleva el proceso.
90
Tabla 11. Tabla de 12 experimentos con sus respectivas temperaturas de
operación91
Tabla 12. Datos obtenidos de columna 1
Tabla 13. Datos columna 1. Volumen acumulado de salmuera utilizada y cantidad
acumulada de gramos recuperados de K
Tabla 14. Datos columna 1. Porcentaje de recuperación con respecto a la razón
de lixiviación94
Tabla 15. Datos columna 2. Resultados obtenidos en medición de concentración.
97
Tabla 16. Datos columna 2. Recuperación acumulada en gramos de K con
respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada
Tabla 17. Datos columna 2. Porcentaje de recuperación de potasio con respecto
a la razón de lixiviación98
Tabla 18. Datos obtenidos de las muestras de la columna 3
Tabla 19. Datos columna 3. Recuperación acumulada de K en gr con respecto al
volumen acumulado de salmuera saturada

Tabla 20. Datos columna 3. Porcentaje de recuperación de potasio con respecto
a la razón de lixiviación
Tabla 21. Datos obtenidos tras la medición de las muestras de la columna 4.105
Tabla 22. Datos columna 4. Recuperación acumulada de K en gramos 106
Tabla 23. Datos columna 4. Porcentaje de recuperación de potasio con respecto
a la razón de lixiviación106
Tabla 24. Datos obtenidos tras la medición de las muestras de la columna 5.109
Tabla 25. Datos columna 5. Volumen acumulado de salmuera utilizada y
recuperación acumulada de potasio en gramos
Tabla 26. Datos columna 5. Porcentaje de recuperación de K con respecto a la
razón de lixiviación110
Tabla 27. Datos de recuperación de K tras las mediciones realizadas a la columna
6
Tabla 28. Datos columna 6. Recuperación acumulada de K en gramos con
respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada 114
Tabla 29. Datos columna 6. Porcentaje de recuperación de K con respecto a la
razón de lixiviación114
Tabla 30. Datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la
columna 7
Tabla 31. Datos columna 7. Recuperación acumulada de K en gramos con
respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada 118
Tabla 32. Datos columna 7. Porcentaje recuperada de K con respecto a la razón
de lixiviación
Tabla 33. Datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras
extraídas de la columna 8
Tabla 34. Datos columna 8. Recuperación acumulada de K en gramos con
respecto al volumen de salmuera utilizada
Tabla 35.Datos columna 8. Porcentaje recuperado de K con respecto a la razón
de lixiviación
Tabla 36. Datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la
columna 9

Tabla 37. Datos columna 9. Recuperación acumulada de K en gramos con	
respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada	
Tabla 38. Datos columna 9. Porcentaje de recuperación de K con respecto a la	
razón de lixiviación	
Tabla 39. Datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la	
columna 10	
Tabla 40. Datos columna 10. Recuperación acumulada de K en gramos con	
respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada	
Tabla 41. Datos columna 10. Porcentaje de recuperación de K con respecto a la	
razón de lixiviación	
Tabla 42. Datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la	
columna 11	
Tabla 43. Datos columna 11. Recuperación acumulada de K con respecto al	
Tabla 43. Datos columna 11. Recuperación acumulada de K con respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada	
·	
volumen acumulado de salmuera utilizada	

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso General de Recuperación de Sales7
Figura 2. Mapa que muestra algunos de los salares andinos altos en litio y sus
caminos de conexión9
Figura 3. La secuencia de elevaciones del salar andino, y sus mesetas con fallas
Figura 4. Estructura de la superficie del Salar de Atacama, y sus ríos y arroyos adyacentes
Figura 5. Grosor de la halita a ambos lados de la falla Salar de Salar de Atacama
Figura 6. Estratigrafía y datación por edad de tres núcleos de halita en el Salar
de Atacama15
Figura 7. Mapa de isopacas que muestra las concentraciones de litio, potasio y
sulfato en el Salar de Atacama
Figura 8. Dimensiones columnas de lixiviación
Figura 9. Columnas de lixiviación
Figura 10. Equipo de medición de concentraciones con electrodo de ion selectivo.
84
Figura 11. Montaje de columna de lixiviación 89
Figura 12. Bomba peristáltica 89
Figura 13. Recuperación acumulada de K v/s Volumen acumulado de salmuera
utilizada95
Figura 14. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación de K 96
Figura 15. Volumen acumulado de salmuera v/s Recuperación acumulada de K
en gramos99
Figura 16. Razón de lixiviación v/s Porcentaje de recuperación
Figura 17. Recuperación K acumulado en gramos v/s Volumen acumulado de
salmuera utilizada103
Figura 18. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación de K 103
Figura 19. Recuperación acumulada de K en gramos v/s Volumen acumulado de
salmuera utilizada

Figura 20. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación de K 107
Figura 21. Recuperación acumulada de K en gramos v/s Volumen acumulado de
salmuera utilizada111
Figura 22. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación 111
Figura 23. Recuperación acumulada de K en gramos v/s Volumen acumulado de
salmuera utilizada
Figura 24. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación
Figura 25. Recuperación acumulada de K en gramos v/s volumen acumulado de
salmuera utilizada
Figura 26. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación de K 120
Figura 27. Recuperación acumulada de K en gramos v/s Volumen acumulado de
salmuera utilizada
Figura 28. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación
Figura 29. Recuperación acumulada de K v/s Volumen acumulado de salmuera
utilizada127
Figura 30. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación de K 127
Figura 31. Recuperación acumulada de K v/s Volumen acumulada de salmuera
utilizada131
Figura 32. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación
Figura 33. Recuperación acumulada de K en gramos v/s Volumen acumulado de
salmuera utilizado
Figura 34. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación de K 135
Figura 35. Recuperación acumulada de K v/s Volumen acumulado de salmuera
utilizada
Figura 36. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación
Figura 37. Grafico comparativo con flujo al 20% y distintas alturas 141
Figura 38. Grafico comparativo con flujo al 30% y distintas alturas 142
Figura 39. Grafico comparativo con flujo al 40% y distintas alturas 143
Figura 40. Grafico comparativo con altura 50 cm y distinto flujo 144
Figura 41. Grafico comparativo con altura 80 cm y distinto flujo 145
Figura 42. Grafico comparativo con altura 130 cm y distinto flujo 146

Figura 43. Grafico c	comparativo con altura	180 cm y distinto	flujo 14
----------------------	------------------------	-------------------	----------

RESUMEN

El Salar de Atacama cuenta con elevadas reservas de salmueras con altas concentraciones de litio y potasio que las hacen propicias para producir sales, mediante pozas de evaporación solar, que una vez tratadas conducen a la producción de KCl y Carbonato o Hidróxido de litio. La producción de sales de cloruro de potasio que se realiza en Atacama, genera como residuos acopios de Halita, que en algunos casos poseen KCl cuya ley no es suficiente para que sea separado posteriormente en un proceso que se realiza en la planta de flotación, para producción de KCl en grado técnico ya que el porcentaje de catión potasio es inferior a un 9% en peso. En algunos casos el residuo de Halita, tiene leyes de K cercanas a este valor, no obstante, se descartan junto con la Halita dado que no se ingresan a la planta debido a que no califican por su menor ley a la deseada.

La finalidad de este trabajo es proponer un método, mediante un estudio experimental, que permita la recuperación de potasio en sales de Halita que no satisfacen la ley de potasio como para ser procesada en la planta de flotación. Se ensaya y evalúa un proceso de lixiviación, que permite recuperar una salmuera rica en potasio, la cual, posteriormente, se inyectara a las pozas de evaporación solar de silvinita, de manera de reprocesar el potasio que se pierde en estos acopios de Halita.

El trabajo se inicia con un estudio experimental de pilotaje usando una columna de lixiviación, en el laboratorio de minería de la Universidad San Sebastián. La columna se ensaya a distintas alturas de columnas de sales con ley de potasio 7%K, creada artificialmente con sales de halita grado técnico y KCl grado analítico, con granulometría definida, y a distintas tasas de riego de manera que se genera una matriz de experimentos viendo las distintas combinaciones de altura/riego. Se experimenta con las alturas 0,5 m – 0,8 m – 1,3 - 1,8 m a temperatura conocida alrededor de los 35° a 45°C (columnas al sol), sometidas a tres tasas de riego distintas de 2.4 lt/hr, 3.6 lt/hora y 4.8 lt/hr. De esta manera

se construyen doce experimentos, donde las cuatro alturas de sales propuestas son regadas en la columna con tres tasas de riego distintas. Estas columnas se operan por 5 horas. El material a utilizar dentro de la columna corresponde a una mezcla de sal comercial gruesa de NaCl (grado técnico) y KCl (cloruro de potasio grado analítico), que es previamente tamizada. El material acumulado en los respectivos tamices es alrededor del 20% en peso para el tamiz malla #1/4 y del 40% en peso el tamiz malla #5, y el otro 40% es material retenido en la malla #100 y que no se utiliza en los experimentos. A esta sal se le adiciona KCl grado analítico asegurando un 7% de K en peso del contenido total de la sal y luego se rolea para mezclarla. La columna es cargada con este material el que se riega con salmuera saturada en halita suministrada por una bomba de dosificadora de flujo regulable.

Las muestras de salmuera se clasifican para cada experimento y se mide su contenido de potasio usando electrodos de ion selectivo de potasio. Los resultados obtenidos indican que los experimentos con mayor recuperación corresponden a la mayor altura de columna de sales (1,8 m), y al menor flujo (2,4 I/h), obteniendo recuperaciones en torno al 95% en peso de potasio. Los resultados con menor recuperación se tienen en la columna de menor altura (0,5 m) y a mayor flujo de riego (4,8 l/h), obteniendo recuperaciones cercanas al 80% en peso de K. Lo anterior se explica debido a que se logra un mayor tiempo de residencia de la salmuera lixiviante en la columna rellena de sal. Los altos rendimientos en todos los casos se explican dado que la cinética de intercambio entre Na+ y K+ es lo suficientemente alta para explicar rendimientos sobre un 80% de recuperación de K en todos los casos, incluso en columnas de baja altura y alta tasa de riego. Se debe observar que las tasas de riego utilizadas son elevadas si se compara con la lixiviación de cobre que son alrededor de 4 a 50 lt/hr/m² mientras que en este estudio se registran tasas de riego del orden de 1333 a 2400 lt/hr/m².

ABSTRACT

The "Salar de Atacama" has high reserves of brines with high concentrations of lithium and potassium that make them propitious to produce salts, through pools of solar evaporation, which once treated lead to the production of KCl and carbonate or lithium hydroxide. The production of potassium chloride salts that is made in "Atacama", generates as waste Halite stock, which in some cases have KCl whose law is not enough for it to be separated later, in a process that takes place in the flotation plant, for KCl production in technical grade, since the percentage of potassium cation is less than 9% by weight. In some cases, the Halite residue has K laws close to this value; however, they are discarded together with the Halite since they do not enter the plant because they do not qualify for the desired grade.

The purpose of this work is to propose a method, by means of an experimental study, that allows the recovery of potassium in salts of Halite that do not satisfy the law of potassium as to be processed in the flotation plant. A leaching process is tested and evaluated, which allows recovering a brine rich in potassium, which, subsequently, will be injected into the "silvinite" solar evaporation pools, in order to reprocess the potassium that is lost in these preparations of Halite.

The work begins with an experimental pilot study using a leaching column, in the mining laboratory of San Sebastian University. The column is tested at different heights of columns of salts with a 7% K potassium law, artificially created with technical grade halite salts and KCl analytical grade, with defined granulometry, and at different irrigation rates so that a matrix of experiments is generated looking at the different height / irrigation combinations. It is experimented with heights of 0.5 m - 0.8 m - 1.3 - 1.8 m at known temperature around 35 ° to 45 ° C (columns in the sun), subjected to three irrigation rates other than 2.4 lt / hr, 3.6 lt / hour and 4.8 lt / hr. In this way, twelve experiments are constructed, where the four proposed salt heights are irrigated in the column with three different irrigation rates. These columns are operated for 5 hours. The

material to be used inside the column corresponds to a mixture of coarse commercial salt of NaCl (technical grade) and KCl (potassium chloride analytical grade), which is previously sieved. The material accumulated in the respective screens is around 20% by weight for the # 1/4 mesh screen and 40% by weight the # 5 mesh screen, and the other 40% is material retained in the # 100 mesh and which does not It is used in experiments. To this salt is added KCl analytical grade assuring a 7% of K in weight of the total content of the salt and then rolea to mix it. The column is loaded with this material, which is irrigated with saturated brine in halite supplied by an adjustable flow meter pump.

The brine samples are classified for each experiment and their potassium content is measured using potassium selective ion electrodes. The results obtained indicate that the experiments with the highest recovery correspond to the highest column height of salts (1.8 m), and to the lowest flow (2.4 l / h), obtaining recoveries of around 95% by weight of potassium. The results with less recovery are in the column of lower height (0.5 m) and higher irrigation flow (4.8 l / h), obtaining recoveries close to 80% in weight of K. The above is explained due to that a longer residence time of the leaching brine is achieved in the column filled with salt. The high yields in all cases are explained given that the exchange kinetics between Na + and K + is high enough to explain yields on an 80% recovery of K in all cases, even in columns of low height and high irrigation rate. It should be noted that the irrigation rates used are high when compared to copper leaching, which are around 4 to 50 lt / hr / m2, while in this study irrigation rates of the order of 1333 to 2400 lt / hr / m2 are recorded.

1. INTRODUCCION

1.1. Antecedentes

En el Salar de Atacama actualmente se produce cloruro de potasio usando un proceso de concentración de salmueras que se extraen del salar precipitando sales, mediante el uso de pozas evaporativas solares, en forma selectiva mediante precipitación fraccionada obteniendo en las primeras pozas del string de evaporación una mezcla de sales con alto contenido de Halita (del orden del 80 a 90%), siendo el resto yeso y silvita (KCI). Las pozas que conducen a la producción de KCI también se aprovechan en la producción de salmueras ricas en litio la cual posteriormente se procesa para obtener, en plantas químicas carbonato o hidróxido de litio. El proceso genera acopios de Halita de descarte, que se calculan en varias toneladas Estos acopios tienen su origen en pozas Halita las cuales originan sales con leyes de potasio entre 1 y 9% p/p.

La composición típica de estas sales de descarte consiste en Halita con leyes en general por sobre un 90% y yeso $(CaSO_4 \cdot H_2O)$ o anhidrita $(CaSO_4)$ en porcentajes inferiores a un 3% por lo general (depende de las características de la composición de salmuera alimentada en pozas). En todos estos casos las sales son desechadas y acopiadas como sales de descarte, generando pilas de botadero. En algunos de ellos se conoce su ley promedio y en otros, por lo que en general, existe más incertidumbre en su caracterización.

El proceso de lixiviación en minería es conocido y ampliamente usado. Se usa en nuestro país en la minería del cobre y en los procesos del nitrato, con tamaños de cristales apreciable de unos de ¼" a ¾" (Frederick R., y Gonzalez F., 2008), mientras que una sal Halita de Atacama a lixiviar no sobrepasa los 0,5 cm de tamaño y responde a otras propiedades, lo que no las hace comparables. Lo anterior significa que se esperan tasas de riego distintas a las observadas en procesos de lixiviación de otro tipo de insumo minero.

Algunas consideraciones de los acopios de Halita de Atacama:

- Los acopios no están encarpetados en su base ya que no se recupera el potasio por lixiviación
- Los acopios de salar poseen ley de K desconocida, pero se sabe que en general no se procesa la sal silvita – halita si su contenido en K es menor a un 8% aproximadamente. El proceso que separa la Halita de la Silvita en Atacama es la flotación, lo que se hace en una planta anexa a las pozas de evaporación solar una vez que se cosechan las sales de las pozas. Más adelante se presenta un diagrama general del proceso en el Salar de Atacama para producir KCI.

Este trabajo presenta un estudio de recuperación de potasio por medio de lixiviación de sales de Halita con leyes fijas de 7% en peso de K en la sal a partir de salmueras saturadas en Halita.

La salmuera es elaborada a partir de sal comercial y agua destilada. La sal se prepara con sal comercial y potasio (KCI) en grado analítico. El estudio contempla un trabajo experimental de pilotaje de columnas de lixiviación entre 0,5 m -1.8 m de altura a temperatura conocida.

Se presenta además estudios de impregnación de salmueras en las sales residuales de manera de cuadrar los balances de masa y de especies.

Se propone trabajar con tres tasas de riego distintas del orden de 2.4 lt/hr - 3.6 lt/hr - 4.8 lt/hr en columnas de altura variable, cuyas alturas definidas para el estudio son las siguientes:

0,5 m – 0,8 m – 1,3 m – 1,8 m. De este modo se realizan doce experimentos. Con esta información se desea evaluar cuan eficiente es la recuperación de potasio en los distintos casos.

En el Salar de Atacama el proceso de producción de KCl (cloruro de potasio), cuenta con un tren de pozas cuyo objetivo es evaporar agua por

radiación solar de modo de precipitar selectivamente sales. Las pozas solares se clasifican con distintos nombres según las sales que precipitan. Las primeras de ellas son las "pozas Halita" en las cuales originan sales con leyes de potasio de hasta un 9% p/p.

Posteriormente se precipita en forma selectiva una combinación de KCl /NaCl con una proporción en peso relativa del orden de 30%/70%. No obstante, en ambas pozas (Halita y Silvinita) se observan sales que están en la transición en ley de ambas pozas. Hay sales que se obtienen en pozas Halita con contenidos apreciable de potasio (del orden de un 5% en K o menor) y otras en pozas Silvita que no alcanzan a satisfacer la ley que requiere el proceso de flotación. Lo anterior se debe a que las pozas solares son reactores químicos abiertos a la atmósfera que en el desierto presentan grandes oscilaciones térmicas del día y la noche. Estas oscilaciones pueden ser de 40°C. La solubilidad de la Halita es poco sensible a la temperatura, pero la solubilidad de la Silvita presenta una fuerte dependencia de esta variable, generando una pérdida de sensibilidad en el control de producción de sales.

Las sales que satisfacen leyes superiores al 9% K se destinan a una planta de flotación para separar ambas sales y obtener una sal rica en potasio con ley superior al 90%, una vez concluido el proceso de concentración. Aquellas sales que tienen problemas, ya que no satisface la ley que requiere el potasio para su posterior separación en planta, son descartadas y acopiadas como sales de descarte. El presente trabajo se acerca a una sal tipo Salar de Atacama, como la que se descarta en la primera etapa del proceso del Salar, con ley fija de 7% en potasio asumiendo el resto de la sal exclusivamente como Halita (se desprecia el yeso o anhidrita como componentes).

En este trabajo se utiliza sales cuyos tamices son elegidos en el rango de valores de mallas #1/4 a #5 lo que se conoce comúnmente como "sal gruesa". Un acopio de un salar puede contener aglomeraciones de sal de gran tamaño o rocas en su interior (en particular los acopios más grandes de gran tamaño), ya que han recibido costras del salar que corresponde a materia prima de otras

características. Podría ser del orden de un 10 % del total. Esto puede reducir los rendimientos en un salar. Este estudio no se pretende simular la lixiviación de los acopios en condiciones exactas al que se encuentra en las faenas productivas del Salar de Atacama, sino que propone un estudio de variables controladas donde se considera un ejercicio práctico e intelectual, para un primer aborde del problema que consiste en recuperar K a partir del material de descarte en las pozas de Halita.

Dado que el catión potasio es más soluble que el catión sodio a altas temperaturas, ver tabla 1, se espera que la temperatura sea una variable que afecta la recuperación en la lixiviación (Lide, 2005). Se propone trabajar a temperatura ambiente, donde ambas solubilidades son comparables y mediante esto, calcular la recuperación del potasio usando la lixiviación como ruta de recuperación. La motivación de lograr esta obtención de potasio es recuperar salmuera con alto contenido de este elemento la cual puede posteriormente, usando rutas de evaporación, convertirse en Silvita (KCI) que califique dada su ley, para ser procesada en las plantas de flotación que separan NaCI de KCI (ley superior a un 9% en peso de K). Se descarta el efecto del yeso dada su baja ley y su pequeña solubilidad en solución (sal insoluble).

Tabla 1. Solubilidad de compuestos puros

Solubilidad de Compuestos											
Temperatura 0 °C 10 °C 20 °C 30 °C 40 °C 50 °C 60 °C 70 °C 80 °C 90 °C 100 °C											
NaCl (*)	35,7	35,8	36	36,3	36,6	37	37,3	37,8	38,4	39	39,8
KCI (*)	27,6	31	34	37	40	42,6	45,5	48,3	51,1	54	56,7

(*) Cantidad de sustancia anhidrida (gramos) que es soluble en 100 gr de solucion a la temperatura indicada en grados centigrados.

Fuente: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85 edición, CRC Press, Florida, USA. Lide D.R., (2005)

Para este estudio no hay información bibliográfica respecto al tratamiento de estas sales con lixiviación. Solo hay libros referenciales y artículos que dan cuenta del proceso, construcción y operación de pozas solares, variables de diseño y control, lo que no entrega más que algunos antecedentes generales de estos salares y sus procesos productivos. Esto hace este tipo de estudio un aporte a la comprensión de estos sistemas. (Kenat, J., s.f., Garrett, D.E., 1965, Butts D., 1984, Garret D. E., 1965)

Los experimentos se realizan en el laboratorio de minería de la Universidad San Sebastián y se cuantifica la ley de potasio en las soluciones con sensores de electrodo de ion selectivo de potasio. Las sales se preparan midiendo el peso de sal Halita en forma independiente de la sal Silvita. Se utilizan sales anhídridas.

Descripción general del proceso productivo en Salar de Atacama, Chile.

En el norte de Chile debido a las altas temperaturas, la presencia de viento, la baja o nula humedad, las escasas precipitaciones anuales y las altas tasas de evaporación en el salar de Atacama hacen posible la utilización de pozas de evaporación solar para la recuperación de sales específicas de un salar donde se encuentran sales mixtas, a partir de salmueras saturadas en Halita y Yeso.

La especiación de las salmueras es la siguiente: $Na^+, K^+, Mg^{+2}, Ca^{+2}, H_3O^+, Li^+, OH^-, Cl^-, SO_4^{-2}$ y boratos. Se define una ruta de evaporación de sales mediante precipitación fraccionada donde la composición de la salmuera de entrada al string de pozas de cada uno de los componentes mencionados en la especiación debe cumplir rangos para la obtención en las pozas de las sales que se desea obtener. La salmuera de entrada se obtiene de varios pozos de extracción de salmuera que se mide en cientos, donde es de interés su capacidad en flujo y su química, de manera que las salmueras

obtenidas por bombeo de estos pozos se mezclan acondicionando la poza que satisface la química y flujo para alimentar el string de pozas.

El proceso específico adoptado en el Norte de Chile, se realiza mediante extracción por bombeo de la salmuera desde pozos de profundidades de 30 a 40 metros. La salmuera bombeada desde estos canales subterráneos, es ingresada a pozas de evaporación solar que son construidas artificialmente. Las pozas de evaporación se construyen con una capa de gravas finas y arcillas, sobre la cual se coloca una membrana impermeable de PVC de unos 0,5 mm de espesor. Posteriormente, sobre estas capas se instala una capa especial que ayuda a la protección de las pozas de las máquinas de laboreo y de los rayos ultravioleta.

El proceso requiere de una gran área de superficie para la construcción de todas las pozas solares, además de la necesidad de varias condiciones para evaporar el agua de las pozas. Algunas de las condiciones para el proceso efectivo corresponden a las altas tasas de vaporación que dependen de la radiación solar, la humedad en el ambiente, el viento y las temperaturas. Estas variables condicionan el tamaño que deben presentar las pozas, la composición de las sales mixtas que cristalizan en las pozas, el costo de las pozas y el proceso, la concentración y tratamiento final de la salmuera.

Las pozas de evaporación solar, son divididas de modo de lograr separar las sales que precipitan fraccionadamente, de modo que las mismas pozas separan y clasifican sales. Adicionalmente, la evaporación de las sales depende de la actividad y por lo tanto, de la concentración de las soluciones acuosas (la tasa de evaporación decrece a mayor concentración de salmuera) y también de las especies disueltas, por lo que en las distintas pozas se van depositando secuencialmente distintos tipos de sales. Por cada poza cristalizan sales distintas, las que luego son retiradas de manera periódica (cosecha), enviando la salmuera a pozas de strings paralelos de químicas similares y secando y drenando las sales de pozas obtenidas las que luego se remueven de la poza para luego incorporarlas nuevamente al ciclo de operación, sin afectar el proceso

completo de precipitación de otras pozas que operan en paralelo. Aspectos importantes a considerar para el proceso son: La salmuera se traspasa de poza a poza usando bombeo, se debe tener un sistema de evaporación solar libre de fugas (sin ruptura del geotextil), y proteger los bordes de la erosión causada por la salmuera o del cracking que podría causar la radiación solar sobre la geomenbrana plástica.

El sistema productivo de evaporación, ver figura 1, comienza con una primera poza en la cual precipita Halita ($NaCl + CaSO_4 \cdot 2H_2O$), luego Silvinita (NaCl, KCl y yeso) salmuera que es enviada a la planta de Cloruro de Potasio (donde se separa por flotación el KCl de las otras dos sales). Posteriormente precipita Carnalita ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), y por último Bischofita ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), además puede precipitar Carnalita de Litio ($LiCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$), sulfato de litio (Li_2SO_4) y cloruro de litio (LiCl).

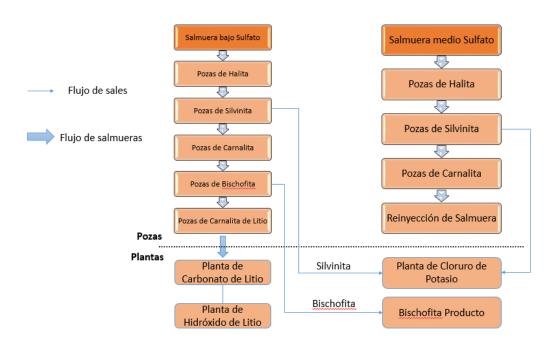


Figura 1. Proceso General de Recuperación de Sales.

Fuente: Tesis Gestión de Conocimiento en SQM Salar (2006)

1.3. Geología de Salar de Atacama

La investigación del autor Garrett, D.E., (2004):

Este Salar es uno de los más grandes del mundo (Jordan et al., 2002), y se encuentra en el norte de Chile a unos 200 km al este de Antofagasta (ver figuras 2 y 4; 280 km por carretera y ferrocarril), en una meseta superior en la vertiente occidental de la cordillera de los Andes (Fig. 3). El Salar tiene un área de 3000 km₂, tiene una longitud de 85 km con un ancho máximo de 50 km, y en su sección central sur hay un "núcleo halita" de 1700 km2 de sal. Su área de cuenca de drenaje es de aproximadamente 11800 km2, y su elevación es de 2300 m. La Cordillera de Domeyko, con sus extensos afloramientos terciarios de halita y yeso (la Cordillera de la Sal) limita con el Salar al oeste, las altas montañas de los Andes limitan estrechamente con su lado este y más distante al norte. Las planicies dominan la parte norte del salar (Fig. 4), y hay un pequeño lago perenne donde el Río San Pedro entra desde el norte. Varias otras pequeñas lagunas o áreas húmedas suelen estar presentes en las planicies más al sur y en el lado este del salar. Esta zona norte actúa como un área de concentración, precipitación (calcita, yeso, boratos, etc.) y de salmuera para el Salar, lo que permite que la Halita pura se cristalice en el sur.

Salar de Coipasa BOLIVIA 20° Iquique Uyuni Salar Empexa PACIFIC OCEAN Tocopilla Pedro de Valdivia Salar de Toconao Mejillone Tropic of Capricorn Atacama Antofagasta(Piene Salar de 24° CHILE ARGENTINA 72°

Figura 2. Mapa que muestra algunos de los salares andinos altos en litio y sus caminos de conexión.

Fuente: Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride (2004)

El gran campo de géiseres El Tatio, con mineralización en la superficie y de origen hidrotermal, que se encuentra más al norte, y descarga salmuera que contiene hasta 47 ppm de Li (tabla 2 y 3) al Río Salado, que se une al Río San Pedro (Fig. 3) y luego desemboca en el Salar. Algunas pequeñas corrientes intermitentes ingresan al Salar desde varios cañones en su lado este, pero esencialmente no hay ninguno de las montañas occidentales que incluyen afloramientos de sal y yeso. El flujo

promedio del río San Pedro es de 1000 lt/seg, y los ríos orientales intermitentes que ingresan al Salar principalmente a través de abanicos aluviales (y no en la superficie) tienen tasas máximas de flujo en primavera (medidos en lt/seg) de: Vilama 218, Aquas Blancas 134, Tulan 59, Honar 50, Peine 17 y Camar 3 (Ide y Kunasz, 1989). (Garrett, D.E., 2004)

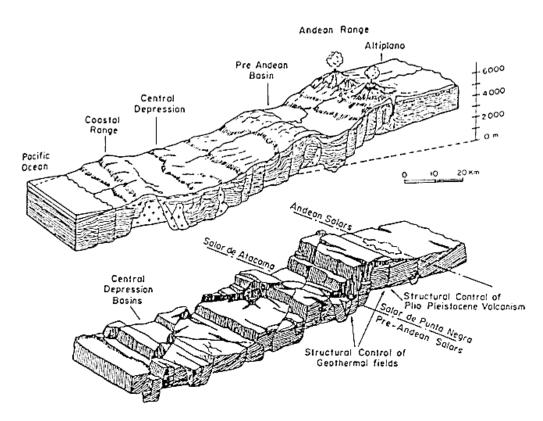


Figura 3. La secuencia de elevaciones del salar andino, y sus mesetas con fallas

Fuente: Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride (2004)

El "núcleo" del sur del salar consiste en sal maciza, y en áreas que se inundan con frecuencia (el lado este), la sal de la superficie tiene un hermoso color claro y blanco, y se fractura uniformemente en patrones poligonales (generalmente pentagonales o hexagonales), 0,6 m de lado y 1,5 – 2 m de ancho. Todos estos polígonos salinos han desarrollado grietas de expansión en sus bordes, y luego la cristalización por

evaporación capilar de sal adicional en las grietas ha provocado un levantamiento desigual de los bordes poligonales de hasta 0,3m de altura, sin embargo, la sal en la mayor parte del área central parece haberse inundado solo en eventos raros (como tormentas de 50 a 100 años). No hay superficies planas, lo que hace que caminar con la sal sea muy difícil y la conducción sea imposible, aunque la sal se puede arrastrar hasta obtener una superficie lisa. La sal es muy porosa (30, 20, 15 y 5% a 0 – 0,5; 0,5 – 2; 2 – 25 y >25 m de profundidad, respectivamente; promedio, 18% para los 25 m superiores), y salmuera de alrededor de 0,6 – 35 m. La porosidad luego disminuye rápidamente a casi cero después de unos 35 – 40 m de profundidad. (Garrett, D.E., 2004)

San Pedro River 23,00, Moner Toconao Aquas Bronces Northern Tumbres clay area C_{amar} Tropic of Capricorn 30, o Peine Peine 45" Tulan 68,30, 68,00, Leyenda Corteza limosa Corteza de cloruro Cuerpo Central Corteza de sulfato y 25.2 de Sal areas lagunadas

Figura 4. Estructura de la superficie del Salar de Atacama, y sus ríos y arroyos adyacentes

Fuente: Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride (2004)

La profundidad promedio de las sales es de unos 800 m (con un área de hasta 1400 m), pero la profundidad varía mucho. Sobre la base de unos pocos hoyos de perforación y datos sísmicos bastante completos, parece que el Salar ha experimentado fallas importantes (Fig. 5) durante su período de llenado de la

Tabla 2. Análisis típico de varias salmueras geotérmicas que contienen litio (ppm).

		Cerro Prieto				Steam Boat Springs			
	Salton Sea ^{a,b}	From power plant	From salt pond	El Tatio Springs, Chile ^e	Paradox Basin, CO	со	NV	Yellowstone, Norris, WY	Typical volcanic springs
Na	50,000 - 70,000	8700	70,000	4460	25,200	682	653	439	815
K	13,000-34,200	1700	36,000	523	26,700	103	71	74	101
Mg	700-5700	_	_	_	30,900	0.3	0.8	0.2	_
Ca	22,600-39,000	400	9400	15.4	43,500	6.8	5.0	5.8	_
Fe	1200-3700	0.94	0.4	_	1380	0.3	_	_	_
Mn	1000-2000	0.64	1.8	_	(260)	_	_	_	_
Sr	540-2000	15.7	_	_	1300	_	1.0	_	_
Zn	500-700	0.2	1.7	_	50	_	_	_	_
HN_4	504-650	_	_	_	(1090)	_	<1	0.1	_
Te	520	_	4.0	_	_	_	_	_	_
As	312	1.20	6.5		(20)	2.7	2.7	3.1	_
Li	100-400	16	393	46	110^{d}	7.1	7.6	8.4	9.4
Ba	200	9.73	17.0	_	_	_	_	_	_
Pb	90-210	_	6.7	_	6	_	_	_	_
Rb	25-100	9.4	-	6.6	95	_	_	_	_
Cs	24	3.5	_	15.5	16	_	_	_	_
Cu	0.5-20	0.12	0.6	_	8	_	_	_	_
Ag	0.5-2	_	0.8	_	A1 (66)	_	_	_	_
Sb	_	_	3.3	_	_	0.5	0.4	0.1	_
U	_	_	31.0	_	_	_	_	_	_
Cl	142,000-209,000	15,610	159.000	8050	201.100	952	865	744	1255
CO ₃	_	_	_	_	(800)	_	0	0	17
									(continues)

Fuente: Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride (2004)

Tabla 3. Análisis típico de varias salmueras geotérmicas que contienen litio (ppm).

		Cerro Prieto				Steam Boat Springs			
	Salton Sea ^{a,b}	From power plant	From salt	El Tatio Springs, Chile ^c	Paradox Basin, CO	со	NV	Yellowstone, Norris, WY	Typical volcanic springs
HCO ₃	_	_	_	45	(882)	246	305	27	177
SO ₄	42-50	_	_	32	(227)	125	100	28	53
В	400-500	12	_	179	1690	67.5	49	11.5	36
Br	109-200	20.5	_	_	1960	_	0.2	0.1	_
Si	40	_	2.1	102	(10)	145	137	247	_
S	15-30	_	_	_	_	6.9	4.7	0	_
F	4.6 - 10	_	_	_	(25)	_	1.8	4.9	7.2
I	0.5	_	_	_	(264)	_	0.1	< 0.1	_
PO ₄	1.5	_	_	_	(1000)	0.8	_	_	_
TDS	_	_	_		359,000	2,500	2360	1890	2850
Density	1.18 - 1.26	_	1.250	_	_	_	_	_	_
pH	4.6 - 5.5	_	_	7.4	(6.2)	_	7.9	7.45	8.1
Temperature (°C)	100-400	_	_	85	_	_	89.2	84	93

⁽⁾ Número limitado de análisis. Reimpreso de Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use, Tabla 5.6, páginas 248–249, 1998, con permiso de Elsevier.

a Garrett (1998)

b Christopher et al. (1975). Además, como ppm: Ce 10, Mo 10, Zr 8, Ta 6, As 3, Se 2.5, Ti 2.5, Cr 2, Ge 1, Cd 0.9, Al 0.6, Ga 0.5, Ni 0.5, V 0.3; 500 - 3000 m de profundidad.

c Cusicanqui et al. (1975). Ubicado a 80 km al este de calama; elevación 4250 m; salmuera en erupción cerca del punto de ebullición. La producción de energía bien se sentó a 550 - 1800 m de profundidad; Temperatura máxima (2638C) a 800 - 1000 m. Fuente de agua de superficie δD - 74 to - 78; δ¹⁸O - 10.5 to - 11.0.

d Rango de Li 66 - 173 ppm.

cuenca, formando grandes escarpes (planos inclinados) que luego se llenaron con sal adicional. La falla mayor (SFS) comienza en el extremo inferior del Salar en aproximadamente su centro y se extiende en una dirección NNW a través de gran parte del núcleo de halita. El escarpe que formó dio lugar a una zona profunda al este de la falla, e hizo que la halita en el este sea en promedio unos 240 m más gruesa que en el oeste, o aproximadamente 640 – 960 m de espesor (promedio, 720 m) al oeste de la falla SFS y 1400 – 620 m de espesor (promedio, 960 m) al este (fig. 5). La edad de la roca de la base de la cuenca parece ser de alrededor de 5,1 ma. (Millones de años), y los 500 m inferiores de sedimentos no contienen halita y tienen una edad aproximada de 25.1 años basada en la datación de Uranio - Terio en las Ignimbritas (cenizas consolidadas, tobas soldadas o cenizas recristalizadas) dentro o en los bordes del depósito. Una segunda falla importante (la falla de Peine) en el Salar ocurre cerca de su borde este, con una corrida de dirección NNE. En la fig. 6 (Jordan et al., 2002; Bobst et al., 2001) se muestran secciones estratigráficas detalladas de tres núcleos de halita, la datación por edad y el entorno estimado del Salar durante cada período. (Garrett, D.E., 2004)

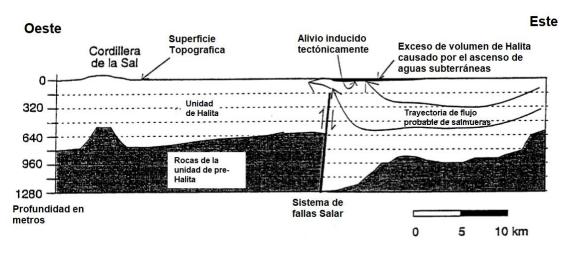


Figura 5. Grosor de la halita a ambos lados de la falla Salar de Salar de Atacama..

Respecto a la extracción de salmuera, esta se puede bombear desde la masa de sal, cercana a la superficie del Salar a tasas relativamente altas, como >31.5 litros/seg (500–1000 gpm) sin una reducción apreciable, aunque estas altas tasas de bombeo acelerarían el flujo de la salmuera desde la superficie más cercana y desde otras áreas del Salar hacia la masa de sal. La salmuera está saturada con sal, y contiene concentraciones variables de litio, potasio, magnesio, sulfato y borato en diferentes ubicaciones en el Salar (tablas 4 y 5; fig. 7). La concentración de litio varía de aproximadamente 1000 – 4000 ppm y promedia más de 1500 ppm para las dos operaciones comerciales en el Salar. Las reservas totales de litio se estimaron en 4,3 a 4,6 millones de toneladas de Li (Anon, 1998, 1995, 1981; Kunasz, 1994; Coad, 1984). (Garrett, D.E., 2004)

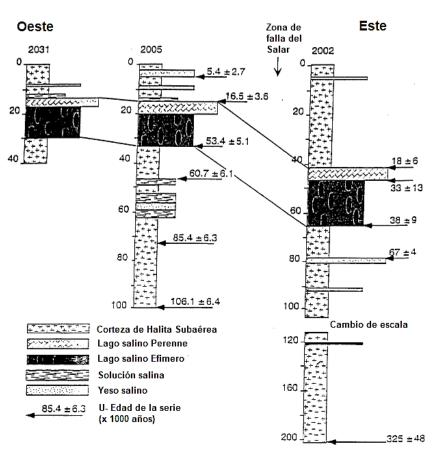


Figura 6. Estratigrafía y datación por edad de tres núcleos de halita en el Salar de Atacama.

La salmuera del campo de géiseres El Tatio contiene superficialmente 28 – 47 ppm de Li (Cusicanqui et al., 1975), y es probablemente la principal fuente de litio, boro y potasio de Salar (y quizás el magnesio; tabla 2), mientras que la mayor parte de la sal y el sulfato deben provenir de la masa salina-yeso de la Cordillera. Las tablas 3 y 4 indican la composición de salmuera del Salar de Atacama y de otros puntos de interés del Norte de Chile. La proporción de litio y potasio en el Salar es aproximadamente la misma que en las aguas de escorrentía de El Tatio, y la mineralización de este campo de géiseres solo, según los flujos de superficie actuales, podría haber suministrado el litio y el potasio del Salar en 250.000-360.000 años. Como la masa de sal del Salar y el clima árido de evaporación han existido durante mucho más tiempo que ese período, parece probable que el flujo del géiser y la entrada de minerales también haya existido durante tanto tiempo. Además, el flujo sub-superficial desde El Tatio a través de los numerosos acuíferos y fallas de la región debe haber sido apreciable, y habría reducido en gran medida este tiempo de formación. Alonso y Risacher (1996) estiman que el 63.4% de la entrada anual de agua del Salar ingresa a través del flujo subterráneo, pero que el 85.2% de la adición anual de litio ingresa de este flujo subterráneo. Si estos valores son correctos, reduciría el tiempo estimado de entrada de litio de Salar a tan solo 44.000 - 68.000 años. Dado que una cantidad considerable de litio debe haberse adsorbido en partículas de arcilla mientras viajaba en el río o en el subsuelo (como ocurrió en el río Owens que alimenta el lago Searles), la edad real de la acumulación de litio es probablemente en algún lugar entre estos dos rangos estimados. Estos autores también estiman que una considerable entrada de litio provenía de los pequeños arroyos que fluían desde las montañas orientales, sin embargo, teniendo en cuenta las principales incertidumbres en su tasa de flujo anual, la cantidad que fluye en forma subterránea y la pérdida por adsorción (que ha sido muy alta en los estudios sobre los respiraderos de aguas profundas, el río Owens y el lago Mono), su contribución de litio fue probablemente bastante pequeña. (Garrett, D.E., 2004)

Tabla 4. Varios análisis de salmuera de Salar de Atacama, % en peso o *ppm

			COREO	Vergara-Edwards		wn and nan (1990) ^c	Orrego et al.
	Minsal ^a	Garrett (1998)	CORFO (1981)	and Parada-Frederick (1983) ^b	Brine	Product	(1994) ^d product
Na	6.50	9.10	8.00	7.60	7.17	770*	570*
K	3.13	2.36	1.84	1.79	1.85	190*	160*
Mg	1.30	0.965	0.93	1.00	0.96	1.29	1.92
Li*	2420	1570	1500	1600	1500	63,000	60,000
Ca*	530	450	300	245	310	530	_
Cl	17.30	18.95	15.90	15.66	16.04	34.46	35.10
SO_4	0.80	1.59	1.70	1.90	1.46	166*	220^{*}
\mathbf{B}^*	556	440	600	685	400	7300	6270
Br^*	_	_	_	_	50	_	_
HCO_3^*	600	230	_	_	_	_	_
Density	1.227	_	_	1.226	_	1.250	1.252
pH	_	_	_	_	_	6.50	_

a Estimado.

b Km-20 salmuera.

c - Patente asignada a Foote.

d Poza Salmuera solar final

Tabla 5. Análisis típicos de varias salmueras ricas en litio en el norte de Chile, ppm (Garret, 1998).

Salar	pН	Dissolved solids	Na	K	Mg	Ca	Li	C1	SO ₄	HCO ₃	В
Aguas Calientes	7.7	81,436	25,460	1183	1361	2538	152	46,690	3154	0	474
Ascoton	7.8	153,600	45,000	3500	5125	920	186	70,000	25,000	2900	783
		47,022	13,870	1670	827	1195	82	24,000	4693	0	595
Atacama	6.6	370,000	91,000	23,600	9650	450	1570	189,500	15,900	230	440
		310,000	85,800	13,000	6350	1100	940	163,900	8540	280	360
		190,000	45,100	9000	5330	900	520	83,780	18,170	240	360
		73,000	18,220	4220	1810	360	290	36,750	3430	320	100
		62,000	14,840	2900	1930	1080	190	27,500	7900	100	88
		40,100	10,280	1690	750	1160	130	20,300	2160	92	61
Bellavista, Pintados	10.4	170,300	50,000	5403	3665	5935	85	100,600	2720	178	225
Huasco	6.0	150,100	38,000	10,000	1750	840	130	83,600	13,600	_	2200
Lugunas	6.8	390,000	126,800	14,280	3630	110	412	176,600	47,770	406	979
Punta Negra	7.1	271,900	86,000	10,000	2620	2080	320	164,500	4480	_	2230
Pujsa	8.6	89,298	28,500	1295	653	375	137	27,660	28,110	0	675
San Martin	_	102,138	28,160	2614	6252	1566	187	60,050	2490	625	426
Surire	7.5	167,200	54,000	8700	1250	750	340	79,800	20,300	90	1820
Hot Springs ^a	7.8	4357	1210	200	28	135	8.3	1905	534	150	47
Rivers ^b	7.7	152	23	2.8	4.3	1.0	0.1	22	20	33	0.7
Soil ^c	_	_	2.2	0.3	1.8	13.5	65	1.2	22.9	3.1 CO ₃	3.1

Reimpreso de Borates: Handbook of Deposits, Processing, Properties and Use, Tabla 4.3, pp. 201, 1998, con permiso de Elsevier.

Fuente: Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride (2004)

Los boratos generalmente se encuentran como nódulos (como las papas) enterrados en los lodos cercanos a la superficie de borde de cuerpos de agua a una profundidad de 0.2 a 1.3 m, aunque algunos nódulos pueden ser mucho más profundos, y en algunos de estos cuerpos de agua han formado depósitos en capas. La mayoría de estos depósitos han sido explotadas comercialmente por sus boratos en el cambio de siglo, y algunas todavía lo son (Garrett, 1998), sin embargo, nunca se han observado depósitos de borato a gran escala en la superficie cercana del Salar de Atacama. Esto probablemente implica, dado que el campo de géiseres de El Tatio casi con seguridad suministra la mayor parte del contenido de litio del Salar, y los sedimentos del Salar son tan antiguos que probablemente haya depósitos de borato profundamente enterrados en la zona norte de la zona no halita del Salar. La mayoría de ellos se habrían depositado antes de la última edad de hielo hace 10.000 – 21.000 años, y luego habrían sido enterrados por los sedimentos llevados al Salar con los flujos masivos de agua de la edad del hielo. Esto haría que su profundidad sea inferior a 18 – 20 m (Fig. 6), e indicaría que debería haber

a También SiO2 129, NO3 7.4.

b También SiO2 45

c Centro sur del Salar, con una profundidad media de 6,1 m. También como 158 ppm

más de 114 millones de toneladas de Ulexita (NaCaB₅O₉ * 8H₂O) enterradas en los arroyos de Salar en San Pedro de Atacama. La Ulexita se habría formado lentamente a medida que el agua del río San Pedro se encontraba con la escorrentía (agua de lluvia que circula libremente por la superficie del terreno) de sulfato de calcio de la Cordillera de la Sal, ya que la Ulexita es mucho menos soluble que el yeso (pero también mucho más lenta de cristalizar). Sobre la base de la hidrodinámica de los otros salares, la mayor parte estaría en las planicies de lodo cerca de la Cordillera. Esta reacción, a su vez, habría liberado el sulfato del yeso disuelto de la Cordillera y explicaría el alto contenido de sulfato en la salmuera del salar. (Garrett, D.E., 2004)

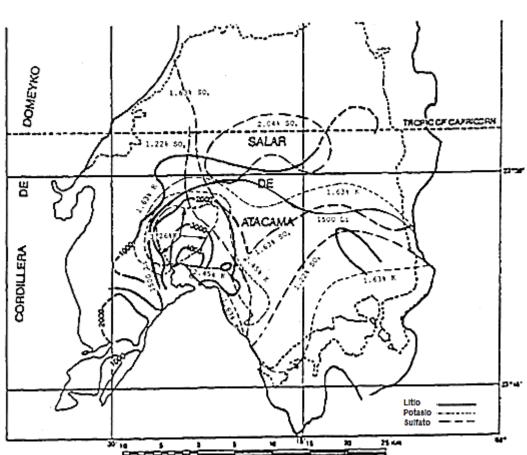


Figura 7. Mapa de isopacas que muestra las concentraciones de litio, potasio y sulfato en el Salar de Atacama.

Ide y Kunasz (1989) informan que hay zonas de rocas sedimentarias con alto contenido de litio (hasta 470 ppm de Li) en el área de escorrentía de la cuenca, y masas considerables de ceniza volcánica y otras rocas con bajo contenido de litio. Se han realizado pruebas que indican que las rocas podrían lixiviarse rápidamente con agua a temperaturas ambiente para producir 1 – 15 ppm de soluciones de Li. (Garrett, D.E., 2004)

La tasa de evaporación del agua en el Salar es relativamente alta, incluso con su gran altitud y sus inviernos y noches frías, ya que generalmente hay un viento entre moderado y moderado, y la humedad es muy baja (generalmente solo del 5 al 10%). Estas condiciones permiten que incluso las soluciones muy higroscópicas (sustancias capaces de absorber humedad del medio) de MgCl₂ o LiCl de Salar se evaporen y cristalicen sales. La tasa de evaporación del agua está en el rango de 3200 mm / año, en comparación con 2300 en Hombre Muerto y 1800 en Great Salt Lake y Clayton Valley. La precipitación promedio del área es de 10–50 mm / año (promedio 10–15; Hombre Muerto 55–70, Clayton Valley 230 y Great Salt Lake 330 mm / año; Harben y Edwards, 1998). Ide y Kunasz (1989) registran la lluvia del Salar de Atacama en 10–30 mm / año (promedio cerca de 10 mm / año), la radiación solar 630 langleys / día (6.3 £ 106 cal / m2 / día), el rango de temperatura desde 25°C (invierno) a 35°C (verano), y el nivel de salmuera generalmente a 50–70 cm de la superficie. (Garrett, D.E., 2004)

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

 Recuperar potasio desde acopios de Halita (NaCl) – Silvita (KCl) con alta eficiencia y bajo consumo de salmuera usando como vía de extracción el proceso de lixiviación con una salmuera saturada en Halita, teniendo un tamaño de cristal definido, temperatura ambiental y ley de potasio en sal conocida.

1.4.2. Objetivos Específicos

- Realizar experimentos de lixiviación del sistema NaCl-KCl, usando salmueras saturadas en NaCl, con tamaño granulometría definida y ley de potasio constante (7%K en sal) a temperatura ambiental.
- Medir la concentración de K en salmuera recuperada post lixiviación, usando electrodos selectivos de potasio (K+)
- Establecer los rendimientos de recuperación de K traducible en KCl.
- Establecer la altura de la columna a lixiviar (metros)
- Definir la tasa de riego de las columnas.

2. SOLUBILIDADES Y PRODUCTOS DE SOLUBILIDAD.

2.1. Elementos Introductorios

En este capítulo, se estimado relevante llevar a cabo un estudio bastante exhaustivo de aspectos relevantes de la Química Analítica Cualitativa y Cuantitativa asociada a procesos termodinámicos y ciertamente considerando en forma explícita elementos sólidos en cinética química. Para este efecto, hemos realizado un barrido bastante completo de reacciones ácido-base, redox, valoraciones (titulaciones), Equilibrio Químico y Cinética Química asociada. De igual forma, hemos considerado importante introducir balances de masas, balances de cartas, condición protónica, balances electrónicos (aplicaciones en electroquímica), entre otros elementos significativos para otorgarle a estos escritos un carácter más allá de análisis descriptivos y avanzando hacia la propuesta de modelos relevantes para entender estos complejos procesos.

Hemos empleado textos de elaboración propios y otros de gran significación (Fischer R.B., Peters D.G., 1970, Buttler J., 1964, Abufhele Z., 2018, Ewin G., 1960, Walas S., 1965, Acevedo.R., Soto-Bubert A., 2015, Daniels F., Alberty R A., 1955, Moeller T., 1961), los cuales son textos clásicos de gran valor.

Es razonable comenzar aceptando que una situación interesante, ocurre en química analítica cuando se demuestra experimentalmente que bajo determinadas condiciones se estable el equilibrio: $M^+ + X^- \leftrightarrow MX(s)$, el cual se expresa mediante una expresión del tipo: $K_{so} = \{M^+\}\{X^-\}$ -constante del producto de solubilidad- y, las concentraciones efectivas, de los iones se enfatizan empleando corchetes. Desde un punto de vista experimental, estos corchetes de llaves expresan concentraciones efectivas (actividades) y K_{so} es la constante del producto de solubilidad. Las observaciones empíricas nos indican tres situaciones de interés con respecto del producto de las concentraciones efectivas: (a) Valor menor que el valor de la constante del producto de solubilidad.

En este caso, todo el soluto se disuelve (en este caso, la sal en agua a menos que se explicite desde el principio un solvente distinto, (b) Mayor que la constante del producto de solubilidad. Esta situación es en extremo interesante, dado que se produce una precipitación gradual de la sal (no cuantitativa) y (c) Igual a la constante del producto de solubilidad. Condición de saturación. En esta situación, los iones disueltos se encuentran en equilibrio con la sal). Las reacciones en soluciones y/o precipitación, en las que un sólido pasa a la disolución o viceversa afectan seriamente la ecología de lagos, ríos, océanos, dado que controlan la formación de los depósitos minerales o la disolución de diferentes especies. Algunos ejemplos de reacciones de precipitación, para minimizar la contaminación de aguas son: precipitación de hidróxidos metálicos en aguas ricas en sulfato y precipitación de Ra como SO_4Ra con $BaCl_2$, entre otras aplicaciones variadas en el sector tecnológico-productivo.

Precipitación es el fenómeno de formación de una fase sólida en el seno de un líquido, y el sólido que se forma se conoce como precipitado. Observando este proceso en sentido inverso, podemos señalar que un sólido se disuelve cuando sus partículas sean iónicas o moleculares se observan en disolución como producto que las interacciones entre las moléculas o iones y el disolvente son superiores en magnitud a las fuerzas de cohesión del soluto. Resulta interesante observar que en la medida que el número de moléculas o iones aumenta, entonces las distancias relativas entre estas disminuyen, lo cual incrementa la probabilidad que se formen cristales de la sal. Estos procesos tienen como es natural una cinética asociada, de modo que cuando las velocidades de disolución alcanzan la misma tasa de formación de la sal, entonces surge en forma natural y espontánea el estado de equilibrio (proceso reversible). La concentración de las especies, al establecerse el equilibrio químico se conoce como solubilidades. Una situación de gran importancia dice relación con la sobre saturación, que corresponde a una disolución en la cual la concentración del soluto es mayor a la correspondiente a la disolución saturada a la misma temperatura. Es ilustrativo mencionar que no es posible establecer un principio, para conocer la intensidad de las interacciones en disolución desde un punto de vista cuantitativo, que nos permitiese anticipar solubilidades de diversos electrolitos. Algunas reglas simples de solubilidades, surgen de la consideración de interacciones del tipo:(a) atracción agua-iones y (b) atracción electrostática entre iones. No obstante, lo señalado anteriormente, disponemos de una serie de observaciones experimentales, tales como las que mencionamos a continuación:

Algunos datos experimentales de importancia son: (a) las sales de Na, K y amonio son solubles. (b) los nitratos son solubles, (c) los cloruros son solubles con excepción de $AgCl, Hg_2Cl_2, PbCl_2, CuCl$ (d) los sulfatos son solubles con excepción de $CaSO_4, SrSO_4, BaSO_4, PbSO_4, Hg_2SO_4, HgSO_4, Ag_2SO_4$ (e) los hidróxidos son poco solubles, salvo los alcalinos $Sr(OH)_2, Ba(OH)_2, NH_4OH$ y (f) los carbonatos son poco solubles, salvo los alcalinos, alcalinos térreos y amoniaco.

Es importante, a esta altura de la discusión examinar los factores que influyen sobre los valores de las constantes de equilibrio: Adicionalmente a la naturaleza del soluto y del disolvente, la temperatura es una magnitud crítica en las variaciones de estas constantes. En términos generales, el aumento de la temperatura incrementa los valores de solubilidades, sin embargo, existen excepciones, tales como: (a) efecto del ion común (la solubilidad de un precipitado disminuye al agregar un reactivo que tenga un ion común con el precipitado y (b) efecto salinos (la presencia de otras sales extrañas solubles en la solución saturada de un compuesto poco soluble , produce un aumento en la solubilidad de un precipitado A modo de ejemplo, la solubilidad del AgCl aumenta en presencia de $NO_3Na, HNO_3, H_2SO_4, K_2SO_4$.

Es de cierta importancia, examinar el ordenamiento que se indica a continuación:

$$\begin{pmatrix}
AH & T & K & \Box \\
>0 & + & + & \to \\
>0 & - & - & \leftarrow \\
<0 & + & - & \leftarrow \\
<0 & - & + & \to
\end{pmatrix}$$

Nomenclatura:

> 0 : Endotérmica,

- : disminuye,

+ : aumenta

→ : Equilibrio se desplaza hacia la derecha (productos),

 \leftarrow : Equilibrio se desplaza hacia la izquierda.

 $\mathbf{A}H = T_p - T_r$ [Variación de entalpía, entre productos (p) y reactantes(r)].

2.2. Equilibrios en Disoluciones Acuosas y Aplicaciones Diversas

2.2.1. Palabras preliminares

En base del conjunto de Principios y modelos conocidos, intentaremos introducir al lector a un análisis exhaustivo y acucioso de equilibrios en disoluciones y equilibrios en disoluciones acuosas.

Para estos efectos, haremos uso de la función de energía libre de Gibbs, y su variación infinitesimal, la cual bajo condiciones de operación; presión y temperatura constante es: $dF_{P,T} = \sum_i d(n_i d\mu_i) = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$. Un caso de gran importancia, es el que dice relación con sistemas de composición definida, en condiciones de presión y temperatura constantes para los cuales se satisface: $\sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad \text{(Relaciones de Gibbs-Duhem, las cuales constituyen el pilar de sustento de la regla de las fases.}$

Es muy ilustrativo asociar la función de energía libre de Gibbs, al concepto de "itinerario químico", y puesto que se trata de una función termodinámica, entonces su variación entre dos o más puntos de la hipersuperficie termodinámica será independiente de la trayectoria que siga el sistema entre estos puntos terminales.

Sea la reacción química genérica:

$$aA + bB + cC + ... \rightarrow lL + mM + nN + ...$$

En la expresión anterior, hemos utilizado letras mayúsculas para los reactivos y minúsculas para los coeficientes estequiométricos. Dado que la energía libre, es independiente del mecanismo de la reacción (trayectoria química), entonces a presión y temperatura y para un sistema de composición definida, resulta conveniente introducir formalmente la convención

termodinámica de espontaneidad y no-espontaneidad asociada a las reacciones químicas.

Es corriente, en la literatura, hablar de reacción espontánea cuando se satisface: $\Delta F_{P,T} < 0$ y en caso contrario los procesos serán no espontáneos en el sentido en el cual está escrita la reacción química. Se entiende, para todo efecto práctico, que, la reacción química procede de izquierda (reactantes) a derecha (productos), todo lo cual ocurre a una cierta velocidad de reacción y con un rendimiento dado.

Así para un sistema cerrado, la variación de energía libre ΔF_{PT} debe ser

entendida como:
$$\Delta F_{P,T} = \left\{ \sum_{i} n_{i} \, \mu_{i} \right\}_{\text{Pr}oductos} - \left\{ \sum_{i} n_{i} \, \mu_{i} \right\}_{\text{Re} \, ac \, \text{tan} \, tes}$$

es decir:

[Ecuación 1]
$$\Delta F_{P,T} = \{l\mu_L + m\mu_M + n\mu_N + ...\} - \{a\mu_A + b\mu_B + c\mu_C + ...\}$$

Lo anterior nos sugiere, en esta altura de la discusión, la necesidad de introducir el concepto de potencial químico, asociado a cada uno de los constituyentes del sistema.

Podemos adelantar algunos resultados de relevancia, como los que se indican a continuación: para sólidos y líquidos, escribimos: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, en cambio para gases, la presión efectiva es expresada por medio del concepto de fugacidad (f_i), es decir: $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i$.

Observemos que μ_i^0 es el potencial químico de la especie i-ésima cuando su actividad o fugacidad es <u>unitaria</u>. En función de estas definiciones, podemos escribir la variación global de energía libre, correspondiente a la ec [1], de la forma que se indica:

[Ecuación 2]
$$\Delta F_{P,T} = \Delta F_{P,T}^0 + RT \ln(JK)_{real}$$
, donde: $(JK)_{real} = \frac{\Gamma_L^l \Gamma_M^m \Gamma_N^n \dots}{\Gamma_A^a \Gamma_B^b \Gamma_C^c \dots}$

donde: $\Gamma = a, f$, dependiendo de la fase, en estudio. Avancemos en el análisis y racionalización de sistemas generales, digamos heterogéneos para los cuales introduciremos el **concepto de equilibrio**. Sí, el <u>sistema es cerrado</u>, la variación global de energía libre, en las condiciones de operación elegidas previamente, es idénticamente nula.

De igual forma, es posible que, para sistemas constituidos por varias fases, éste sea cerrado, no obstante que una o más de las fases constituyentes sea abierta, es decir que exista intercambio de materia entre éstas. En estas situaciones, la variación de cada una de las fases (sistema abierto) para un cambio pequeño a temperatura y presión dadas, es tal que se satisface la condición: $\Delta F_{P,T}=0$ (cumpliéndose simultáneamente el conjunto de relaciones de Gibbs-Duhem)

Cuando se alcanza, el estado de equilibrio químico, se cumple la condición:

$$\left[\text{Ecuación 3} \right] \quad \Delta F_{P,T}^{\,0} + RT \ln \left(JK \right)_{equilibrio} = 0 \\ \rightarrow \left(JK \right)_{equilibrio} = \exp \left[-\frac{\Delta F_{P,T}^{\,0}}{RT} \right] = \left(\frac{\Gamma_L^{\,l} \Gamma_M^{\,m} \Gamma_N^{\,n} \dots}{\Gamma_A^{\,a} \Gamma_B^{\,b} \Gamma_C^{\,c} \dots} \right)_{eq}$$

donde, el producto $(JK)_{eq}$ (eq=equilibrio), es constante a una temperatura dada. Combinando las ecs [2] y [3], obtenemos la identidad:

[Ecuación 4]
$$\Delta F_{P,T} = -RT \ln \left(JK\right)_{equilibrio} + RT \ln \left(JK\right)_{real} = RT \ln \left\{ \frac{\left(JK\right)_{real}}{\left(JK\right)_{equilibrio}} \right\}$$

El significado físico de las identidades anteriores es interesante de ser examinado con detalle. El concepto de "itinerario químico" usando la función de energía libre de Gibbs, ha sido formalmente introducido y de igual forma, sabemos que la variación global de esta función es independiente del mecanismo de reacción (en las condiciones de operación especificadas de presión y temperatura). El potencial químico de cada uno de los constituyentes del sistema

ha sido introducido por medio de una expresión analítica, todo lo cual nos permitirá avanzar formalmente en la descripción del estado de equilibrio químico. En función de estos conceptos formales, se derivaron, utilizando un álgebra mínima, expresiones generales para la variación de energía libre de la reacción química, en términos de cuocientes de cantidades del tipo, $\frac{(JK)_{real}}{(JK)_{equilibrio}}$, en equilibrio y fuera del equilibrio.

A la luz de los enunciados anteriores, es inmediato concluir que los procesos son espontáneos cuando: $(JK)_{real} < (JK)_{equilibrio}$, y en caso contrario no lo relación reacción química son. Con а la genérica: $aA + bB + cC + ... \rightarrow lL + mM + nN + ...$, resulta impostergable la introducción de algunas ideas con relación a las velocidades de reacción que acompañan al proceso químico. Resulta difícil otorgar a una reacción química valor agregado, sí no disponemos de criterios para lo que dice relación con la "trayectoria química o mecanismo de reacción" y la velocidad con la cual se verifica. Para satisfacer estos objetivos, el conocimiento acumulado, nos sugiere el aceptar la existencia de sustancias activas y otras, inactivas, de modo de progresar en la discusión de las velocidades de reacción y sus implicancias, tanto a nivel básico como aplicado.

Por razones de simplicidad, sin que esto signifique pérdida de generalidad, consideraremos reacciones homogéneas en fase gaseosa. Para estos efectos, supongamos la existencia de una mezcla de gases confinados en un recipiente térmico: En condiciones dadas de operación (presión y temperatura constates), existirán colisiones (choques) entre las partículas de gas y con las paredes del recipiente térmico que contiene la mezcla.

Estos choques, pueden ser racionalizados como elásticos y no elásticos. Como resultado de estas colisiones, las partículas se dividen en forma natural, para un tiempo dado, en sub-conjuntos de partículas componentes, con energías

igual, menor o superior al promedio ($\overline{E} = \frac{3}{2}KT$). Esperamos, por lo tanto, distribuciones de partículas que satisfagan en el tiempo esta condición, la cual marcará la diferencia, en nuestra primera aproximación a una discusión formal con relación a las velocidades de reacción.

En una primera aproximación y con relación a las velocidades de reacción, podemos hablar de partículas activas y no activas: (a) Activas son aquellas partículas, cuyas variaciones de concentraciones en el tiempo juegan un rol importante en la determinación de las velocidades de reacción, y (b) No Activas, serán aquellas que no determinan de modo significativo alguno las velocidades de reacción. De igual forma, las partículas con mayor probabilidad de ser activas, son aquellas con energías promedios tales que, con una alta probabilidad participan en choques efectivos. Estas colisiones son precisamente las que nos interesa examinar, en esta área de las velocidades de reacción.

El curso de la discusión nos invita a considerar, en un tiempo dado, aquellas partículas con energías a lo sumo igual o superior a la energía efectiva promedio, que ciertamente corresponderán a un sub-conjunto del total de partículas del colectivo.

Examinemos una situación, en extremo simple pero de gran valor cualitativo, que corresponda a una reacción en estado gaseoso, del tipo: $A+B\to C+D$. El supuesto más simple consiste en aceptar que la reacción se verifica en fase gaseosa y en una sola etapa, es decir, se mezclan los reactantes y después de un intervalo de tiempo dado aparecen productos en proporciones características de la reacción en cuestión. En estas condiciones, y sí, adicionalmente suponemos exclusivamente la ocurrencia de "choques elásticos", entonces, de los fundamentos mismos de la teoría cinética de los gases, es posible demostrar, en una primera aproximación, que el número efectivo de choques efectivos por unidad de tiempo y de volumen es de la forma:

[Ecuación 5]
$$(N_{ef}/Vt) = [A][B]\sigma_{AB}^2 \sqrt{8\pi RT \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}\right)} \exp\left[-\frac{\Delta E}{RT}\right]$$

De la expresión anterior, que corresponde a la teoría de choques (teoría de colisiones), obtenemos que, en principio, el número efectivo de choques entre las partículas de los gases (A) y (B) es directamente proporcional al producto de las concentraciones, a la raíz cuadrada de la temperatura e inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la masa reducida de la especie AB, es decir:

$$\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$
. El factor exponencial de la ec.[5], es decir, $\exp\left[-\frac{\Delta E}{RT}\right]$, puede

ser interpretado como una suerte de factor de modulación (atenuación), apreciándose en forma directa la dependencia del número efectivo de choques por unidad de volumen y de tiempo, en la energía de activación ΔE y en la temperatura.

El parámetro σ_{AB} corresponde al promedio aritmético de la suma de los radios de A y de B [en la derivación de la expresión anterior para el cuociente $\left(N_{ef}/Vt\right)$, se ha supuesto que, los choques sean elásticos y que las densidades de cargas de A y de B son esféricas]

Esta energía de activación resulta indispensable conocerla íntimamente sí se desea hacer ingeniería de estos procesos. Esto significa que en el caso de reacciones complejas, existe más de una etapa – con intermediarios de vida media corta – y ciertamente, la(s) etapa(s) lentas determinarán la velocidad global de la reacción.

En el caso de reacciones lentas, una forma de acelerar la reacción química es el utilizar **catalizadores**, sistemas moleculares complejos, cuyo rol es, muy probablemente, el de <u>modificar el mecanismo de reacción</u>. En el otro extremo, nos encontramos con reacciones excesivamente rápidas, y para estos efectos se

utilizan sustancias capaces de retardar la(s) reacción(es); **inhibidores**. La teoría de colisiones tiene un valor cualitativo importante, por cuanto nos permite, en una primera aproximación identificar algunos de los factores más probables, capaces de determinar las velocidades de reacción. Una situación interesante dice relación con la llamada ley de acción de las masas, cuyos fundamentos son los que se indican a continuación:

Sea, la reacción química, de orden dos, en un mecanismo simple – una sola etapa- que se verifica a presión y temperatura constantes; $A+B\to C+D$. Sí permitimos que la reacción transcurra, en condiciones de operación dadas y se observa que esta alcanza un estado de equilibrio químico, entonces los procesos reversibles asociados son descritos genéricamente por el conjunto de reacciones: $A+B\leftrightarrow C+D$. En este esquema la reacción se realiza en ambos sentidos y simultáneamente, de modo que todo cambio que se produce en una dirección dada, se revierte exactamente, en el mismo tiempo y lugar, en el proceso inverso. En estas condiciones diremos que se ha alcanzado un estado real de equilibrio químico. En este estado, las concentraciones de las especies en equilibrio tienden asintóticamente a un valor dado, en el eje de las abscisas (tiempo), todo lo cual es característico de la reacción en cuestión.

La constatación que se ha obtenido un estado de equilibrio real, se hace experimentalmente llevando a cabo las reacciones químicas de izquierda a derecha y de derecha a izquierda. Un ejemplo notable, lo constituye la adición de una concentración analítica de ácido acético en el agua suficiente como para completar un litro de solución.

Así, en la reacción directa mezclamos ácido acético con agua, en cambio en la reacción inversa mezclamos la sal de acetato de Sodio con ácido clorhídrico en el agua suficiente como para formar un litro de solución. En ambos casos se logra un estado de equilibrio prácticamente instantáneo en algunos microsegundos $(1\mu s=10^{-6}\,seg\,).$

Experimentalmente, se observa que una vez alcanzado el estado de equilibrio químico, se satisface la relación: $\left[Ac^{-1}\right]_{eq} + \left[HAc\right]_{eq} = C_0$, donde, C_0 representa la concentración analítica inicial. El subíndice "eq" indica que las concentraciones del ión acetato y de ácido acético no ionizado en solución, se refieren al estado de equilibrio químico (El balance de masas para el ión acetato, incluye las concentraciones en equilibrio de las dos especies en las cuales se encuentra como unidad fundamental)

Retomando la reacción de orden dos, en fase gaseosa y aceptando que la reacción global es de orden uno con respecto de A y de B, y que se verifica en una sola etapa, podemos hablar de velocidades de la reacción directa e inversa. Para estos efectos, escribimos: (a)reacción directa: $r_{+1} = k_{+1} \begin{bmatrix} A \end{bmatrix} \begin{bmatrix} B \end{bmatrix}$ y (b)reacción inversa: $r_{-1} = k_{-1} \begin{bmatrix} C \end{bmatrix} \begin{bmatrix} D \end{bmatrix}$, de modo que cuando se alcanza el estado de equilibrio,

se satisface la identidad:
$$r_{+1} = r_{-1} \to k_{+1} [A][B] = k_{-1} [C][D] \to K = \frac{k_{+1}}{k_1} = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$
, es

decir a temperatura y presión constante, este cuociente es un escalar y se conoce como constante de equilibrio (**Principio de Acción de las Masas**) Para soluciones diluidas, el experimento nos indica que las actividades se confunden con las concentraciones molares, esto por cuanto los coeficientes de actividad que, relacionan las actividades (concentraciones efectivas) con las concentraciones molares (C), tienden a la unidad, es decir: $a_i \rightarrow C_i (\gamma_i \rightarrow 1)$.

Siguiendo este Principio y para el caso de soluciones diluidas se satisface:

$$(JK)_{eq} \to K = \exp\left[-\frac{\Delta F_{P,_T}}{RT}\right]$$
, lo cual es equivalente a: $\ln K \approx -\frac{\Delta F_{P,T}^0}{RT} = \ln\frac{k_{+1}}{k_{-1}}$, es

$$\text{decir:} \ln k_{\scriptscriptstyle +1} - \ln k_{\scriptscriptstyle -1} \approx -\frac{E_{\scriptscriptstyle +1}}{RT} - \left(-\frac{E_{\scriptscriptstyle -1}}{RT}\right) \to \ln k \approx -\frac{E}{RT} + \ln \alpha \to \quad k \approx \alpha \, \exp\biggl[-\frac{E}{RT}\biggr],$$

donde α , es el factor de frecuencia y E se identifica con la energía de activación. Esta es la conocida ecuación de Arrhenius, la cual posee un valor cualitativo innegable (Se advierte al lector que la restricción en su utilización es directa, es decir, la reacción debe ser homogénea y simple)

En lo que dice relación con procesos químicos, aparecen naturalmente dos tipos generales de preguntas; tales como: ¿Hasta dónde puede ocurrir una reacción química dada o cuando se alcanza su estado de equilibrio? , y ¿Con qué velocidad es posible acercarse a un estado próximo al de equilibrio?. Las respuestas a este tipo de interrogantes no son directas ni mucho menos triviales, y a la fecha no existe un modelo cuantitativo unificado lo suficientemente general como para responder a este tipo de preguntas. Muy probablemente esta es la razón por la cual en la mayoría de los enfoques docentes, la termodinámica y la cinética química se tratan como Capítulo separados.

La termodinámica puede predecir una conversión favorable en condiciones dadas de temperatura y de presión, pero no dispone de las herramientas necesarias como anticipar juicio alguno, con relación a las velocidades de las reacciones químicas. De esta forma, el encontrar las condiciones óptimas bajo las cuales las reacciones termodinámicamente posibles transcurran a una velocidad importante al proceso en estudio, es sin lugar a dudas una de las grandes interrogantes que aguarda una respuesta y la discusión sigue abierta.

Las velocidades de las reacciones químicas están determinadas por diversos factores, tales como: condiciones de flujo, los límites de las interfaces y la presencia de sustancias extrañas, en adición a variables tales como presión, temperatura y composición relativa de los reactantes. A falta de un modelo físico general y consistente, es preciso recurrir al experimento y de esta forma buscar por medio de métodos semi-empíricos, leyes cinéticas que nos permitan bajo determinadas condiciones de operación hacer predicciones, que resulten de alguna utilidad en procesos, de interés tanto académico como industrial.

Desde un punto de vista técnico, algunos de los objetivos de la cinética química son los que se indican a continuación: (a) Establecer el mecanismo de

reacción, (b) Obtención de datos experimentales, (c) Correlación de los datos experimentales, utilizando para estos efectos ecuaciones diferenciales u otros medios de modelamiento, (d) Diseño de los reactores apropiados y (e) Especificación de las condiciones de operación, métodos de control y aparatos industriales.

El técnico que trabaja en esta área tiene como objetivo principal el diseño de los procedimientos y aparatos con el propósito de llevar a cabo las reacciones industrialmente, en ocasiones procediendo a modificar el diseño de los aparatos existentes o creando otros nuevos. De igual forma, el conocimiento del mecanismo de reacción es imprescindible, por cuanto nos conduce a una ley cinética, la cual nos permite, en principio, la correlación de los datos experimentales y su posterior extrapolación fuera del rango del experimento.

En esta misma línea de argumentación, indiquemos que los datos cinéticos pueden ser obtenidos en instrumentos discontinuos (los reactantes se cargan de una sola vez en un reactor de agitación y se procede a realizar las mediciones experimentales a medida que transcurre la reacción) o en aparatos de flujo continuo (los reactantes ingresan en forma continua y con caudales conocidos a través de un tubo largo y estrecho, o bien atraviesan uno o más reactores con agitación, procediéndose a realizar las mediciones experimentales, una vez que se alcanza el estado estacionario). El reactor tubular de flujo puede ser del tipo diferencial, tanto corto que en éste sólo se efectúe una conversión pequeña, pero medible, que nos posibilite el cálculo directo de la velocidad instantánea; o del tipo integral, en este caso, existiendo una conversión relativamente grande.

En general, es conveniente expresar los datos cinéticos por medio de una ecuación matemática, todo lo cual posibilita una simplificación de los cálculos técnicos. Una forma de uso común es suponer un mecanismo para la reacción y, sobre la base de ciertos supuestos esencialmente referidos al **estado**

estacionario y a la velocidad e intermediarios que participarían en cada una de las etapas, derivar una ecuación matemática y en esta estudiar la reproducibilidad de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio. De existir un ajuste adecuado, es probable que el mecanismo propuesto sea correcto y en caso contrario, para grandes desviaciones es preciso replantearse el mecanismo de reacción hasta que, eventualmente lleguemos a una expresión razonable y aplicable incluso fuera del rango de las variables utilizado en su obtención (extrapolaciones de datos) En sistemas muy complejos o cuando la masa de datos experimentales es marcadamente insuficiente es conveniente recurrir a diversos tipos de representación de estos mismos.

El objetivo final de este ejercicio intelectual es el **diseño del proceso**, el cual no debe confundirse con el diseño mecánico (relacionado con aspectos de instalación, tales como espesor de las paredes del reactor, disposición de las tuberías, aislantes, estructuras y cimentación), sino que está directamente relacionado con a lo menos cinco temas relevantes que enunciamos a continuación: (a) Preparación del esquema de flujo, (b) Balances de calor y de materia, (c) Estudio de los servicios necesarios (agua, vapor, etc.), (d) Representación esquemática del tamaño y constitución interna de los reactores y del resto del equipo necesario y (e) Estimación del costo de instalación. Por diversas razones, resulta conveniente el clasificar las reacciones, de acuerdo a criterios tales como: (a) mecanismos, (b) molecularidad, (c) orden de reacción, (d) condiciones de operación, (e) fases que participan, (f) tipos de aparatos, etc.

De acuerdo al mecanismo de reacción: irreversibles, reversibles, simultáneas y consecutivas; de acuerdo a la molecularidad: unimoleculares, bimoleculares; de acuerdo al orden de reacción: orden entero y orden fraccionario o cero; de acuerdo a las condiciones de operación: isotérmicas a volumen constante, isotérminas a presión constante y no adiabáticas y no isotérmias (programadas y termoreguladas); de acuerdo a las fases: homogéneas y heterogéneas (controladas por la difusión y por la resistencia química).

Es importante distinguir entre reacciones catalizadas y no catalizadas; de acuerdo a los tipos de aparatos: reactor relleno de partículas sólidas, inertes o catalíticas (lecho fijo, lecho móvil y lecho fluidificado [fase densa o diluida]) y finalmente, existen tipos generales de reacciones como las que se indican: en sistemas: discontinuos, fluyente y semidiscontinuo o semifluyente.

La clasificación anterior es solo en una primer aproximación y no son excluyentes entre sí, sin embargo desde un punto de vista técnico las diferencias fundamentales existen entre reacciones homogéneas y heterogéneas, y entre las discontinuas y las de sistema fluyente; éstos tipos de reacciones son los que influyen con mayor peso en la elección de los aparatos y condiciones de operación así como en los métodos de diseño.

Introduzcamos algunos elementos básicos con relación al concepto de velocidad de reacción, lo cual nos permitirá una mejor comprensión de los diversos temas a ser tratados, tanto en este módulo central de integración de contenidos fundamentales como en el módulo final de aplicaciones diversas a sistemas complejos.

La **velocidad de una reacción química,** se expresa por medio de la variación de las concentraciones de las sustancias activas en el tiempo. Así para una reacción simple del tipo: $A \rightarrow P$, podemos escribir la ley cinética:

[Ecuación 6]
$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt}$$

expresión que **corresponde** a la velocidad de desaparición de A, lo cual explica el signo negativo de la expresión anterior. Adicionalmente, podemos escribir: $n=n_0-x$, es decir, la diferencia entre el número inicial de moles $(t=t_0)$ y la cantidad de éstos que se ha transformado en producto P, en un tiempo dado "t

". De esta forma, "n" corresponde al número de moles de A, después de un tiempo ($\Delta t = t - t_0$)

Para ciertos tipos de reacciones, es posible escribir expresiones tipo, en las cuales se supone que es posible separar los efectos debidos a los números de moles, n_i : i = A, B, C,... de los de otras variables.

[Ecuación 7]
$$r = -\frac{1}{V} \frac{dn}{dt} = k f(n_A, n_B,)$$

donde "k" corresponde a la velocidad específica de reacción (coeficiente de velocidad o constante de velocidad). Este coeficiente es independiente de las masas de las sustancias que participan de la reacción, sin embargo depende de todas las restantes variables que juegan un rol importante en la velocidad de reacción.

El problema surge cuando se trata de sustancias cuyo comportamiento se aleja de la **idealidad** y en estos casos, este coeficiente depende de las concentraciones. En estas situaciones es conveniente remplazar las concentraciones por las actividades (concentraciones efectivas), y escribir expresiones genéricas del tipo:

[Ecuación 8]
$$r = k f(a_A, a_B,)$$

Existen otras situaciones de gran interés en las cuales participan iones, y la experiencia aconseja en estas situaciones introducir un nuevo parámetro, digamos β (éste último, función de las concentraciones), el cual asegure la constancia de la velocidad específica de reacción. Este parámetro β ha sido interpretado como el recíproco del coeficiente de actividad de un complejo intermedio. En estas condiciones, escribimos la identidad:

[Ecuación 9]
$$r = k\beta f(a_A, a_B,...)$$

El origen y naturaleza de esta función "f" se establece por medio de la ley de acción de las masas, en el caso de reacciones muy simples. Es aconsejable indicar que cuando una reacción es la resultante de diversos procesos físicos o químicos, es posible que se requiere de más de un parámetro y en una gran cantidad de situaciones, la experiencia indica que no es posible independizar estos parámetros de las concentraciones o de las magnitudes relacionadas.

A esta altura de la discusión resulta importante, introducir algunas ideas con relación a las **actividades** (concentraciones efectivas). Para efectos ilustrativos, focalizaremos nuestra atención al caso de reacciones en solución acuosa, y como veremos en el desarrollo de este módulo central, los métodos matemáticos utilizados para combinar las relaciones de concentraciones en equilibrio y los balances de masas son exactamente los mismos, con independencia de los valores de las constantes de equilibrio $(JK)_{eq}$. La introducción de los coeficientes de actividad sólo produce cambios en los valores de las constantes de equilibrio de concentraciones, cuando se producen variaciones de la fuerza iónica de la solución.

Para cálculos simplificados, es posible despreciar estas correcciones y podemos suponer, en una primera aproximación que los valores de las constantes de equilibrio son "**independientes de la fuerza iónica**", ésta última definida por la identidad:

[Ecuación 10]
$$\mu = \frac{1}{2} \sum_{i} z_i^2 C_i$$

identidad, en la cual z_i y C_i corresponden a los estados de oxidación y concentración molar de la especie iónica i-ésima. Para cálculos más precisos, es

indispensable introducir las actividades de las especies presentes en solución. Así, la experiencia indica que en soluciones diluidas, los coeficientes de actividad (γ_i) dependen exclusivamente de la fuerza iónica de la solución y de los estados de oxidación de las especies iónicas presentes en la solución, en cambio en soluciones concentradas, estos coeficientes dependen de la naturaleza de los iones en la solución y, en consecuencia la utilización de identidades simples para su estimación no es factible. Predicciones teóricas de los coeficientes de actividad para fuerzas iónicas menores que 0,1 M son bastante precisas, y sí adicionalmente solo participan iones monovalentes, estos coeficientes de actividad pueden ser estimados, en base de los valores de fuerza iónica, con un error del orden un 3 %. El uso de parámetros ajustables, con valores precisos para cada uno de estos iones, puede disminuir el error aproximadamente a un 1 %.

En el caso de iones polivalentes (con estados de oxidación superiores a $\pm\,1$), es posible obtener buenos resultados en lo relacionado con las concentraciones efectivas de las especies cargadas en solución, sí se dispone de un conjunto completo de constantes de equilibrio para las especies presentes en la solución. Para valores mayores de fuerzas iónicas ($\mu > 0.1M$), los coeficientes de actividades de los diversos iones, varían en forma importante, en un rango amplio, por lo tanto; se recomienda utilizar valores experimentales para los coeficientes de actividad medios (γ_\pm). Estos últimos se encuentran tabulados para una amplia variedad de electrolitos, sin embargo, el coeficiente de actividad de un ión en una mezcla de electrolitos puede resultar ser bastante distinto del coeficiente de actividad medio, en un electrolito puro.

Una situación de gran complejidad aparece para fuerzas iónicas mayores a 1 M, que corresponden a situaciones en las cuales los errores asociados a la estimación de los coeficientes de actividad, son sorprendentemente grandes (del mismo orden de magnitud de los coeficientes de actividad) En estas situaciones es razonable, suponer que los valores de las constantes de equilibrio expresadas

en términos de concentraciones (por lo general, estimadas en soluciones 1 a 4 molar en $NaClO_4$, de estar disponibles) son independientes de la fuerza iónica (resultados obtenidos, empleando esta aproximación muestran un error que no excede un factor de dos, sí todos los equilibrios, incluyendo la formación de pares iónicos son considerados explícitamente).

En el caso de soluciones con iones presentes, la interacción entre las partículas del soluto se extiende sobre distancias mayores, cuando se comparan con soluciones que contienen moléculas neutras. El resultado es que aparecen **desviaciones de la idealidad** (en el cual se supone que las partículas se comportan independientemente entre sí), lo cual ocurre a concentraciones que son definitivamente menores en soluciones iónicas que, en el caso de soluciones en las cuales intervienen moléculas neutras. También es útil argumentar que las interacciones de largo alcance de los iones en solución, no dependen de la naturaleza de los éstos, sino que más bien de sus estados de oxidación. Debye y Huckel (Modelo simple de D-H), publicaron sus resultados y estos permiten estimar los coeficientes de actividad iónicos en soluciones diluidas.

Los supuestos básicos son los siguientes: (a) iones: cargas puntuales efectivas, y (b) solvente: medio continuo, caracterizado por una constante dieléctrica (ε) . Se han efectuado una serie de mediciones, para una diversidad de solventes a diversas temperaturas, y se encuentra que la ecuación límite de Debye-Huckel (D-H), es solo aplicable a soluciones diluidas. Vemos que las fuerzas de largo alcance (esencialmente electrostáticas) incluidas en esta teoría, dan cuenta de las atracciones y repulsiones entre partículas cargadas y en consecuencia en soluciones diluidas, es de esperar que la actividad de un ion sea menor que su concentración. Para soluciones concentradas, los coeficientes de actividad, varían pasando por un mínimo y después incrementan sus valores, como producto de las fuerzas repulsivas entre iones de igual cargas, y sí adicionalmente se considera su hidratación con moléculas de agua (primera y

segunda esferas de coordinación), estos iones pueden adquirir un tamaño efectivo relativamente significativo.

De igual forma, cuando las concentraciones, alcanzan el punto en el cual prácticamente todas las moléculas de agua, se coordinan en la primera esfera de coordinación del ion, entonces el coeficiente de actividad puede alcanzar valores enormes; a modo de ejemplo, en una solución que contiene 20 moles de LiBr por Kg de agua (20 molal), se sabe que el coeficiente de actividad de la sal es del orden de 485, el cual es notable. En soluciones concentradas, los cationes y aniones en solución no pueden ser considerados como cargas puntuales y la evidencia experimental nos indica que iones de cargas opuestas se asocian entre sí, dando origen a pares iónicos. Estos últimos a su vez, pueden atraer a otros agregados iónicos de mayor envergadura y complejidad (esta asociación tiende a balancear las fuerzas repulsivas). El resultado es que en soluciones concentradas, los coeficientes de actividad de un ion dado, dependen de la concentración y naturaleza de todos y cada uno de los iones restantes. Para el caso de soluciones con iones polivalentes (situaciones en las cuales, la formación de pares iónicos es extensiva), muchos investigadores en esta área de la físicoquímica suponen algunas representaciones, en base a modelos, con el objetivo de calcular los coeficientes de actividad y de esta forma estimar la constante de equilibrio en los casos de asociaciones iónicas. Por medio de este procedimiento describir desviaciones se intenta las de la idealidad. observadas experimentalmente.

En lo que dice relación con modelos teóricos para la estimación de los coeficientes de actividad: en soluciones acuosas diluidas la fracción molar es raramente utilizada como unidad de concentración, y por lo general se utilizan molaridades o molalidades. Este, no es un punto menor en nuestro análisis, y de esta forma, en el caso de los análisis volumétricos de la química analítica, se utiliza generalmente la escala de molaridades (moles de soluto por litro de

solución), por cuanto las soluciones se preparan disolviendo una cantidad dada de sólido en agua, y diluyendo hasta disponer de 1 litro de solución.

En cambio en mediciones termodinámicas, se utiliza mayormente la molalidad (número de moles de soluto por 1 Kg de solvente), por cuanto al ser un cuociente de masas, éste es independiente de la temperatura y de la densidad de la solución.

En el caso de soluciones diluidas, las diferencias entre molaridades y molalidades es muy pequeña cuando se comparan con los errores experimentales que se cometen en el proceso de medición de las constantes de equilibrio o en la estimación de los coeficientes de actividad. De esta forma, los valores de constantes de equilibrio y coeficientes de actividades, usados en las escalas de unidades de molaridades y molalidades, pueden ser utilizados indistintamente (los errores son del orden de un 2 %, en cambio los errores en las estimaciones de los coeficientes de actividad del orden o superiores a un 15 %, son bastante frecuentes).

En el caso de la ley límite de D-H, cuyos supuestos básicos consisten en aceptar que los iones se comportan como cargas puntuales efectivas en un medio continuo caracterizado por una constante dieléctrica (ε) , se obtiene de las leyes de la electrostática y de los principios de la termodinámica, una expresión lo suficientemente simple y válida en el caso para los coeficientes de actividad medios, en el caso de soluciones diluidas, del tipo:

[Ecuación 11]
$$-\log \gamma_{\pm} = A|z_{+}||z_{-}|\sqrt{\mu}$$
, donde: $A = 1,825.10^{6} (\varepsilon T)^{-3/2}$

para, el solvente agua: A = +0,509 a $25^{\circ}C$ (El valor de la constante dieléctrica para agua es 78,54, lo cual nos conduce a: A = +0,5085, sin embargo, valores más recientes para esta constante dieléctrica , sugieren el utilizar: $\varepsilon = 78,30$ y

A=0,5115 . Todos estos valores ha sido expresados en la escala de molalidades, por cuanto en la escala de molaridades el valor es ligeramente distinto: A=0,5092 .

Una comparación de los valores predichos con la expresión anterior, y los datos experimentales, nos indica que la ley límite de D-H es obedecida para valores de fuerzas iónicas menores a $10^{-3}\,M$, y por lo tanto para concentraciones mayores, los coeficientes de actividad predichos con este modelo, resultan ser menores que, los obtenidos experimentalmente.

Disponemos de una expresión ligeramente más general que la de la ley límite, y que se basa en los supuestos de cargas puntales efectivas y de un medio continuo, sin embargo se le han incorporado términos adicionales. Esta es la expresión extendida de Debye-Huckel y en el caso de un electrolito binario, el coeficiente de actividad medio, puede ser estimado de acuerdo a la expresión:

[Ecuación 12]
$$-\log \gamma_{\pm} = A|z_{+}||z_{-}|\left(\frac{\sqrt{\mu}}{1 + Ba\sqrt{\mu}}\right)$$

donde "a" es un parámetro ajustable, expresado en Ángstrom, el cual es homologado al tamaño efectivo del ión hidratado. De igual forma, B es una función de la temperatura absoluta y de la constante dieléctrica del solvente, $B = 50.3(\varepsilon T)^{-1/2}$ (para, agua: B = +0.328 a $25~^{0}C$). El autor, J.Kielland [Journal of the American Chemical Society, **59**, 1675(1937)] publicó los valores de este parámetro ajustable "a" para alreadedor de 130 iones, con cargas 1, 2, 3,4 y 5. Para temperaturas distintas a $25~^{0}C$ y solventes distintos de agua, los valores de las magnitudes A y B, deben necesariamente ser re-calculados, en cambio los valores del parámetro "a" no varían significativamente y se pueden utilizar sin mayores problemas.

Guntelberg, suponiendo para el parámetro "a" el valor 3,0, y en el solvente agua, obtuvo la expresión que se indica:

[Ecuación 13]
$$-\log \gamma_{\pm} = A|z_{+}||z_{-}||\left(\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}\right)$$

La experiencia nos indica que los valores de los coeficientes de actividad medios, para una gran cantidad de electrolitos predichos por la expresión anterior, resultan ser excesivamete pequeños, y en consecuencia la aproximación $(Ba) \approx (0.328)(3) \approx 1$, es pobre sugiriéndose el emplear la expresión extendida, ver la ec[12], debida a D-H.

Los cálculos realizados indican que aumentos en los valores del parámetro ajustable "a" tienden a incrementar los valores de los coeficientes de actividad. Al respecto, Guggenheim en una serie de trabajos, encuentra que sí ajustamos el valor de este parámetro; $a=3{,}00$, entonces es posible obtener ajustes (entre los datos experimentales y los valores predichos por el modelo) de mejor calidad agregando un término lineal adicional, escribiendo para el coeficiente de actividad medio la identidad:

[Ecuación 14]
$$-\log \gamma_{\pm} = A |z_{+}| |z_{-}| \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1+\mu}\right) - b\mu$$

Habiendo examinado una diversidad de electrolitos, el autor Davies propuso la siguiente identidad para estimar los coeficientes (γ_\pm)

[Ecuación 15]
$$-\log \gamma_{\pm} = A|z_{+}||z_{-}|| \left(\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}} - 0.20\mu\right)$$

Para las especies, $HCl, HNO_3, NaClO_4$ y KCl, una comparación de los valores predichos por las aproximaciones de Guntelberg y Davies nos indica, que los valores predichos por la ec[13] de Gultenberg son demasiado pequeños en cambio los obtenidos con la ecuación de Davies, proporcionan estimaciones bastante más satisfactorias(a fuerzas iónicas del orden de 0, 1 M, el error es menor que un 3 % en cambio a fuerzas iónicas del orden de 0, 5 M el error llega a un 8 %).

En el caso de concentraciones superiores a 0,1 M los ajustes utilizando las ecuaciones de Debye-Huckel (D-H) o de Guggenheim, producen errores importantes y la experiencia indica que una forma optimizar el ajuste de los datos es por la vía de la inclusión de una serie de parámetros ajustables. Otra ecuación debida a Guggenheim es la que se indica a continuación:

[Ecuación 16]
$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_{+}||z_{-}||\left(\frac{\sqrt{\mu}}{1+\sqrt{\mu}}\right) + b\mu + c\mu^{2} + d\mu^{3} + \dots$$

Resulta directo argumentar que mientras mayor sea el número de parámetros a ser ajustados de los datos experimentales, mejor será el modelo utilizado para estos propósitos.

Por esta razón, una cantidad importante de investigadores han preferido tabular los resultados experimentales directamente para fuerzas iónicas superiores al valor 0,1 M. En el caso de **moléculas neutras**, para concentraciones menores que 0,1 M, los coeficientes de actividad asociados se consideran como unitarios en los cálculos de concentraciones en equilibrio. Para moléculas neutras con concentraciones menores que 0,5 M y en soluciones de fuerzas iónicas hasta 5 M, se cumple la identidad:

[Ecuación 17]
$$\log \gamma_0 = k\mu$$

y, por lo tanto, los coeficientes de actividad de moléculas neutras son generalmente mayores que la unidad. El coeficiente de salinidad "k" es del orden de 0,1 para moléculas pequeñas, pero es bastante mayor para super-moléculas, tales como: azúcares y proteinas.

Pocas moléculas neutras, tales como el ácido cianhídrico, HCN presentan un valor de este coeficiente "k" negativo, y en consecuencia un coeficiente de actividad, " γ_0 ", menor que la unidad.

Para la reacción genérica: $aA + bB + ... \rightarrow lL + mM + ...$, la constante de equilibrio en términos de las concentraciones molares es:

[Ecuación 18]
$$K = \frac{[L]^l [M]^m \dots}{[A]^a [B]^b \dots}$$

es directo de los datos experimentales observar que los valores de la constante K varía solo ligeramente con distintos valores para las concentraciones analíticas iniciales C_0 , en los casos de soluciones diluidas. De igual forma, los valores de estas constantes de equilibrio en términos de concentraciones dependen de la temperatura, pero no así de la presión atmosférica en algún rango detectable. De igual forma, sí las concentraciones son iguales o menores a $10^{-3}\,M$, se observa que variaciones en las concentraciones analíticas, producen errores en la determinación de los valores de estas constantes del orden de $\pm 5\,\%$, lo cual es aceptable en este tipo de cálculos en equilibrio. Para el caso de soluciones más concentradas, es preciso introducir las constantes de equilibrio expresadas en términos de las actividades y/o fugacidades de las especies presentes en solución. En estos términos, la identidad anterior se expresa de la forma siguiente:

[Ecuación 19]
$$(JK)_{eq} = \frac{\{L\}^l \{M\}^m \dots}{\{A\}^a \{B\}^b \dots}$$

Es importante señalar que los valores de estas constantes de equilibrio expresadas en términos de actividades, se obtienen extrapolando los valores de las constantes de equilibrio expresadas en términos de concentraciones a concentración cero (dilución infinita)

Algunas consideraciones simples con relación a las actividades (concentraciones efectivas) son las que se indican a continuación:

- (a) lones y moléculas en solución diluida: La actividad es aproximadamente igual a la concentración molar (molaridad)
- (b) Solvente en una solución diluida: La actividad corresponde a la fracción molar del solvente y por lo tanto es aproximadamente igual a la unidad.
- (c) Sólidos puros y líquidos en equilibrio con la solución: La actividad es exactamente igual a la unidad.
- (d) Gases en equilibrio con la solución: La actividad se puede expresar como la presión parcial del gas, en atmósferas. En el caso de reacciones para gases, la actividad no es precisamente igual a la presión parcial, no obstante las correcciones no ideales son por lo general pequeñas.
- (e) Mezclas de líquidos: La actividad de un componente dado es aproximadamente igual a su fracción molar.

2.2.2. Equilibrios en disoluciones acuosas

En esta sección nos abocaremos con cierto detalle y formalidad al estudio de equilibrios simples y complejos en disoluciones acuosas. El solvente agua, puede ser considerado como un medio continuo caracterizado por un valor característico de su constante dieléctrica: $\varepsilon = 78,54(78,30)$, y el valor entre paréntesis es el resultante de mediciones más recientes. Con relación del solvente agua, éste podemos visualizarlo en una aproximación razonable, como constituido por un conjunto de moléculas de agua, que interactúan entre sí por medio de puentes de Hidrógeno. Esta aseveración es posible elaborarla con

mayor precisión, para lo cual procedamos a considerar una molécula asilada en fase gaseosa: la estructura asociada es conocida y corresponde a una molécula angular plana, y en el modelo de L.Pauling(LP), se entiende que los enlaces Oxígeno-Hidrógeno son del tipo $\sigma(sp^3-1s)$ y, por lo tanto los dos pares de electrones que no participan del enlace exhiben una alta probabilidad de encontrarse en orbitales moleculares no enlazantes $\sigma_n(sp^3)$. Desde un punto de vista de la distribución de las cargas electrónicas, vemos que la densidad de cargas negativa $(\delta_{\scriptscriptstyle{-}})$ se concentra sobre el núcleo de Oxígeno y las densidades de cargas positivas sobre los núcleos de Hidrógeno, (δ_+) , y dado que el sistema es neutro, entonces se satisface la identidad: $\delta_{-}(0) + 2\delta_{+}(H) = 0$ Es directo, en consecuencia observar que las moléculas se distribuyen espacialmente en forma tal que se favorezcan interacciones en tres dimensiones del espacio físico de la forma: $\leftrightarrow \delta_+ \leftrightarrow \delta_- \leftrightarrow \delta_+ \leftrightarrow$, cadena en la cual participan en los extremos núcleos de Hidrógeno pertenecientes a moléculas de agua distintas. Podemos esperar ordenamientos espaciales de esta forma, de dimensión infinita, asegurando nuestra aseveración inicial, que nos permita considerar el solvente como un medio continuo. Adicionalmente, los enlaces Oxígeno-Hidrógeno son covalentes polares, dadas las diferencias de electronegatividades existentes entre los núcleos enlazados, y de igual forma cada uno de los pares de electrones no compartidos sobre Oxígeno presenta un momento dipolar eléctrico intrínseco, pequeño pero distinto de cero, todo lo cual, asegura que el solvente sea intrínsicamente polar.

El solvente experimenta una auto-ionización, la cual en equilibrio se expresa indicando las especies en mayor proporción, es decir: $H_2O + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$, y en términos de actividades la constante de equilibrio es: $(JK)_{eq} = \{H_3O^+\}\{OH^-\}$, y en términos de concentraciones molares, es costumbre escribir: $K_w = [H_3O^+][OH^-]$, conocida como el "producto iónico del agua". En el caso de soluciones muy concentradas o sí otro solvente, digamos

alcohol, es agregado, entonces la actividad del agua debe ser remplazada por su fracción molar, lo cual nos conduce a un valor menor que la unidad. Se desprende de este tipo de situaciones que en una mezcla de agua y alcohol, las concentraciones de los iones; hidronio $\left(H_3O^+\right)$ y hidroxilos $\left(OH^-\right)$, serán menores que sus valores en agua pura en las mismas condiciones de operación. A esta altura de la discusión, y por razones de completitud, señalamos que, además del ión hidronio, existen en agua, las especies, $\ H_5{O_2}^{^+}, H_7{O_3}^{^+}$ y $\ H_9{O_4}^{^+}$ en proporciones bastantes menores que la correspondiente al ión hidronio, lo cual explica la ausencia de estas especies de los cálculos de equilibrio en solución acuosa. Señalamos en la sección anterior (2.1), que las constantes de equilibrio se obtienen formalmente de la relación: $\left(JK\right)_{eq}=\exp\left[-\frac{\Delta F_{P,T}^{0}}{RT}\right]$, lo cual indica que estos valores dependen exclusivamente de la temperatura y no así de la presión o de la composición del sistema. Sabemos con precisión que no es posible determinar los valores absolutos para las energías libres estándares de sustancias individuales; solo es posible obtener, valores para las variaciones $\Delta F_{P,T}^{0}$ que acompañan a las reacciones químicas. No obstante, lo señalado

o de la composición del sistema. Sabemos con precisión que no es posible determinar los valores absolutos para las energías libres estándares de sustancias individuales; solo es posible obtener, valores para las variaciones $\Delta F_{P,T}^0$ que acompañan a las reacciones químicas. No obstante, lo señalado anteriormente, es factible obtener un conjunto relativamente coherente y consistente de valores de $F_{P,T}^0$ para las sustancias, fijando arbitrariamente un patrón de referencia correspondiente a elementos puros, a los cuales se les asignará el valor cero para sus energías libres estándares. Sí, fijamos arbitrariamente, la energía libre estándar de formación asociada al ión hidronio, con un valor igual a cero, entonces podremos asignar valores a las energías libres de formación de todos los demás iones en solución acuosa.

"Las energías libres estándares de todas las sustancias, se definen como las energías libres estándares que acompañan a las reacciones de formación de estas, a partir de sus elementos o de iones del tipo hidronio ", lo cual nos conduce al criterio: $F_{P,T}^0 = \Delta F_{P,T}^0$ (formación). Resulta, necesario enfatizar que las energías

libres son importantes, no solo por cuanto nos entregan una manera condensada para tabular datos en el equilibrio, sino que también por cuanto nos posibilitan el desarrollo de cálculos teóricos de las energías libres estándares de formación, capacidad calorífica y una masa importante de datos espectroscópicos. Adicionalmente y para situaciones en las cuales estos datos no están disponibles, existe una cantidad importante de relaciones empíricas que pueden ser utilizadas para estimar los valores de energías libres. Resulta, por lo tanto, posible predecir la viabilidad de ocurrencia o de no ocurrencia de una reacción química y determinar un valor aproximado para la constante de equilibrio de una o más reacciones (aún en aquellos casos, para los cuales no existan datos experimentales). Observamos de esta discusión, que la energía libre nos suministra una poderosa herramienta para examinar en detalle el equilibrio real, toda vez que cuando éste es alcanzado, esta situación corresponde a un mínimo global de energía a lo largo de una coordenada de reacción apropiada. Un método de importancia para la determinación de constantes de equilibrio, corresponde al derivado de los métodos de la electroquímica y en particular, en el estudio de las celdas reversibles. Al respecto, es siempre posible determinar los cambios de energía libre estándar para una reacción química en forma directa, siempre y cuando esta reacción pueda ser realizada en una celda electroquímica. Para efectos ilustrativos, en esta discusión podemos adelantar que las reacciones que interesan son aquellas en las cuales existen variaciones en los estados de oxidación entre reactantes y productos. Los estados de oxidación los entendemos como aquellos que se obtienen cuando se acepta que el enlace esta polarizado completamente (100 %), lo cual origina cationes y aniones. De esta forma, la variación de energía libre puede ser expresada por medio de la relación conocida:

[Ecuación 20]
$$\Delta F = -n\Im E$$

donde, n es el número de electrones que se transfiere en la reacción, $\mathfrak{I}=96.500\,Cb$ (carga de un model de electrones) y E es la fem (fuerza

electromotriz) de la celda. De esta forma, vemos que la expresión, ec[2] de sección (2.1), que se satisface la relación general:

[Ecuación 21]
$$E = E^{0} - (2,3026) \left(\frac{RT}{n\Im}\right) \log(JK)_{real} = E^{0} - \frac{0,05915}{n} \log(JK)_{real}$$

expresión, válida a $25\,^{\circ}C$. Cuando se alcanza una estado de equilibrio real, se cumple: $E=0 \to \log(JK)_{eq}=16,9nE^{\circ}$, expresión que nos permite el cálculo de las constantes de equilibrio para reacciones de óxido-reducción (redox). Es importante, observar que a menos que se alcance un estado de equilibrio real, el valor de la fem obtenido no tendrá relación precisa con el valor de la energía libre que acompaña a la reacción. El tema que ocupa a la electroquímica y aplicaciones a sistemas, será estudiado con detalle en secciones venideras de este módulo central y en particular, en el Capítulo de Aplicaciones.

En el caso de las reacciones ácido-base (en las cuales no se producen variaciones en los estados de oxidación de las sustancias participantes), los cálculos de concentraciones en equilibrio pueden adquirir diversos niveles de complejidad, todo lo cual depende de la naturaleza del problema y de las condiciones de operación. Así, cálculos con un error de $\pm\,5\%$ son considerados, para todo efecto como de alta precisión. Existe, una serie de relaciones que se deben establecer sí se desea, llevar a cabo estimaciones de concentraciones en equilibrio. Algunas de estas relaciones son las que se indican a continuación:

- Balances de masas: Se refieren al número de átomos de una especie dada que permanece constante durante el transcurso de las reacciones químicas ordinarias.
- Condición protónica: Involucra a lo menos uno de los iones del solvente (hidronio o hidroxilo). Existen a lo menos cuatro métodos de obtener esta condición; (a) balance de masas para hidronio, (b) balance de masas para

hidroxilo, (c) balance protónico o (d) balance de cargas. Ejm: solución de HCl de concentración C en agua. En este caso, el ión hidronio proviene de dos fuentes, de la ionización completa del ácido clorhídrico y de la autoionización del agua, es decir: $[H_3O^+]=C+[OH^-]$, de igual forma, al disponer de una solución que contiene C moles por litro de solución de NaOH, entonces, un balance de masas para ion hidroxilo nos conduce a la relación: $[OH^-]=C+[H_3O^+]$.

Las ideas anteriores, pueden ser generalizadas y supongamos que disponemos de una solución que contiene iones, Hg^{++} , en solución acuosa. La información experimental nos indica que las siguientes reacciones ácido-base ocurren en solución (por simplicidad, omitiremos la hidratación de los iones hidrógeno en la solución acuosa).

$$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$$

 $Hg^{++} + H_2O \leftrightarrow H^+ + Hg(OH)^+$
 $Hg^{++} + 2H_2O \leftrightarrow 2H^+ + Hg(OH)_2$

Un balance de masas para los protones en solución, se puede realizar siguiendo los siguientes argumentos: En la primera reacción: por cada hidroxilo se forma un protón, resultante de la reacción de auto-ionización del solvente. En la segunda reacción: por cada ión $Hg(OH)^+$ se forma un protón, proveniente de la reacción del ión Mercúrico con agua y finalmente de la última reacción; por cada ión $Hg(OH)_2$ se forman dos protones, de la reacción de ión Mercúrico con dos moles de agua. De lo anterior, se deduce que la condición protónica debe ser de la forma siguiente:

$$[H_3O^+]=[OH^-]+[Hg(OH)^+]+2[Hg(OH)_2].$$

En situaciones en las cuales participan sales de ácidos o bases débiles, es deseable obtener la condición protónica, considerando la transferencia de protones entre distintas especies en solución: Consideremos para estos efectos, una solución de NaCN en solución acuosa. En primer lugar, la sal en solución se ioniza, los iones cianuros se combinan con los iones hidronio, resultantes de la auto-ionización del solvente. Las especies presentes son las que se indican a continuación: H_3O^+ , Na^+ , OH^- y HCN. Este conjunto de especies, puede ser clasificada en dos categorías, con respecto del nivel cero(reactivos iniciales): (a)especies con exceso de protones: H_3O^+ y HCN y con déficit de protones, OH^- , con lo cual escribimos directamente la relación: $[H_3O^+]+[HCN]=[OH^-]$

• Balances de cargas: Este se basa en el Principio de electroneutralidad de las soluciones, y en consecuencia se puede escribir de la forma que se indica: $\sum_{i(positivas)} Z_i^2 C_i = \sum_{i(negativas)} Z_i^2 C_i$, y establece que el número de cargas positivas por unidad de volumen debe ser exactamente igual al número de cargas negativas por unidad de volumen. Este balance no representa una nueva relación independiente, sin embargo al ser combinado con los balances de masas da origen a la condición protónica.

En el caso de sistemas complicados, se requerirá de una álgebra considerable para reducir el balance de cargas a la condición protónica, existiendo una mayor certeza de obtener una relación correcta, cuando se combinan el balance de cargas con los balances de masas para obtener la condición protónica.

 Balance electrónico: Esta es una relación que se utiliza en reacciones de óxido-reducción y establece una relación entre las concentraciones de las especies oxidadas (agente reductor; aumenta su estado de oxidación) y reducidas (agente oxidante; disminuye su estado de oxidación).

2.2.3. Constantes diversas de equilibrios

Situaciones diversas son las que aparecen en química analítica, así por ejemplo uno de los casos más simples tiene que ver con las constantes de equilibrio asociadas a ácidos y bases débiles en solución acuosa.

2.2.3.1. Acido débil del tipo HA (de concentración analítica C) en solución acuosa.

Los equilibrios relevantes son de la forma:

- ionización parcial del ácido: $HA+H_2O \leftrightarrow H_3O^++A^-$, donde: $K_a\big[HA\big] = \big[H_3O^+\big]A^-\big]$
- balance de masas para la base conjugada: $[HA] + [A^-] = C$
- balance de cargas: $[H_3O^+]=[A^-]+[OH^-]$

obtenemos:
$$x = \frac{K_w}{x} + \frac{CK_a}{K_a + x}$$
, donde: $x = [H_3O^+]$

2.2.3.2. Base débil del tipo B (de concentración analítica C) en solución acuosa.

- ionización parcial de la base: $B+H_2O \leftrightarrow BH^++OH^-$, donde: $K_b[B] = \left[BH^+\right]OH^-$
- auto-ionización del solvente: $H_2O+H_2O \leftrightarrow H_3O^++OH^-$, donde: $K_{_W}=\left[H_3O^+\right]OH^-$
- balance de masas para la base: $[B] + [BH^+] = C$
- balance de cargas: $x + [BH^+] = [OH^-]$

obtenemos:
$$x + \frac{CK_b x}{K_w + xK_b} = \frac{K_w}{x}$$
, donde: $x = [H_3 O^+]$

2.2.3.3. Producto de solubilidad

Hacia 1899, Nernst demostró que el equilibrio entre una sal iónica sólida y su solución en agua, está gobernado por la expresión del producto de solubidad. Considere la sal AgCl(s), la cual se disuelve solo ligeramente en agua, y produce principalmente los iones Ag^+ y Cl^- . En situaciones de esta naturaleza, escribimos la reacción en equilibrio químico en la forma estándar, es decir: $AgCl(s) \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$ y la constante del producto de solubilidad es simplemente: $K_{so} = \{Ag^+\}\{Cl^-\}$. Recordemos que la expresión del producto de solubilidad solo es aplicable al caso de soluciones saturadas.

2.2.3.4. Ácidos polipróticos

Una situación interesante es la que dice relación con el ácido sulfúrico en solución acuosa. La experiencia indica que, éste es un ácido fuerte y, adicionalmente que las especies presentes en solución son las siguientes: $H_3O^+, OH^-, HSO_4^-, SO_4^{-2}$, por lo tanto, es evidente que: $[H_2SO_4] \approx 0$, y los equilibrios a ser establecidos son los siguientes:

- primera ionización: $H_2SO_4 + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$, donde: $K_{a_1} \to \infty$
- segunda ionización: $HSO_4^- + H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + SO_4^{2-}$, donde:

$$K_{a_2}[HSO_4^-] = [H_3O^+]SO_4^{-2}$$

- balance de masas para el ión sulfato: $\left[HSO_4^-\right] + \left[SO_4^{-2}\right] = C$
- balance de cargas: $[H_3O^+] = [OH^-] + [HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}]$

y, después de cierta álgebra obtenemos: $x = \frac{K_w}{x} + \frac{C(x + 2K_{a_2})}{(x + K_{a_2})}$, donde:

$$x = \left[H_3 O^+\right]$$

2.2.3.5. Formación de complejos a partir de sólidos

Esta situación aparece, toda vez que un metal forma una sal poco soluble como también una serie de complejos con un anión dado. Así por ejemplo, en presencia de un exceso no disuelto de Cloruro de Plata, los siguientes equilibrios pueden producirse:

$$\begin{split} &AgCl(s) \leftrightarrow Ag^{+} + Cl^{-} &, K_{so} = \left\{Ag^{+}\right\} \left\{Cl^{-}\right\} \\ &AgCl(s) \leftrightarrow AgCl(ac) &, K_{s1} = \left\{AgCl\right\} \\ &AgCl(s) + Cl^{-} \leftrightarrow AgCl_{2}^{-} &, K_{s2} = \frac{\left\{AgCl_{2}^{-}\right\}}{\left\{Cl^{-}\right\}^{2}} \\ &AgCl(s) + 2Cl^{-} \leftrightarrow AgCl_{3}^{-2} &, K_{s3} = \frac{\left\{AgCl_{3}^{-2}\right\}}{\left\{Cl^{-}\right\}^{2}} \\ &AgCl(s) + 3Cl^{-} \leftrightarrow AgCl_{4}^{-3} &, K_{s4} = \frac{\left\{AgCl_{4}^{-3}\right\}}{\left\{Cl^{-}\right\}^{3}} \end{split}$$

Es interesante observar que en la segunda reacción, la especie AgCl(ac) se refiere a la presencia de moléculas de Cloruro de Plata distintas a la de la sal sólida y/o a los iones disueltos.

2.2.3.6. Formación de complejos

En el caso de la formación de los complejos clorados de Cadmio, las especies $CdCl^+, CdCl_2, CdCl_3^-$ y $CdCl_4^{-2}$, se pueden racionalizar en base de los equilibrios:

$$Cd^{++} + Cl^{-} \leftrightarrow CdCl^{+} \qquad , \quad K_{1} = \frac{\left\{CdCl^{+}\right\}}{\left\{Cd\right\}\left\{Cl^{-}\right\}}$$

$$CdCl^{+} + Cl^{-} \leftrightarrow CdCl_{2} \qquad , \quad K_{2} = \frac{\left\{CdCl_{2}\right\}}{\left\{CdCl^{+}\right\}\left\{Cl^{-}\right\}}$$

$$\begin{aligned} CdCl_{2} + Cl^{-} &\longleftrightarrow CdCl_{3}^{-} & , \ K_{3} = \frac{\left\{ CdCl_{3}^{-} \right\}}{\left\{ CdCl_{2} \right\} \left\{ Cl^{-} \right\}} \\ CdCl_{3}^{-} + Cl^{-} &\longleftrightarrow CdCl_{4}^{-2} & , \ K_{4} = \frac{\left\{ CdCl_{4}^{-2} \right\}}{\left\{ CdCl_{3}^{-} \right\} \left\{ Cl^{-} \right\}} \end{aligned}$$

iones complejos totales, de acuerdo a la notación: $\beta_n = K_1 K_2 K_n = \prod_{i=1}^n K_i$. En situaciones muy especiales, se introduce el concepto de constante de equilibrio de inestabilidad, como el valor recíproco de la constante de formación total para el ión central con su máximo número de coordinación. En el ejemplo anterior, este corresponde al complejo tetraédrico de Cadmio(II), y por lo tanto, escribimos: $K_{inest} = \frac{1}{\beta_4}$. Resulta evidente que esta constante de inestabilidad solo puede ser utilizada por si sola, en el evento que las concentraciones de todas las otras especies Cloradas de Cadmio fuesen despreciables, cuestión que raramente ocurriría.

de las identidades anteriores, es posible definir las constantes de formación de

2.2.4. Valoraciones ácido-base

La situación más simple, corresponde a la titulación (valoración) de un ácido fuerte, del tipo $HCl(C_0,V_0)$ con una base fuerte, NaOH(C,V), donde V corresponde al volumen de la base que se va agregando, desde una bureta a la solución del ácido, contenido en un vaso de precipitado (ácido de concentración y volumen conocido). En estas situaciones disponemos solo de una solución acuosa de ácido fuerte en el vaso y, en consecuencia los balances de masas y de cargas nos conducen para la evaluación del pH de la solución a la identidad:

[Ecuación 22]
$$x = \frac{K_w}{x} + C_0$$
, donde: $x = [H_3 O^+]$

Al abrir la llave de paso de la bureta comienza a gotear base a la solución y en consecuencia la identidad anterior, se reduce a la expresión siguiente:

[Ecuación 23]
$$\phi - 1 = \left(\frac{V + V}{C_0 V_0}\right) \left\{\frac{k_w}{x} - x\right\}, \quad \text{donde: } x = \left[H_3 O^+\right] \text{ y, } \phi = \frac{CV}{C_0 V_0}$$

En la expresión anterior, $\phi = \frac{CV}{C_0V_0}$ se conoce como "fracción valorada", y

corresponde al cuociente del número de moles de base agregados al número inicial de moles del ácido. Una situación especial ocurre cuando se alcanza el "punto de equivalencia", en el cual la fracción valorada es unitaria y el valor del pH de la solución es exactamente igual a siete. En este punto se produce una neutralización total del ácido por la base agregada y la reacción que se verifica es esencialmente la correspondiente al equilibrio de formación de agua pura (exenta de impurezas y de dióxido de Carbono). Un problema práctico aparece a propósito del "error de valoración", el cual se define de la forma que se indica:

[Ecuación 24]
$$Error = \frac{V_f - V_{eq}}{V_{eq}}$$

El error de titulación aparece en forma natural, como consecuencia que el punto final de la valoración no coincide con el punto de equivalencia. Al respecto, uno de los problemas de mayor envergadura en análisis volumétrico consiste en la determinación del punto de equivalencia en la titulación, es decir el punto en el cual la cantidad estequiométrica exacta del agente titulante es agregada. Experimentalmente, este punto se determina utilizando ya sea por presencia de indicadores ácido-base, aparición de un precipitado o por medio de una medición eléctrica.

De esta forma fluye que el punto de equivalencia corresponde al punto teórico, donde la cantidad exacta del titulante ha sido agregada para producir la

neutralización completa, en cambio el punto final de la valoración consiste en la aproximación experimental al punto de equivalencia y dependerá del método que se utilice para su determinación. Por lo tanto, la diferencia entre estos dos puntos; el teórico y el experimental determinará, el error de la valoración ácidobase. Un método muy simple, consiste en la determinación del punto final de la valoración, utilizando un indicador ácido-base, los cuales son sustancias orgánicas las cuales son ácidos o bases, y con la particular interesante que el color de la forma ácida del indicador difiere del correspondiente a la forma básica (alcalina). Adicionalmente, son atractivos por cuanto el cambio de color de la forma ácida a la básica se produce sobre un rango de $pH = pH_2 - pH_1$, el cual es característico del indicador que se utilice. Otra forma interesante que puede ser utilizada para la determinación del punto final de la valoración es por medio de la determinación por métodos potenciométricos del pH de la solución. Mediciones de conductancia de la solución, pueden también ser empleadas para determinar el punto final. Este tema será tratada con mayor profundidad y claridad a propósito de las reacciones en las cuales se producen variaciones en los estados de oxidación de las sustancias (reacciones redox), propias de la electroquímica.

Es directo, escribir una expresión para el error de valoración, observando que el volumen agregado de la base en el punto de equivalencia es: $V_{eq} = \frac{C_0 V_0}{C}$, donde:

[Ecuación 25]
$$Error = \frac{CV_f}{C_0V_0} - 1 = \phi_f - 1 = \left(\frac{V_f + V_0}{C_0V_0}\right) \left(\frac{K_w}{x} - x\right)$$

La expresión anterior puede, en principio ser reducida y hacerla independiente del volumen agregado en el punto final. Para estos efectos, resulta directo demostrar que en el caso de la valoración de un ácido fuerte del tipo HCl con una base fuerte NaOH, el volumen agregado en el punto final de la

valoración es prácticamente igual al volumen en el punto de equivalencia, es decir: $V_f \approx V_{eq} = \frac{C_0 V_0}{C}$, con lo cual podemos escribir la identidad aproximada:

[Ecuación 26]
$$Error \approx \left(\frac{C_0 + C}{C_0 C}\right) \left(\frac{K_w}{x_f} - x_f\right), \quad \text{donde: } x_f = \left[H_3 O^+\right]_f$$

el subíndice, "f" indica que la concentración de ión hidronio, debe ser evaluada en el punto final de la titulación.

Con relación a los indicadores, señalamos que son sustancias orgánicas que cambian de color gradualmente en un rango de pH. Un indicador es un ácido o base débil cuya forma ácida presenta un color distinto a la de su forma básica. Un ejemplo interesante corresponde al naranja de metilo, el cual experimenta un cambio de color en el rango de pH comprendido entre 3,1 y 4,5; pasando de rojo a naranja (indicadores ácido-base, diversos son encontrados en la literatura general específica de este módulo).

El equilibrio químico asociado a este indicador ácido-base puede ser representado por medio de la reacción: $HIn \leftrightarrow H^+ + In^-$, $K_a = 1,60.10^{-4}$. Este indicador se encuentra corrientemente como una sal de sodio de la forma: $Na^+ \left[{^-O_3S - \phi - N = N - N(CH_3)_2} \right]$, donde: $\phi = C_6H_6$, representa un anillo bencénico. La estructura anterior, puede ser representada simplemente por: Na^+In^- , y la forma básica corresponde al anión; In^- , y su forma ácida asociada HIn, corresponde a: ${^-O_3S - \phi - N = N \prec^{H^+}(CH_3)_2}$. De esta forma, obtenemos: $K_a = \frac{x\left[In^-\right]}{\left[HIn\right]} = 1,60.10^{-4} \rightarrow \frac{\left[In^-\right]}{\left[HIn\right]} = \frac{1,60.10^{-4}}{x} = 0,25-5,00$, lo cual nos indica el

cuociente, entre la forma básica y ácida con referencia al cambio de color en el rango de pH, que caracteriza al indicador. Es importante, observar que estos indicador son ácidos o bases en sí mismos, en consecuencia afectan la acidez o

basicidad de la solución cuando están presentes. Esto no es, sin embargo, una fuente de error importante en las valoraciones de ácidos fuertes con bases fuertes. Para fines ilustrativos consideraremos dos situaciones:

- (A) Supongamos que analizamos el problema del pH para el caso de una solución 10^{-4} M de NaOH en presencia de una sal de sodio de naranja de metilo 10^{-5} M. Resulta directo escribir: $x+1,10.10^{-4}=\frac{K_w}{x}+\frac{1,00.10^{-5}K_a}{K_a+x}$, recordando que los balances de masas son: (a) $\left[Na^+\right]=1,00.10^{-4}+1,00.10^{-5}=1,10.10^{-4}$ y, (b) $\left[HIn\right]+\left[In^-\right]=1,00.10^{-5}$, donde obtenemos: pH=10,00.
- (B) Situación en la cual despreciamos, para efectos de cálculo la presencia del indicador en la solución. En este caso, obtenemos una ecuación cuadrática en la concentración de ión hidronio y una solución de la forma general: $x+1,00.10^{-4} = \frac{K_w}{r} \rightarrow pH = 10,00$. Esta comparación nos indica el realismo de la aseveración anterior, en el sentido que la presencia de un indicador ácido-base en la titulación de un ácido fuerte con una base fuerte no es una fuente importante de error en los cálculos de equilibrio (el error es menor o a lo sumo igual a un 5%). En la variedad de situaciones interesantes a ser consideradas podemos en pocas líneas, examinar un caso de gran interés que corresponde a la valoración de un ácido débil, $HA(C_0,V_0)$ con un base fuerte, NaOH(C,V). En términos de la fracción valorada $\phi = \frac{CV}{C_{\circ}V_{\circ}}$, podemos escribir el balance protónico: $\phi = \frac{K_a}{K_a + x} + \frac{V + V_0}{C_0 V_0} \left(\frac{K_w}{x} - x \right)$ y, puesto que: $\frac{K_a}{K_a} = \frac{A^-}{C} = \frac{A^-}{[HA]+A^-} = \alpha_A$, es decir corresponde al grado de

disociación de la base conjugada del ácido en agua ($\alpha_{HA} + \alpha_A = 1$). En estas condiciones, la curva correspondiente a la valoración de un ácido débil con una base fuerte se expresa de la forma que se indica:

$$\phi = \alpha_A + \frac{V + V_0}{C_0 V_0} \left(\frac{K_w}{x} - x \right)$$
. Procedamos a realizar algunos comentarios

con relación al error de valoración asociado a la situación en estudio. Para estos efectos, podemos escribir la identidad de los párrafos anteriores de la forma que se indica:

$$\phi = \frac{K_a}{K_a + x} + \frac{V + V_0}{C_0 V_0} \Big[OH^- \Big] - \Big[H^+ \Big] \longrightarrow \phi - 1 = \frac{V + V_0}{C_0 V_0} \Big[OH^- \Big] - \Big[H^+ \Big] \Big(\frac{K_a + x}{K_a} \Big) - \frac{x\phi}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] - \frac{K_a}{K_a} \Big[OH^- \Big] - \frac{1}{2} \Big[\frac{K_a + x}{K_a} \Big] -$$

, de esta forma, en el punto final:

[Ecuación 27]
$$Error = \frac{V_f + V_0}{C_0 V_0} \Big[\! [OH^-]_f - \big[H^+ \big]_f \left(\frac{K_a + x_f}{K_a} \right) - \frac{\phi x_f}{K_a} \Big] + \frac{\phi x_f}$$

Vimos que el volumen en el punto final: $V_f \approx V_{eq} = \frac{C_0 V_0}{C}$ y adicionalmente el valor de la fracción valorada debe ser muy cercano a la unidad, en consecuencia la expresión anterior puede ser escrita de la forma que se indica:

[Ecuación 28]
$$Error \approx \frac{C + C_0}{CC_0} \left(\frac{K_w}{x_f} - x_f \right) \left(\frac{K_a + x_f}{K_a} \right) - \frac{x_f}{K_a}$$

La experiencia indica que en una gran cantidad de valoraciones del tipo ácido débil-base fuerte, se cumple: x_f es pequeño frente a la constante de ácidez K_a

, por lo tanto resulta razonable suponer:
$$\frac{K_a + x_f}{K_a} \approx 1$$
 y, por lo tanto:

[Ecuación 29]
$$Error \approx \frac{C + C_0}{CC_0} \left(\frac{K_w}{x_f} - x_f \right) - \frac{x_f}{K_a}$$

Sin pretender agotar el tema, consideremos la valoración de un ácido débil, $HA(C_0,V_0)$ con una base débil, B(C,V) en solución acuosa. Siguiendo los métodos utilizados a lo largo de este escrito, podemos escribir las siguientes identidades:

$$\text{(a) } \left[A^{^{-}} \right] = \frac{C_0 V_0}{V + V_0} \left(\frac{K_a}{K_a + x} \right) \text{ , (b) } \left[BH^{^{+}} \right] = \frac{CV}{V + V_0} \left(\frac{K_b}{K_b + \left[OH^{^{-}} \right]} \right) \text{, de modo que el}$$

balance protónico adopta la forma siguiente:

[Ecuación 30]
$$x + \frac{CV}{V + V_0} \left(\frac{K_b}{K_b + OH^-} \right) = \frac{K_w}{x} + \frac{C_0 V_0}{V + V_0} \left(\frac{K_a}{K_a + x} \right)$$

Introduzcamos la fracción valorada ϕ , con lo cual la expresión anterior adopta la forma general:

[Ecuación 31]
$$\phi \left(\frac{xK_b}{xK_b + K_w} \right) - \left(\frac{K_a}{K_a + x} \right) = \frac{V + V_0}{C_0 V_0} \left(OH^- \right) - x \right)$$

Es conveniente, escribir la expresión anterior en términos de la diferencia $\phi-1$, lo cual nos permitirá obtener una expresión analítica conveniente para estimar posteriormente el error de valoración (ϕ_f-1) . Para orientar al lector en la derivación de esta expresión, escribamos las siguientes identidades:

$$A = \frac{xK_b}{xK_b + K_w}$$
 , $B = \frac{K_a}{K_a + x}$; ecuación [31], se transforma en:

$$A\phi - A + (A - B) = \frac{V + V_0}{C_0 V_0} ([OH^-] - x) \rightarrow A(\phi - 1) = (-A + B) + \frac{V + V_0}{C_0 V_0} ([OH^-] - x),$$

donde resulta directa:

$$[\text{Ecuación 32}] \qquad \phi - 1 = \frac{V + V_0}{C_0 V_0} \left(\frac{K_w}{x} - x \right) \left(1 + \frac{K_w}{x K_b} \right) - \left(\frac{x}{K_a + x} \right) + \frac{K_w}{x K_b} \left(\frac{K_a}{K_a + x} \right)$$

La identidad anterior, toma una forma simple, en situaciones en las cuales la concentración de ión hidronio, es pequeña frente a la constante de ionización del ácido débil, no obstante bastante mayor que el cuociente: $\frac{K_{_{W}}}{K_{_{a}}}$. En estas situaciones de ocurrencia común, el error de valoración se expresa de la forma que se indica:

[Ecuación 33]
$$Error \approx \frac{C + C_0}{CC_0} \left(\frac{K_w}{x_f} - x_f \right) + \frac{K_w}{x_f K_b} - \frac{x_f}{K_a}$$

El error asociado a una valoración opuesta de una base débil con un ácido débil, produce una expresión similar a la anterior, y solo debemos cambiar el signo del término de la derecha de la identidad anterior. Los mismos principios utilizados en esta sección son utilizados para las titulaciones de ácidos polipróticos con bases diversas, y en consecuencia, el lector es referido a la literatura general y específica para este tipo de aplicaciones.

2.2.5. Soluciones tampones

Una tampón ácido-base ("**buffer**") consiste en una solución relativamente concentrada de un ácido débil y la sal de su base conjugada, en el entendido que las interacciones entre el par ácido-base (HA,A^-) son de menor importancia. Sí en el transcurso de la reacción química se libera o consume ión hidronio, entonces el tampón ácido-base, reacciona de modo tal de impedir variaciones significativas en el valor del pH de la solución. A nivel de equilibrios, la situación es simple y para efectos ilustrativos consideremos una solución tampón genérica, la cual está constituida por un ácido débil, $HA(C_{HA})$ y la sal de su base conjugada,

 $NaA(C_A)$. Como resultado de los balances de masas y de cargas, obtenemos la condición protónica: $x+C_A=\frac{K_w}{x}+\frac{(C_{HA}+C_A)K_a}{K_a+x}$. La resolución de esta ecuación nos indica que es cúbica en x, sin embargo es lineal en las concentraciones analíticas. De la expresión anterior, es posible escribir el conjunto de

$$\text{indentidades; sea: } \eta = \frac{C_{\text{HA}}}{C_{\text{A}}} \text{, con lo cual es directo: } C_{\text{A}} = \frac{\left(\frac{K_a}{x} + 1\right)\left(x - \frac{K_w}{x}\right)}{\left(1 + \frac{\eta}{x} \frac{K_a}{x}\right)},$$

expresión que nos permite graficar pH versus $-\log C_A$, para un valor dado de $\eta = \frac{C_{HA}}{C_A}$. Una magnitud de interés se relaciona con el índice del tampón β , concepto introducido en la literatura por Van Slyke hacia 1922. Una medida de la capacidad del tampón dice relación con la cantidad de ácido o base fuerte que es preciso agregar para cambiar el pH de la solución en una cantidad dada. Resulta evidente que mientras mayor sea la cantidad de ácido o base a ser agregada, mejor será el tampón para los efectos de regular (resistir) los cambios de pH.

Por razones de completitud consideremos una solución que contiene C_b moles de una base fuerte (NaOH), C_a moles de ácido fuerte (HCl) y C moles de un ácido débil, tanto como HA y A^- , en agua suficiente como para completar 1 litro de solución.

Es directo, escribir la condición protónica: $x + C_b = \frac{K_w}{x} + C_a + \frac{CK_a}{K_a + x}$, y para la adición de una base, el índice del tampón toma la forma:

[Ecuación 34.1]
$$\beta = +\frac{dC_b}{dpH}$$

y en el caso de adición de un ácido:

[Ecuación 34.2]
$$\beta = -\frac{dC_a}{dpH}$$

Con relación a los signos usados en la definición del índice del tampón, resulta evidente que cuando se agrega una base aumenta el pH, en cambio la situación es opuesta en la situación en la cual se agrega un ácido a la solución. De la ecuación general, es posible derivar el índice de un tampón para la adición de una base de concentración analítica, C_b , en el entendido que mantenemos constante el valor de C_a . En estas condiciones, obtenemos la identidad general:

[Ecuación 35]
$$\beta(base) = -2,3026 \Big[H \Big] \frac{dC_b}{d[H^+]} = 2,3026 \Big\{ \frac{K_w}{x} + x + \frac{CK_a x}{(K_a + x)^2} \Big\},$$
 donde: $x = [H^+]$

2.2.6. Solubilidades y productos de solubilidad

En la sección (2.1) de este módulo, introdujimos la constante de equilibrio en diversas situaciones con un disolvente como es agua pura. Correspondiente al producto de solubilidad para el caso de una sal iónica sólida en equilibrio con su solución en agua. El análisis realizado fue motivado esencialmente por la existencia de una pequeña fracción de sales iónicas, las cuales en soluciones acuosas diluidas dan origen como producto de la ionización, principalmente a dos especies iónicas. En general, estas situaciones pueden ser representadas por equilibrios genéricos del tipo:

$$M_a X_b(s) \leftrightarrow a M^{+b} + b X^{-a}$$
, es decir: $a(+b) + b(-a) = 0$

en situaciones como las descritas en el equilibrio anterior, la constante de equilibrio es expresable de la forma que se indica: $K_{s0} = \left[M^{+b}\right]^a \left[X^{-a}\right]^b$. De esta forma, sí S, es el número de moles de la sal que se disuelve en agua pura para formar un litro de solución saturada (solubilidad), podemos escribir los balances de masas: $\left[M^{+b}\right] = aS$ y $\left[X^{-a}\right] = bS$, y al remplazar en la constante de equilibrio obtenemos: $(aS)^a(bS)^b = K_{s0}$. Algunas sales satisfacen la condición de dar origen, básicamente a dos especies iónicas en agua y satisfacer equilibrios como los indicados anteriormente.

Algunas de estas son las que indicaremos a continuación y entre paréntesis indicamos los valores de las constantes del producto de solubilidad a $25\,^{\circ}C$.

$$\begin{pmatrix} TlCl(3,72) & AgBrO_3(4,28) & Hg_2SO_4(6,17) & SrSO_4(6,55) & AgIO_3(7,52) \\ PbSO_4(7,80) & AgCl(9,75) & BaSO_4(9,96) & AgSCN(12,00) & AgBr(12,28) \\ AgI(16,08) & Ag_2SO_4(11,30) & BaF_2(5,76) & Cu(IO_3)_2(7,13) & MgF_2(8,18) \\ SrF_2(8,54) & CaF_2(10,40) & Mg(OH)_2(10,74) & Pb(IO_3)_2(12,59) & Hg_2Cl_2(17,88) \\ Ce(IO_3)_3(9,50) & La(IO_3)_3(11,21) & - & - & - \end{pmatrix}$$

Como hemos señalado sólo una pequeña fracción de las sales iónicas conocidas pueden ser razonablemente tratadas, utilizando este esquema simple, y en una cantidad importantísima de situaciones se forman una serie de iones complejos en la solución acuosa, o en su defecto las salas son tan solubles dando origen a una solución saturada excesivamente concentrada, lo cual nos inhabilita a realizar correcciones producto de las desviaciones de la idealidad (estimación de coeficientes de actividades).

Existe una situación simple que dice relación con el efecto del ión común, lo cual se traduce en una disminución de la solubilidad de la sal, siempre y cuando no se formen en cantidades apreciables iones complejos. Para efectos ilustrativos, consideremos una solución saturada de sulfato de Bario en agua. Sí

aumentamos la concentración de alguno de los iones constituyentes de la sal, agregando $BaCl_2$ o Na_2SO_4 . Así por ejemplo, situaciones tales como determinar la solubilidad de $BaSO_4(s)$ en una solución 0,01 M de $BaCl_2$. En este caso, los balances de masas son de la forma: $\left[Ba^{+2}\right] = S + 0,01$ y $\left[SO_4^{2-}\right] = S$, y al remplazar en la expresión del producto de solubilidad (suponiendo que no existe formación de iones complejos en forma apreciable), obtenemos: $S(S+0,01) = K_{s0}$.

En general, para situaciones similares (sales con relación 1:1), obtenemos expresiones de la forma: $S(S+C)=K_{s0}$. Es evidente que para este tipo de sales, debemos resolver en el caso general una ecuación cuadrática en la solubilidad , sin embargo, existe un rango de concentraciones analíticas, en las cuales, la solubilidad S es lo suficientemente menor que C, con lo cual: $S \approx \frac{K_{s0}}{C}$.

Existen otras situaciones de relevancia, en las cuales al mezclar dos soluciones se produce la precipitación de una sal. Por efecto del ión común esperamos que disminuya la solubilidad y la precipitación sea más completa.

Una situación de interés, resulta al mezclar $BaCl_2(C_1,V_1)$ con, $Na_2SO_4(C_2,V_2)$, y procedamos a examinar la posibilidad de formación de un precipitado de $BaSO_4(9,96)$.

Sea P el número de moles de $BaSO_4$ que precipitan por litro de solución. En este caso, los balances de masas son de la forma: $\left[Ba^{+2}\right]+P=\frac{C_1V_1}{V_1+V_2}$ y $\left[SO_4^{-2}\right]+P=\frac{C_2V_2}{V_1+V_2}$, lo cual nos conduce a una ecuación a resolver de la forma:

$$\left[Ba^{+2}\right]^{2} + \frac{1}{V_{1} + V_{2}} \left(-C_{1}V_{1} + C_{2}V_{2}\right) \left[Ba^{+2}\right] - K_{s0} = 0$$

La ecuación anterior es interesante de ser analizada con cierto detalle, por cuanto sí se mezclan soluciones en cantidades equimolares, formando sales en relación estequiométrica 1:1, entonces: $C_1V_1 = C_2V_2$, y la concentración de ión Bario (+2) sería la correspondiente a la solubilidad de la sal de sulfato de Bario caso particular: $(C_1, V_1) = (3,0.10^{-5}, 50 ml)$ y, en agua pura. En el $(C_2, V_2) = (4,5.10^{-5}, 100 \, ml),$ obtiene se directamente los resultados: $\left[Ba^{+2}\right] = 4,50.10^{-6}$, $\left[SO_4^{-2}\right] = 2,44.10^{-5}$, y por lo tanto: $P = 5,50.10^{-6}$. La cantidad total de ión Ba(+2) es: $S + P = 1,0.10^{-5}$, de modo que el 55% de ión Bario (+2) precipita como Sulfato de Bario. Adicionalmente, la solubilidad de sulfato de Bario en agua pura $\left(S=1,05.10^{-5}\right)$ es ligeramente mayor que el valor correspondiente a la concentración total de ión Bario, es decir: $1,0.10^{-5}$, en consecuencia a no ser por el exceso de ión sulfato, no tendríamos precipitación alguna.

En el ámbito de las aplicaciones, la separación química por medio de precipitación fraccionada es uno de los métodos más antiguos de la química analítica. En la situación óptima este método consiste en agregar un reactivo, que precipite la mayor parte de uno de los iones, dejando al (os) otro(s), prácticamente inalterado en la solución. En la práctica, no obstante, la separación por precipitación será bastante más pobre que la predicción teórica, debido a fenómenos de co-precipitación. En estos fenómenos se incluyen efectos de empaquetamiento mecánico de alguna solución por el precipitado, adsorción de iones extraños en la superficie del precipitado, formación de soluciones sólidas, etc. Para efectos ilustrativos, considere una solución de concentración molar C_1 en $BaCl_2$ y de concentración molar C_2 en $SrCl_2$. Examinemos, entonces desde un punto de vista la situación cuando agregamos una solución de Na_2SO_4 a la solución. En este caso, dos constantes de equilibrio correspondientes al producto de solubilidad de las sales $\mathit{BaSO}_4(s)$ y $\mathit{SrSO}_4(s)$ son relevantes a nuestro análisis y cada uno de éstos es válido en presencia de la sal correspondiente. De esta forma, podemos escribir:

$$[Ba^{+2}]SO_4^{-2} = 1,10.10^{-10}, [Sr^{+2}]SO_4^{-2} = 2,8.10^{-7}$$

En la situación anterior, la solubilidad de estas sales aislada en agua pura, son tales que resulta ser menor, la correspondiente a sulfato de bario; $S=1,05.10^{-5}$ que, la análoga para sulfato de estroncio; $S=5,29.10^{-4}$, en consecuencia debemos esperar que precipite primero el ión bario (+2) y posteriormente, el ión estroncio (+2) en forma de la sal de sulfato correspondiente. De las constantes de equilibrio: $\begin{bmatrix} Sr^{+2} \\ Ba^{+2} \end{bmatrix} = 2,56.10^3, \text{ de modo que}$ comienza a precipitar en primer lugar, ión bario(+2) y por lo tanto al inicio de la precipitación de ión estroncio(+2) como sulfato de estroncio, se cumple: $[Sr^{+2}] = C_2 \text{ y por lo tanto: } [Ba^{+2}] \approx \frac{[Sr^{+2}]}{2,56.10^3} \approx 3,91.10^{-6}, \text{ valor obtenido para: } C_2 = 0,01M \text{ .}$

En situaciones, en las cuales una cantidad de ión sulfato en exceso al requerido para que comience la precipitación de estroncio (+2) es agregado, entonces el cuociente $\frac{\left[Sr^{+2}\right]}{\left[Ba^{+2}\right]}$ = 2,56.10³ seguirá siendo válido y la composición de la solución permanecerá inalterada, incluso cuando ambos sólidos iónicos precipiten simultáneamente. En este nivel de la discusión, el sólido es en principio sulfato de bario puro (no obstante, que en la práctica co-precipitación ocurre) y las concentraciones en la solución saturada son las indicadas anteriormente, en el texto. Un cálculo simple, suponiendo que $C_1 = 0.01M$, nos indica que cuando ión estroncio comienza a precipitar, la cantidad de ión bario que no ha precipitado es del orden de 0,0391 %. De esta forma, vemos que alrededor de 0,04 % de contaminación del ión Sr(+2) en la solución por ión Ba(+2) ocurre. No es posible, llevar a cabo purificaciones adicionales de la solución a menos que trabaje con soluciones más concentradas. En análisis gravimétrico, este método de separación de los iones Sr(+2) y Ba(+2) no es de gran utilidad, a menos que se encuentre algún procedimiento experimental que impida la precipitación de ión Sr(+2) como $SrSO_4(s)$, hasta que se haya alcanzado una precipitación completa de ión bario (+2) como $BaSO_4(s)$. Una discusión general de este tema y sus implicancias puede ser encontrada en las referencias generales y específicas correspondientes a este módulo central.

De igual forma, una gran cantidad de iones, constituyentes de sales insolubles pueden ser determinados por titulaciones (valoraciones) sí se dispone de un método adecuado para la estimación del punto de equivalencia. Los métodos más convenientes son los potenciométricos, pero en algunos casos existen indicadores químicos disponibles. En estas curvas de titulación se grafican las concentraciones de iones versus el volumen agregado, todo lo cual da origen a formas de curvas de valoración semejantes en su forma a las correspondientes a las valoraciones ácido-base, que estudiamos en las secciones anteriores.

Supongamos que $NaCl(C_0,V_0)$ es titulado con $AgNO_3(C,V)$. El precipitado que se forma corresponde a AgCl(9,75), sal iónica que aislada en agua pura presenta una solubilidad $S \approx 1,33.10^{-5}$. En estos términos, los balances de masas son los que se indican a continuación: (a) $\left[Ag^+\right] + P = \frac{CV}{V + V_0}$ y (b) $\left[Cl^-\right] + P = \frac{C_0V_0}{V + V_0}$, donde P corresponde al número de moles de AgCl(s) que precipita por litro de solución. Al eliminar P de las ecuaciones anteriores, obtenemos la identidad:

$$\label{eq:phi-sol} \text{[Ecuación 36]} \ \phi - 1 = \left(\frac{V + V_0}{C_0 V_0}\right) \!\! \left[\!\! \left[\!\! Ag^{^+}\right]\!\! - \!\! \left[\!\! \frac{K_{s0}}{\left[\!\! Ag^{^+}\right]}\!\! \right]$$

y en las proximidades del punto de equivalencia, obtenemos:

[Ecuación 37]
$$Error = \phi_f - 1 \approx \frac{C + C_0}{CC_0} \left[\left[Ag^+ \right]_f - \frac{K_{s0}}{\left[Ag^+ \right]_f} \right]$$

Las identidades anteriores [Ecuación 36] y [Ecuación 37], serán aplicables para cualquier sal metálica constituida por iones con igual carga (simétricos en sus estados de oxidación), tales como: Hg_2SO_4 , $PbSO_4$, o AgSCN, cuyas solubilidades están básicamente determinadas por el valor de la constante de equilibrio del producto de solubilidad. Para estas sales, la formación de iones complejos en el punto de equivalencia es despreciable. Para altos valores de las concentraciones de los iones haluros , la curva de valoración para haluros de Plata será ligeramente distinta debido a que algunos iones haluros se encontrarán como complejos de plata halogenados, y la concentración de Cloruro en equilibrio será menor que la concentración analítica de este ión Cloruro. En el caso de valoraciones no simétricas, en las cuales se forman sales del tipo: $Ag_2SO_4(4,80)$ o $Hg_2Cl_2(17,88)$, las respetivas curvas de valoración adoptan una forma ligeramente distinta y expresiones compactas pueden ser derivadas, en el supuesto que no aparecen concentraciones apreciables de iones complejos en el punto de equivalencia de la titulación. Así, el error de valoración asociado a la titulación de ión sulfato con ión plata es de la forma:

[Ecuación 38.1]
$$Error = \frac{C + C_0}{CC_0} \left[\left[Ag^+ \right]_f - 2 \frac{K_{s0}}{\left[Ag^+ \right]_f} \right]$$

 C_0 , corresponde a la **normalidad** del ión sulfato, la cual es el doble de su concentración molar. En el caso de titulaciones de un metal divalente con un anión monovalente, por ejemplo: el dímero Hg^{+2} con Cl^{-1} , la curva de titulación adopta la forma que se indica:

[Ecuación 38.2]
$$Error = \frac{C + C_0}{CC_0} \left[\left[Cl^- \right]_f - 2 \frac{K_{s0}}{\left[Cl^- \right]_f^2} \right] = \frac{C + C_0}{CC_0} \left[\frac{K_{s0}^{1/2}}{\left[Hg_2^{+2} \right]_f^{1/2}} - 2 \left[Hg_2^{+2} \right]_f^{1/2} \right]$$

Existe un tema práctico de máxima relevancia, el cual dice relación con las complicaciones inherentes en los cálculos de solubilidades. Señalamos en las secciones anteriores, la existencia de un número pequeño (pero, no despreciable) de sales sólidas iónicas, las cuales pueden ser tratadas en forma muy simple y para las cuales podemos suponer que responden a reacciones genéricas del tipo analizado en las secciones precedentes.

Existe un número importante de factores que influyen sobre los valores de solubilidad, algunos de éstos son los que indicamos a continuación:

Fuerza iónica de la solución.

solubilidades.

- Adición de un electrolito inerte (KNO₃) a una solución saturada de una sal ligeramente soluble (AgIO₃), aumenta la solubilidad de la sal. En soluciones de concentraciones menores que 0,10 M, este efecto puede ser corregido fácilmente, utilizando coeficientes de actividad calculados de acuerdo a alguno de los modelos vistos en las secciones anteriores. En el caso de soluciones de concentraciones mayores que 1,00 M , la predicción teórica de los coeficientes de actividad es ciertamente pobre , en particular cuando disponemos de mezclas de electrolitos. En este sentido es evidente que los estudios a realizar son esencialmente experimentales, antes de argumentar en uno u otro sentido con relación a
- Inclusive en soluciones diluidas, otros equilibrios además de los corrientemente utilizados que ocurren entre iones en la solución deben ser incluidos en el estudio. Esto en la práctica significa que la solubilidad no está en absoluto solo determinada por las constantes del producto de solubilidad, y se requiere de datos experimentales correspondientes a otros equilibrios que se producen en solución.

- De común ocurrencia, es la reacción del catión o anión con el solvente agua, para producir complejos hidroxilados o especies aniónicas protonadas. Por lo general, la hidrólisis del anión es considerada por cuanto las constantes de disociación de muchos ácidos débiles son conocidas. No obstante, la inclusión de la hidrólisis del catión es un proceso más complicado, por cuanto los metales de transición dan origen a sistemas bastante complicados de complejos hidroxilados y las constantes de equilibrio para estos sistemas son muy aproximadas y en muchos casos desconocidas. La hidrólisis de aniones será más extensiva en soluciones alcalinas. En ambos casos, el proceso de hidrólisis tenderá a remover los iones de las sales de la solución y por lo tanto incrementar la solubilidad de la sal en relaciójn con los valores calculados solamente a partir de los productos de solubilidad.
- Otro de los fenómenos relacionados es la formación de complejos entre el catión y el anión de la sal. Esto es particularmente frecuente en haluros de plata y cuprosos, no obstante que la formación de pares iónicos ocurre en sales tales como: CaF₂ y CaSO₄. De igual forma, las reacciones tienden a incrementar la solubilidad, en especial en el caso de soluciones que contienen un exceso de uno de estos iones.
- Finalmente, la adición de otras sales; tales como agentes precipitantes o el ajuste del pH de las soluciones, puede inducir la formación de complejos con los iones de interés, aumentando la solubilidad de la sal que va a ser precipitada.

La corrección de nuestros cálculos de solubilidades requiere de una masa importante de datos experimentales y en muchas oportunidades de cálculos complicados. En algunas oportunidades, estos valores de constantes pueden ser encontrados en tablas de constantes de estabilidad, sin embargo en otros casos, los valores precisados no han sido reportados.

Es importante no olvidar que es siempre posible, producto de la experiencia realizar estimaciones razonables, con relación a las constantes de equilibrio, no

disponibles en la literatura, y es muy poco afortunado como esquema de cálculo ignorar las especies en la solución por el simple expediente de no conocer sus constantes de equilibrio. Esto último, por lo general conduce a errores significativos y hace el esquema de cálculo inútil.

Existe una serie de problemas a ser abordados de distinta complejidad, tales como: (a) solubilidad de sales de ácidos monopróticos débiles, (b) solubilidad de sales de ácidos polipróticos y, (c) efecto de la formación de complejos entre el catión y el anión de la sal, el efecto de la hidrólisis del catión y el efecto producido por la presencia de agentes acomplejantes extraños y (d) situaciones complicadas que involucran a complejos polinucleares.

Examinaremos una de las situaciones planteadas en el párrafo anterior, con el propósito de ilustrar las bondades del método sin pretender ser exhaustivo en la discusión.

Supongamos que deseamos considera en forma explícita el efecto de la acidez en la solubilidad de sales de ácidos monopróticos débiles. En el caso de una sal de esta naturaleza, tenemos el equilibrio general: $MA(s) \leftrightarrow M^+ + A^-$ y, $K_{s0} = \begin{bmatrix} M^+ & A^- \end{bmatrix}. \qquad \text{También} \qquad \text{(a) } A^- + H^+ \leftrightarrow HA \to K_a \begin{bmatrix} HA \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} H^+ & A^- \end{bmatrix} \quad \text{y,} \qquad \text{(b)}$ $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^- \to K_w = \begin{bmatrix} H^+ & OH^- \end{bmatrix}.$

En esta situación, podemos escribir: $S+x=\frac{K_w}{x}+\frac{SK_a}{K_a+x}$, donde: $x=\left[H^+\right]$, en notación simplificada. De igual forma, podemos obtener una ecuación muy simple, para estimar el efecto del pH en la solubilidad de la sal de un ácido débil, del tipo MA(s). De los balances de masas: $[HA]+\left[A^-\right]=S$ y $\left[M^+\right]=S$, por lo tanto: $\left[A^-\right]=\frac{K_{s0}}{S}=\frac{SK_a}{K_a+x}\to S^2=K_{s0}\left(1+\frac{x}{K_a}\right)$. Esta última expresión nos indica en forma explícita la dependencia de la solubilidad en el pH de la solución. En aquellas situaciones en las cuales el cuociente, $\frac{x}{K_a}<1$, es posible, en una

primera aproximación re-encontrarse con la expresión: $S^2 \approx K_{s0}$, que corresponde a aquellas situaciones en las cuales las soluciones son muy poco ácidas o se trata de sales de ácidos fuertes insolubles en agua; en estos casos la solubilidad resulta ser independiente del pH y corresponde a aquellos casos en los cuales la hidrólisis del anión no ocurre para todo efecto práctico.

Diversas situaciones aparecen a propósito del efecto de la acidez en la solubilidad de una sal. Así por ejemplo, suponga la sal de acetato de sodio (*NaA*) en una solución de ácido nítrico de concentración C. Es directo, obtener la identidad que se indica a continuación:

$$S + x = \frac{K_w}{x} + \frac{K_{s0}}{S} + C \rightarrow \frac{S^2}{K_{s0}} = 1 + \frac{x}{K_a} \rightarrow x = K_a \left(\frac{S^2}{K_{s0}} - 1\right). \quad \text{Armados} \quad \text{de} \quad \text{estas}$$

herramientas es posible profundizar en los diversos temas, que no son cubiertos en este módulo central, pero que sin embargo encuentran su marco de aplicabilidad natural en la sección final de aplicaciones.

2.2.7. Elementos Introductorios de Precipitación Fraccionada

Para efectos ilustrativos, consideremos una disolución en la cual existen varios iones que pueden precipitar con un mismo ion de la sal. A modo de ejemplo, considere:

$$Ag^+ + Cl^- \leftrightarrow AgCl(s) \rightarrow K_{so} = 1,6.10^{-10}$$

$$Pb^{+2} + 2Cl^{-} \leftrightarrow PbCl_{2} \rightarrow K_{so} = 2, 4.10^{-4}$$

Observe, el cociente: $\binom{K_{so}}{K_{so}} \approx 6,67.10^{-7} \approx \frac{1}{1.500.000}$, la diferencia es muy

significativa y se dan todas las condiciones para una precipitación fraccionada cuantitativa (cercana al 100 % de separación por precipitación fraccionada).

Sí a esta disolución, comenzamos a agregar NaCl(s), entonces cuando se alcance el valor del producto de solubilidad de la sal de AgCl(s), cuyo valor es significativamente menor que el de la sal $PbCl_2$, entonces comenzará a precipitar el Cloruro de Plata. Al seguir agregando Cloruro de Sodio al Cloruro de Plomo, este último comenzará a precipitar cuando se alcance el valor de su constante del producto de solubilidad. En ocasiones, es posible lograr que los iones precipiten en forma escalonada, logrando de esta forma la separación deseada. Se emplean diferentes criterios, a modo de ejemplo que la concentración del primero sea a lo menos 1.000 veces menor que la inicial (se espera en estos casos, una precipitación del orden de u 99 %). Siempre precipitará primera aquel que en las condiciones de trabajo alcance antes el valor de la constante del producto de solubilidad correspondiente.

En términos generales, consideremos los siguientes equilibrios:

$$X^- + B^+ \longleftrightarrow BX \longrightarrow K_{so}, Y^- + B^+ \longleftrightarrow BY \longrightarrow K_{so}$$

Situaciones posibles:

- (A) Ambas sales precipitan simultáneamente: $\frac{\left(X^{-}\right)}{\left(Y^{-}\right)} = \frac{K_{so}}{K_{so}^{'}}$
- (B) Precipita en primer lugar BX(s) Condición: $\frac{\left(X^{-}\right)}{\left(Y^{-}\right)} > \frac{K_{so}}{K_{so}} \rightarrow \frac{K_{so}}{\left(X\right)} > \frac{K_{so}}{\left(Y^{-}\right)}$
- (C) Precipita en primer lugar BY(s) Condición: $\frac{\left(X^{-}\right)}{\left(Y^{-}\right)} < \frac{K_{so}}{K_{so}^{'}} \rightarrow \frac{K_{so}}{\left(X^{-}\right)} < \frac{K_{so}}{\left(Y^{-}\right)}$

En cuanto a la redisolución de precipitados: La condición de solubilización radica en el hecho que el producto iónico (producto de concentraciones) sea menor que la constante del producto de solubilidad, es decir: $B^+ + X^- \to BX \to s$ í se cumple: $\left(B^+\right)\left(X^-\right) < K_{so}$, bajo estas condiciones la sal se disolverá. No obstante, lo señalado es posible solubilizar la sal $BX\left(s\right)$ forzando experimentalmente que la concentración de alguno de sus iones disminuya en la disolución, lo cual es posible conseguirlo de varias formas distintas:

(A) Mediante formación de compuestos poco disociados:

A modo de ejemplo, $CaCO_3$ es muy poco soluble en agua, sin embargo, en presencia de un ácido fuerte, es posible escribir en forma simbólica la reacción química:

 $CaCO_3(s) \leftrightarrow Ca^{+2} + CO_3^{-2} + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3 \leftrightarrow CO_2 + H_2O$, con lo cual la sal se disuelve (lluvia ácida).

Otro ejemplo, adicional: Disolución de hidrólisis por adición de un ácido, se forma agua.

 $Fe(OH)_3 \leftrightarrow Fe^{+3} + 3OH^- + HCl \to Cl^- + H^+ \to H_2O$, es más soluble en disolución ácida que en aqua pura.

(B) Mediante formación de iones complejos estables

Ejemplo: $Cu(OH)_2 \leftrightarrow Cu^{+2} + OH^- \rightarrow \text{ (en amonia)} \rightarrow \left[Cu(NH_3)_4^{+2}\right]$, caracterizado por un color azul intenso. El complejo debe ser suficientemente estable.

(C) Por procesos de óxido-reducción que produce variación en el estado de oxidación de alguno de los iones. Ejemplo: $3CuS + 2HNO_3 \rightarrow 3S + 2NO + 3Cu^{+2} + H_2O$

(D) Formación de un compuesto más soluble con alguno de los iones

Ejemplo: $AgCl(blanco) \leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$ en un ambiente con

 $S^{-2} \rightarrow Ag_2S(negro)$.

3. METODOLOGÍA

3.1. Descripción del montaje y de los experimentos a realizar

El proyecto consiste en un estudio de recuperación de potasio por medio de lixiviación de sales de Halita con leyes aproximadas al 7% en peso de K en la sal contenida en la columna a partir de un agente lixiviante de salmueras saturadas en NaCl.

Para esto, se propone trabajar con sal comercial gruesa y cloruro de potasio (KCI), creando con ambas una mezcla, en grado analítico, que será utilizada como material a lixiviar que se sitúa dentro de la columna de lixiviación. La salmuera, el agente lixiviante en este caso, es elaborada a partir de sal comercial y agua destilada hasta el punto de saturación de la sal en el líquido.

El estudio contempla un trabajo experimental de pilotaje de columnas de lixiviación con alturas de 0.5 m - 0.8 m - 1.3 m - 1.8 m a una temperatura conocida, además se propone trabajar con 3 tasas de riego distintas del orden de 2.4 lt/hr, 3.6 lt/hr y 4.8 lt/hr. De este modo se realizan doce experimentos.

Con esta información se desea evaluar cuan eficiente es la recuperación de potasio en los distintos casos propuestos, para esto se propone conseguir los resultados del proceso de lixiviación mediante un equipo de medición analítica, que en este caso es el de electrodos de referencia lo cual nos permitirá obtener la concentración de potasio contenida en la salmuera o PLS (Pregnant leaching solution) extraída de la columna.

3.2. Equipamiento

3.2.1. Columnas de lixiviación

En el laboratorio de minería de la Universidad San Sebastián se dispone de una columna de lixiviación de 1,81 mts de altura y 4,6 cm de diámetro interno. Estas columnas son de acrílico y están sujetadas a una estructura metálica, que sostiene la columna y permite manipular el equipo, de modo de añadir la manguera para distribuir y trasladar el flujo hacia la parte superior de la columna. Para ello, montar una bomba peristáltica que permite la alimentación de la columna, situada en la parte inferior del montaje (Figuras 8 y 9). En la parte inferior, la columna presenta una llave de paso para permitir que la solución PLS se pueda extraer. Para esta experiencia se utilizara la columna con menor diámetro, debido a la granulometría del material a usar. Se cuenta con una segunda columna en el laboratorio, pero se descarto su uso dado el tamaño de los cristales versus el diámetro de la columna que podrá generar un paso ineficiente de la salmuera.

Columna A Columna B

15 cm

4,8 cm

14,8 cm

2 mm de espesor de acrílico

Figura 8. Dimensiones columnas de lixiviación.

Fuente: Elaboración propia según equipo en laboratorio.



Figura 9. Columnas de lixiviación.

3.2.2. Equipos de medición de potasio

El equipo a utilizar es el medidor de grado de investigación HI 5222, de la marca Hanna Instruments. Es un medidor de sobremesa de grado de investigación con doble canal y con dos entradas independientes para electrodos de pH, ORP y electrodo de ion selectivo, y además mide pH, mV, temperatura y a través de la lectura de conductividad eléctrica, nos entrega valores de resistividad, salinidad y solidos totales disueltos. El equipo es altamente personalizable presentando la interfaz del usuario con la capacidad de mostrar los dos canales simultáneamente en el panel. Estos medidores son capaces de mostrar mediciones de varios modos: mediciones básicas, gráficos en tiempo real y registros de información.

Con respecto a la calibración, esta puede ser automática, semiautomática y manual de pH, hasta para cinco puntos, con ocho estándars. El equipo alerta al usuario cuando la medición esta fuera de la calibración o esta se encuentra expirada. También presenta cinco puntos de calibración para electrodo de ion

selectivo con soluciones estándars y hasta cinco con soluciones personalizadas, con o sin compensación de temperaturas. Desde la lista en pantalla, el usuario puede seleccionar el electrodo a utilizar.

Un electrodo ion selectivo o también llamado ISE por sus siglas en inglés, es un dispositivo que permite la lectura de iones específicos disueltos en una solución, a través de la conversión de su actividad en un potencial eléctrico. Estos electrodos están diseñados para medir por tres métodos de análisis; potenciometría directa, métodos de incremento y titulaciones potenciometricas, siendo posible con un electrodo ISE realizar una lectura a través de cualquiera de estos tres métodos.

La potenciometria directa es un método muy utilizado para los análisis con electrodos de ion selectivo, pues es una medición rápida para determinar la concentración de un ion en solución, utilizando un equipo adecuado y soluciones correspondientes; ISA (ajustador de fuerza ionica) y estándares de calibración.

La figura 10 muestra el equipo de medición de grado de investigación más el electrodo de ion selectivo a continuación:



Figura 10. Equipo de medición de concentraciones con electrodo de ion selectivo.

3.3. Determinación de Alturas, masas y volúmenes de sal en las columnas.

El material utilizado corresponde a sal comercial de tamaño grueso la cual es tamizada en mallas #3/8, #1/4, #5 y #100. Con esto se tiene un tamaño granulométrico definido ya que se utilizara material retenido en las mallas #1/4 y #5. Los porcentajes retenidos en las mallas corresponde a los siguientes: #1/4 es alrededor del 20%, en la malla #5 queda retenida un 40%, mientras que en la malla #100 queda retenida un 40% pero para este proceso experimental este tamaño de fragmentos no será estudiada, por lo que es descartada. Todo el material paso por la malla #3/8. Conocido el tamaño a utilizar, el siguiente paso es calcular la cantidad de material a utilizar en las columnas, para las distintas alturas en las que se quiere trabajar. Para esto es importante conocer el volumen que presenta la columna a utilizar, ya que el único valor variable en este cálculo es la altura. La tabla 6 presenta los datos del cálculo de volumen de columna.

Tabla 6. Calculo de volumen de la columna con distintas alturas

	Volumen cilindro					
Altura (cm)	50	80	130	180		
Radio (cm)	2,3	2,3	2,3	2,3		
Volumen (cm3)	830,9512569	1329,522011	2160,473268	2991,424525		
Volumen (L)	0,830951257	1,329522011	2,160473268	2,991424525		

Fuente: Elaboración propia según equipo en laboratorio.

Luego de tener los datos de volúmenes de todas las columnas de material, se debe calcular la cantidad de material (mezcla de NaCl + KCl) que se necesita en la columna a lixiviar, presentado en la tabla 7:

Tabla 7. Cálculo de masa de las distintas alturas.

	Masa a utilizar dependiendo de la altura				
Volumen (L)	0,831	1,330	2,160	2,991	
D. Aparente (Kg/L)	1,086	1,086	1,086	1,086	
Masa (Kg)	0,902	1,444	2,346	3,249	

Fuente: Elaboración propia según equipo en laboratorio.

Para que la experiencia sea lo más exacta posible, se realiza el cálculo teórico de la cantidad de KCl que es parte de la mezcla respetando la ley de 7% de K en la columna. Esto se realiza con la masa atómica tanto del potasio como del cloro, los cuales son (K=39,102 gr/mol; Cl=35,45 gr/mol) con el siguiente cálculo:

% KCI =
$$\frac{7\% en K}{39,102 \frac{gr}{mol}} * \left(39,102 \frac{gr}{mol} + 35,453 \frac{gr}{mol}\right) = 13,35\% KCl$$

El resultado obtenido es el porcentaje en peso de KCI, que debe tener la masa total de la mezcla. Con el porcentaje de KCI obtenido, ahora se calcula la masa a utilizar para los experimentos de columnas de cuatro alturas distintas, y cada uno de las columnas operadas a cierta altura se riegan con tres flujos distintos, totalizando doce experimentos. Para esto se debe considerar que es una mezcla de KCI y NaCI, lo cual, respetando la simulación de lixiviación, el material debe tener una ley de K alrededor del 7%, lo que corresponde a un 13,35% de KCI de la masa total de la columna. La tabla 8 da cuenta de la relación masica de NaCI y KCI de las cuatro posibles columnas que se pueden ensayar a distintas alturas, dado que se elige 50 cm, 80 cm, 130 cm y 180 cm como alturas a experimentar:

Tabla 8. Cantidad de KCl y NaCl por columna.

Masa por porcentaje de KCl y NaCl (Kg)							
Altura (cm)	Masa total en columna	Masa de KCl	Masa de NaCl				
50	0,902	0,120	0,782				
80	1,444	0,193	1,251				
130	2,346	0,313	2,033				
180	3,249	0,434	2,815				
	Total	1,060	6,881				

Fuente: Elaboración propia según equipo en laboratorio.

3.4. Preparación de sales para cargar columnas y adquisición de datos.

Con los datos obtenidos anteriormente, se comienza a preparar el material. Para esto se debe realizar la mezcla de sal comercial tamizada y el compuesto químico KCI. El método a utilizar es preparar la cantidad necesaria de sal comercial gruesa (NaCI), como lo muestra la tabla 8, dependiendo por cual columna se desea empezar. El material, luego de tener la cantidad necesaria para la altura requerida, se rocía con una cantidad mínima de agua para luego esparcir la cantidad de KCI, indicada anteriormente, sobre esta sal gruesa para luego dejar secar un tiempo. Cuando el cloruro de potasio se adhiera a la sal comercial gruesa esta se dispone a introducir en la columna de lixiviación.

Para introducir la sal en la columna, se debe desmontar la manguera proveniente de la bomba dosificadora, ya que no permite el espacio necesario para colocar el material dentro de la columna. Luego reinstalar la manguera sobre la parte superior del equipo.

Con la columna cargada y la bomba instalada se procede a preparar la solución saturada en NaCl, que es el agente lixiviante. Para esto se dispone de sal comercial fina y agua destilada. Esta disolución se realiza con los datos proporcionados con respecto a solubilidad de NaCl y KCl que se presenta en la tabla 9. En el caso de la salmuera saturada de NaCl solo se observa la solubilidad de NaCl en el rango de temperaturas de 20°C a 50°C. Se observa valores teóricos de solubilidad entre 34,9 y 42,6 gr de sal por cada 100 gr de solución.

Tabla 9. Tabla de solubilidades.

Solubilidad de Compuestos											
Temperatura 0 °C 10 °C 20 °C 30 °C 40 °C 50 °C 60 °C 70 °C 80 °C 90 °C 100 °C											
NaCl (*)	35,7	35,8	36	36,3	36,6	37	37,3	37,8	38,4	39	39,8
KCI (*)	27,6	31	34	37	40	42,6	45,5	48,3	51,1	54	56,7

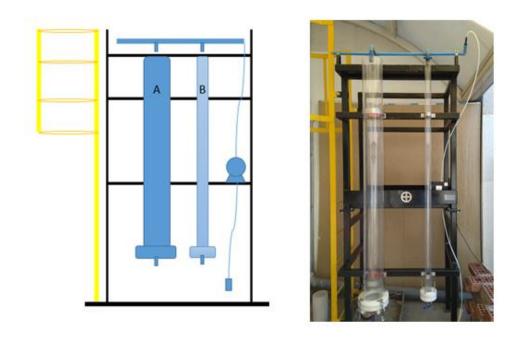
(*) Cantidad de sustancia anhidrida (gramos) que es soluble en 100 gr de solucion a la temperatura indicada en grados centigrados.

Fuente: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85 edición, CRC Press, Florida, USA. Lide D.R., (2005)

La tabla 9, también reporta la dependencia de la solubilidad con la temperatura para la Silvita (KCI). Esto es considerado como información relevante en futuros análisis del trabajo y se aprovecha de reportar tempranamente. Se debe observar que con la temperatura la solubilidad de la Halita varía con menor significancia si se compara con el comportamiento de la Silvita

Una vez cargada la columna con la sal Halita-Silvita, se procede a preparar la disolución saturada en Halita. La salmuera se dispone en recipientes rectangulares plásticos que se ubica bajo la estructura metálica que sostiene la columna de lixiviación, para introducir la manguera de riego dotada de un filtro que evita succionar sal seleccionando solo la salmuera para regar en la parte superior de la columna. El montaje y ubicación de los equipos se muestra en la figura 11 a continuación, también se añade en la figura 12 la bomba utilizada en el proceso:

Figura 11. Montaje de columna de lixiviación.



Fuente: Elaboración propia según equipo en laboratorio.



Figura 12. Bomba peristáltica.

Una vez instalado, se da inicio al proceso de lixiviación. Para dar comienzo al proceso, la bomba se prende y se ajusta su flujo. La bomba tiene un flujo máximo de 10.8 l/h y los flujos escogidos en cada experimento son de 20% (2,16 l/h), 30% (3,24 l/h) y 40% (4,32 l/h). El proceso de lixiviación tiene una duración

no superior a las 5 horas a partir de que cae la primera gota, luego de que el fluido traspase todo el lecho de la columna en todos los casos. Esto se verifica previamente con experimentos de prueba.

En el proceso de lixiviación se debe recuperar el PLS extraído de la columna, por lo que se propone obtener esta solución en recipientes plásticos cada cierto tiempo, como se detalla en la tabla 10:

Tabla 10. Tiempos de recuperación dependiendo de la hora que lleva el proceso.

Horas del proceso	Tiempo entre obtencion
1 hr	cada 5 min
2 hr	cada 10 min
3 hr	cada 20 min
4 hr	cada 20 min
5 hr	cada 20 min

Fuente: Elaboración propia.

El PLS obtenido cada cierto tiempo será medido en probetas y almacenadas en frascos plásticos para muestras que tienen un volumen aproximado de 100 y 200 ml. Estas muestras se rotulan indicando Numero de orden, el tiempo, medida, altura de columna y flujo de salmuera suministrado (los dos últimos datos permite identificar cuál de los doce experimentos es el que se está rotulando). Adicionalmente, se tendrá un registro en una libreta, donde se escribirá la hora de inicio, tiempo de demora en caer la primera gota, volumen total extraído cada cierto tiempo de recuperación, masa de NaCl y KCl, Altura experimental, flujo suministrado y temperatura ambiental en la que se está operando la columna. Una vez concluido el experimento debe realizarse el desmontaje y limpieza, para esto, se debe sacar la sal de la columna y para esto se debe aflojar las tuercas que se presentan en la parte inferior de la columna y extraer los tornillos. Antes que nada, colocar un recipiente para recibir el material

dentro de la columna que caerá de golpe por lo que se debe ser cuidadoso para evitar accidentes.

A continuación en la Tabla 11, se dan a conocer los 12 experimentos a realizar, incluyendo las temperaturas en las cuales fueron operadas:

Tabla 11. Tabla de 12 experimentos con sus respectivas temperaturas de operación..

N° Columna	Altura	Flujo	Temperatura
1	50 cm	20%	39 ° C
2	80 cm	20%	44 ° C
3	130 cm	20%	37 ° C
4	180 cm	20%	37 ° C
5	50 cm	30%	38 ° C
6	80 cm	30%	39 ° C
7	130 cm	30%	39 ° C
8	180 cm	30%	44 ° C
9	50 cm	40%	44 ° C
10	80 cm	40%	41 ° C
11	130 cm	40%	40 ° C
12	180 cm	40%	38 ° C

Fuente: Elaboración propia.

3.5. Medida de la concentración de potasio usando electrodo de ion selectivo.

Después de tener todos los datos y muestras de las 12 columnas corridas, se procede a medir la cantidad de potasio recuperado en las muestras. El método a utilizar en este caso es el de potenciómetria, en la cual consiste en determinar la concentración de una especie empleando electrodos de referencia. Para esto se requiere del electrodo de ion selectivo de potasio, sus respectivas ISA e ISE (en este caso de potasio), vasos precipitados, probetas, pipetas y el equipo electrónico, que muestra en su panel la concentración que se ha obtenido en la muestra. Para realizar las mediciones se dispone del equipo, y para ello las muestras extraídas, en el proceso de lixiviación, se deben verter en un vaso

precipitado para su medición. Configurar el equipo es de vital importancia, ya que se debe calibrar con soluciones estándar ISE, que son soluciones con concentración conocida del elemento a medir. Para calibrar se requieren de cuatro soluciones de distinta concentración para crear una curva de calibración que ayuda a interpolar la medición realizada de la muestra, para ello se tiene solución estándar de 0.1 Molar de Potasio. Como se requiere de cuatro soluciones, se crean tres soluciones más con concentración 0.01M, 0.001M, 0.0001M usando agua destilada y disolviendo la solución de 0.1M. Verificar antes que la calibración se encuentre en la unidad de medida correspondiente, en este caso, Molar. La calibración se realiza de menor concentración a mayor concentración utilizando la botonera del panel del equipo. Luego de la calibración se debe cambiar la unidad de medida de concentración del equipo por la que se quiere trabajar, en esta ocasión se utiliza la medida estándar "gramos por litros". Para medir las muestras se requiere agregar 2 ml de solución ISA cada 100 ml de muestra, el objetivo de esta solución es estabilizar el elemento a medir en la muestra.

Dado que varias de las muestras habían precipitado sales, en el fondo del frasco porta muestra, al enfriarse en su traslado al laboratorio, se procede a disolver aquel precipitado adicionando a la muestra, salmuera/sal, agua destilada y registrando los mililitros de agua agregados. Debe entenderse que las columnas se operaron a temperaturas en el rango de 35°- 45°C (la columna estaba al sol sometida a condiciones ambientales de los meses de Diciembre de 2018 y Enero de 2019 en Ernesto Pinto Lagarrigue 32, Recoleta, Santiago de Chile, con humedades relativas del aire en torno a XX%) Se procede a medir con el electrodo de ion selectivo de potasio cada muestra obtenida en el proceso de lixiviación para las doce corridas de datos y se tabula los datos obtenidos.

3.6. Tabulación de datos experimentales y resultados

En cada uno de los doce experimentos de lixiviación, se obtienen datos de concentración de potasio recuperados utilizando el método de potenciometria con electrodos de ion selectivo de potasio. El detalle de los datos mencionados se da a conocer a continuación describiendo columna por columna.

3.6.1. Columna 1

La altura de esta columna es de 50 cm, para esto se requiere de una masa de 782,2 gr de NaCl y 121,9 gr de KCl, que son datos calculados anteriormente en la tabla 8 pero con error humano y experimental. Con esa cantidad de KCl, respetando la ley del 7% de K, se debieran de recuperar, teóricamente, 64 gr de potasio. A esta columna se suministra un flujo del 20%, que esto equivale a 2,4 l/h de salmuera saturada. A continuación, en la tabla 12, se presentan una serie de datos relevantes en el proceso de medición de las muestras.

Tabla 12. Datos obtenidos de columna 1.

N° Orden	Concentracion de K en muestras (gr/lt)	Error en concentración	Vol. muestra	Error vol.	gr Potasio Total en muestra	Error gr K
1	14,11	2,12	170	5	23,98	3,67
2	5,86	0,88	190	5	11,13	1,70
3	4,34	0,65	190	5	8,26	1,26
4	2,22	0,33	190	5	4,22	0,64
5	1,00	0,15	170	5	1,71	0,26
6	0,70	0,10	120	5	0,84	0,13
7	0,50	0,07	400	5	1,99	0,30
8	0,38	0,06	410	5	1,55	0,23
9	0,33	0,05	400	5	1,33	0,20
10	0,25	0,04	770	5	1,93	0,29
11	0,20	0,03	810	5	1,64	0,25
12	0,19	0,03	770	5	1,47	0,22
13	0,17	0,03	800	5	1,34	0,20
14	0,13	0,02	680	5	0,88	0,13
			gr tot	al K:	62,25	

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

Tabla 13. Datos columna 1. Volumen acumulado de salmuera utilizada y cantidad acumulada de gramos recuperados de K.

	Volumen	K
N° Orden	acumulado	acumulado
	(ml)	(gr)
1	170	23,98
2	360	35,11
3	550	43,37
4	740	47,59
5	910	49,30
6	1030	50,14
7	1430	52,12
8	1840	53,68
9	2240	55,00
10	3010	56,93
11	3820	58,56
12	4590	60,03
13	5390	61,37
14	6070	62,25

Tabla 14. Datos columna 1. Porcentaje de recuperación con respecto a la razón de lixiviación.

	Razón de lixiviacion	% recuperación
N° Orden	vol salm off[ml]/ sal total	potasio (acum
	[gr]	k/K sal)
	0	0
1	0,19	37,48
2	0,40	54,88
3	0,61	67,79
4	0,82	74,38
5	1,01	77,05
6	1,14	78,37
7	1,58	81,47
8	2,04	83,90
9	2,48	85,97
10	3,33	88,98
11	4,23	91,54
12	5,08	93,84
13	5,97	95,92
14	6,72	97,30

Las tablas 13 y 14, dan a conocer los datos obtenidos en la columna 1, en la cual se muestra la cantidad utilizada de volumen acumulado de salmuera con respecto a la cantidad de potasio recuperado acumulado en gramos a medida que transcurría el proceso (Tabla 13) y el porcentaje de recuperación obtenido con respecto a la razón de lixiviación (Tabla 14).

A continuación, se presentan graficas de las tablas anteriores en las figuras 13 (Tabla 13) y figura 14 (Tabla 14) de la columna 1.

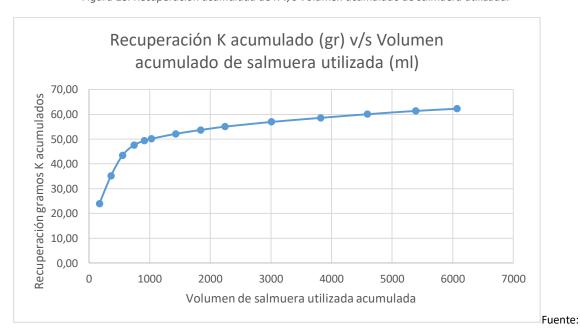


Figura 13. Recuperación acumulada de K v/s Volumen acumulado de salmuera utilizada.

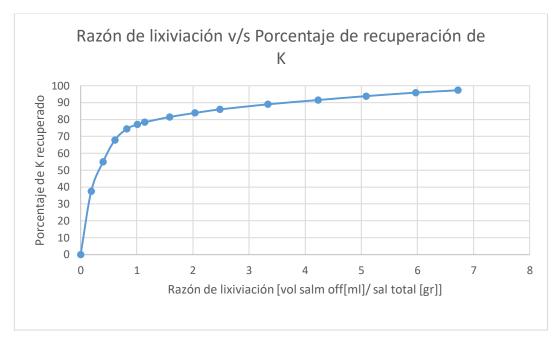


Figura 14. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación de K.

Como se puede observar en la figura 13, al inicio, la curva de recuperación es bastante pronunciada, lo cual entrega como conocimiento que al primer litro de salmuera se recupera aproximadamente la gran mayoría de K, aproximadamente 50 gr que es un valor aceptable. Luego la curva empieza a tender a la asíntota que se espera sea de 64gr de potasio (Figura 13) y la recuperación es bastante menor utilizando una gran cantidad de salmuera, lo cual lo hace poco atractivo.

En la figura 14, se observa que la curva presenta crecimiento considerable al inicio del proceso, lo que se puede concluir como una gran recuperación, alrededor del 80% a una razón de lixiviación de aproximadamente de 1. Luego la recuperación decae y del proceso obtienes recuperación, pero más reducida y se presume que a un gran costo.

Para finalizar se puede observar que el proceso de lixiviación obtuvo una recuperación del 97.3%.

3.6.2. Columna 2

La altura de esta columna es de 80 cm, para esto se requiere de una masa de 1251,1 gr de NaCl y 193,1 gr de KCl, que son datos calculados anteriormente en la tabla 8 pero con error humano y experimental. Con aquella cantidad de KCl, teóricamente, se desea recuperar aproximadamente 101 gr de K. A esta columna se suministra un flujo del 20%, que esto equivale a 2,4 l/h de salmuera saturada. A continuación, la tabla 15, resume los datos relacionados de la columna 2.

Tabla 15. Datos columna 2. Resultados obtenidos en medición de concentración.

N° orden	Concentración de K en muestras (gr/lt)	Error en concentración	Volumen en muestra	Error de volumen	gr Potasio Total en muestra	Error gr K
1	15,10	2,27	215	5	32,47	4,93
2	10,26	1,54	215	5	22,06	3,35
3	5,30	0,79	210	5	11,12	1,69
4	3,71	0,56	200	5	7,41	1,13
5	2,70	0,40	200	5	5,39	0,82
6	1,91	0,29	220	5	4,20	0,64
7	1,00	0,15	385	5	3,85	0,58
8	0,62	0,09	400	5	2,47	0,37
9	0,42	0,06	395	5	1,68	0,25
10	0,32	0,05	825	5	2,67	0,40
11	0,24	0,04	785	5	1,86	0,28
12	0,20	0,03	710	5	1,45	0,22
13	0,20	0,03	750	5	1,48	0,22
14	0,19	0,03	800	5	1,53	0,23
			gr total	K:	99,64	

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

Observando el resultado total de recuperación de potasio se puede observar que el proceso experimental alcanzo a recuperar 99,64 gramos de los aproximadamente 101 gramos teóricos de potasio, lo que permite decir que se tiene un balance de masa ajustado para potasio.

A continuación, se presentan las tablas 16 y 17 pertenecientes a la columna 2, para luego ser representadas en gráficos.

Tabla 16. Datos columna 2. Recuperación acumulada en gramos de K con respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada.

	Volumen	K
N° orden	acumulado	acumulado
	(ml)	(gr)
1	215	32,47
2	430	54,52
3	640	65,64
4	840	73,06
5	1040	78,45
6	1260	82,65
7	1645	86,50
8	2045	88,97
9	2440	90,64
10	3265	93,31
11	4050	95,18
12	4760	96,63
13	5510	98,11
14	6310	99,64

Tabla 17. Datos columna 2. Porcentaje de recuperación de potasio con respecto a la razón de lixiviación.

N° orden	Razón de lixiviación (vol salm off[ml]/ sal total [gr])	% recuperación potasio (acum k/K sal)
	0	0
1	0,15	32,03
2	0,30	53,80
3	0,44	64,77
4	0,58	72,09
5	0,72	77,41
6	0,87	81,55
7	1,14	85,35
8	1,42	87,79
9	1,69	89,44
10	2,26	92,08
11	2,80	93,91
12	3,30	95,35
13	3,82	96,81
14	4,37	98,32

En las tablas 16 y 17, se muestra la cantidad acumulada de potasio (en gramos) recuperado con respecto al volumen acumulado utilizado de salmuera (Tabla 16) y además el porcentaje de recuperación acumulada con respecto a la razón de lixiviación (Tabla 17).

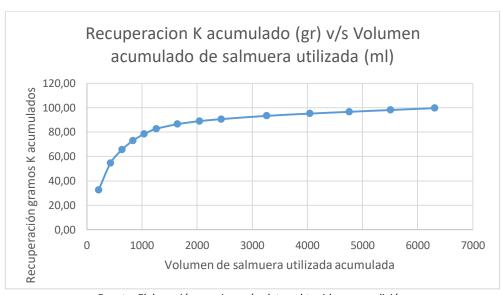


Figura 15. Volumen acumulado de salmuera v/s Recuperación acumulada de K en gramos.

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

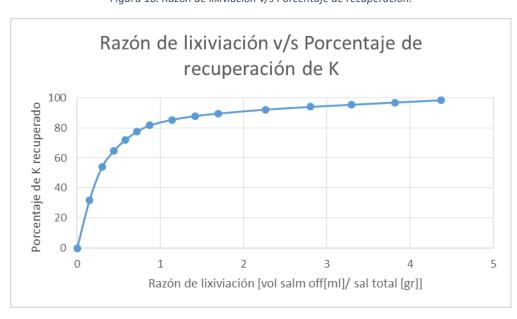


Figura 16. Razón de lixiviación v/s Porcentaje de recuperación.

Observando la Figura 15, se observa que gran parte de potasio es recuperado en el proceso al inicio de la lixiviación. A los 2000 cc de salmuera se tienen recuperados del orden de 84 gr de K de 101 gr posibles de recuperar. En la figura 16 pasa exactamente lo mismo, pero ahora con respecto a la razón de lixiviación, lo que hasta una razón de lixiviación de 1 la curva de recuperación aumenta constantemente. Observando bien, la recuperación es de un 98,32% pero hasta el 81% aproximadamente el proceso es más rentable.

3.6.3. Columna 3

La altura de esta columna es de 130 cm, para esto se requiere de una masa de 2033,8 gr de NaCl y 313,3 gr de KCl, que son datos calculados anteriormente en la tabla 8 pero con error humano y experimental. Considerando el 7% de K, teóricamente, la recuperación debiera de ser 164 gramos aproximadamente de potasio. Además se suministra un flujo del 20%, que esto equivale a 2,4 l/h de salmuera saturada. A continuación, en la tabla 18, se dan a conocer los datos obtenidos en la medición de las muestras de la columna 3.

Tabla 18. Datos obtenidos de las muestras de la columna 3.

N° Orden	Concentración de	Error en	Volumen	Error de	gr Potasio Total	Error gr K
N Oldell	potasio (gr/lt)	concentración	muestra	volumen	en muestra	Ellolgik
1	12,47	1,87	310	5	38,65	5,83
2	14,01	2,10	190	5	26,62	4,05
3	12,53	1,88	190	5	23,81	3,63
4	11,25	1,69	190	5	21,38	3,26
5	10,75	1,61	170	5	18,27	2,79
6	10,44	1,57	120	5	12,53	1,95
7	2,75	0,41	500	5	13,73	2,06
8	0,27	0,04	410	5	1,09	0,16
9	0,25	0,04	400	5	0,98	0,15
10	0,17	0,03	770	5	1,32	0,20
11	0,15	0,02	810	5	1,22	0,18
12	0,14	0,02	800	5	1,11	0,17
13	0,13	0,02	800	5	1,07	0,16
14	0,13	0,02	680	5	0,88	0,13
			gr tot	al K:	162,67	

Observando el resultado total de recuperación de potasio se puede observar que el proceso experimental alcanzo a recuperar 162,67 gramos de los aproximadamente 164 gramos teóricos de potasio, lo que permite decir que se tiene un balance de masa razonable para el potasio.

En las tablas 19 y 20, presentadas a continuación, se muestra la cantidad de potasio (en gramos) obtenida con respecto a la cantidad de salmuera utilizada durante el proceso (Tabla 19). Adicionalmente, en la tabla 20 también muestra la cantidad de potasio recuperado, pero en este caso se registra en porcentaje y con respecto a la razón de lixiviación.

Tabla 19. Datos columna 3. Recuperación acumulada de K en gr con respecto al volumen acumulado de salmuera saturada.

	Volumen	K
N° orden	acumulado	acumulado
	(ml)	(gr)
1	310	38,65
2	500	65,27
3	690	89,07
4	880	110,46
5	1050	128,73
6	1170	141,26
7	1670	154,99
8	2080	156,08
9	2480	157,06
10	3250	158,38
11	4060	159,60
12	4860	160,71
13	5660	161,79
14	6340	162,67

Tabla 20. Datos columna 3. Porcentaje de recuperación de potasio con respecto a la razón de lixiviación.

N° orden	Razón de lixiviación (vol salm off[ml]/ sal total [gr])	% recuperación potasio (acum k/K sal)
	0	0
1	0,13	23,50
2	0,21	39,69
3	0,29	54,17
4	0,38	67,18
5	0,45	78,29
6	0,50	85,91
7	0,71	94,26
8	0,89	94,92
9	1,06	95,52
10	1,39	96,32
11	1,73	97,06
12	2,07	97,74
13	2,42	98,39
14	2,71	98,93

Las tablas 19 y 20 se presentan de gráficamente en las siguientes figuras, 17 y 18:

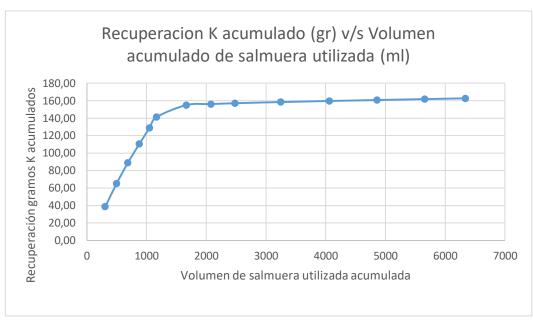


Figura 17. Recuperación K acumulado en gramos v/s Volumen acumulado de salmuera utilizada.

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

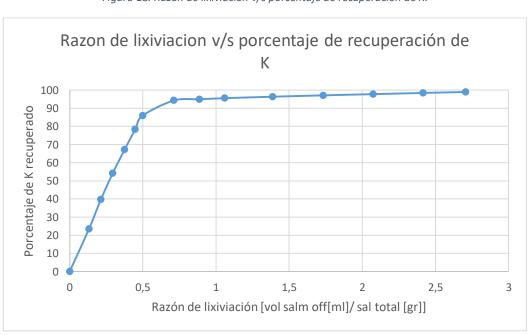


Figura 18. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación de K.

Observando la Figura 17, se obtiene que la curva tiene un aumento constante hasta el punto 7 que son 154,99 gramos utilizando 1670 ml. Después de eso la recuperación de potasio decae drásticamente y no tiene sentido un esfuerzo en seguir lixiviando, dado que no se puede superar os 164 gr de recuperación de potasio teórico.

Con respecto a la Figura 18, se observa que de forma eficiente se recupera cerca del 94% del mineral con una razón de lixiviación del 0,71. Luego de eso la curva de recuperación decae fuertemente.

3.6.4. Columna 4

La altura de esta columna es de 180 cm, para esto se requiere de una masa de 2815,5 gr de NaCl y 434 gr de KCl, que son datos calculados anteriormente en la tabla 8 pero con error humano y experimental. Con esa cantidad de KCl, la recuperación, teóricamente, de K debiera de ser aproximadamente de 228 gramos. Además se suministra un flujo del 20%, que esto equivale a 2,4 l/h de salmuera saturada. A continuación, en la tabla 21, se presentan los datos obtenidos de las muestras de la columna 4.

Tabla 21. Datos obtenidos tras la medición de las muestras de la columna 4.

N° orden	Concentración de potasio en muestras (gr/lt)	Error en concentración	Volumen muestra	Error de volumen	gr Potasio Total en muestra	Error gr K
1	20,09	3,01	210	5	42,18	6,41
2	19,48	2,92	210	5	40,91	6,21
3	16,21	2,43	210	5	34,04	5,17
4	14,69	2,20	210	5	30,86	4,69
5	9,74	1,46	210	5	20,46	3,11
6	8,02	1,20	220	5	17,64	2,68
7	7,00	1,05	420	5	29,40	4,42
8	0,73	0,11	400	5	2,90	0,44
9	0,39	0,06	400	5	1,55	0,23
10	0,29	0,04	550	5	1,58	0,24
11	0,21	0,03	450	5	0,95	0,14
12	0,19	0,03	610	5	1,16	0,17
13	0,16	0,02	860	5	1,41	0,21
14	0,16	0,02	900	5	1,41	0,21
			gr to	otal K:	226,45	

Observando el resultado total de recuperación de potasio se puede observar que el proceso experimental alcanzo a recuperar 226 gramos de los aproximadamente 228 gramos teóricos de potasio, lo que permite decir que el balance de masa de potasio es adecuado.

Las tablas 22 y 23, presentadas a continuación, corresponden a la cantidad de potasio recuperado en gramos con respecto a la cantidad de volumen utilizado de salmuera en la lixiviación (Tabla 22). Y la tabla 23, se registra la cantidad, en porcentaje, de K recuperado en el proceso con respecto a la razón de lixiviación.

Tabla 22. Datos columna 4. Recuperación acumulada de K en gramos.

	Volumen	K	
N° orden	acumulado	acumulado	
	(ml)	(gr)	
1	210	42,18	
2	420	83,09	
3	630	117,13	
4	840	147,99	
5	1050	168,44	
6	1270	186,08	
7	1690	215,48	
8	2090	218,38	
9	2490	219,93	
10	3040	221,51	
11	3490	222,46	
12	4100	223,63	
13	4960	225,04	
14	5860	226,45	

Tabla 23. Datos columna 4. Porcentaje de recuperación de potasio con respecto a la razón de lixiviación.

		%
	Razón de lixiviación	recuperación
N° orden	(vol salm off[ml]/ sal total	potasio
	[gr])	(acum k/K
		sal)
	0	0
1	0,06	18,52
2	0,13	36,48
3	0,19	51,42
4	0,26	64,97
5	0,32	73,95
6	0,39	81,69
7	0,52	94,60
8	0,64	95,88
9	0,77	96,56
10	0,94	97,25
11	1,07	97,67
12	1,26	98,18
13	1,53	98,80
14	1,80	99,42

Las tablas 22 y 23 mencionadas anteriormente de la columna 4, se representaran a continuación en las figuras 19 y 20.

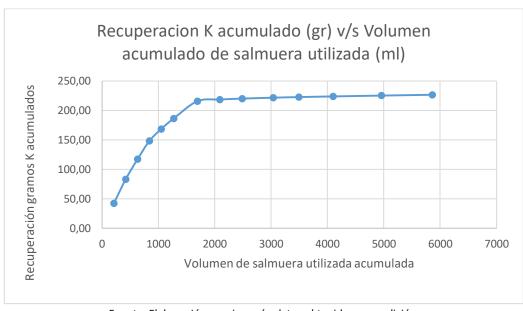


Figura 19. Recuperación acumulada de K en gramos v/s Volumen acumulado de salmuera utilizada.

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

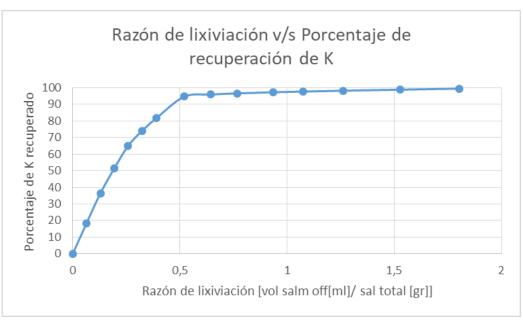


Figura 20. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación de K.

La figura 19, respeta la tendencia de las curvas representadas con anterioridad en los otros experimentos. A un volumen adicionado de salmuera de 1690 cc, permite recuperar 215,5 gramos de K de un máximo posible estimado en 226 gramos de K. Desde ese punto en adelante solo se recupera un bajo porcentaje por una gran cantidad de salmuera.

Con la figura 20 pasa algo muy similar, pero en este caso es con porcentaje de recuperación lo que no entrega como información, que el proceso recupera de forma efectiva un 94% a una razón de lixiviación cercana a 0,5.

3.6.5. Columna 5

La altura de esta columna es de 50 cm, para esto se requiere de una masa de 781,9 gr de NaCl y 122,3 gr de KCl, que son datos calculados anteriormente en la tabla 8 pero con error humano y experimental. Respetando la ley de K al 7%, la cantidad, en gramos, a recuperar teóricamente es de aproximadamente 64 gramos. Además se suministra un flujo del 30%, que esto equivale a 3,6 l/h de salmuera saturada. A continuación se registran los datos en la tabla 24, obtenidos tras las mediciones de las muestras de la columna 5.

Tabla 24. Datos obtenidos tras la medición de las muestras de la columna 5.

N° orden	Concentración de K en muestra	Error en concentración	Volumen muestra	Error Volumen	gr Potasio Total en muestra	Error gr K
1	7,91	1,19	300	5	23,74	3,58
2	5,62	0,84	280	5	15,75	2,38
3	2,87	0,43	280	5	8,03	1,21
4	1,79	0,27	290	5	5,18	0,78
5	0,49	0,07	340	5	1,68	0,25
6	0,36	0,05	300	5	1,07	0,16
7	0,24	0,04	600	5	1,43	0,21
8	0,20	0,03	600	5	1,17	0,18
9	0,14	0,02	640	5	0,88	0,13
10	0,12	0,02	950	5	1,15	0,17
11	0,11	0,02	1100	5	1,18	0,18
12	0,09	0,01	1000	5	0,88	0,13
13	0,07	0,01	1000	5	0,73	0,11
14	0,05	0,01	1000	5	0,47	0,07
			gr to	tal K:	63,34	

Observando el resultado total de recuperación de potasio se puede observar que el proceso experimental alcanzo a recuperar 63,34 gramos de los aproximadamente 64 gramos teóricos de potasio, lo que permite decir que el balance de masa de potasio es razonable.

Las tablas siguientes, también datos de la columna 5, muestran la cantidad de potasio recuperado, en gramos, con respecto a la cantidad de salmuera utilizada durante la lixiviación (Tabla 25). Mientras que la tabla 26 muestras la cantidad de K recuperado, en porcentaje, con respecto a la razón de lixiviación.

Tabla 25. Datos columna 5. Volumen acumulado de salmuera utilizada y recuperación acumulada de potasio en gramos.

	Volumen	K
N° orden	acumulado	acumulado
	(ml)	(gr)
1	300	23,74
2	580	39,48
3	860	47,51
4	1150	52,69
5	1490	54,37
6	1790	55,44
7	2390	56,87
8	2990	58,05
9	3630	58,93
10	4580	60,08
11	5680	61,26
12	6680	62,14
13	7680	62,87
14	8680	63,34

Tabla 26. Datos columna 5. Porcentaje de recuperación de K con respecto a la razón de lixiviación.

N° orden	Razón de lixiviación (vol salm off[ml]/ sal total [gr])	% recuperación potasio (acum k/K sal)
	0	0
1	0,33	36,98
2	0,64	61,51
3	0,95	74,02
4	1,27	82,09
5	1,65	84,71
6	1,98	86,38
7	2,64	88,61
8	3,31	90,44
9	4,02	91,81
10	5,07	93,61
11	6,28	95,45
12	7,39	96,81
13	8,50	97,95
14	9,60	98,68

Las tablas 25 y 26, registradas anteriormente, se representan gráficamente en las figuras 21 y 22 expuestas a continuación.

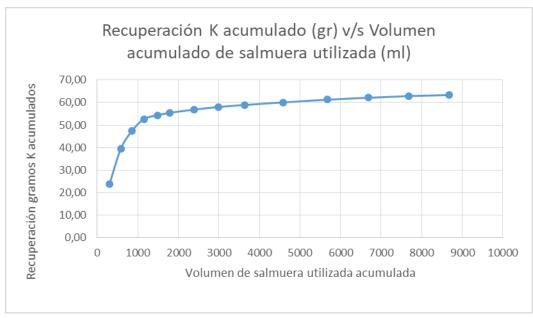


Figura 21. Recuperación acumulada de K en gramos v/s Volumen acumulado de salmuera utilizada.

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

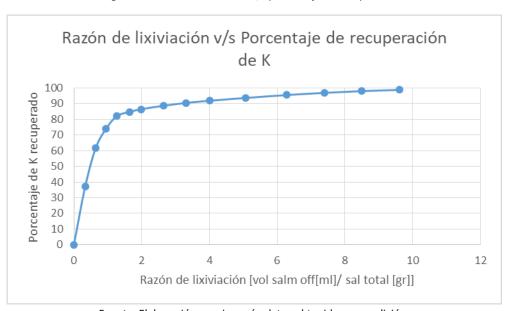


Figura 22. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación.

Observando la Figura 21, se obtiene como información que de forma eficiente se recuperan 55,9 gramos debido a que la curva inicialmente aumenta constantemente hasta ese punto, luego de eso la recuperación es bastante baja y el consumo de salmuera aumenta lo que hace el proceso, a partir de ahí, no rentable.

La Figura 22, representa el porcentaje de recuperación de potasio con respecto a la razón de lixiviación. El proceso de lixiviación favorece la recuperación aproximadamente hasta el 90%, luego se vuelve un proceso en la que no resulta económicamente rentable.

3.6.6. Columna 6

La altura de esta columna es de 80 cm, para esto se requiere de una masa de 1255,2 gr de NaCl y 193,4 gr de KCl, que son datos calculados anteriormente en la tabla 8 pero con error humano y experimental. Esta columna debe recuperar, teóricamente, alrededor de 102 gramos de K. Además se suministra un flujo del 30%, que esto equivale a 3,6 l/h de salmuera saturada. En la tabla 27 se dan a conocer los datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la columna 6.

Tabla 27. Datos de recuperación de K tras las mediciones realizadas a la columna 6.

N° orden	Concentración de K en la muestra (gr/lt)	Error en concentración	Volumen muestra	Error Volumen	gr Potasio Total en muestra	Error gr K
1	10,71	1,61	360	5	38,57	5,81
2	7,03	1,06	350	5	24,62	3,71
3	4,23	0,63	380	5	16,09	2,42
4	1,61	0,24	380	5	6,12	0,92
5	0,68	0,10	360	5	2,43	0,37
6	0,41	0,06	370	5	1,51	0,23
7	0,33	0,05	670	5	2,20	0,33
8	0,19	0,03	630	5	1,20	0,18
9	0,16	0,02	630	5	0,98	0,15
10	0,14	0,02	1230	5	1,77	0,27
11	0,13	0,02	1060	5	1,36	0,20
12	0,12	0,02	1260	5	1,47	0,22
13	0,12	0,02	1040	5	1,20	0,18
14	0,10	0,02	1080	5	1,12	0,17
			gr tota	al K:	100,64	

Observando el resultado total de recuperación de potasio se puede observar que el proceso experimental alcanzo a recuperar 100,6 gramos de los aproximadamente 102 gramos teóricos de potasio, lo que permite decir que el balance de masa de potasio parece aceptable.

Tabla 28. Datos columna 6. Recuperación acumulada de K en gramos con respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada.

N° orden	volumen acumulado (ml)	K acumulado (gr)	
1	360	38,57	
2	710	63,19	
3	1090	79,28	
4	1470	85,40	
5	1830	87,84	
6	2200	89,35	
7	2870	91,55	
8	3500	92,74	
9	4130	93,72	
10	5360	95,49	
11	6420	96,85	
12	7680	98,32	
13	8720	99,52	
14	9800	100,64	

Tabla 29. Datos columna 6. Porcentaje de recuperación de K con respecto a la razón de lixiviación.

N° orden	Razón de lixiviación (vol salm off[ml]/ sal total [gr])	% recuperación potasio (acum k/K sal)
	0	0
1	0,25	38,00
2	0,49	62,26
3	0,75	78,11
4	1,02	84,14
5	1,26	86,54
6	1,52	88,03
7	1,98	90,19
8	2,42	91,37
9	2,85	92,33
10	3,70	94,08
11	4,43	95,41
12	5,30	96,86
13	6,02	98,04
14	6,77	99,15

Las tablas 28 y 29 muestran la cantidad de potasio recuperado tanto en gramos como en porcentaje, con respecto al volumen de salmuera utilizada en la lixiviación (Tabla 28) y respecto a la razón de lixiviación (tabla 29). Estas tablas son representadas gráficamente, a continuación, en las figuras 23 y 24.

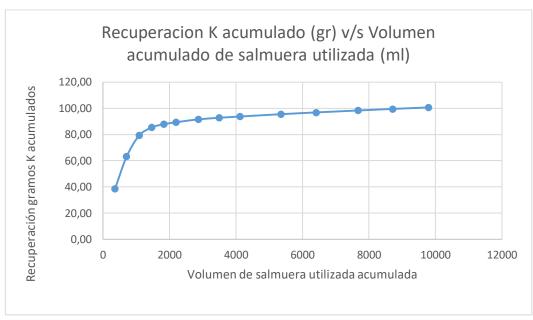


Figura 23. Recuperación acumulada de K en gramos v/s Volumen acumulado de salmuera utilizada.

Razón de lixiviación v/s Porcentaje de recuperación de K 100 Porcentaje de K recuperado 90 80 70 60 50 40 30 20 10 1 2 4 8 0 Razón de lixiviación [vol salm off[ml]/ sal total [gr]]

Figura 24. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación.

La Figura 23 muestra una curva que a los 87 gramos de K requieren cerca de 2 litros de salmuera, para luego evolucionar a una asíntota en torno al valor de 101 gramos de K. La recuperación a partir de ese punto no se considera eficiente debido al alto consumo de salmuera a cambio de una poca cantidad de potasio.

De la figura 24 se obtiene que se recupera de forma eficiente aproximadamente un 84% a una razón de lixiviación cercana a 1, luego de eso la curva decae su crecimiento, explicando que la recuperación es menor a costo de gran cantidad de salmuera consumida.

3.6.7. Columna 7

La altura de esta columna es de 130 cm, para esto se requiere de una masa de 2033,5 gr de NaCl y 313,6 gr de KCl, que son datos calculados anteriormente en la tabla 8 pero con error humano y experimental. Respetando la ley del 7% de

K, en esta columna debiera de recuperarse alrededor de 165 gramos de potasio. Además se suministra un flujo del 30%, que esto equivale a 3,6 l/h de salmuera saturada. La tabla 30 entrega los resultados tras las mediciones de las muestras de la columna 7.

Tabla 30. Datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la columna 7.

N° orden	Concentración de K en muestras (gr/lt)	Error en concentración	Volumen muestra	Error Volumen	gr Potasio Total en muestra	Error gr K
1	12,87	1,93	350	5	45,03	6,79
2	10,02	1,50	400	5	40,08	6,03
3	7,62	1,14	380	5	28,95	4,36
4	5,58	0,84	360	5	20,09	3,03
5	2,45	0,37	350	5	8,56	1,29
6	1,05	0,16	350	5	3,67	0,55
7	0,42	0,06	700	5	2,96	0,44
8	0,34	0,05	720	5	2,41	0,36
9	0,24	0,04	730	5	1,76	0,26
10	0,22	0,03	1150	5	2,57	0,39
11	0,16	0,02	1310	5	2,15	0,32
12	0,15	0,02	1270	5	1,87	0,28
13	0,13	0,02	1250	5	1,65	0,25
14	0,13	0,02	1200	5	1,52	0,23
				total K:	163,28	

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

Observando el resultado total de recuperación de potasio se puede observar que el proceso experimental alcanzo a recuperar 163,28 gramos de los aproximadamente 165 gramos teóricos de potasio, lo que permite decir que el balance de masa de potasio es aceptable.

Tabla 31. Datos columna 7. Recuperación acumulada de K en gramos con respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada.

	Volumen	K
N° orden	acumulado	acumulado
	(ml)	(gr)
1	350	45,03
2	750	85,11
3	1130	114,06
4	1490	134,16
5	1840	142,71
6	2190	146,38
7	2890	149,34
8	3610	151,76
9	4340	153,51
10	5490	156,09
11	6800	158,24
12	8070	160,11
13	9320	161,76
14	10520	163,28

Tabla 32. Datos columna 7. Porcentaje recuperada de K con respecto a la razón de lixiviación.

N° orden	Razón de lixiviación (vol salm off[ml]/ sal total [gr])	% recuperación potasio (acum k/K sal)
	0	0
1	0,15	27,36
2	0,32	51,71
3	0,48	69,30
4	0,64	81,51
5	0,79	86,71
6	0,93	88,94
7	1,23	90,74
8	1,54	92,21
9	1,85	93,27
10	2,34	94,83
11	2,90	96,14
12	3,44	97,28
13	3,98	98,28
14	4,49	99,20

Los datos de las tablas mostradas anteriormente, dan a conocer los datos de la columna 7, una donde muestra la cantidad de gramos obtenidos con respecto a la cantidad de salmuera utiliza en el proceso de lixiviación (Tabla 31). Y la tabla 32 también da a conocer la cantidad, en porcentaje, de K recuperado con respecto a la razón de lixiviación. Estas tablas son representadas, a continuación, en las figuras 25 y 26.

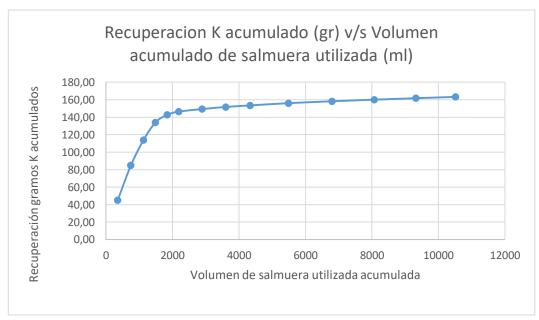


Figura 25. Recuperación acumulada de K en gramos v/s volumen acumulado de salmuera utilizada.

Razon de lixiviacion v/s porcentaje de recuperación de K 100 90 Porcentaje de K recuperado 80 70 60 50 40 30 20 10 0,5 1,5 2,5 3,5 4,5 5 Razón de lixiviación [vol salm off[ml]/sal total [gr]]

Figura 26. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación de K.

De las figuras 25 y 26, se demuestra que la curva al inicio del proceso aumenta constantemente hasta el punto donde se obtienen 146,38 gramos, eso es equivalente a un 90% aproximadamente. Luego de eso no se vuelve rentable debido a que se utiliza demasiada salmuera para recuperar un poco porcentaje de potasio.

3.6.8. Columna 8

La altura de esta columna es de 180 cm, para esto se requiere de una masa de 2810,3 gr de NaCl y 434,4 gr de KCl, que son datos calculados anteriormente en la tabla 8 pero con error humano y experimental. Respetando la ley del 7% de K en la columna, en este proceso se deben de recuperar alrededor de 228 gramos de K. Además se suministra un flujo del 30%, que esto equivale a 3,6 l/h de salmuera saturada. La tabla 33, expresa los datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras extraídas de la columna 8.

Tabla 33. Datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras extraídas de la columna 8.

N° orden	Concentración de K	Error en	Volumen	Error	gr Potasio Total	Error ar V
N Orden	en muestras (gr/lt)	concentración	muestra	Volumen	en muestra	Error gr K
1	16,03	2,40	400	5	64,12	9,65
2	13,87	2,08	380	5	52,71	7,94
3	11,50	1,73	380	5	43,70	6,58
4	7,99	1,20	350	5	27,95	4,21
5	4,70	0,71	330	5	15,52	2,34
6	0,92	0,14	320	5	2,95	0,45
7	0,51	0,08	680	5	3,48	0,52
8	0,31	0,05	690	5	2,13	0,32
9	0,24	0,04	680	5	1,63	0,24
10	0,21	0,03	1230	5	2,58	0,39
11	0,18	0,03	1280	5	2,25	0,34
12	0,18	0,03	1230	5	2,17	0,32
13	0,17	0,03	1210	5	2,07	0,31
14	0,17	0,03	1210	5	2,04	0,31
gr		gr to	tal K:	225,31		

Observando el resultado total de recuperación de potasio se puede observar que el proceso experimental alcanzo a recuperar 225,31 gramos de los aproximadamente 228 gramos teóricos de potasio, lo que permite decir se tiene un balance de masa razonable para el potasio.

Tabla 34. Datos columna 8. Recuperación acumulada de K en gramos con respecto al volumen de salmuera utilizada.

	Volumen	K	
N° orden	acumulado	acumulado	
	(ml)	(gr)	
1	400	64,12	
2	780	116,83	
3	1160	160,53	
4	1510	188,49	
5	1840	204,00	
6	2160	206,95	
7	2840	210,44	
8	3530	212,57	
9	4210	214,20	
10	5440	216,78	
11	6720	219,04	
12	7950	221,20	
13	9160	223,27	
14	10370	225,31	

Tabla 35.Datos columna 8. Porcentaje recuperado de K con respecto a la razón de lixiviación.

N° orden	Razón de lixiviación (vol salm off[ml]/ sal total [gr])	% recuperación potasio (acum k/K sal)
	0	0
1	0,12	28,12
2	0,24	51,24
3	0,36	70,41
4	0,47	82,67
5	0,57	89,48
6	0,67	90,77
7	0,88	92,30
8	1,09	93,24
9	1,30	93,95
10	1,68	95,09
11	2,07	96,07
12	2,45	97,02
13	2,82	97,93
14	3,20	98,83

Las tablas anteriores, muestran la cantidad de potasio recuperado durante el proceso, una con respecto al volumen de salmuera suministrado (Tabla 34) y otra con respecto a la razón de lixiviación (Tabla 35). Estas se expresan gráficamente en las figuras 27 y 28.

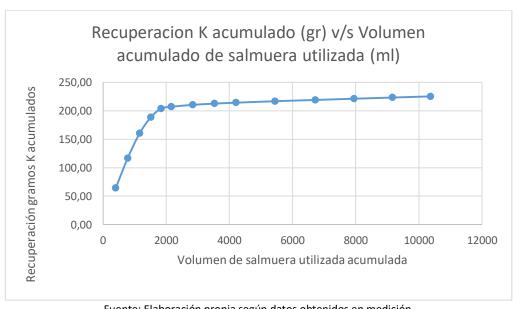


Figura 27. Recuperación acumulada de K en gramos v/s Volumen acumulado de salmuera utilizada.

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.



Figura 28. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación.

Las figuras 27 y 28, muestran una recuperación rápida del mineral en tan poco tiempo. Esto se deduce por la forma que toma la curva, una creciente constante, hasta el punto donde la recuperación es más lenta a costo de más salmuera lo que hace que desde ese punto, no es beneficioso. La lixiviación recupera cerca de un 98% pero de forma ventajosa tan solo un 90%.

3.6.9. Columna 9

La altura de esta columna es de 50 cm, para esto se requiere de una masa de 783,8 gr de NaCl y 121 gr de KCl, que son datos calculados anteriormente en la tabla 8 pero con error humano y experimental. Respetando la ley de K al 7%, este proceso de lixiviación debiera de recuperar, teóricamente, alrededor de 64 gramos de k. Además se suministra un flujo del 40%, que esto equivale a 4,8 l/h de salmuera saturada. La tabla 36 expone los datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la columna 9.

Tabla 36. Datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la columna 9.

N° orden	Concentración de K en muestra	Error en concentración	Volumen muestra	Error Volumen	gr Potasio Total en muestra	Error gr K
1	9,47	1,42	310	5	29,36	4,43
2	3,96	0,59	400	5	15,85	2,39
3	0,98	0,15	410	5	4,02	0,60
4	0,38	0,06	410	5	1,57	0,24
5	0,35	0,05	410	5	1,44	0,22
6	0,25	0,04	420	5	1,06	0,16
7	0,16	0,02	790	5	1,29	0,19
8	0,18	0,03	720	5	1,29	0,19
9	0,15	0,02	450	5	0,68	0,10
10	0,13	0,02	1350	5	1,79	0,27
11	0,11	0,02	1350	5	1,51	0,23
12	0,10	0,01	1280	5	1,27	0,19
13	0,08	0,01	1330	5	1,05	0,16
14	0,06	0,01	1400	5	0,85	0,13
			gr to	otal K:	63,03	

Observando el resultado total de recuperación de potasio se puede observar que el proceso experimental alcanzo a recuperar 63 gramos de los aproximadamente 64 gramos teóricos de potasio, lo que establece un balance de masa adecuada. En todos los casos de estudio se aprecia que en la duración del experimento de logra agota las columnas de potasio con elevadas recuperaciones.

Tabla 37. Datos columna 9. Recuperación acumulada de K en gramos con respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada.

	Volumen	K	
N° orden	acumulado	acumulado	
	(ml)	(gr)	
1	310	29,36	
2	710	45,20	
3	1120	49,22	
4	1530	50,79	
5	1940	52,23	
6	2360	53,29	
7	3150	54,58	
8	3870	55,87	
9	4320	56,55	
10	5670	58,34	
11	7020	59,86	
12	8300	61,13	
13	9630	62,18	
14	11030	63,03	

Tabla 38. Datos columna 9. Porcentaje de recuperación de K con respecto a la razón de lixiviación.

N° orden	Razón de lixiviación (vol salm off[ml]/ sal total [gr])	% recuperación potasio (acum k/K sal)
	0	0
1	0,34	46,23
2	0,78	71,18
3	1,24	77,50
4	1,69	79,98
5	2,14	82,24
6	2,61	83,91
7	3,48	85,94
8	4,28	87,98
9	4,77	89,05
10	6,27	91,87
11	7,76	94,25
12	9,17	96,25
13	10,64	97,91
14	12,19	99,25

Las tablas anteriores, muestran la cantidad de potasio recuperado durante la lixiviación con respecto al volumen utilizado de salmuera (Tabla 37) y también con respecto a la razón de lixiviación (Tabla 38). Estas tablas son graficadas, a continuación, en las figuras 29 y 30.

Recuperación K acumulado (gr) v/s Volumen acumulado de salmuera utilizada (ml) 70,00 Recuperación gramos K acumulados 60,00 50,00 40,00 30,00 20,00 10,00 0,00 0 2000 4000 6000 8000 10000 12000 Volumen de salmuera utilizada acumulada

Figura 29. Recuperación acumulada de K v/s Volumen acumulado de salmuera utilizada.

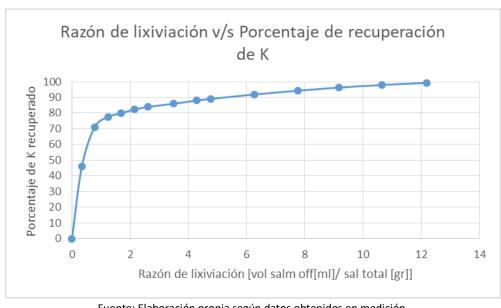


Figura 30. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación de K.

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

Las Figuras 29 y 30, demuestran la recuperación acelerada del mineral, ya que se puede verificar observando la curva que se presenta de forma creciente constante hasta el punto donde la recuperación es de un 84% aproximadamente,

que equivale a 53 gramos. Puede que la gráfica muestre que se recuperó gran parte del potasio, cerca del 99%, pero la recuperación del potasio se vuelve rentable hasta el punto mencionado anteriormente, luego de eso se mantiene casi recta horizontalmente lo que a partir de ese punto se vuelve no provechoso el proceso de lixiviación.

3.6.10. Columna 10

La altura de esta columna es de 80 cm, para esto se requiere de una masa de 1251,7 gr de NaCl y 193,4 gr de KCl, que son datos calculados anteriormente en la tabla 8 pero con error humano y experimental. Respetando la ley del 7% de K, el proceso de lixiviación de esta columna debiera de recuperar aproximadamente 102 gramos de K. Además se suministra un flujo del 40%, que esto equivale a 4,8 l/h de salmuera saturada. La tabla 39, entrega los datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la columna 10.

Tabla 39. Datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la columna 10.

N° orden	Concentración de K en muestras (gr/lt)	Error en concentración	Volumen muestra	Error Volumen	gr Porasio Total en muestra	Error gr K
1	11,23	1,68	380	5	42,67	6,42
2	5,43	0,81	440	5	23,88	3,59
3	3,14	0,47	400	5	12,58	1,89
4	1,02	0,15	400	5	4,08	0,61
5	0,62	0,09	410	5	2,54	0,38
6	0,36	0,05	370	5	1,34	0,20
7	0,28	0,04	830	5	2,37	0,36
8	0,19	0,03	800	5	1,49	0,22
9	0,13	0,02	780	5	1,03	0,15
10	0,13	0,02	770	5	1,00	0,15
11	0,13	0,02	1540	5	1,95	0,29
12	0,11	0,02	1550	5	1,77	0,27
13	0,10	0,02	1440	5	1,51	0,23
14	0,10	0,01	1320	5	1,27	0,19
				otal K:	99,46	

Observando el resultado total de recuperación de potasio se puede obtener que el proceso experimental alcanzo a recuperar 99,46 gramos de los aproximadamente 102 gramos teóricos de potasio, lo que establece un adecuado balance de masa dada la cercanía de los valores.

Tabla 40. Datos columna 10. Recuperación acumulada de K en gramos con respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada.

N° orden	Volumen acumulado (ml)	K acumulado (gr)
1	380	42,67
2	820	66,54
3	1220	79,12
4	1620	83,20
5	2030	85,74
6	2400	87,09
7	3230	89,45
8	4030	90,94
9	4810	91,97
10	5580	92,97
11	7120	94,91
12	8670	96,68
13	10110	98,20
14	11430	99,46

Tabla 41. Datos columna 10. Porcentaje de recuperación de K con respecto a la razón de lixiviación.

N° orden	Razón de lixiviación (vol salm off[ml]/ sal total [gr])	% recuperación potasio (acum k/K sal)
	0	0
1	0,26	42,03
2	0,57	65,56
3	0,84	77,95
4	1,12	81,97
5	1,41	84,48
6	1,66	85,80
7	2,24	88,13
8	2,79	89,59
9	3,33	90,61
10	3,86	91,59
11	4,93	93,51
12	6,00	95,25
13	7,00	96,74
14	7,92	97,99

Los datos de las tablas anteriores, dan a conocer la cantidad de potasio recuperada durante el proceso con respecto al volumen de salmuera utilizada (Tabla 40) y también con respecto a la razón de lixiviación (Tabla 41). Estas tablas son representadas en las siguientes graficas de las figuras 31 y 32.

Recuperacion K acumulado (gr) v/s Volumen acumulado de salmuera utilizada (ml) 120,00 Recuperación gramos K acumulados 100,00 80,00 60,00 40,00 20,00 0,00 0 2000 4000 6000 8000 10000 12000 14000 Volumen de salmuera utilizada acumulada

Figura 31. Recuperación acumulada de K v/s Volumen acumulada de salmuera utilizada.

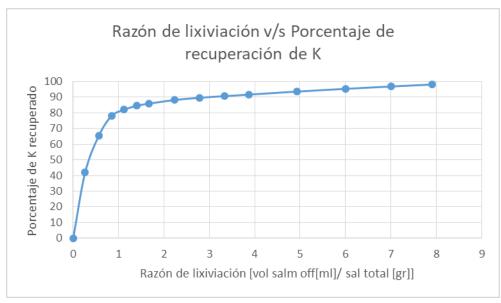


Figura 32. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

Las gráficas de las Figuras 31 y 32, demuestran que la columna 10 presenta una curva creciente constante al inicio del proceso, donde se observa que se recupera gran parte del potasio. Hasta el punto 4, cerca de un 85% de

recuperación el proceso es beneficiosa, luego de eso en ambos casos se demuestra que se recupera poco mineral utilizando mucha salmuera.

3.6.11. Columna 11

La altura de esta columna es de 130 cm, para esto se requiere de una masa de 2033,1 gr de NaCl y 312,9 gr de KCl, que son datos calculados anteriormente en la tabla 8 pero con error humano y experimental. Con respecto a la ley del 7% de K, esta columna debiera de recuperar aproximadamente 164 gramos de K. Además se suministra un flujo del 40%, que esto equivale a 4,8 l/h de salmuera saturada. A continuación se presenta la tabla 42 con los datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la columna 11.

Tabla 42. Datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la columna 11.

N° orden	Concentración de K en muestra (gr/lt)	Error en concentración	Volumen muestra	Error Volumen	gr Potasio Total en muestra	Error gr K
1	15,03	2,26	380	5	57,13	8,60
2	8,69	1,30	380	5	33,03	4,97
3	6,99	1,05	380	5	26,57	4,00
4	4,10	0,61	380	5	15,56	2,34
5	1,69	0,25	380	5	6,44	0,97
6	0,82	0,12	380	5	3,10	0,47
7	0,49	0,07	850	5	4,14	0,62
8	0,32	0,05	800	5	2,54	0,38
9	0,23	0,03	730	5	1,68	0,25
10	0,23	0,03	1450	5	3,28	0,49
11	0,20	0,03	1400	5	2,74	0,41
12	0,19	0,03	1400	5	2,64	0,40
13	0,16	0,02	1440	5	2,34	0,35
14	0,14	0,02	1400	5	1,92	0,29
			gr to	tal K:	163,12	

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

Observando el resultado total de recuperación de potasio se puede observar que el proceso experimental alcanzo a recuperar 163,12 gramos de los

aproximadamente 164 gramos teóricos de potasio, indicando un adecuado balance de masa.

Tabla 43. Datos columna 11. Recuperación acumulada de K con respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada.

	Volumen	K
N° orden	acumulado	acumulado
	(ml)	(gr)
1	380	57,13
2	760	90,16
3	1140	116,73
4	1520	132,30
5	1900	138,73
6	2280	141,83
7	3130	145,98
8	3930	148,52
9	4660	150,20
10	6110	153,48
11	7510	156,21
12	8910	158,86
13	10350	161,20
14	11750	163,12

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

Tabla 44. Datos columna 11. Porcentaje de recuperación de K con respecto a la razón de lixiviación.

N° orden	Razón de lixiviación (vol salm off[ml]/ sal total [gr])	% recuperación potasio (acum k/K sal)
	0	0
1	0,16	34,79
2	0,32	54,90
3	0,49	71,08
4	0,65	80,56
5	0,81	84,48
6	0,97	86,37
7	1,34	88,89
8	1,68	90,44
9	1,99	91,46
10	2,61	93,46
11	3,21	95,12
12	3,80	96,73
13	4,42	98,16
14	5,01	99,33

La tabla 43 muestra la cantidad de potasio recuperada, en gramos, con respecto al volumen de salmuera utilizado. Mientras que la tabla 44, da a conocer el porcentaje de potasio recuperado con respecto a la razón de lixiviación. Estas tablas son representadas en las siguientes figuras 33 y 34.

Recuperacion K acumulado (gr) v/s Volumen acumulado de salmuera utilizada (ml) 180,00 Recuperación gramos K acumulados 160,00 140,00 120,00 100,00 80,00 60,00 40,00 20,00 0,00 0 2000 4000 6000 8000 10000 12000 14000 Volumen de salmuera utilizada acumulada

Figura 33. Recuperación acumulada de K en gramos v/s Volumen acumulado de salmuera utilizado.

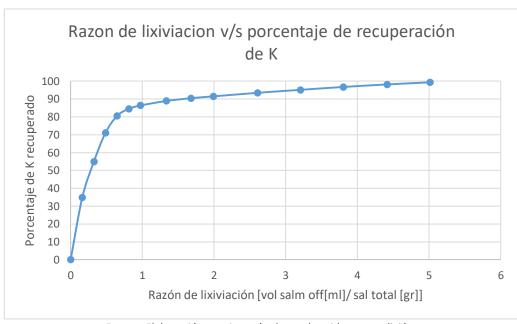


Figura 34. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación de K.

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

Las Figuras 33 y 34 muestran gráficamente la recuperación de potasio dependiendo de la razón de lixiviación y la salmuera utilizada, se observa en ambas figuras que la curva es rápidamente creciente hasta el punto donde el

aumento es cada vez menor, lo que hace que hasta ese punto sea bastante provechoso el proceso, la recuperación puede que sea cerca del 100%, pero a partir del 85% el proceso no es rentable y se desperdicia mucha salmuera para intentar recuperar el 100%.

3.6.12. Columna 12

La altura de esta columna es de 180 cm, para esto se requiere de una masa de 2830 gr de NaCl y 426,5 gr de KCl, que son datos calculados anteriormente en la tabla 8 pero con error humano y experimental. Respetando la ley del 7% de K, la recuperación de potasio en esta columna es aproximadamente de 224 gramos de K. Además se suministra un flujo del 40%, que esto equivale a 4,8 l/h de salmuera saturada. A continuación, la tabla 45 muestras datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de las columna 12.

Tabla 45. Datos obtenidos tras las mediciones realizadas a las muestras de la columna 12.

N° orden	Concentración de K	Error en	Vol	Error	gr Potasio Total	Error ar V
n orden	en muestras (gr/lt)	concentración	muestra	Volumen	en muestra	Error gr K
1	15,20	2,28	410	5	62,30	9,38
2	12,97	1,95	410	5	53,18	8,00
3	10,53	1,58	400	5	42,10	6,34
4	6,93	1,04	400	5	27,71	4,17
5	3,00	0,45	380	5	11,40	1,72
6	1,25	0,19	390	5	4,87	0,73
7	0,51	0,08	780	5	3,97	0,60
8	0,38	0,06	780	5	3,00	0,45
9	0,27	0,04	750	5	2,06	0,31
10	0,18	0,03	1440	5	2,56	0,38
11	0,16	0,02	1440	5	2,30	0,34
12	0,16	0,02	1500	5	2,35	0,35
13	0,15	0,02	1480	5	2,15	0,32
14	0,14	0,02	1200	5	1,63	0,24
		_	gr to	tal K:	221,58	

Fuente:

Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

Observando el resultado total de recuperación de potasio se puede observar que el proceso experimental alcanzo a recuperar 221,58 gramos de los

aproximadamente 224 gramos teóricos de potasio, lo que permite aceptar el balance de masa.

Tabla 46. Datos columna 12. Recuperación acumulada de K en gramos con respecto al volumen acumulado de salmuera utilizada.

N° orden	Volumen acumulado(ml)	K acumulado (gr)
1	410	62,30
2	820	115,49
3	1220	157,59
4	1620	185,30
5	2000	196,70
6	2390	201,56
7	3170	205,53
8	3950	208,53
9	4700	210,59
10	6140	213,15
11	7580	215,45
12	9080	217,80
13	10560	219,95
14	11760	221,58

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

Tabla 47. Datos columna 12. Porcentaje de recuperación con respecto a la razón de lixiviación.

N° orden	Razón de lixiviación (vol salm off[ml]/ sal total [gr])	% recuperación potasio (acum k/K sal)
	0	0
1	0,13	27,83
2	0,25	51,59
3	0,37	70,40
4	0,50	82,78
5	0,61	87,87
6	0,73	90,05
7	0,97	91,82
8	1,21	93,16
9	1,44	94,08
10	1,89	95,22
11	2,33	96,25
12	2,79	97,30
13	3,24	98,26
14	3,61	98,99

Los datos obtenidos y registrados en las tablas anteriores de la columna 12, dan a conocer la recuperación de potasio durante la lixiviación con respecto al volumen de salmuera utilizada (Tabla 46) y también con respecto a la razón de lixiviación (Tabla 47). Estas tablas son representadas gráficamente en las figuras 35 y 36.

Recuperacion K acumulado (gr) v/s Volumen acumulado de salmuera utilizada (ml) 250,00 Recuperación gramos K acumulados 200,00 150,00 100,00 50,00 0,00 0 2000 4000 6000 8000 10000 12000 14000 Volumen de salmuera utilizada acumulada

Figura 35. Recuperación acumulada de K v/s Volumen acumulado de salmuera utilizada.

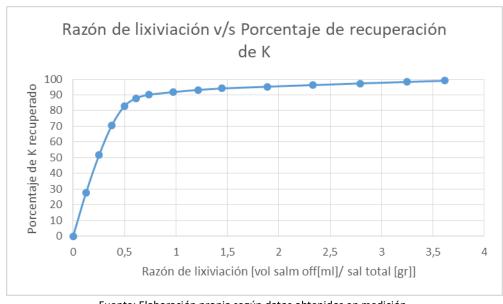


Figura 36. Razón de lixiviación v/s porcentaje de recuperación.

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

Los gráficos de las figuras 35 y 36, muestran una elevada recuperación de potasio en el inicio del proceso, esto se deduce por la forma de la curva que es rápidamente creciente, pero llegando a una recuperación del 88%

aproximadamente. Luego de eso la recuperación se vuelve lenta, utilizando una gran cantidad de salmuera por lo que no se vuelve rentable aunque la recuperación total sea cercana del 100%.

3.7. Comparación de gráficos

Uno de los objetivos del experimento es poder comparar los procesos de lixiviación a distintas alturas y flujos, por lo que, luego de realizar todas las columnas de lixiviación, tomar todas las muestras, cuantificar la recuperación de potasio K, y realizar gráficos con los datos obtenidos de las mediciones de las muestras, es necesario comparar los distintos gráficos construidos con una variable en común. Por lo que realizaron las siguientes representaciones:

3.7.1. Gráficos de distintas altura, mismo flujo.

En la figura 37, se puede observar que la columna con mayor altura obtiene un mayor porcentaje de recuperación de la sal de interés con una menor razón de lixiviación con respecto a las otras alturas, esto debido a que a mayor altura exista mayor interacción salmuera/sal y también mayor tiempo de residencia de la salmuera en la columna .

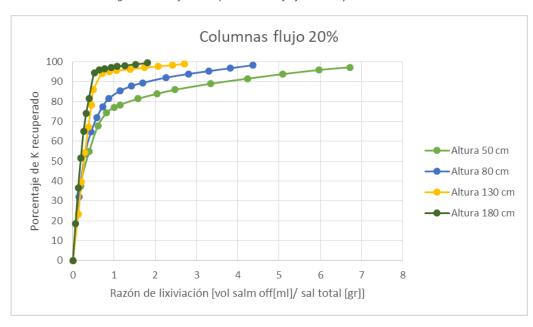


Figura 37. Grafico comparativo con flujo al 20% y distintas alturas

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

También se puede apreciar que las columnas puedan recuperar casi el mismo porcentaje de K, pero a mayor altura es más rentable ya que se usa más sal a menos volumen de salmuera de salida, dicho de otra forma, a menor razón de lixiviación.

La Figura 38, se percibe que también la columna con mayor recuperación sigue siendo la de mayor altura, en este caso, la diferencia a la figura 37, es que las razones de lixiviación son mayores, y esto es debido a que se suministró más flujo, pero se comporta de la misma manera. Curvas casi rectilíneas verticalmente que luego decaen en algún punto donde la recuperación es menor a mayor razón de lixiviación.

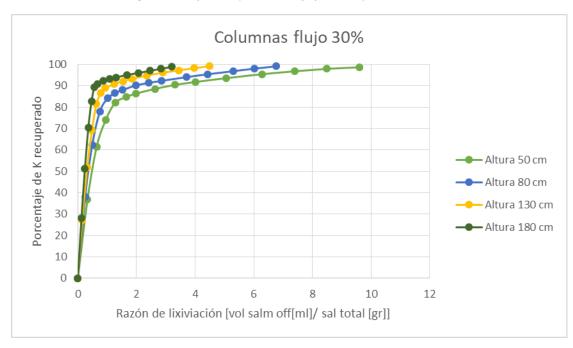


Figura 38. Grafico comparativo con flujo al 30% y distintas alturas

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

También se puede decir de la figura 38, que a mayor altura de la columna esta tenga menor razón de lixiviación es debido a que quizás el tiempo de

residencia de la salmuera en la sal es mayor lo que la interacción de salmuera/sal permita la mayor recuperación con menos razón de lixiviación.

En la figura 39 se contempla el mismo actuar que las gráficas de las figuras anteriores. Llevando a la columna con mayor altura a tener mayor recuperación de K durante el proceso con respecto a la razón de lixiviación, dejando en claro que se tienen las mismas recuperaciones en todas las columnas pero a menor altura, más salmuera utilizada, lo que se traduce a menos rentabilidad.

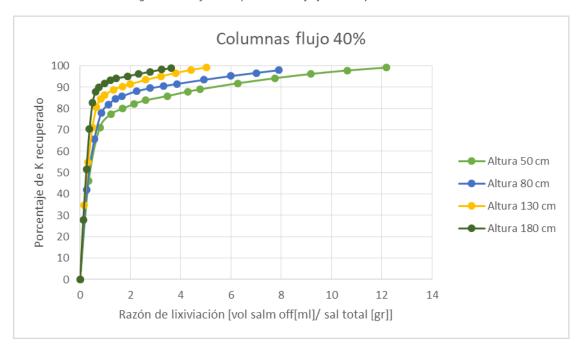


Figura 39. Grafico comparativo con flujo al 40% y distintas alturas

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

La columna de mayor altura permite una mayor recuperación con menor razón de lixiviación puede ser debido al mayor tiempo de residencia de la sal en la salmuera, por lo que permite mayor interacción entre salmuera/sal ayudando a una mayor obtención de K.

3.7.2. Gráficos de distinto flujo, misma altura.

En la figura 40, se observa que la columna que presenta menor flujo es la que permite la mayor obtención de K en el proceso, también a una menor razón de lixiviación. Permite una recuperación cercana del 80% a una razón de lixiviación cercana a 2. Con respecto a la variación de la razón de lixiviación se puede deducir que se tiene más razón de lixiviación debida, claramente, al flujo ya que a un mayor flujo se utiliza más salmuera, lo que provocaría un gasto excesivo de esta, ya que cuando se haya recuperado gran parte del potasio seguirá fluyendo obteniendo poca recuperación.

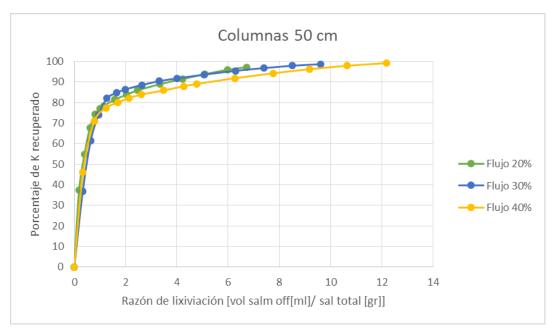


Figura 40. Grafico comparativo con altura 50 cm y distinto flujo.

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

La Figura 41, También demuestra que las recuperaciones son idénticas, pero que la de mayor flujo tiene mayor razón de lixiviación, debido a que el tiempo de interacción salmuera/sal es muy escaso, lo que hace desperdiciar salmuera. La recuperación en este caso es del 85%

aproximadamente con una razón de lixiviación cercano a 1, en el caso de menor flujo.

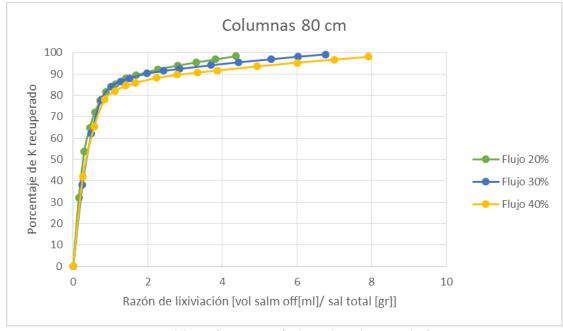


Figura 41. Grafico comparativo con altura 80 cm y distinto flujo.

Fuente: Elaboración propia según datos obtenidos en medición.

La figura 42, da a conocer que a menor flujo se obtiene una mayor recuperación, está al borde del 95%. También indica que presenta una menor razón de lixiviación debido a que el flujo es bajo. La alta recuperación con respecto a la baja razón de lixiviación puede ser ocasionada por que presenta mayor tiempo de residencia en la columna lo que permite una mayor interacción entre salmuera/sal. También diciendo que a mayor flujo se desperdicie salmuera por la baja interacción que puede ocasionar en la columna, permitiendo menor valor de recuperación.

Columnas 130 cm 100 90 Porcentaje de K recuperado 80 70 60 50 Flujo 20% 40 Flujo 30% 30 -Flujo 40% 20 10 0 Razón de lixiviación [vol salm off[ml]/ sal total [gr]]

Figura 42. Grafico comparativo con altura 130 cm y distinto flujo.

En la figura 43, también demuestra que las recuperaciones son similares, pero detallando, nuevamente, que a mayor flujo las recuperaciones de potasio son menores. Debido a lo explicado anteriormente, que es la baja tasa de residencia que se presenta, ocasionando la interacción de salmuera/sal provocando la caída de la curva de recuperación v/s razón de lixiviación. Se puede apreciar que llegando a una razón cercana a 1, las columnas presenten desviaciones, por lo mencionado anteriormente, ocasionando el gasto excesivo de salmuera en la lixiviación.

Columnas 180 cm 100 90 Porcentaje de K recuperado 80 70 60 50 **←** Flujo 20% 40 **──** Flujo 30% 30 — Flujo 40% 20 10 0 0 0,5 1,5 2,5 3,5 Razón de lixiviación [vol salm off[ml]/ sal total [gr]]

Figura 43. Grafico comparativo con altura 180 cm y distinto flujo.

CONCLUSIONES

Los resultados experimentales indican que es factible recuperar potasio desde acopios de Halita (NaCl) – Silvita (KCl) con alta eficiencia y bajo consumo de salmuera usando como vía de extracción el proceso de lixiviación con una salmuera saturada en Halita, teniendo un tamaño de cristal definido, caracterizado por tamices de un 20% en peso para el tamiz malla #1/4, 40% en peso para el tamiz malla #5 y el otro 40% es material retenido en la malla #100, a temperaturas del orden de 35 a 40°C y ley de potasio en la sal de Halita de un 7% en peso, formada a partir de una mezcla de sales de KCl grado analítico y Halita grado técnico.

La concentración de K en salmuera recuperada post lixiviación, se mide usando electrodos selectivos de potasio (K+), los cuales se calibran con soluciones específicas de modo que se tabulan estos resultados para las 12 columnas estudiadas, registrando el tiempo observado en cada medida y el volumen obtenido para cada intervalo de tiempo. Se estiman errores en torno al 15 % en estas observaciones experimentales.

El caso con mayor recuperación se tiene al operar con la mayor altura de sales en la columna (1,8 m) y al menor flujo (2,4 l/h), obteniendo recuperaciones en torno al 95% en peso de potasio.

Los con menor recuperación resultados se tienen en la columna de menor tamaño (0,5 m) y a mayor flujo de riego (4,8 l/h), obteniendo recuperaciones cercanas al 80% en peso de K. Lo anterior se explica debido a que se logra un mayor tiempo de residencia de la salmuera en la columna rellena de sal.

Los altos rendimientos en todos los casos se explican dado que la cinética de intercambio entre Na+ y K+ es lo suficientemente alta para explicar rendimientos sobre un 80% de recuperación de K en todos los casos, incluso en columnas de baja altura y alta tasa de riego. Se debe observar que las tasas de riego utilizadas son elevadas si se compara con la lixiviación de cobre que son

alrededor de 4 a 50 lt/hr/m² mientras que en este estudio se registran tasas de riego del orden de 1333 a 2400 lt/hr/m².

Adicionalmente se observa que la recuperación disminuye a menores alturas de sales mientras que aumenta en caso contrario, siendo su valor más alto a la altura de 1,8 metros donde se obtiene el óptimo de recuperación experimental en este estudio. Adicionalmente la mejor recuperación se tiene a razones de lixiviación menores. Puede concluirse que es el tiempo de residencia uno de los factores de éxito de tener una elevada recuperación que está determinado por la altura y la tasa de riego. Evidentemente la cinética de intercambio entre los iones Na+ y K+ es muy veloz, lo que explica que a tasas de riego 300 veces mayores que el caso del cobre se tengan buenas eficiencias de recuperación de potasio. Además, debe mencionarse que son sales no porosas y de menor tamaño de fragmentos, menor al caso del cobre, lo que evidentemente afecta estos resultados tal cual se observa.

Finalmente se debe observar que el gráfico demuestra gradualidad entre el resultado de mejor recuperación y el de menor recuperación, en término de altura y tasa de riego. Esto se observa por simple inspección de las gráficas.

El tipo de experimento y los resultados obtenidos abren la opción evaluar la recuperación de K a partir de los descartes de Halita en el proceso del Salar de Atacama.

DISCUSIONES

Los resultados demuestran que se obtiene una mayor recuperación en el caso de mayor altura de columna y menor tasa de riego. Posiblemente puede encontrarse un óptimo a cierta altura disminuyendo la tasa de riego de modo de obtener un PLS de alta concentración (saturado en K) que recupere el máximo de potasio de la columna cargada. Se propone realizar este estudio en futuras investigaciones. Este óptimo, no obstante su importancia, no es el objetivo de estudio preliminar con referencia a las propiedades de estos materiales y las técnicas asociadas.

Se recomienda realizar experimentos variando el contenido total de K, a una ley <7%, y el tamaño de los fragmentos a utilizar en la columna.

También analizar el rol de la textura de la Halita y KCl en el material de descarte del Salar de Atacama.

Se sugiere realizar estudios a temperaturas más bajas, cercanas a las pronosticadas en las noches del Salar de Atacama o en el invierno. Además analizar la experiencia con distintos tamaños de fragmentos agregados en la columna.

Este estudio, no obstante, exploratorio es bastante ilustrativo y servirá de base para estudios más rigurosos con un amplio acceso a instrumental en el estado del arte de la tecnología.

BIBLIOGRAFÍA

- Abufhele Z., (2018), Aspectos formales de la Química Analítica. Recuperado de https://researchgate.net
- Acevedo.R, Soto-Bubert A (2015), Tópicos Especiales en Físico-Química. DDI:

 A-268095. ISBN (on line): 978-956-368-324-0 Biblioteca Virtual.

 https://www.roberto-acevedo.cl
- Buttler J N Ionic Equilibrium (1964). Addison Wesley Publishing Company, INC. Wesley Publishing Company. INC.
- Butts D., (1984), "Theory of Sequential Pond Systems", Great SALT Lake Minerals & Chemicals corporation, Society of Mining Engineers of AIME, Denver, Colorado, Octubre 24-26.
- Daniels F, Alberty R A. (1955) Physical Chemistry. A Wiley International Edition.

 John Wiley and Sons, Inc., New York-London
- Ewin G., (1960), Instrumental Methods of Chemical Analysis. McGraw-Hill Book Company, Inc.
- Fischer R.B, Peters D.G., (1970), Análisis Químico Cuantitativo. Tercera Editorial Interamericana, SA.

Frederick R., y Gonzalez F., (2008). Diseño de sistemas de riego utilizados en lixiviación de minerales (Memoria para optar al título de ingeniero civil mecánico). Universidad de Chile, Santiago, Chile.

- Garrett, D.E., (1965) "Factors in the Design of Solar Salt Plants Part I. Pond Layout and Construction", Garrett Research and Development Company La Verne, California.
- Garret D. E., (1965) "Factors in the Design of Solar Salt Plants Part II. Optimun Operation of Solar Ponds", Development Company La Verne, California.
- Garrett, D.E., (2004) Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride.

 Academic Press. Recuperado de https://doi.org/10.1016/B978-0-12
 276152-2.X5035-X
- Kenat, J. "The production of Potassium Chloride from the Dead Sea by Crystallization", Dead Sea Works Ltd. Beer-Sheva, Israel.
- Lide D.R., (2005) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85 edición, CRC Press, Florida, USA.
- Moeller T (1961) Química Inorgánica. Editorail Reverté, S.A.
- Walas S., (1965), Cinética de Reacciones Químicas. Mc Graw-Hill Book Company, Inc.