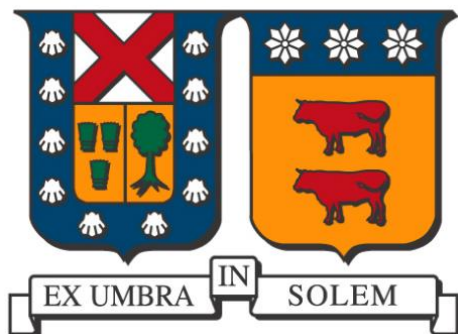




DESARROLLO DE PROTOTIPO DE SENSOR-VIRTUAL PARA ESTIMAR LAS
CONCENTRACIONES EN SALMUERAS DE LITIO

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA
Y DE MATERIALES



DESARROLLO DE PROTOTIPO DE SENSOR-VIRTUAL PARA
ESTIMAR LAS CONCENTRACIONES EN SALMUERAS DE LITIO

Trabajo de titulación presentado en conformidad a los requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de Ingeniero Civil Metalúrgico.

Profesor Guía: Dr. Ing. Jesús Casas de Prada

GABRIELA BELEN OLMOS SANTIBAÑEZ

2021



DESARROLLO DE PROTOTIPO DE SENSOR-VIRTUAL PARA ESTIMAR LAS
CONCENTRACIONES EN SALMUERAS DE LITIO

DEDICATORIA

*A la memoria de quien más orgulloso estaría,
mi abuelo Juan Ramón Olmos.*



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mis padres por el apoyo brindado durante mi estadía en la universidad, por el esfuerzo realizado durante estos años para poder entregarme las herramientas necesarias que me permitieron llevar a cabo mis estudios y obtener mi título universitario. A mi pareja por su compañía, comprensión, apoyo y por nunca permitir que me rindiera durante estos 7 años.

Agradezco a mi profesor guía, el Dr. Jesús Casas de Prada, por orientarme, por su gran disposición y por siempre motivarme a hacer las cosas de la mejor manera. También a los profesores del Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales por los conocimientos entregados.

A mis amigas, amigos, compañeras y compañeros de universidad por permitirme vivir y superar junto a ellos esta etapa, por sus consejos y motivación en los momentos difíciles, y sobre todo por los buenos momentos y risas que me entregaron que hicieron el día a día más agradable.



RESUMEN EJECUTIVO

El 45% de la producción del litio es a partir de salmueras, donde el método de extracción contempla etapas de evaporación y cristalización. Actualmente se miden las concentraciones de los solutos en las salmueras fuera de línea mediante análisis químico, lo que no permite controlar y optimizar el proceso debido a los altos tiempos de respuestas. Una solución a esto son los sensores virtuales (*soft – sensor*) que nos permitirían estimar las concentraciones de los solutos en línea a partir de variables secundarias medibles en el proceso, como el valor de salinidad, densidad o la conductividad iónica, entre otros.

El presente documento propone desarrollar un prototipo de sensor – virtual que permita estimar indirectamente la concentración de solutos presentes en salmueras de litio a partir de la medición de conductividad iónica y temperatura de las soluciones. El sensor es aplicable para sistemas de salmueras de litio en el rango de temperatura de 10 – 80°C, salinidad de 35 – 450 g/kg y conductividad iónica de 0 – 300 mS/cm.

Para ello se utilizó una metodología de trabajo con 4 etapas: búsqueda y estimación de propiedades fisicoquímicas, calibración de los modelos, validación de los modelos y aplicación del sensor virtual. Los modelos utilizados en el desarrollo de este sensor virtual son: modelo de conductividad iónica de Appelo, modelo de especiación de Pitzer y el modelo de volúmenes molares, los cuales se encuentran disponibles en el programa computacional PHREEQC. Para calibrar los modelos se utilizó el programa computacional PEST acoplado con PHREEQC, para realizar la estimación de los parámetros desconocidos a partir de datos experimentales.

El prototipo de sensor – virtual desarrollado en el presente trabajo proporcionó estimaciones de concentración con porcentaje de desviación menor al 6,5% en sales totales disueltas, cloruro, sodio y litio total presente en las salmueras de litio, a partir de la medida de conductividad, en los rangos de 0 – 275 g/L, 0 – 155 g/L, 0 – 93 g/L y 0 – 0,53 g/L, respectivamente y a la temperatura de 25°C.



ABSTRACT

45% of lithium production is from brines, where the extraction method includes evaporation and crystallization stages. Solute concentrations in brines are currently measured out of line by chemical analysis, which does not allow control and optimization of the process due to long response times. Virtual sensors (soft – sensor) are the solution to this, that would allow us to estimate the concentrations of solutes online from secondary variables measurable in the process, such as the value of salinity, density, or ionic conductivity, among others.

This document proposes to develop a virtual sensor prototype that allows indirectly estimating the concentration of solutes present in lithium brines from the measurement of ionic conductivity and temperature of the solutions. The sensor is applicable for lithium brine systems in the temperature range of 10 – 80°C, salinity of 35 – 450 g/kg and ionic conductivity of 0 – 300 mS/cm.

For this, a work methodology with 4 stages was used: search and estimation of physicochemical properties, calibration of the models, validation of the models and application of the virtual sensor. The models used in the development of this virtual sensor are: Appelo's ionic conductivity model, Pitzer's speciation model and the molar volumes model, which are available in the PHREEQC computer program. To calibrate the models, the PEST computer program will be used in conjunction with PHREEQC, allowing them to estimate unknown parameters from experimental data.

The virtual-sensor prototype developed in this work provided concentration estimates with a deviation percentage of less than 6.5% in total dissolved salts, chloride, sodium, and total lithium present in lithium brines, from conductivity measurements, in the ranges of 0 – 275 g/L, 0 – 155 g/L, 0 – 93 g/L and 0 – 0,53 g/L, respectively, and at a temperature of 25°C.



ÍNDICE DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	2
AGRADECIMIENTOS	3
RESUMEN EJECUTIVO.....	4
ABSTRACT.....	5
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	6
ÍNDICE DE FIGURAS	8
ÍNDICE DE TABLAS	11
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	13
1.1. Introducción	13
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	16
2.1. Conductividad iónica de electrolitos	16
2.1.1 Modelo de conductividad iónica de Appelo	17
2.2. Especiación de electrolitos	19
2.2.1. Modelo de especiación acuosa de Pitzer	22
2.3. Volúmenes molares acuosos y densidad de electrolitos	26
2.4. Programas computacionales	28
2.4.1 PHREEQC.....	28
2.4.2. PEST 36	
2.5. Obtención de carbonato de Litio a partir de salmueras	39
2.6. Sistemas de salmueras de litio	41
2.7. Hipótesis.....	43
2.8. Objetivos	43
2.8.1. Objetivo general	43
2.8.2. Objetivos específicos	43
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	44
3.1. Búsqueda de propiedades fisicoquímica	44
3.2. Calibración de modelos	45



DESARROLLO DE PROTOTIPO DE SENSOR-VIRTUAL PARA ESTIMAR LAS CONCENTRACIONES EN SALMUERAS DE LITIO

3.2.1. Calibración modelos con electrolitos individuales	46
3.2.2. Calibración modelos con salmueras de Litio	49
3.3. Validación con Salmueras de Litio	51
3.4. Aplicación del sensor-virtual	52
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1. Calibración modelos con electrolitos individuales de litio	55
4.1.1. Sistema binario LiCl – H ₂ O	57
4.1.2. Sistema binario LiOH – H ₂ O	61
4.1.3. Sistema binario LiNO ₃ – H ₂ O	65
4.1.4. Sistema binario Li ₂ SO ₄ – H ₂ O	68
4.2. Calibración modelos con salmueras de litio	73
4.3. Validación modelos	79
4.4. Aplicación del sensor virtual	87
4.5. Resumen y discusión de resultados	91
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	94
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS	95
CAPÍTULO 7. ANEXOS	100
Anexo A: Concentraciones salmueras de litio	100
Anexo B: Parámetros para el modelo de volúmenes molares y la correlación de la constante de equilibrio con la temperatura	103



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Proceso de obtención del carbonato de Litio desde salmueras [32].	40
Figura 2. Principio del método de calibración.	46
Figura 3. Ajuste de los coeficientes $a_{1,i}$ y $a_{2,i}$ para el ion litio, valores obtenidos mediante datos experimentales del número de transferencia para el ion litio [38].	57
Figura 4. Porcentaje de error de los valores de conductividad iónica calculados en PHREEQC con respecto a los datos experimentales recopilados para el sistema binario LiCl – H ₂ O.	58
Figura 5. Ajuste del modelo de conductividad iónica en el sistema binario LiCl – H ₂ O, valores experimentales [37].	59
Figura 6. Variación de los parámetros de interacción de Pitzer en función de la temperatura para el sistema binario LiCl – H ₂ O.	60
Figura 7. Estimación de la densidad del sistema binario LiCl – H ₂ O, valores experimentales [37].	61
Figura 8. %error de los valores de conductividad iónica calculados en PHREEQC con respecto a los datos experimentales recopilados para el sistema binario LiOH – H ₂ O.	62
Figura 9. Ajuste del modelo de conductividad iónica en el sistema binario LiOH – H ₂ O,	63
Figura 10. Variación de los parámetros de interacción de Pitzer en función de la temperatura para el sistema binario LiOH – H ₂ O.	64
Figura 11. Estimación de la densidad del sistema binario LiOH – H ₂ O, valores experimentales [40]	64
Figura 12. Porcentaje de error de los valores de conductividad iónica calculados en PHREEQC con respecto a los datos experimentales recopilados para el sistema binario LiNO ₃ – H ₂ O.	65
Figura 13. Ajuste del modelo de conductividad iónica en el sistema binario LiNO ₃ – H ₂ O, valores experimentales [39].	67
Figura 14. Variación de los parámetros de interacción de Pitzer en función de la temperatura para el sistema binario LiNO ₃ – H ₂ O.	67



Figura 15. Estimación de la densidad del sistema binario $\text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, valores experimentales [39].....	68
Figura 16. Porcentaje error de los valores de conductividad iónica calculados en PHREEQC con respecto a los datos experimentales recopilados para el sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	69
Figura 17. Ajuste del modelo de conductividad iónica en el sistema binario	70
Figura 18. Variación de los parámetros de interacción de Pitzer para el par $\text{Li}^+/\text{SO}_4^{2-}$ en función de la temperatura para el sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	72
Figura 19. Variación de los parámetros de interacción de Pitzer para el par $\text{Li}^+/\text{LiSO}_4^-$ en función de la temperatura para el sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	72
Figura 20. Estimación de la densidad del sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, valores experimentales [41]	73
Figura 21. Conductividad iónica medida en laboratorio de las muestras seleccionadas, ...	75
Figura 22. Conductividades eléctricas simuladas y experimentales de las muestras	78
Figura 23. Ajuste del modelo de conductividad eléctrica en el sistema de salmueras de litio [42]	79
Figura 24. Validación modelo de densidad en soluciones multicomponente, ...	80
Figura 25. Determinación datos anómalos de conductividad iónica en muestras de salmueras de litio (ISL: Salar de la Isla, SUR: Salar de Surire, PAJ: Salar de Pajonales).....	83
Figura 26. Variación de las concentraciones (mg/L) de los solutos ajustados	84
Figura 27. Modelo de conductividad aplicado en salmueras de litio del Salar de Surire	86
Figura 28. Modelo de conductividad aplicado en salmueras de litio del Salar de Pajonales	86
Figura 29. Concentraciones de cloruro y sodio obtenidas mediante la aplicación del sensor – virtual en muestras de salmueras de litio.	90



Figura 30. Concentración de litio obtenidas mediante la aplicación del sensor – virtual en muestras de salmueras de litio.	90
Figura 31. Concentración de STD (sales totales disueltas) obtenidas mediate la aplicación del sensor-virtual en muestras de salmuera de litio.	91



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición salmuera de Litio del Salar de Atacama (STD: sales totales disueltas).....	13
Tabla 2. Ejemplo bloque SOLUTION_MASTER_SPECIES.	29
Tabla 3. Ejemplo bloque SOLUTION_SPECIES.	30
Tabla 4. Bloque de datos Pitzer.....	33
Tabla 5. Composición promedio de salmueras altas en cloruros del Salar de Atacama [32]......	41
Tabla 6. Rangos de densidad, pH, conductividad eléctrica y sales totales disueltas en las salmueras de litio que alimentan el proceso.	41
Tabla 7. Análisis químico de las salmueras en los estanques solares del Salar de Atacama.....	42
Tabla 8. Resumen parámetros de interacción específico de Pitzer que pueden utilizarse para describir el comportamiento de los sistemas binarios o electrolitos individuales.	47
Tabla 9. Resumen parámetros de interacción específico de Pitzer que pueden utilizarse para describir el comportamiento de los sistemas ternarios o electrolitos individuales.	50
Tabla 10. Rango de temperatura y molalidad de los datos experimentales a utilizar (n es el número de datos).	56
Tabla 11. Coeficientes para corregir el coeficiente de difusión según la temperatura y fuerza iónica para el ion litio y cloruro.....	56
Tabla 12. Coeficientes ecuación 2.44 para los parámetros de interacción de Pitzer obtenidos mediante PEST para el sistema binario LiCl - H ₂ O. ^a	59
Tabla 13. Coeficientes para la expresión analítica (ecuación 2.41) de la dependencia de la temperatura de log K.....	60
Tabla 14. Coeficientes del modelo de volúmenes molares de especies neutras (ecuación 2.40).	60
Tabla 15. Coeficientes ecuación 2.44 para los parámetros de interacción de Pitzer obtenidos mediante PEST para el sistema binario LiOH - H ₂ O.....	63
Tabla 16. Coeficientes para corregir el coeficiente de difusión según la temperatura..	66



Tabla 17. Coeficientes ecuación 2.44 para los parámetros de interacción de Pitzer obtenidos mediante PEST para el sistema binario $\text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$	66
Tabla 18. Coeficientes para corregir el coeficiente de difusión según la temperatura y fuerza iónica para la especie LiSO_4^-	71
Tabla 19. Coeficientes para la expresión analítica (ecuación 2.41) de la dependencia de la temperatura de $\log K$ para LiSO_4^-	71
Tabla 20. Coeficientes del modelo de volúmenes molares de especies neutras	71
Tabla 21. Coeficientes ecuación 2.44 para los parámetros de interacción de Pitzer obtenidos mediante PEST para el sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$	71
Tabla 22. Propiedades fisicoquímicas (25°C) de las muestras seleccionadas para el proceso de calibración correspondientes al Salar de la Isla (III Región), STD=Sales totales disueltas.	74
Tabla 23. Parámetros de Pitzer para sistemas ternarios de litio reportados en la literatura.	76
Tabla 24. Composición soluciones multicomponentes utilizadas	80
Tabla 25. Densidad experimental a diferentes temperaturas y concentraciones [46], .	80
Tabla 26. Validación modelo de densidad en electrolitos individuales de litio, σ desviación estándar.	81
Tabla 27. Propiedades fisicoquímicas (25°C) de las muestras seleccionadas para el proceso de validación correspondientes al Salar de Surire (SUR) y Salar de Pajonales (PAJ).	82
Tabla 28. Cociente de Salinidad promedio para las muestras de salmuera de litio del Salar de Surire.	87
Tabla 29. Desviación relativa (%) de las concentraciones obtenidas mediante la aplicación	88



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

El Litio destaca como uno de los metales con mayor crecimiento en su demanda debido a su uso en la fabricación de baterías recargables de ion litio, las cuales son un componente clave en la fabricación de vehículos eléctricos. Se espera a largo plazo que la demanda continúe en alza a medida que el mundo hace esfuerzos por encontrar fuentes de transporte menos contaminante que sustituyan el uso de combustibles fósiles [1] [2].

Las reservas mundiales de litio se encuentran mayoritariamente en Chile, con el 48% del total, seguido de Australia, con el 17% y Argentina, con el 13%. En general se pueden distinguir tres fuentes potencialmente explotables de litio a nivel mundial: de mineral de roca o pegmatitas, salmueras y rocas sedimentarias. Los depósitos de salmueras son los más abundantes concentrándose en el llamado triángulo del litio ubicado en noreste de Chile, el noreste de Argentina y el sur de Bolivia, con Chile reuniendo más de dos tercios de las reservas del litio provenientes de salmueras.

El 45% de la producción del litio es a partir de salmueras, donde el método de extracción contempla etapas de evaporación y precipitación [1]. La composición de una salmuera desde las que se recupera litio se presenta en la Tabla 1 [3].

Tabla 1. Composición salmuera de Litio del Salar de Atacama (STD: sales totales disueltas).

Elemento	Cl	SO ₄	B	Na	Mg	K	Li	STD	Densidad
[g/L]	192,0	23,3	0,77	93,2	12,3	22,0	1,96	345,5	1227

Independiente de la fuente de la que provenga el litio, el conocimiento de su comportamiento químico es un requisito previo para su exploración y extracción. Además, la alta salinidad de las salmueras da a lugar problemas con respecto a la formación de diversas sales que pueden disminuir el rendimiento en la recuperación de litio, dañar partes de la planta o generar cantidades importantes de subproducto.



Actualmente las mediciones para determinar las concentraciones de los solutos en las salmueras se realizan fuera de línea mediante el análisis químico de muestras de solución; las cuales representan un alto costo y tiempo de respuesta elevados, lo que hace que la información medida disponible sea insuficiente para fines de control, prevención y optimización del proceso.

Para solucionar la ineficiencia que conlleva la medición fuera de línea se propone utilizar la técnica de sensor virtual (*soft – sensor*) que permitirá estimar las concentraciones de los solutos en las salmueras a partir de variables secundarias medibles en el proceso, como el valor de pH, la conductividad iónica, entre otros [4]. Los sensores virtuales pueden diseñarse utilizando dos enfoques diferentes: sensor virtual controlado por modelos y sensor virtual controlado por datos. En este documento se desarrolla el uso de sensores virtuales controlados por modelos que requieren un modelo matemático del sistema y un sensor de rápida y fácil medición de propiedades fisicoquímicas de las salmueras (pH, densidad, conductividad iónica, ORP, etc.) [5].

La conductividad iónica es uno de los parámetros de calidad del agua medido con más frecuencia y corresponde a una medida colectiva de los iones disueltos que depende de los iones presentes, sus concentraciones y temperatura de la solución [6]. Se han publicado varios métodos para calcular la conductividad de aguas naturales y extracto de suelo a partir de su composición química, cada método utiliza un enfoque diferente para calcular la conductividad. Estudios indican que los métodos más rigurosos, con la mayor cantidad de iones incorporados y con las mejores predicciones corresponden a los métodos presentados por Pawlowicz (2008), Appelo (2010) y McCleskey (2012) [7].

Los métodos mencionados anteriormente utilizan la ecuación (1.1) o ligeramente modificada para calcular la conductividad de una solución de electrolitos a partir de su composición química [7].

$$\kappa = \sum \lambda_{m,i} m_i \quad (1.1)$$



Donde $\lambda_{m,i}$ es la conductividad iónica molar o movilidad y m_i es la molalidad especiada del ion. La molalidad especiada del ion depende de la especiación química presente en el electrolito. La determinación experimental de la especiación en sistemas hidrometalúrgicos presenta considerables dificultades, por ejemplo, la falta de técnicas analíticas para la determinación in situ de alguno iones y complejos metálicos, a esto se le suma el alto costo de los equipos de laboratorio moderno.

Por lo tanto, se utilizan modelos termodinámicos no ideales en conjunto con medidas experimentales para determinar la especiación de las soluciones [8].

En el presente trabajo se busca desarrollar un prototipo de sensor – virtual que permita estimar indirectamente la concentración de solutos presentes en salmueras de litio a partir de la medición de conductividad iónica y temperatura de las soluciones. La metodología de trabajo propuesta para el desarrollo del sensor – virtual consiste primeramente en la búsqueda y selección crítica de propiedades fisicoquímicas, posteriormente la calibración de los modelos a utilizar, validar los modelos y aplicar el sensor virtual. Para el proceso de calibración de los modelos se utilizará una combinación de dos herramientas numéricas. El programa computacional PHREEQC [9] que permite el cálculo de la conductividad iónica y la especiación en soluciones de composición específica. El segundo programa computacional es PEST (acrónimo de *Parameter Estimation*) [10] que nos permite estimar parámetros y analizar la incertidumbre en modelos independiente no lineales presentes en otros programas computacionales como es el caso de PHREEQC. PEST puede funcionar en acople al programa PHREEQC (versión *batch*), permitiéndoles realizar una estimación de parámetros según la base de datos utilizada [11].



CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1. Conductividad iónica de electrólitos

La conductividad iónica es una medición simple y muy precisa, lo que la convierte en uno de los parámetros de calidad del agua medido con más frecuencia. Se ha utilizado para evaluar la salinidad, la fuerza iónica, las concentraciones de soluto y solidos totales disueltos de aguas naturales.

La conductividad iónica de electrolitos se define como la capacidad de una solución para conducir una corriente eléctrica y a veces es denominada “conductancia específica”. En el caso de los electrolitos la corriente eléctrica es transportada por los iones de la solución [12], lo que la convierte en una medida colectiva de los iones disueltos que depende de los iones presentes, sus concentraciones y la temperatura de la solución [6].

Dado que los iones son portadores de la carga en la solución, se esperaría que cuanto mayor es la concentración de iones mayor es la conductividad iónica. Si bien esto es cierto solo aplica para soluciones diluidas y también para ciertos electrolitos, debido que a mayores concentraciones las interacciones ion-ion en la solución se vuelven significativamente mayores lo que produce que exista una desviación de la linealidad. La conductividad de una solución siempre aumentara con la temperatura, debido a la mayor movilidad de los iones que transportan la corriente eléctrica. [13]

La conductividad iónica (κ) de una solución puede ser medida con precisión utilizando un medidor de conductividad, una celda y la siguiente ecuación:

$$\kappa = GK_{cell} \quad (2.1)$$

Donde (K_{cell}) es la constante de la celda de medición y G es la conductancia. K_{cell} corresponde a la relación que existe entre la distancia de los electrodos y el área de sección transversal efectiva del electrolito por la cual se produce el flujo de electrones. A partir de la medición de conductancia de una solución mediante el uso



de una celda se puede determinar la conductividad iónica de una solución (κ), esto se hace según la ecuación (2.1).

La unidad de conductividad en el SI (Sistemas Internacional de Unidades) es siemens por centímetros (S/cm), que es idéntica a la unidad de microhms por centímetros (mho/cm). Por conveniencia a menudo en la industria la conductividad se expresa en unidades de micro siemens por centímetro ($\mu\text{S/cm}$).

Se han publicado varios métodos que pueden utilizarse para calcular la conductividad de aguas naturales y extracto de suelo a partir de su composición química, cada método utiliza un enfoque diferente para calcular la conductividad. Muchos de los métodos para estimar conductividad están limitados por la falta de datos de conductividad lo que obliga a no incorporar algunos iones importantes en el cálculo. Además de los iones incluidos, los métodos difieren en su estimación de las conductividades molares iónica, compensación de temperatura y tratamiento de pares de iones [7].

En el año 2012 el Servicio Geológico de EE. UU. y la Universidad de Colorado realizaron una comparación crítica de once métodos de conductividad mediante el cálculo de la conductividad de las soluciones de electrolitos que se encuentran comúnmente en agua naturales (agua de mina acida, agua de mar, agua de montaña, agua geotérmica y agua de río afectada por aguas residuales). Los resultados del estudio arrojaron que los métodos presentados en Pawlowicz (2008), Appelo (2010) y McCleskey (2012) superan claramente a todos los demás métodos. Son los más rigurosos, incorporan la mayor cantidad de iones y predicen mejor la conductividad en un amplio rango de temperaturas y concentraciones [7].

2.1.1 Modelo de conductividad iónica de Appelo

El método de Appelo es único en el sentido de que relaciona la conductividad iónica con los coeficientes de difusión, este enfoque permite la inclusión de la mayoría de los iones (50 iones y pares de iones). El programa de simulación geoquímica



PHREEQC del Servicio geológico de EE. UU. utiliza el modelo de Appelo para el cálculo de la conductividad iónica de las soluciones [7].

El método de Appelo propone la ecuación (2.2) para calcular la conductividad de una solución de electrolitos a partir de su composición química [14].

$$\kappa = \sum \lambda_{m,i} m_i \quad (2.2)$$

Donde $\lambda_{m,i}$ es la conductividad iónica molar o movilidad y m_i es la molalidad especiada del ion. La conductividad iónica molar representa la contribución de un ion a la conductividad iónica de una solución acuosa y se calcula de la siguiente manera:

$$\Lambda_{m,i} = \frac{z^2 F^2}{RT} D_w \quad (2.3)$$

Donde $\Lambda_{m,i}$ es la conductividad molar, S/m/mol/m³; z es el número de carga; F es la constante de Faraday, Coulomb/mol; R es la constante de los gases, J/K/mol; T es la temperatura absoluta, K; y D_w es el coeficiente de difusión, m²/s.

La conductividad iónica molar cambia con la concentración y composición de la solución. Appelo corrige la conductividad iónica molar por concentración con un coeficiente de actividad (γ_{SC}) [15] [9].

$$\Lambda_{m,i} = \Lambda_{m,i}^0 \gamma_{SC,i} = \frac{z^2 F^2}{RT} D_{T,i}^0 \gamma_{SC,i} \quad (2.4)$$

donde Λ_m^0 y $D_{T,i}^0$ corresponden a la conductividad molar y al coeficiente de difusión a dilución infinita respectivamente ($m \rightarrow 0$).

El coeficiente de actividad $\gamma_{SC,i}$ de cada ion en particular es función de la fuerza iónica (I_s), y se puede calcular según las ecuaciones (2.5) y (2.6).



$$\gamma_{SC,i} = \exp\left(-\frac{a_{1i}A|z_i|I_s^{0,5}}{1+ka}\right) \quad (2.5)$$

$$ka = BI_s^{0,5} \frac{a_{2i}}{1+I_s^{0,75}} \quad (2.6)$$

donde A y B son los parámetros de Debye-Hückel, y a_1 y a_2 son coeficientes. Los coeficientes a_1 y a_2 se consideran independientes de la temperatura.

Los coeficientes de difusión son corregidos por temperatura según la ecuación (2.7).

$$D_{T,i}^0 = D_{298\text{ K},i}^0 \exp\left(\frac{d_i}{T} - \frac{d_i}{298,15}\right) \left(\frac{T}{298,15}\right) \left(\frac{\eta_{298\text{ K}}^0}{\eta_T^0}\right) \quad (2.7)$$

donde η_T^0 es la viscosidad del agua pura, Pa·s, la temperatura T en kelvin y d_i es un coeficiente.

Appelo en su trabajo optimizo los parámetros a_1 y a_2 para el ion Cl^- mediante el programa de estimación de parámetros PEST y los números de transporte de las soluciones de NaCl debido a que los datos para esta sal son completos y fiables. Mientras que el valor de d_i para el ion Cl^- lo obtuvo a partir de datos compilados del coeficiente de difusión a dilución infinita (D_{Cl-}^0). Si alguno de estos parámetros no está definido para una especie, los numero sugeridos son $d_i = 0$, $a_1 = 1,6$ y $a_2 = 4,73$. [16]

2.2. Especiación de electrolitos

Los electrolitos son capaces de formar iones cuando se disuelven en agua (o en algunos otros disolventes) y, por lo tanto, también son capaces de producir disoluciones que conducen corriente eléctrica. Los electrolitos fuertes se ionizan completamente en un disolvente, mientras que los electrolitos débiles se ionizan solo de manera parcial. Estas características provocan que una disolución de un electrolito débil no conduzca la electricidad tan bien como una disolución que contiene una concentración igual de un electrolito fuerte. [17]



La especiación química o distribución de especies se define como la distribución de un elemento químico entre las diferentes formas en las cuales puede existir (especies). Incluye tanto los elementos libres (en forma neutra o ionizada) como los variados complejos que pueden formarse. La especiación dependerá de la concentración total de cada soluto, acidez, potencial redox, temperatura y presión [8].

La determinación experimental de la especiación en sistemas hidrometalúrgicos presenta considerables dificultades, por ejemplo, la falta de técnicas analíticas para la determinación in situ de alguno iones y complejos metálicos, a esto se le suma el alto costo de los equipos de laboratorio moderno. Por lo tanto, se utilizan modelos termodinámicos no ideales en conjunto con medidas experimentales para determinar la especiación de las soluciones [8].

El modelo de conductividad iónica de Appelo (ecuación 2.2) requiere conocer la especiación química presente en el electrolito, dado que para el cálculo de la conductividad se necesita la molalidad especiada del ion (m_i) y la conductividad iónica molar ($\lambda_{m,i}$) que a su vez requiere del coeficiente de actividad de los iones presentes.

Para determinar la especiación y otras propiedades de equilibrio, es necesario calcular el coeficiente osmótico y los coeficientes de actividad de los componentes de la solución. Actualmente los modelos termodinámicos utilizados para estimar estas propiedades en mezclas reales son necesariamente empíricos, si bien sus puntos de partidas derivan de observaciones fundamentales del comportamiento de la solución, generalmente quedan parámetros empíricos que deben determinarse ajustando a datos termodinámicos de soluciones acuosas o mezclas simples.

Existen dos clases de modelos para estimar los coeficientes de actividad en aguas naturales: asociación de iones e interacción de iones. Los modelos de interacción de iones tratan las desviaciones del comportamiento de solución ideal como causadas por interacciones (generalmente en función de la concentración o fuerza iónica) entre los iones libres y los componentes neutros. Los modelos más simples solo



consideran las interacciones entre pares de iones de signo opuestos, ya que estas fuerzas de atracción son las más fuertes [18].

El desarrollo de los modelos termodinámicos que representan la teoría de electrolitos comienza con la ecuación de Debye-Hückel [19] la cual supone que las interacciones más significativas y que explicaban la no idealidad en los sistemas electrolitos eran las interacciones electrostáticas de largo alcance ignorando todas las interacciones de corto alcance lo que limitó a esta teoría sólo a la descripción de los sistemas electrolíticos diluidos. A partir de esta teoría se derivaron varias extensiones que intentan cuantificar las interacciones de corto alcance entre iones en soluciones más concentradas (Guggenheim y Turgeon [20]; Davies [21]; Helgeson [22]; Bromley [23]; Zemaitis [24]) teniendo éxito a fuerzas iónicas menores a 1 mol/kg. Se intentaron más modificaciones de la ecuación de Debye-Hückel con la necesidad de derivar los coeficientes de actividad de las especies presentes cuando las concentraciones eran más altas. Entre los modelos surgidos los más populares corresponden a Pitzer [18] [25] y SIT (teoría de interacción de iones específicos) [26]. Ambos modelos tienen sus ventajas y se resumen de la siguiente manera: Las ecuaciones de Pitzer son bastantes completas y permiten modelar los coeficientes de actividad en una amplia gama de fuerzas iónica. También considera interacciones entre iones con la misma carga e interacciones triples de iones. Sin embargo, las ecuaciones de Pitzer son bastantes complicadas y en algunos casos difíciles de manejar. El enfoque SIT, si bien es bastante simple y solo requiere un parámetro para realizar los cálculos, no es muy preciso en el cálculo del coeficiente de actividad para fuerzas iónicas menores a 0,5 mol/kg y mayores a 3 mol/kg [27].

Grenthe en su trabajo [28] hizo una comparación extensa del método de SIT con el de Pitzer y concluyó a manera general que el modelo de Pitzer es el modelo preferido para soluciones o salmueras de alta fuerza iónica, debido a que la alta parametrización del modelo de Pitzer permite el modelado más preciso y exacto de los coeficientes de actividad, siempre que todos los coeficientes de interacción sean conocidos. El



modelo de SIT es menos preciso debido a su menor cantidad de parámetros y concuerda bien con el modelo de Pitzer para el rango de molalidad 0,1 – 4 mol/kg.

El modelo de Pitzer es más completo porque trata las interacciones entre pares de iones de signo similar y también tripletes de iones, esto les permite extender los cálculos a soluciones multicomponente con alta fuerza iónica [18].

Pitzer presenta un modelo semi-empírico que podría aplicarse a sistemas que tienen una amplia gama de especies, concentraciones y temperaturas. Las ecuaciones de Pitzer han tenido éxito en el modelado de sistemas a concentraciones de alrededor de 6 mol/kg [29].

2.2.1. Modelo de especiación acuosa de Pitzer

Actualmente el modelo de interacción iónica de Pitzer ha logrado una amplia aceptación y se ha aplicado con éxito en una serie de áreas que son importantes geoquímicamente. El modelo se ha ampliado para incluir solutos neutros y se ha incorporado a programas informáticos geoquímico como PHREEQC. En la actualidad existe una experiencia considerable en la aplicación del modelo termodinámico de Pitzer en sistemas naturales y, en consecuencia, una base de datos sustancial de los parámetros del modelo disponible en literatura [18].

La ventaja de Pitzer es que puede predecir la especiación iónica en sistemas concentrado. Entre las desventajas del modelo se encuentra la gran cantidad de parámetros necesarios para cuantificar las interacciones fisicoquímicas entre los componentes.

Las ecuaciones del modelo de Pitzer para el coeficiente osmótico (ϕ) y los coeficientes de actividad de los cationes (γ_M) y aniones (γ_X) se presentan a continuación [30].

$$\begin{aligned}
 (\theta - 1) = & \frac{2}{(\sum_i m_i)} - \frac{A\phi I^{3/2}}{1 + bI^{1/2}} + \sum_c \sum_a m_c m_a (B_{ca}^\phi + ZC_{ca}) \\
 & + \sum_{c < c'} \sum_{c'} m_c m_{c'} \left(\Phi_{cc'}^\phi + \sum_c m_a \psi_{cc'a} \right)
 \end{aligned} \tag{2.8}$$



$$\begin{aligned}
 & + \sum_{a < a'} \sum_{a'} m_a m_{a'} \left(\Phi_{aa'}^\phi + \sum_a m_c \psi_{aa'c} \right) \\
 \ln \gamma_M = & z_M^2 F + \sum_a m_a (2B_{Ma} + ZC_{Ma}) + \sum_c m_c (2\Phi_{Mc} + \sum_a m_a \psi_{Mca}) \\
 & + \sum_{a < a'} \sum_{a'} m_a m_{a'} \psi_{aa'M} + |z_M| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (2.9)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_X = & z_X^2 F + \sum_c m_c (2B_{cX} + ZC_{cX}) + \sum_a m_a (2\Phi_{Xa} + \sum_c m_c \psi_{Xca}) \\
 & + \sum_{c < c'} \sum_{c'} m_c m_{c'} \psi_{cc'X} + |z_X| \sum_c \sum_a m_c m_a C_{ca} \quad (2.10)
 \end{aligned}$$

m_i corresponde a la molalidad del ion i-ésimo (moles por kilogramo), los subíndices M, c y c' denotan cationes, y X, a y a' denotan aniones. Las sumas dobles c<c' y a<a' se refieren a todos los pares de cationes y aniones diferentes. El termino A^ϕ se define por:

$$A^\phi = \frac{1}{3} \left(\frac{2\pi N_0 \rho_w}{1000} \right)^{1/2} (e^2 / D\kappa T)^{3/2} \quad (2.11)$$

Donde N_0 es el numero de Avogadro, ρ_w es la densidad del agua, e es la carga electronica absoluta, κ es la constante de Boltzmann, D es la constante dieléctrica estática del agua pura y T es la temperatura en Kelvin.

La fuerza iónica, I, viene dada por:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (2.12)$$

Donde z_i es la carga del ion i-ésimo.

El término F en las ecuaciones (2.9) y (2.10) está definido por:



$$F = -A^{\phi} \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b\sqrt{I}) \right] + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} \quad (2.13)$$

$$+ \sum_{c < c'} \sum m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} \sum m_a m_{a'} \Phi'_{aa'}$$

Donde b es 1,2. Los parámetros $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}$ and C^{ϕ} que definen las variables B y C se ajustan a partir de datos de una sola sal (single-salt). Para cualquier sal que tenga un ion monovalente B se define como:

$$B_{MX}^{\phi} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha\sqrt{I}} \quad (2.14)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha\sqrt{I}) \quad (2.15)$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha\sqrt{I})/I \quad (2.16)$$

Donde $\alpha = 2$ (Pitzer, 1973). Las funciones g y g' son

$$g(x) = 2[1 - (1 + x)e^{-x}]/x^2 \quad (2.17)$$

$$g(x)' = -2[1 - \left(1 + x + \frac{1}{2}x^2\right)e^{-x}]/x^2 \quad (2.18)$$

Donde $x = \alpha\sqrt{I}$. Para electrolitos 2-2 y tipos de valencias superior

$$B_{MX}^{\phi} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} e^{-\alpha_1\sqrt{I}} + \beta_{MX}^{(2)} e^{-\alpha_2\sqrt{I}} \quad (2.19)$$

$$B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} g(\alpha_1\sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2\sqrt{I}) \quad (2.20)$$

$$B'_{MX} = \beta_{MX}^{(1)} g'(\alpha_1\sqrt{I})/I + \beta_{MX}^{(2)} g'(\alpha_2\sqrt{I})/I \quad (2.21)$$

Donde $\alpha_1 = 1,4$ y $\alpha_2 = 12$, y para electrolitos 3-2 y 4-2 $\alpha_1 = 2$ y $\alpha_2 = 50$. La otra variable utilizada para definir las propiedades termodinámicas de las soluciones de sal simple, C_{MX} , viene dado por la ecuación (2.22).



$$C_{MX} = C_{MX}^{\phi} / (2\sqrt{|z_M z_x|}) \quad (2.22)$$

Y el coeficiente de C_{MX} , Z , en las ecuaciones (2.8), (2.9) y (2.10) está dado por:

$$Z = \sum_i m_i |z_i| \quad (2.23)$$

Las propiedades termodinámicas de las soluciones acuosas que contienen una sola sal dependen únicamente de los parámetros de interacción $\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, \beta^{(2)}$ and C^{ϕ} .

Los parámetros Φ y ψ se determinan a partir de mezclas acuosas de dos sales.

Φ representa a las interacciones catión-catión y anión-anión, mientras que el parámetro ψ se define para las interacciones catión-catión-anión y anión-anión-catión. Los valores Φ_{ij} están dados por:

$$\Phi_{ij}^{\phi} = \theta_{ij} + {}^E \theta_{ij}(I) + I^E \theta'_{ij}(I) \quad (2.24)$$

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E \theta_{ij}(I) \quad (2.25)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E \theta'_{ij}(I) \quad (2.26)$$

Donde θ_{ij} son parámetros que se ajustan con datos experimentales y se definen para cada par de cationes y cada par de aniones. Los términos $E_{\theta_{ij}}(I)$ y $E_{\theta'_{ij}}(I)$ dan cuenta de los efectos de mezcla electrostático de pares asimétricos catión-catión y anión-anión. Para calcular los términos electrostáticos de orden superior, $E_{\theta_{ij}}(I)$ y $E_{\theta'_{ij}}(I)$, Pitzer define la variable, X_{MN} , para los cationes M y N como

$$X_{MN} = 6z_M z_N A^{\phi} \sqrt{I} \quad (2.27)$$

Los coeficientes de mezcla asimétrico se definen como:

$$E_{\theta_{ij}}(I) = \frac{z_m z_x}{4I} \left(J_0(x_{MN}) - \frac{1}{2} J_0(x_{MN}) - \frac{1}{2} J_0(x_{nN}) \right) \quad (2.28)$$



$$E_{\theta_{ij}}(I) = \frac{z_m z_x}{8I^2} \left(J_1(x_{MN}) - \frac{1}{2} J_1(x_{MN}) - \frac{1}{2} J_1(x_{nN}) \right) - \frac{E_{\theta_{MN}}}{I} \quad (2.29)$$

Por definición $E_{\theta_{ij}}(I)$ y $E_{\theta'_{ij}}(I)$ son ceros cuando los iones tienen la misma carga.

Las funciones $J_0(x)$ y $J_1(x)$ se dan por las siguientes integrales:

$$J_0(x) = \frac{1}{4}x - 1 + \frac{1}{x} \int_0^\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{x}{y}e^{-y}\right) \right] y^2 dy \quad (2.30)$$

$$J_1(x) = \frac{1}{4}x - \frac{1}{x} \int_0^\infty \left[1 - \left(-\frac{x}{y}e^{-y}\right) \exp\left(-\frac{x}{y}e^{-y}\right) \right] y^2 dy \quad (2.31)$$

también han incluido un modelo para el cálculo de los coeficientes de actividad, γ_N , de especies neutras en solución. γ_N se calcula a partir de

$$\ln \gamma_N = \sum_c m_c (2\lambda_{nc}) + \sum_a m_a (2\lambda_{na}) \quad (2.32)$$

Donde λ_{nc} y λ_{na} se refieren a interacciones entre especies neutrales y catión o anión.

2.3. Volúmenes molares acuosos y densidad de electrólitos

El modelo de conductividad iónica de Appelo y el modelo de coeficiente de actividad de Pitzer usado para determinar la especiación de la solución se trabajan en base molal en el programa computacional PHREEQC, pero industrialmente los análisis químicos de las soluciones se manejan en g/L, por lo tanto, surge la necesidad de incluir un modelo de densidad con el fin de realizar la transformación de unidades.

El volumen molar de una sal disuelta se puede calcular a partir de las densidades medidas de una solución salina y agua pura:

$$V_m = \frac{1}{m} \left(\frac{1000 + mMW}{\rho} - \frac{1000}{\rho_0} \right) \quad (2.33)$$



Donde MW es el peso molecular de la sal (g/mol), m es la molalidad (mol/kgH₂O), V_m es el volumen molar de la sal (cm³/mol), y ρ y ρ_0 son la densidad de la solución y del agua pura a la misma presión y temperatura (g/cm³).

El programa computacional PHREEQC utiliza la ecuación de Redlich-Rosenfeld modificada por Helgeson-Kirkham-Flowers (HKFmoRR) [31] [9] para el cálculo de volúmenes molar acuosos para iones individuales, esta ecuación corresponde a la combinación de la ecuación (2.34) y (2.35). Este modelo nos permite determinar el volumen molar aparente de los iones individuales presentes a altas concentraciones

$$V_{m,i} = V_{m,i}^0 + 0,5z_i^2 A_v \frac{I_s^{0,5}}{1 + \alpha_i B_\gamma I_s^{0,5}} + \left(i_{1,i} + \frac{i_{2,i}}{T - 228} + i_{3,i}(T - 228) \right) I_s^{i_{4,i}} \quad (2.34)$$

Donde el primer término del lado derecho es el volumen específico a una dilución infinita, y el segundo y tercer término son funciones de la fuerza iónica y el parámetro de tamaño de iones. B_γ es el parámetro B de Debye-Hückel; α es el parámetro de tamaño iónico, A_v corresponde al pendiente límite de Debye-Hückel, la temperatura T está dada en kelvin; y $i_{1...4}$ son coeficientes ajustables con información experimental.

El volumen molar aparente a dilución infinita para un ion individual es determinado según:

$$V_{m,i}^0 = 41,84 \left(0,1a_{1,i} + \frac{100a_{2,i}}{2600 + P_{bar}} + \frac{a_{3,i}}{T - 228} + \frac{10^4 a_{4,i}}{(2600 + P_{bar})(T - 228)} - \omega_i \frac{\partial \epsilon_r^{-1}}{\partial P_{bar}} \right) \quad (2.35)$$

Donde el factor 41,84 convierte cal/bar/mol a cm³/mol y, $a_{1...4}$ y ω son parámetros para especies individuales.

Mediante la ecuación (2.34) y (2.35) el volumen molar se convierte en:

$$V_m = \sum v_i V_{m,i} \quad (2.36)$$



Donde v_i es el coeficiente estequiométrico del elemento i en la sal. Con los volúmenes molares definidos para cada sal, la densidad de una solución se puede calcular a partir de la ecuación mostrada a continuación [16]:

$$\rho = \rho_0 \frac{1000 + \sum m_i MW_i}{1000 + \rho_0 \sum m_i V_{m,i}} \quad (2.37)$$

2.4. Programas computacionales

2.4.1 PHREEQC

PHREEQC es un programa de computadora libre escrito en los lenguajes de programación C y C++ que está diseñado para realizar una variedad de cálculos geoquímicos acuosos. PHREEQC implementa varios tipos de modelos acuosos: dos modelos acuosos de asociación de iones (el modelo del Laboratorio Nacional Lawrence Livermore y WATEQ4F), un modelo acuoso de interacción de iones específicos de Pitzer y el modelo acuoso SIT (teoría de interacción de iones específicos).

PHREEQ versión 3 se puede utilizar como un programa de especiación para calcular índices de saturación, la distribución de las especies acuosas, la densidad y la conductancia eléctrica de soluciones con composición específica. Para calcular las actividades de los solutos, PHREEQC utiliza ecuaciones de asociación de iones, Pitzer o SIT (teoría de Interacción de iones específicos) para modelar la no idealidad de las soluciones acuosas. El modelo acuoso de Pitzer (base de datos Pitzer.dat) se utiliza para aguas de altas salinidad que están más allá del rango de aplicación de la teoría de Debye-Hückel [9].

Para ejecutar PHREEQC se utilizan dos archivos para definir el modelo termodinámico y los tipos de cálculos que se realizarán, el archivo de base de datos y el archivo de entrada. El programa proporciona nueve archivos de base de datos los cuales se presentan continuación: (1) phreeqc.dat, (2) amm.dat, (3) wateq4f.dat, (4) llnl.dat, (5) minteq.dat, (6) minteq.v4.dat, (7) pitzer.dat, (8) sit.dat y (9) iso.dat.



Las entradas al PHREEQC se hacen por medio de palabras claves en bloques de datos (*Keyword data blocks*), la primera línea del bloque contiene la palabra clave seguida de líneas adicionales que contienen datos relacionados a la palabra clave. Para el cálculo de la especiación se requiere solo una *Keyword data block* (SOLUTION – Define la composición de la solución acuosa) para cada agua analizada, en ella se debe definir la temperatura y la composición química de la solución inicial. Si se desea más precisión en los cálculos, se puede definir también el pH, el potencial redox, la alcalinidad y la densidad de la muestra.

En el archivo de base de datos puede aparecer cualquier *Keyword data block*, pero todas tienen en común los bloques “SOLUTION_MASTER_SPECIES” y “SOLUTION_SPECIES”. El primero se utiliza para definir la correspondencia entre los nombres de elementos y las especies maestras primarias y secundarias acuosas, la contribución de alcalinidad de la especie maestra y los pesos moleculares correspondientes.

Tabla 2. Ejemplo bloque SOLUTION_MASTER_SPECIES.

Line 0:	SOLUTION_MASTER_SPECIES				
Line 1a:	H	H+	-1.0	1.008	1.008
Line 1b:	H(0)	H2	0.0	1.008	32.06
Line 1c:	S	SO4-2	0.0	SO4	
Line 1d:	S(6)	SO4-2	0.0	SO4	
Line 1e:	S(-2)	HS-	1.0	S	
Line 1f:	Alkalinity	CO3-2	1.0	Ca0.5 (CO3)0.5	50.04

El bloque de datos SOLUTION_MASTER_SPECIES de la Tabla 2 se explica a continuación:

Línea 0: *elemento, especie maestra, alcalinidad, peso molecular de la formula o formula, peso molecular del elemento.*



- *Nombre del elemento*: nombre del elemento seguido de un estado de valencia entre paréntesis.
- *Especie maestra*: formula de la especie maestra, incluida su carga. Si el nombre del elemento no contiene un estado de valencia entre paréntesis, la especie maestra corresponde a una especie maestra primaria. Si el nombre del elemento contiene un estado de valencia entre paréntesis, la especie maestra corresponde a una especie maestra secundaria.
- *Alcalinidad*: contribución de alcalinidad de la especie maestra. La contribución de alcalinidad de las especies no maestra se calcula a partir de la alcalinidad asignada a las especies maestras.
- *Peso molecular de la formula o formula*: peso molecular de la fórmula es un valor predeterminado que se utiliza para convertir los datos de entrada en unidades de masa a unidades molares, o formula química para calcular el peso molecular.
- *Peso molecular del elemento*: este campo es obligatorio para las especies maestras primarias, corresponde al peso molecular del elemento y no de una especie acuosa.

El bloque SOLUTION_SPECIES se utiliza para definir las reacciones químicas, el logaritmo de K y los parámetros del coeficiente de actividad para cada especie acuosa. Además, se pueden definir parámetros para cada especie que se utilizan para calcular la conductividad iónica, la difusión multicomponente, la densidad y el enriquecimiento en la capa difusa de superficies.

Tabla 3. Ejemplo bloque SOLUTION_SPECIES.

Line 0:	SOLUTION_SPECIES						
Line 1:	CO3-2 + H+ = HCO3						
Line 2:	Log_k	10.329					
Line 3:	Delta_h	-3.561 kcal					
Line 4:	-analytic	107.8871	0.03252849	-5151.79	-38.92561	563713.9	
Line 5:	-gamma	5.4000	0.0000				



Line 6:	-dw	1.18e-9
Line 7:	-Vm	8.615 0 -12.21 0 1.667 0 0264 0 1

El bloque de datos SOLUTION _SPECIES de la Tabla 3 se explica a continuación:

Línea 0: palabra clave del bloque de datos. No se ingresan otros datos en esta línea.

Línea 1: **reacción de asociación**

Reacción de asociación para especies acuosas. La especie definida debe ser la primera especie de la reacción. La reacción de asociación para una especie primaria es una reacción identidad.

Línea 2: **log_K**

Logaritmo de la constante de equilibrio para la reacción a 25°C. El logaritmo de la constante debe ser cero para las especies maestras primaria.

Línea 3: **delta_h**

Entalpia de la reacción a 25°C. El valor predeterminado de entalpia es 0.0 kJ/mol.

Línea 4: **analytic** A₁ A₂ A₃ A₄ A₅ A₆

Coeficientes para la expresión analítica (2.38) que describe la dependencia de la temperatura del log_K.

$$\log_{10}K = A_1 + A_2T + \frac{A_3}{T} + A_4 \log_{10} T + \frac{A_5}{T^2} + A_6T^2 \quad (2.38)$$

Línea 5: **gamma** Debye-Hückel a, Debye Hückel b

define los parámetros del coeficiente de actividad según la ecuación de WATEQ (2.39), $\dot{a}_i$ y b_i . Donde γ_i es el coeficiente de actividad, I_s la fuerza iónica y, A_y y B_y son constantes a una temperatura dada.



Si **-gamma** no se define para una especie cargada se utiliza la ecuación de Davies (2.40) para calcular el coeficiente de actividad. Para especies neutras se utiliza la ecuación (2.41).

$$\ln(\gamma_i) = -\frac{A_\gamma z_i^2 I_s^{0,5}}{1 + B_\gamma a_i I_s^{0,5}} + b_i I_s \quad (2.39)$$

$$\ln(\gamma_i) = -A_\gamma z_i^2 \left(\frac{I_s^{0,5}}{1 + I_s^{0,5}} - 0,3 I_s \right) \quad (2.40)$$

$$\ln(\gamma_i) = 0,1 I_s \quad (2.41)$$

Línea 6: **dw** coeficiente de difusión d a₁ a₂

Define los parámetros D_{298K}^0 , d , a_1 y a_2 utilizados en el modelo de conductividad de Appelo. D_{298K}^0 es el coeficiente de difusión para la especie a 25°C, d es un parámetro utilizado en la ecuación (2.42) que corrige el coeficiente de difusión según la temperatura, a_1 y a_2 son parámetros utilizados en la ecuación (2.43) para corregir el coeficiente de difusión según la fuerza iónica.

$$D_{T,i}^0 = D_{298K,i}^0 \exp\left(\frac{d_i}{T} - \frac{d_i}{298,15}\right) \left(\frac{T}{298,15}\right) \left(\frac{\eta_{298K}^0}{\eta_T^0}\right) \quad (2.42)$$

$$D_{I,i} = D_{T,i}^0 \exp\left(\frac{-a_1 \cdot DH_A \cdot |Z_i| \cdot I^{0,5}}{1 + \frac{DH_B \cdot I^{0,5} \cdot a_2}{1 + I^{0,75}}}\right) \quad (2.43)$$

Línea 7: **Vm** $a_1, a_2, a_3, a_4, \omega, \dot{a}, i_1, i_2, i_3$ y i_4

Indica los parámetros asociados a la ecuación HKFmoRR para calcular los volúmenes molares de especies individuales (ver Sección 2.3), se definen $a_1, a_2, a_3, a_4, \omega, \dot{a}, i_1, i_2, i_3$ y i_4 . Para especies neutras sólo se define a_1, a_2, a_3, a_4 y ω .



PHREEQC también cuenta con un bloque de datos llamado PITZER, el cual se utiliza para definir los parámetros de interacción de iones específico para el modelo acuoso de Pitzer. Este bloque de datos se utiliza en el archivo de base de datos pitzer.dat, que deriva de la base de datos del programa PHRQPITZ. Los detalles de la implementación del modelo acuoso y las fuentes de datos en la base de datos pitzer.dat se pueden encontrar en Plummer [30]. El detalle del modelo acuoso implementado por PHREEQC fue descrito en este documento (Sección 2.2.1).

Tabla 4. Bloque de datos Pitzer.

Line 0:	PITZER							
Line 1:	-B0							
Line 2:	Na+	Cl-	0.0765	-777.03	-4.4706	0.008946	-3.3158e-6	0
Line 3:	-B1							
Line 2:	Na+	Cl-	0.26640	0	0	6.161e-5	1.072e-6	0
Line 4:	-B2							
Line 2:	Mg+2	SO4-2	-37.23	0	0	-0.253	0	0
Line 5:	-C0							
Line 2:	Na+	Cl-	0.00127	33.317	0.09421	-4.655e-5	0	0
Line 6:	-THETA							
Line 7:	K+	Na+	-0.012	0	0	0	0	0
Line 8:	-LAMBDA							
Line 9:	CO2	Na+	0.1	0	0	0	0	0
Line 10:	-PSI							
Line 11:	Na+	K+	Cl-	-0.0018				
Line 12:	-ZETA							
Line 13:	B(OH)3	H+	Cl-	-0.0102				
Line 14:	-MU							
Line 15:	NH3	NH3	CO3-2	0.000625				
Line 16:	-ETA							
Line 17:	CO2	Na+	K+	0.0				
Line 18:	-alphas							
Line 19:	Fe+2	Cl-	2	1				



El bloque de datos PITZER de la Tabla 4 se explica a continuación:

Línea 0: es la palabra clave para el bloque de datos.

Línea 1: este bloque de datos define los $\beta_{MX}^{(0)}$, parámetros de interacción catión – anión.

Línea 2: **catión anión** $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$

catión anión: un par catión – anión

$A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$: coeficientes para la dependencia de la temperatura del parámetro de Pitzer. La expresión para un parámetro de Pitzer es la siguiente:

$$P = A_0 + A_1 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) + A_2 \ln \left(\frac{T}{T_r} \right) + A_3 (T - T_r) + A_4 (T^2 - T_r^2) + A_5 \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_r^2} \right) \quad (2.44)$$

Donde P es el parámetro, T es la temperatura en Kelvin, T_r es la temperatura de referencia (298,15 K) y $\ln$ es el logaritmo natural. Si se definen menos de seis parámetros, se supone que los parámetros indefinidos son ceros. La ecuación (2.44) es válida para todos los parámetros descritos a continuación.

Línea 3: este bloque de datos define los $\beta_{MX}^{(1)}$, parámetros de interacción catión – anión.

Línea 4: este bloque de datos define los $\beta_{MX}^{(2)}$, parámetros de interacción catión – anión.

Línea 5: este bloque de datos define los C_{MX}^{ϕ} , parámetros de interacción catión – anión.

Línea 6: este bloque de datos define los θ_{ij} , parámetros de interacción catión-catión y anión-anión.



Línea 7: **catión catión o anión anión** $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$

catión catión o anión anión: un par de iones catión-catión o un par de iones anión-anión

Línea 8: este bloque de datos define los λ_{nc} y λ_{na} , los parámetros de interacción de catión - neutro o anión – neutro.

Línea 9: **neutro catión o neutral anión** $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$

neutro catión o neutro anión: un par de especies neutra-catión o un par de especies neutra-anión

Línea 10: este bloque de datos define el parámetro ψ_{aac} anión-anión-catión (donde a y a' son distintas) o ψ_{cca} catión-catión-anión (donde c y c' son distintas).

Línea 11: **catión catión anión o anión anión catión** $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$

catión catión anión o anión anión catión: un trio de iones catión-catión-anión o un trio de iones anión – anión – catión.

Línea 12: este bloque de datos define el parámetro de interacción neutral – catión – anión (ζ_{Mna}, ζ_{cnX} , o ζ_{Nca} donde M y c representan cationes, y a y X representan los aniones, y N y n representan especies neutrales).

Línea 13: **neutro catión anión** $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$

neutro catión anión: un trio de especies aniónica – cationes -neutras.

Línea 14: este bloque de datos define $\mu_{Nnn'}$, el parámetro de interacción neutral – neutral – neutral (donde n y n' representan especies neutras diferentes).

Línea 15: **neutro neutro neutro** $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$

neutro neutro neutro: un trio de especies neutra – neutra – neutra.

Línea 16: este bloque de datos define los parámetros de interacción neutral – anión – anión y neutral – catión – catión ($\eta_{Mnc}, \eta_{Xna}, \eta_{Ncc}$, o $\eta_{Naa'}$, en donde M y c



representan cationes, y a y X representan los aniones, y N y n representan especies neutras, y el apóstrofo ' indica especies diferentes).

Línea 17: **neutro cation catión o neutro anion anión** $A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, A_5$

neutro catión catión o neutro anión anión: un trio de especies neutro – catión – catión o neutro – anión – anión.

Línea 18: este bloque de datos define los parámetros alfa para el modelo acuoso de Pitzer.

Línea 19: **catión anión** $\alpha_1 \alpha_2$

anión catión: un par catión – anión

α_1 : valor del parámetro α_1 . Para electrolitos con al menos un ion monovalente, α_1 se interpreta como α .

α_2 : valor del parámetro α_2 . Para electrolitos con al menos un ion monovalente, α_2 no se utiliza.

2.4.2. PEST

PEST (acrónimo de *Parameter Estimation*) es un Software utilizado para la estimación de parámetros y análisis de incertidumbre en modelos independientes no lineales presentes en programas computacionales como es el caso de PHREEQC. El propósito de PEST es ayudar en la interpretación de datos, en la calibración de modelos y para análisis predictivo, donde PEST utiliza el algoritmo de Gauss – Marquardt – Levenberg para la estimación de parámetros de modelos matemáticos. Este algoritmo realiza una minimización multidimensional usando una aproximación por series de Taylor [10].

PEST puede funcionar en acople al programa PHREEQC (versión *batch*), permitiéndoles realizar una estimación de parámetros según la base de datos utilizada. Los pasos para ejecutar PEST y PHREEQC en conjunto se detallan a continuación [11].



Instalación de PEST y PHREEQC

El primer paso consiste en crear un nuevo directorio (por ejemplo, C:\PEST), descargar PEST y descomprimir pest.zip en ese directorio. Luego descargue Phreeqc *Batch* versión para Windows e instale el software, durante la instalación se puede cambiar la carpeta predeterminada (por ejemplo, C:\PHREEQC) y se le preguntará si desea modificar la variable de entorno PATH para que PHREEQC pueda operarse desde cualquier directorio. Aquí tienes que marcar el botón "sí".

Archivos de entrada PEST.

Para ejecutar PEST con Phreeqc, se necesitan cuatro archivos:

1. un archivo de plantilla (filename.tpl)
2. un archivo de control PEST (filename.pst)
3. un archivo de instrucciones (filename.ins)
4. un archivo por lotes para ejecutar PEST y PHREEQC (filename.bat)

Archivo de plantilla (filename.tpl)

El archivo plantilla se genera a partir del archivo de entrada de PHREEQC, en este archivo se deben definir los parámetros que se van a variar y su extensión deberá ser *.tpl. El archivo de plantilla difiere del archivo de entrada Phreeqc en:

- La extensión: tpl en lugar de phrq
- La primera línea: ptf@
- Los valores de los parámetros a estimar por PEST se reemplazan por @K_n @ (n es un índice para K: 1,2,3..., n)

El número de espacios entre los marcadores @ @ debe ser suficiente para insertar el valor estimado del parámetro por PEST.

Archivo de control PEST (filename.pst)

En el archivo de control PEST (*.pst) controla el proceso de iteración: se indican los valores iniciales y los límites de los parámetros, las observaciones o mediciones, los



nombres de los modelos y archivos de entrada, salida, plantilla e instrucciones y las variables para ejecutar PEST.

Tenga en cuenta que, para una alta eficiencia de optimización, se debe elegir un valor de parámetro inicial que esté cerca de lo que se cree que será el valor optimizado del parámetro. El valor del parámetro inicial debe estar entre los límites superior e inferior.

Archivo de instrucciones (*.ins)

El archivo de instrucciones muestra a PEST cómo moverse en el archivo de resultados para leer y poder comparar las mediciones realizadas, con respecto a los resultados de la simulación del modelo matemático. La extensión de este archivo debe ser *.ins

Cada observación que proporciona datos en el archivo de control PEST debe enumerarse en el archivo de instrucciones. A la inversa, cada observación listada en el archivo de instrucción PEST tiene que ser una línea de datos en la Sección de “datos de observación” del archivo de control PEST.

Archivo por lotes (*.bat).

Finalmente, el archivo por lotes ejecuta PEST y le dice a PEST el nombre común de los 4 archivos PEST. Las declaraciones @echo on y pause no son obligatorias pero útiles en caso de que ocurran errores.

Ejecución de PEST y PHREEQC

Al ejecutar PEST y Phreeqc se crearán nuevos archivos en la carpeta de datos con la extensión *.REC, *.RES, *.MTT, *.SEN, *.SEO. El archivo de salida *.REC contiene toda la información de la ejecución, *.MTT proporciona información estadística, *.RES proporciona los datos medidos y modelados y los residuos, *.SEN y *.SEO contienen parámetros y sensibilidad de observación.



2.5. Obtención de carbonato de Litio a partir de salmueras

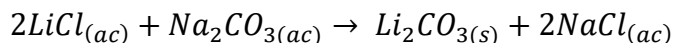
A continuación, se describirá el proceso de obtención de carbonato de litio desde salmueras naturales altas en cloruros del salar de Atacama [32] [3]. La salmuera del Salar de Atacama (0,02 – 0,4% Li) se bombea desde pozos que se encuentran a 30 – 50 metros de profundidad y luego se dejan evaporar en piscinas (1,5 x 600 x 800 [m]) donde comienza una cristalización secuencial de sales.

Como generalmente las salmueras de cloruros están saturadas en NaCl, la primera sal que precipita es la halita (NaCl) y sulfato de calcio hidratado, si hubiera sulfatos presentes. La precipitación continua con la silvinita (KCl – NaCl) y luego silvita (KCl). Esta última es un producto de uso industrial (fertilizante) por lo tanto al término de la precipitación de silvita se transfiere la salmuera a otra piscina y se recupera la sal precipitada. La salmuera transferida sigue el proceso de evaporación donde cristalizan seguidamente la carnalita que es un cloruro doble de potasio y magnesio ($\text{KCl} - \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y luego la bischofita ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

En esta etapa, el litio se ha concentrado hasta cerca de un 4,5% con un contenido de magnesio cercano a 4%. Debido a que para la posterior purificación química de la salmuera se requiere tener entre 5,5 a 6% de litio se debe proseguir con la evaporación de la salmuera precipitando el cloruro doble de Li – Mg llamado carnalita de litio ($\text{LiCl} - \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) lo que disminuye el rendimiento de la operación, sin embargo, es posible lixiviar la carnalita de litio con salmuera fresca para recuperar parte del litio contenido.

La salmuera ya concentrada por evaporación (5,5 a 6,0% Li, equivalente a 35 a 40% de LiCl) se purifica en una o dos etapas para eliminar el resto de otros elementos esencialmente el magnesio y calcio remanente. La precipitación del carbonato de litio se hace en dos etapas: primero con carbonato de sodio y luego con hidróxido de calcio. La primera etapa donde se agrega el carbonato de sodio se hace para evitar una excesiva cantidad de precipitado de hidróxido de magnesio en la segunda etapa, el cual es muy difícil de separar de la salmuera porque es excesivamente fino.

La salmuera purificada, previamente filtrada se trata finalmente con carbonato de sodio caliente (90 – 95°C) para precipitar el litio según la reacción:



El carbonato de litio muestra una solubilidad inversa con la temperatura por lo que se requiere mantener la salmuera sobre 90°C para evitar excesiva disolución del carbonato. Por esto el carbonato de litio precipitado primero se sedimenta y filtra en caliente y luego se lava extensamente con agua caliente desmineralizada en el filtro. El queque de carbonato se seca a 130 – 160 °C en un secador rotatorio indirecto.

El producto final tiene sobre 99% de Li_2CO_3 y es la materia prima para la producción de hidróxido de litio o bien cloruro de litio de alta purezas. En la Figura 1 se ilustra el diagrama de procesos para obtener el carbonato de litio desde las salmueras naturales altas en cloruros.

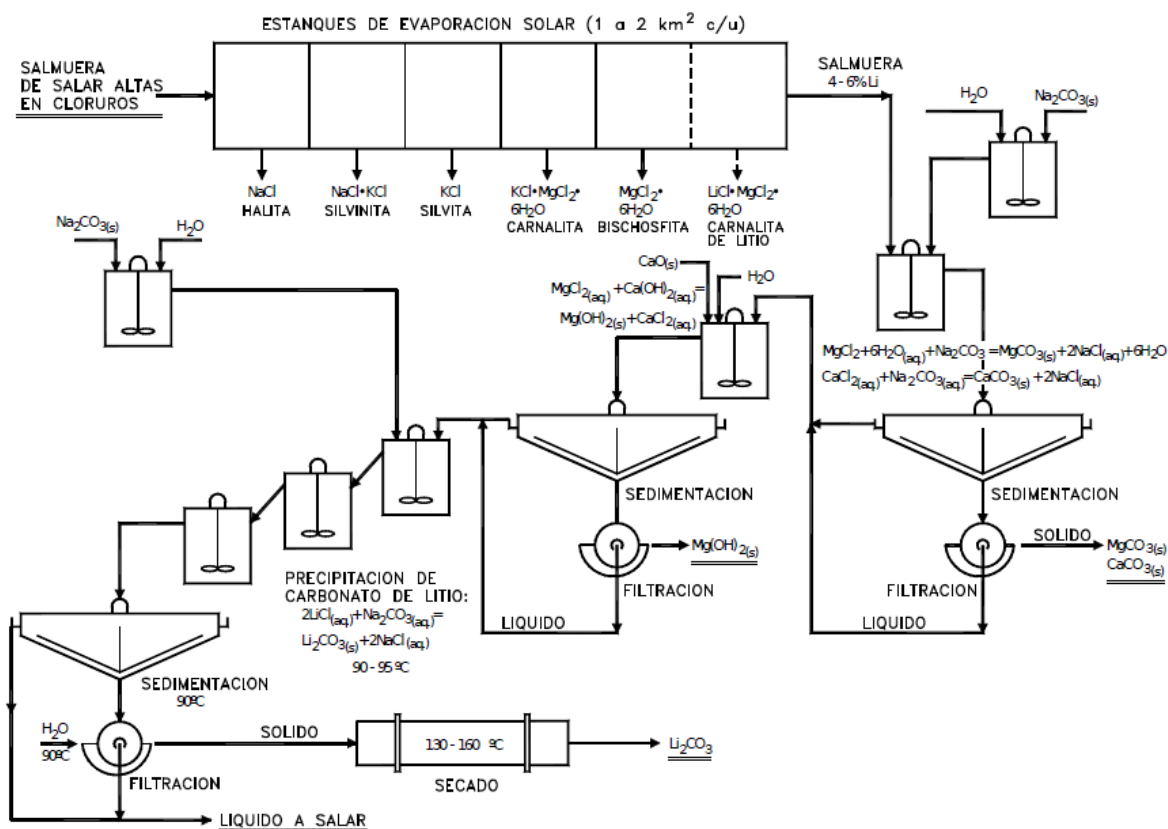


Figura 1. Proceso de obtención del carbonato de Litio desde salmueras [32].



2.6. Sistemas de salmueras de litio

Las salmueras se caracterizan por poseer altas concentraciones de litio y potasio. La composición de las salmueras desde las que se recupera litio varía considerablemente desde salmueras con bajos contenidos de litio (0,03%) hasta algunas que tienen contenidos cercanos a 0,4%, con presencia de otros elementos como potasio, sodio, calcio, magnesio, hierro, boro, bromo, cloro, nitratos, cloruros, sulfatos y carbonatos [32]. En la Tabla 5 se encuentra la composición típica de salmueras altas en cloruro del sector sur del Salar de Atacama.

Tabla 5. Composición promedio de salmueras altas en cloruros del Salar de Atacama [32].

Elemento	Na	K	Mg	Li	Ca	Cl	SO ₄	B	Br	Densidad (g/cm ³)
%	8,0	1,84	0,93	0,15	0,03	15,9	1,70	0,06	0,005	1,226

Los rangos de densidad, pH, conductividad y sales totales disueltas que se encuentran en las salmueras iniciales de litio se indican en la Tabla 6. Estos datos fueron recolectados del monitor en línea con el que cuenta SQM (Sociedad química y minera de Chile) [33].

Tabla 6. Rangos de densidad, pH, conductividad eléctrica y sales totales disueltas en las salmueras de litio que alimentan el proceso.

κ (uS/cm¹)	208.000 a 253.000
pH	6,617 a 7,376
ρ (g/cm³)	1,183 a 1,248
Sales totales disueltas, STD, (g/L)	152 a 469

La Tabla 5 presenta la composición promedio para una salmuera sacada directamente del salar, pero como vimos en la Sección 2.5 estas salmueras se someten a un proceso de evaporación solar donde el litio se concentra alcanzando aproximadamente un 4 a 6% de litio. La Tabla 7 detalla como varían las concentraciones de los solutos en las salmueras a medida que se produce el proceso de evaporación [3].



Tabla 7. Análisis químico de las salmueras en los estanques solares del Salar de Atacama.

Valores en [g/L]	Salmuera inicial	A piscina silvinita	A piscina sulfatos	Desde piscina carnalita
Cl	192,0	205	195	292
SO ₄	23,3	45	88	23
B	0,77	1,61	3,15	8,74
Na	93,2	72,0	40	4,0
Mg	12,3	23,7	46	92
K	22,0	46,8	37	4,0
Li	1,96	3,66	7,07	8,9
Sales totales disueltas (STD)	345,5	397,8	416,2	432,6
Densidad	1227	1258	1284	1323

El sistema de salmuera de Litio se puede definir de manera general como “Cl – SO₄ – NO₃ – HCO₃ – Na – K – Li – Ca – Mg – H₂O”.



2.7. Hipótesis

La técnica de sensor-virtual es utilizada para obtener variables de difícil medición a partir de una variable de fácil medición y un modelo químico del sistema. La medida de conductividad es una medición simple y muy precisa que ha sido empleada para estimar la fuerza iónica, concentración de solutos y sales totales disueltas en aguas naturales y soluciones salinas. Se plantea como hipótesis de investigación que es posible estimar la concentración de los solutos en las salmueras de litio indirectamente a partir de la medición de la conductividad iónica y la temperatura de la solución, junto con un modelo de especiación iónica y de esta manera desarrollar un prototipo de sensor-virtual (soft-sensor).

2.8. Objetivos

2.8.1. Objetivo general

Desarrollar un prototipo de sensor – virtual que permita estimar indirectamente la concentración de solutos presentes en salmueras de litio a partir de la medición de conductividad iónica y temperatura de las soluciones.

2.8.2. Objetivos específicos

- I. Compilar las propiedades de conductividad iónica, densidad, pH y concentraciones de los solutos presentes en las salmueras de litio, en el rango de temperatura de 10 – 80°C y salinidad de 35 – 450 g/kg.
- II. Desarrollar una metodología para calibrar los modelos de especiación acuosa, conductividad iónica y de densidad aplicados a la salmuera de litio, en el rango de temperatura de 10 – 80°C.
- III. Validar el sensor – virtual en base a mediciones de laboratorio e información bibliográfica de salmueras de litio en el rango de temperatura de 10 – 80°C, salinidad de 35 – 450 g/kg y conductividad iónica de 0 – 300 mS/cm.



CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

En esta sección se presentará la metodología del trabajo de simulación empleada en el desarrollo del prototipo de sensor virtual y su aplicación en sistemas de salmueras de litio.

El desarrollo del sensor virtual implica el uso de un modelo de conductividad (Appelo), un modelo termodinámico de especiación multicomponente (Pitzer) y el modelo de volumen molar (HKFmoRR), estos modelos deben ser consistentes con la información obtenida experimentalmente, por lo tanto, fue necesario la búsqueda de propiedades fisicoquímicas del sistema de salmueras de litio, que permitieron calibrar y validar los modelos a utilizar del programa computacional PHREEQC.

Una vez realizado el proceso de calibración y validación de los modelos correspondientes fue posible aplicar el prototipo de sensor – virtual que tiene como objetivo determinar las concentraciones mólales de los solutos mediante la medida de conductividad eléctrica y temperatura de la salmuera.

3.1. Búsqueda de propiedades fisicoquímica

Como se mencionó anteriormente, ante la necesidad de calibrar y validar los modelos utilizados en el desarrollo del sensor – virtual el primer paso correspondió a la búsqueda y selección crítica de los datos de propiedades fisicoquímicas del sistema de salmueras de litio y relacionados a él. Entre los datos experimentales necesarios para calibrar y validar se encuentran:

- I. Datos experimentales de conductividad eléctrica y densidad de los principales electrolitos individuales de litio (LiCl , LiOH , LiNO_3 y Li_2SO_4).
- II. Análisis químicos de salmueras de litio con las concentraciones totales de los solutos mayoritarios (cloruros, sulfatos, bicarbonatos, nitratos, calcio, sodio, potasio y magnesio) y del litio, la conductividad eléctrica, pH y densidad.

Estas propiedades fisicoquímicas abarcan un rango de temperatura que va desde los 10° a 80°C que es la temperatura a la que oscila una salmuera procesada para la obtención de carbonato de litio y alcanzan fuerzas iónicas cercanas a los 6 mol/kg.



Con el objetivo de evaluar la calidad de los análisis químicos recopilados se realizó el cálculo del balance iónico a todos los análisis, donde la suma de los miliequivalentes de aniones debe ser prácticamente igual a la suma de miliequivalentes de cationes. El cálculo del balance iónico se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$error(\%) = 100 \times \frac{\sum cationes - \sum aniones}{\sum cationes + \sum aniones} \quad (3.1)$$

Los errores admitidos (en valor absoluto) son hasta un máximo de 5%. Si el error del balance iónico era mayor al 5% se procedió a descartar el análisis químico.

3.2. Calibración de modelos

Antes de realizar las simulaciones en PHREEQC necesarias para el proceso de calibración se revisó la base de datos a utilizar con el fin de identificar si era necesario agregar especies no consideradas con sus respectivos parámetros y de esta forma ser considerada en los modelos a utilizados, este paso nos entregó la base preliminar para el proceso de calibración.

La calibración es el proceso de ajuste de valores de parámetros para optimizar el funcionamiento de los modelos. Cuando se trabaja con un modelo empírico los valores de los parámetros deben calibrarse a partir de valores de entrada y de salida del modelo y de una función objetivo cuyo valor debe minimizarse. El proceso de calibración de los modelos se realizó utilizando en acople dos programas computacionales, PHREEQC y PEST los cuales utilizan como principio de calibración el método que se presenta en la Figura 2 a continuación [34].

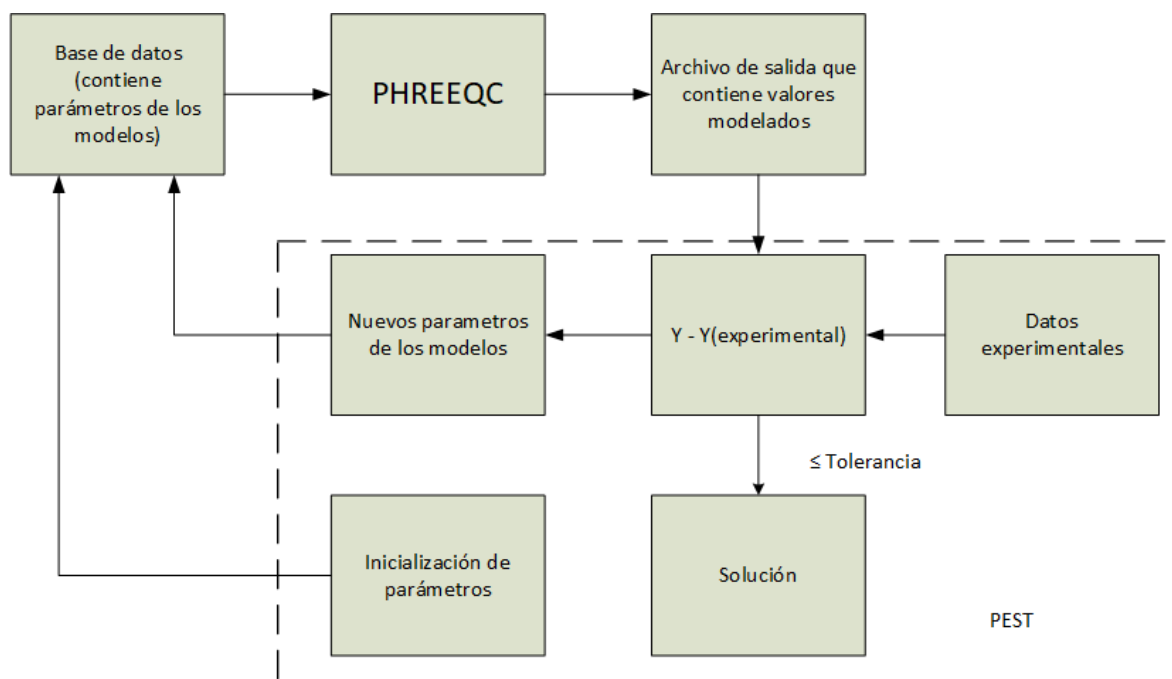


Figura 2. Principio del método de calibración.

3.2.1. Calibración modelos con electrolitos individuales

El proceso de calibración con electrolitos individuales (LiCl , LiOH , LiNO_3 y Li_2SO_4) comenzó con el cálculo de la conductividad iónica mediante PHREEQC utilizando la base de datos preliminar, esto nos permitió identificar tendencias en el comportamiento de los valores calculados mediante la simulación, debido a que estos resultados se compararon con los datos experimentales pudiendo identificar las desviaciones que presenta el modelo de conductividad y de esta manera poder definir la acción a seguir orientada a la calibración del modelo. Para el proceso de comparar los valores calculados con los experimentales se utilizará el porcentaje de error (ecuación 3.2).

$$\% \text{ error} = \frac{100 \cdot (\kappa_{\text{experimental}} - \kappa_{\text{calculada}})}{\kappa_{\text{experimental}}} \quad (3.2)$$



Dependiendo de las diferencias encontradas entre los valores simulados y los experimentales de conductividad eléctrica se define la acción a tomar con respecto al modelo. Las acciones para tomar son:

1. Si existe una tendencia de los valores simulados a ser mayores que los experimentales la acción es incluir especies neutras al modelo de especiación, junto con una estimación de los parámetros de interacción de Pitzer correspondientes.
2. Si existe una tendencia de los valores simulados a ser menores que los experimentales, se considera la reestimación de los parámetros del modelo de conductividad y la inclusión de especies neutras al modelo de especiación, y la respectiva estimación de los parámetros de Pitzer correspondientes.

La Tabla 8 resume los parámetros de interacción específico que pueden utilizarse para describir los sistemas binarios con o sin disociación parcial, es decir, con o sin la inclusión de una especie neutra.

Tabla 8. Resumen parámetros de interacción específico de Pitzer que pueden utilizarse para describir el comportamiento de los sistemas binarios o electrolitos individuales.

Tipo de sistema	Tipo de especie	
	Solo especies cargadas (disociación total o parcial)	Con especies neutras (disociación parcial)
Binario	$\alpha_1, \alpha_2, \beta_{ac}^{(0)}, \beta_{ac}^{(1)}, \beta_{ac}^{(2)}, C_{ac}^{\phi}$	$\lambda_{na}, \lambda_{nc}, \lambda_{nn'}$

El parámetro $\beta_{ac}^{(2)}$ no se contempló entre los parámetros a estimar para los electrolitos individuales porque según la teoría de Pitzer este parámetro explica las reacciones de asociación a baja molalidad para sistemas de electrolito 2 – 2 y el presente trabajo solo contempla electrolitos 1 – 1 y 1 – 2 por lo que no sería correcto su uso y podría llevarnos a cálculos erróneos.

El procedimiento de parametrización utilizado para el modelo de Pitzer cuando se introduce una especie neutra al sistema se describe a continuación:



1. Inclusión de la especie neutra a la base de datos en el bloque “SOLUTION_SPECIES” con sus parámetros correspondientes; V_m , $\log_k$, ΔH y ΔG (ver Sección 2.4.1).
2. Realizar el proceso de parametrización (método descrito en la Figura 2) considerando solo tres parámetros de interacción ($\beta_{ac}^{(0)}$, $\beta_{ac}^{(1)}$ y C_{ac}^ϕ). Si el ajuste es aceptable pasar al paso 4.
3. Si lo anterior no entrega un ajuste aceptable, realizar el proceso de parametrización (método descrito en la Figura 2) considerando ahora los parámetros de interacción neutro – ion (λ_{na} , λ_{nc} , $\lambda_{nn'}$) y los parámetros de interacción catión – anión ($\beta_{ac}^{(0)}$, $\beta_{ac}^{(1)}$ y C_{ac}^ϕ).
4. Comprobar la idoneidad de la parametrización mediante el cálculo de la desviación estándar (ecuación 3.3) la cual debe ser menor a 5 mS/cm.

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\kappa_{experimental} - \kappa_{calculada})^2}{n}} \quad (3.3)$$

La inclusión de especies neutras implica ingresar nuevos parámetros a la base de datos para poder ser considerada en las simulaciones, ya sea, para el modelo de especiación o de densidad. Estos parámetros corresponden a la constante de equilibrio para la reacción de formación de la especie acuosa neutra y los volúmenes molares asociados a la especie neutra.

La constante de equilibrio se obtuvo mediante el programa HSC Chemistry el cual está diseñado para varios tipos de reacciones químicas y cálculos de equilibrio. El programa entrega el valor del $\log K$ a varias temperaturas la cual se ajustó al modelo polinomial de PHREEQC (ver ecuación 2.41) mediante Solver de Excel.

Los parámetros asociados al volumen molar de la especie neutra (ver Sección 2.4) se estimaron utilizando PHREEQC y PEST mediante datos experimentales de densidad a diferentes temperaturas del electrolito individual.



Cuando la tendencia de los valores simulados es a ser menores que los experimentales se deben reestimar los parámetros relacionados al modelo de conductividad iónica de Appelo (ver Sección 2.4.1). A continuación, se explica el procedimiento a seguir:

1. Se cambian los coeficientes a_1 y a_2 de manera manual en la base de datos de manera que las conductividades simuladas con PHREEQC sean mayores o iguales a las conductividades experimentales.
2. Se procede a incluir la especie neutra con sus respectivos parámetros asociados y posterior cálculo de los parámetros de interacción específica del modelo de Pitzer (como se indica en la metodología explicada anteriormente).
3. Por último, se ajustan los coeficientes a_1 y a_2 mediante el uso de PHREEQC y PEST en conjunto usando los datos recopilados de densidad del sistema binario en cuestión.

3.2.2. Calibración modelos con salmueras de Litio

Una vez calibrado el modelo de conductividad en electrolitos individuales de litio, se procede a calibrar el modelo ahora en salmueras de litio considerando el modelo acuoso de Pitzer para el cálculo del coeficiente de actividad. Para esto se requiere análisis químicos de salmueras de litio que incluyan las concentraciones totales de los solutos mayoritarios (cloruros, sulfatos, bicarbonatos, nitratos, calcio, sodio, potasio y magnesio) y del litio, la conductividad eléctrica, pH y densidad.

La metodología llevada a cabo para el proceso de calibración se divide en tres etapas, las cuales se indican y describen a continuación:

1. Depuración y tratamiento de la base de datos

En esta etapa se trató la base de datos que contiene los análisis químicos de las salmueras de litio recopiladas. Lo primero realizado correspondió al cálculo del balance iónico (ecuación 3.1) con la finalidad de evaluar la calidad de los análisis químicos, descartando todos los análisis químicos que tuvieran un error de balance mayor al 5%. Para el balance iónico se consideraron las



especies mayoritarias (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , Na^+ , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2}) y el litio. Posterior a esto se seleccionaron aquellos análisis químicos que cumplieran con la caracterización realizada a las salmueras de litio en la Sección 2.6, donde se indicaron los rangos de conductividad, pH, densidad y STD en los que se mueven las salmueras de litio ocupadas industrialmente. Los análisis químicos que superaron los dos filtros anteriores se ocuparon para la etapa 3 del proceso de calibración.

2. Búsqueda bibliográfica de parámetros de interacción de Pitzer

Debido a que no se recopilaron datos experimentales de conductividad y densidad para sistemas ternarios de litio se procedió a recopilar desde la bibliografía los parámetros ternarios de interacción de Pitzer disponibles para este tipo de sistemas de litio. La Tabla 9 resume los parámetros de interacción específico que pueden utilizarse para describir los sistemas ternarios con o sin disociación parcial, es decir, con o sin la inclusión de una especie neutra.

Tabla 9. Resumen parámetros de interacción específico de Pitzer que pueden utilizarse para describir el comportamiento de los sistemas ternarios o electrolitos individuales.

Tipo de sistema	Tipo de especie	
	Solo especies cargadas (disociación total o parcial)	Con especies neutras (disociación parcial)
Ternario	$\theta_{aa'}, \theta_{cc'}, \Psi_{aa'c}, \Psi_{acc'}$	$\zeta_{nac}, \eta_{naa'}, \eta_{nca'}, \mu_{nn'a'}, \mu_{nn'c}, \mu_{nn'n'}$

3. Estimación de parámetros de interacción de Pitzer mediante PEST

Completado el paso 2 se procedió a seleccionar aquellos análisis químicos que serían utilizados para el proceso de calibración y realizar una simulación preliminar de la conductividad iónica. Si existe discrepancia entre los valores simulados y los valores de laboratorio de conductividad iónica, se optimizará el modelo a partir de parámetros de interacción de Pitzer mediante el uso del programa PEST. Los parámetros de Pitzer a estimar son aquellos de interacción neutro – ion (λ_{na} y ζ_{nac}), y la especie neutra y ion se definieron en



base a aquellas especies que se encontraban en mayor concentración en las salmueras en cuestión. Si lo anterior no es suficiente se procede a integrar especies neutras no consideradas teniendo en cuenta aquellos iones que se encontraban en mayor concentración en el sistema estudiado.

3.3. Validación con Salmueras de Litio

El proceso de validación se define como “el proceso de demostración de que el modelo es capaz de hacer predicciones en un lugar específico determinado para periodos fuera del periodo de calibración”. De esta manera, se dice que un modelo ha sido validado si su precisión y capacidad predictiva en el periodo de validación muestra errores o límites aceptables [35].

Luego de terminado el proceso de calibración para optimizar los modelos de conductividad y densidad se procede a validar respectivos modelos. Se elegirán aquellas muestras de salmueras de litio que contengan las mediciones más fiables y completa, en cuanto a concentraciones, densidad, temperatura, conductividad y pH. Para asegurarnos que las muestras de salmueras de litio ocupadas en el proceso de validación estén completas, sean fiables y consistente se realizó primeramente un proceso de selección crítica y tratamiento a las muestras de tal manera evitar introducir incertidumbre al proceso de validación.

El procedimiento de depuración y tratamiento de las muestras de salmuera consta de tres pasos:

1. El primer paso consistió en realizar el cálculo del balance iónico a todos los análisis recopilados utilizando la ecuación (3.1) indicada en la Sección 3.2. Se descarto aquellos análisis que tuvieran un error de balance iónico mayor al 5%.
2. Luego con el objetivo de evaluar la consistencia de los análisis químicos recopilados se procedió a descartar todo aquel análisis químico que presentara una conductividad mayor al sistema binario NaCl – H₂O para una misma concentración de sales totales disueltas. Lo anterior se realizó debido a que estos sistemas de salmueras de litio cercanos a la neutralidad en acidez



no presentan conductividades iónicas superiores al sistema binario NaCl – H₂O, ya que las otras especies contenidas en estas salmueras (sulfatos, nitratos, calcio, etc.) no permiten superar la conductividad del NaCl si no que tienden a disminuirla debido a que poseen menores movilidades o difusividades [36].

3. Por último, se procede a reconciliar la información experimental esto se realizó ajustando las concentraciones de los iones presente de manera de cumplir con el balance iónico (ecuación 3.1) igual a cero. El procedimiento consistió en variar la concentración de los solutos uno a uno en la muestra de manera que el balance iónico sea cero escogiendo el mejor ajuste, que corresponde a aquel con menor porcentaje de error respecto al valor experimental.

Con los valores calculados y medidos de conductividad iónica y densidad, la validación de los modelos se realizará en base a la desviación estándar (ecuación 3.3) y el cálculo del error (ecuación 3.4), además se realizaron graficas donde se compararon los valores experimentales con los calculados.

$$\% \text{ error} = \frac{100 \cdot |K_{\text{experimental}} - K_{\text{calculada}}|}{K_{\text{experimental}}} \quad (3.4)$$

3.4. Aplicación del sensor-virtual

Considerando las muestras de salmueras de Litio que fueron validadas correctamente, se aplicará el sensor-virtual a partir del uso del mismo programa computacional PHREEQC, cuyo archivo de entrada de concentración de solutos será por tanteo para coincidir la conductividad iónica calculada con la medida experimentalmente.

Dado que este proceso de tanteo no tiene una solución única es necesario llevar el problema a una sola incógnita. Una manera de realizar esto es mediante el cociente de salinidad (R) de cada especie (S) y la salinidad total.



$$R_i = \frac{S_i}{S_{Total}} \quad (3.5)$$

$$S_{Total} = \sum S_i \quad (3.6)$$

De esta manera la aplicación del sensor virtual se basará en tantear una sola incógnita (salinidad total), luego de hacer coincidir la conductividad iónica medida con la experimental se puede determinar la salinidad de cada soluto mediante los cuocientes de salinidad que nos permitirá obtener la concentración másica da cada soluto.

El procedimiento para aplicar el sensor – virtual se describe a continuación:

1. Calcular el cuociente de salinidad para cada muestra de salmuera de litio seleccionada para el proceso de aplicación del sensor – virtual.
2. Calcular el cuociente de salinidad promedio para cada soluto presente en las muestras de salmueras.
3. Establecer un valor de salinidad total o STD (sales totales disueltas) de manera inicial para el proceso de iteración, con este valor y los cuocientes de salinidad promedio obtendremos la concentración de cada soluto presente en la salmuera (ecuación 3.4).
4. Las concentraciones obtenidas en el paso anterior se ingresan en el archivo de entrada del PHREEQC con la temperatura, densidad y pH correspondiente.
5. Se procede a simular lo anterior en PHREEQC y la base de datos desarrollada, si el valor de conductividad calculado por PHREEQC presenta un error porcentual en valor absoluto (ecuación 3.4) menor al 0,1% respecto al valor de conductividad experimental de la muestra el proceso de iteración se termina, si lo anterior no ocurre se procede a ingresar otro valor de STD o salinidad total volviendo al punto 3.
6. Si el error porcentual en valor absoluto es menor al 0,1% respecto al valor de conductividad experimental se procede a registrar el valor de STD y concentraciones de los solutos correspondientes.



Esta aplicación del sensor virtual se analizará mediante la desviación relativa (ecuación 3.7) de las concentraciones y STD, también se realizaron graficas que permiten observar el comportamiento del sensor y sus resultados. Lo anterior con el fin de darle validez a la aplicación del sensor virtual.

$$\% \text{ error} = \frac{100 \cdot |c_{\text{experimental}} - c_{\text{calculada}}|}{c_{\text{experimental}}} \quad (3.7)$$



CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Calibración modelos con electrolitos individuales de litio

Para el proceso de calibración de los modelos y las posteriores etapas se utilizará como punto de partida la base de datos Pitzer creada por Aldo Fuentes (pitzer_Aldo_Fuentes.dat) en su trabajo de memoria “Desarrollo de prototipo de sensor – virtual y su aplicación en sistemas de salmueras de nitratos” [36]. Esta base de datos fue creada para simular conductividades eléctricas en salmueras de nitrato la cual corresponde al sistema “Na – Ca – Mg – K – NO₃ – Cl – SO₄ – HCO₃ – H₂O” similar al sistema de salmueras de litio en cuanto a componentes “Cl – SO₄ – NO₃ – HCO₃ – Na – K – Li – Ca – Mg – H₂O”. Por lo tanto, en el proceso de calibración se buscará extender la base de datos de Aldo Fuentes a sistema de salmuera de litio mediante la incorporación de los parámetros faltantes principalmente ligados al litio.

Los electrolitos binarios asociados al sistema multicomponente en cuestión que se utilizaron en la calibración de los modelos consistieron en LiCl, LiOH, LiNO₃ y Li₂SO₄. Los datos utilizados para la calibración de los modelos en los sistemas binario de litio consisten en mediciones experimentales de conductividad iónica, densidad y numero de transporte reportados en la literatura a diversas temperaturas y molalidades, las cuales se detallan en la Tabla 10.

Antes de comenzar con el proceso de calibración de los sistemas binarios se realizó una revisión de la base de datos preliminar que en este caso corresponde a la base de datos obtenida por Aldo Fuentes en su trabajo de memoria de titulación [36]. Fue necesario incluir a la base de datos preliminar la especie iónica Li⁺ (bloque “SOLUTION_MASTER_SPECIES” y “SOLUTION_SPECIES”) como también todos los parámetros asociados que se encontraron disponibles en las bases de datos de “pitzer.dat” y “phreeqc.dat”, estos parámetros corresponder a los parámetros del modelo de conductividad iónica (línea 6 bloque “SOLUTION_SPECIES”) y volumen molar (línea 7 bloque “SOLUTION_SPECIES”), ver Sección 2.4.1.



Tabla 10. Rango de temperatura y molalidad de los datos experimentales a utilizar (n es el número de datos).

Sistema	Tipo de data	Temperatura (°C)	Molalidad (mol/kg)	Ref.	n
LiCl	κ	10 – 50	0,5000 – 6,0000	[37]	55
	ρ	10 – 50	0,5000 – 6,0000	[37]	55
	t_{Li+}	25	0,02324 – 2,9532	[38]	12
LiOH	κ	10 – 80	1,7400 – 4,6390	[39]	60
	ρ	25 – 75	0,4800 – 2,7892	[40]	72
Li ₂ SO ₄	κ	10 – 40	0,4057 – 3,1992	[41]	49
	ρ	5 – 50	0,4057 – 3,1992	[41]	49
LiNO ₃	κ	10 – 80	0,2960 – 5,0960	[39]	195
	ρ	10 – 80	0,2960 – 5,0960	[39]	195

Los parámetros del modelo de conductividad iónica que corrigen el coeficiente de difusión según la fuerza iónica no se encontraban definidos para el ion litio ($a_{1,i}$ y $a_{2,i}$) en nuestra base de datos preliminar por lo que fue necesario realizar una estimación de estos parámetros mediante el uso de PHREEQC y PEST en conjunto, para la estimación de los coeficientes $a_{1,i}$ y $a_{2,i}$ se utilizaron datos experimentales del número de transferencia (o número de transporte) del ion litio en el sistema binario LiCl a 25°C dado a que los coeficientes para el ion cloruro ya se encuentran definidos en la literatura de manera confiable. Posterior a la recopilación de datos se procedió al proceso de estimación de los coeficientes $a_{1,i}$ y $a_{2,i}$ utilizando como valores iniciales los propuestos por Appelo ($a_{1,i} = 1,6$ y $a_{2,i} = 4,73$). Los nuevos coeficientes $a_{1,i}$ y $a_{2,i}$ obtenidos para el ion litio se indican en la Tabla 11.

Tabla 11. Coeficientes para corregir el coeficiente de difusión según la temperatura y fuerza iónica para el ion litio y cloruro.

Especie	$D_{T=298}^0$	d	$a_{1,i}$	$a_{2,i}$
Li ⁺	1,03x10 ⁻⁹	80	2,18 ^a	5,11 ^a
Cl ⁻	2,03x10 ⁻⁹	194	1,60	6,90

^a valores obtenidos en este trabajo mediante la estimación con PEST



La desviación estándar obtenida al simular el número de transporte para el ion litio en el sistema binario LiCl a 25°C utilizando los coeficientes indicados en la Tabla 11 fue de 0,002 [-]. La Figura 3 muestra el ajuste obtenido mediante la estimación con PEST respecto a los valores experimentales.

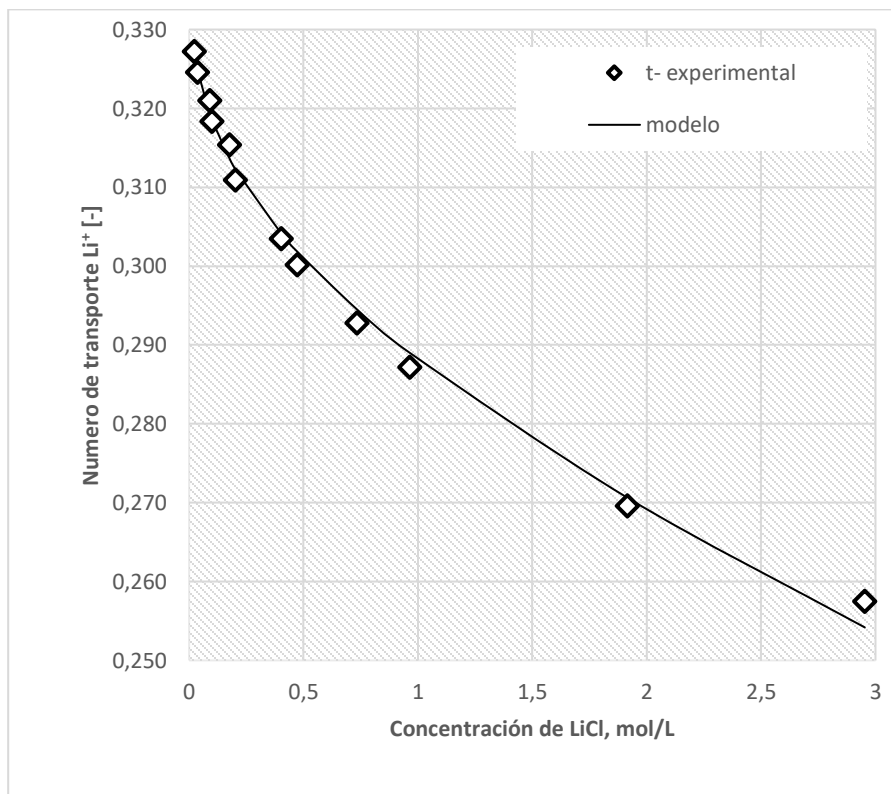


Figura 3. Ajuste de los coeficientes $a_{1,i}$ y $a_{2,i}$ para el ion litio, valores obtenidos mediante datos experimentales del número de transferencia para el ion litio [38].

4.1.1. Sistema binario LiCl – H₂O

Siguiendo la metodología planteada, el primer paso para la calibración consistió en el cálculo de la conductividad iónica utilizando PHREEQC y la base de datos preliminar mencionada anteriormente. La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra la gráfica de los errores porcentuales calculados según la ecuación (3.1) donde se observa que existe una tendencia de los valores simulados a ser mayores que los datos experimentales de conductividad recopilados por lo que

se procede a incluir la especie neutra LiCl° al sistema considerando una disociación parcial del electrolito.

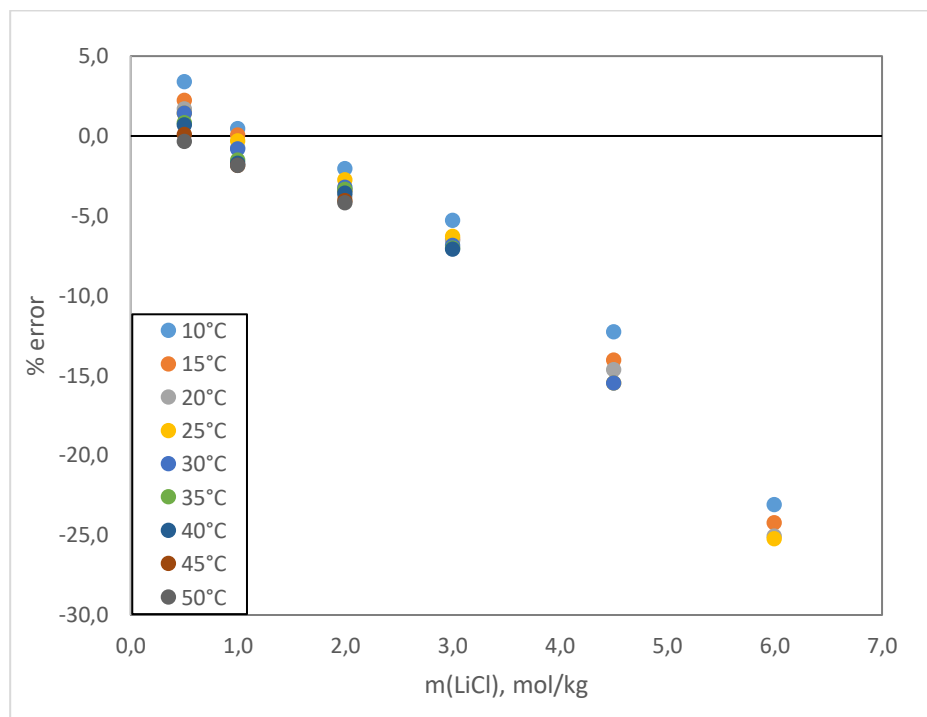


Figura 4. Porcentaje de error de los valores de conductividad iónica calculados en PHREEQC con respecto a los datos experimentales recopilados para el sistema binario $\text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$.

La inclusión de la especie neutra implica incluir la constante de equilibrio para la reacción $\text{Li}^+ + \text{Cl}^- = \text{LiCl}^\circ(\text{ac})$ a la base de datos (ver Tabla 13) y también los parámetros para el cálculo del volumen molar (ver Tabla 14), estos procedimientos fueron indicados en el Capítulo 3.

Al incluir una especie neutra se debe considerar los parámetros de interacción específico, $\lambda_{\text{Li}-\text{LiCl}}$ y $\lambda_{\text{Cl}-\text{LiCl}}$, pero a modo de reducir la cantidad de parámetros a estimar se establecieron estos parámetros de interacción especie neutra - ion en 0 en una primera aproximación y se procedió a estimar solo los parámetros $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ y C^ϕ . Lo anterior permitió tener un buen ajuste del modelo con los datos experimentales de conductividad iónica (ver Figura 5) con una desviación estándar para el conjunto de datos de 0,73 mS/cm. Los parámetros de interacción específicos

obtenidos se detallan en la Tabla 12 y se graficaron en función de la temperatura (ver Figura 6).

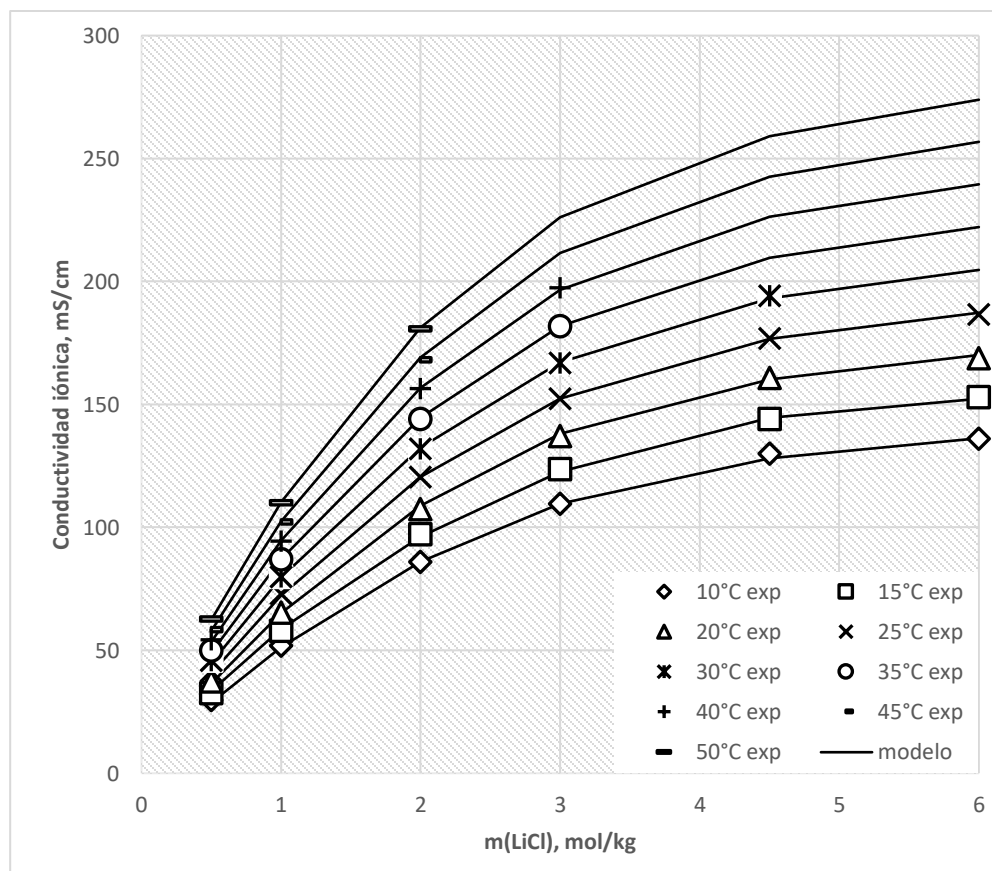


Figura 5. Ajuste del modelo de conductividad iónica en el sistema binario LiCl – H₂O, valores experimentales [37].

Tabla 12. Coeficientes ecuación 2.44 para los parámetros de interacción de Pitzer obtenidos mediante PEST para el sistema binario LiCl - H₂O.^a

Parámetro	Rango T (°C)	Coeficientes		
		A ₀ (-)	A ₁ (1/T)	A ₃ (T)
$\beta^{(0)}(\text{Li}^+ - \text{Cl}^-)$	10 - 50	-0,000136	44,4418	-6,14x10 ⁻⁴
$\beta^{(1)}(\text{Li}^+ - \text{Cl}^-)$	10 - 50	0,0263	8,7744	0,0183
$C^{\Phi}(\text{Li}^+ - \text{Cl}^-)$	10 - 50	0,0716	-33,3871	4,63x10 ⁻⁶

^a Los coeficientes A₂, A₄ y A₅ son cero para todos los parámetros de interacción anterior



DESARROLLO DE PROTOTIPO DE SENSOR-VIRTUAL PARA ESTIMAR LAS CONCENTRACIONES EN SALMUERAS DE LITIO

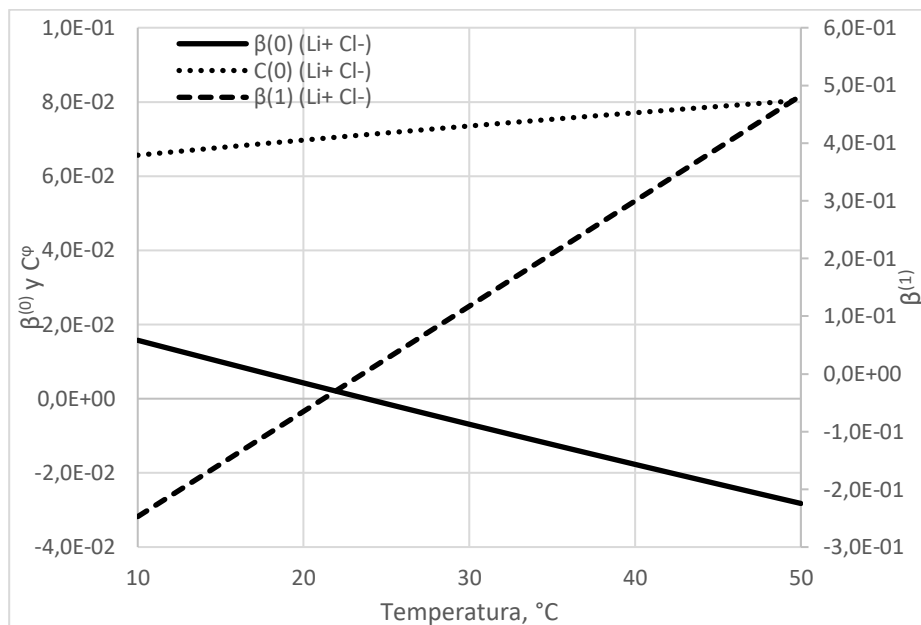


Figura 6. Variación de los parámetros de interacción de Pitzer en función de la temperatura para el sistema binario LiCl – H₂O.

Tabla 13. Coeficientes para la expresión analítica (ecuación 2.41) de la dependencia de la temperatura de log K.

Especie neutra	Rango T (°C)	Coeficientes					
		A ₁ (-)	A ₂ (T)	A ₃ (1/T)	A ₄ (logT)	A ₅ (1/T ²)	A ₆ (T ²)
LiCl°	10 - 80	63,793776	0,080676	4,775875	-34,314096	0,063504	-0,000048
LiOH°	10 - 80	-202,744248	-0,150087	-11,280236	91,524329	-0,122301	-0,000083
LiNO ₃ °	10 - 80	50,523677	0,056828	3,932308	-26,046325	0,049907	-0,000032
Li ₂ SO ₄ °	10 - 80	85,283374	0,114418	6,106600	-45,265463	0,079359	-0,000081

Tabla 14. Coeficientes del modelo de volúmenes molares de especies neutras (ecuación 2.40).

Especie neutra	Rango T (°C)	Coeficientes				
		a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	ω
LiCl°	10 - 50	2,7900	5,8554	11,7076	-3,0210	0,03604
LiOH°	25 - 75	3,2909	0	-13,1369	0	2,93451
LiNO ₃ °	5 - 50	9,0531	0	-21,8360	0	0,6887
Li ₂ SO ₄ °	0 - 80	6,3570	0	3,5683	0	-0,03800

Con la determinación de los coeficientes para el cálculo de los volúmenes molares se procedió a simular las densidades mediante PHREEQC y compararla con los



datos experimentales obteniendo los resultados mostrados en la Figura 7. La desviación estándar presentada para el modelo de densidad es de $7,3 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ por lo que se valida el modelo.

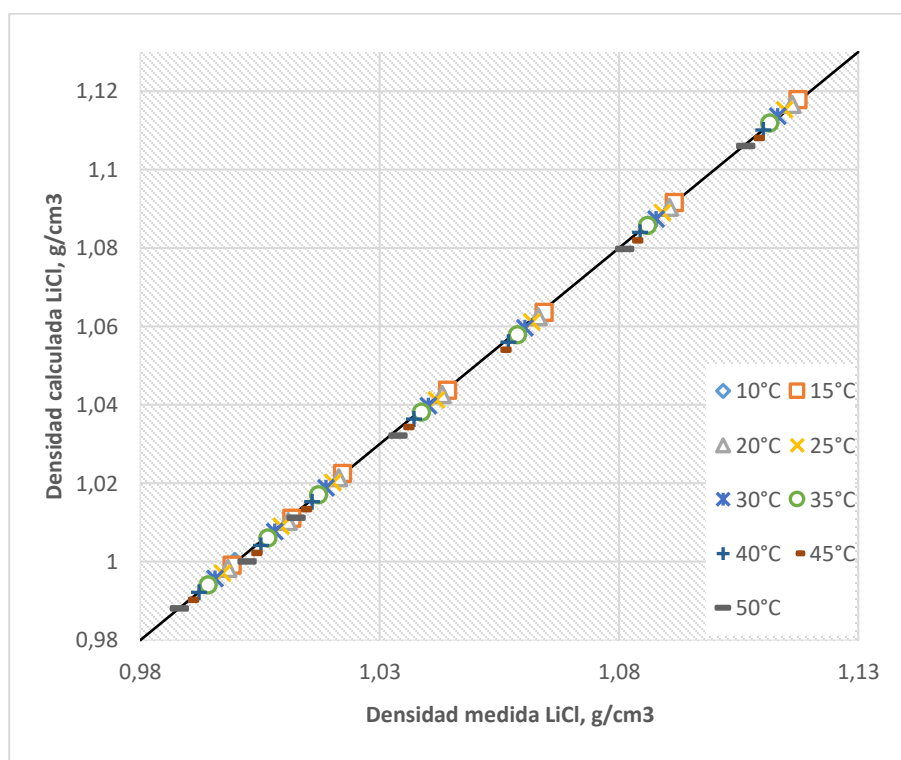


Figura 7. Estimación de la densidad del sistema binario LiCl – H₂O, valores experimentales [37].

4.1.2. Sistema binario LiOH – H₂O

La Figura 8 muestra los errores obtenidos al simular la conductividad iónica del sistema y comparar estos valores con las medidas experimentales recopiladas. Como se aprecia existe una tendencia de los valores simulados de conductividad mediante PHREEQC a ser mayores que los datos experimentales por lo que se procede a incluir la especie neutra LiOH⁰ al sistema considerando una disociación parcial del electrolito.

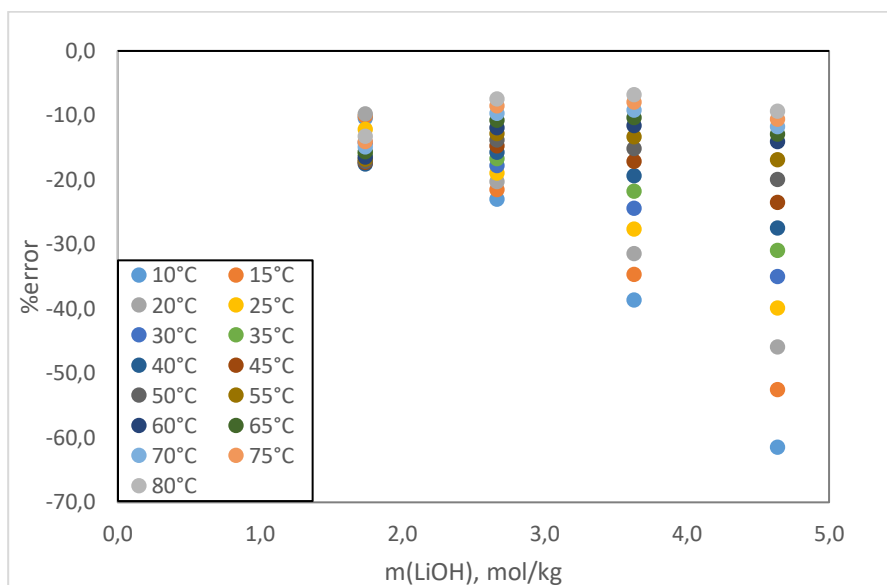


Figura 8. %error de los valores de conductividad iónica calculados en PHREEQC con respecto a los datos experimentales recopilados para el sistema binario LiOH – H₂O.

Al igual que en el caso del sistema LiCl – H₂O es necesario incluir la constante de equilibrio para la reacción $\text{Li}^+ + \text{OH}^- = \text{LiOH}^0(\text{ac})$ a la base de datos (ver Tabla 13) y también los parámetros para el cálculo del volumen molar (ver Tabla 14).

Al incluir la especie neutra al sistema los posibles parámetros de interacción específico a estimar son 5 ($\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C^\varphi, \lambda_{\text{Li-LiOH}}$ y $\lambda_{\text{OH-LiOH}}$) pero siguiendo la metodología explicada en el Capítulo 3 y con la finalidad de disminuir la cantidad de parámetros a estimar se asumen cero en primera instancia los parámetros de interacción neutro – ion. Lo anterior no permitió tener un buen ajuste del modelo por lo que se estimó el parámetro $\lambda_{\text{Li-LiOH}}$ y los tres parámetros de interacción clásicos ($\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C^\varphi$) obteniendo un ajuste del modelo a los datos experimentales con una desviación estándar de 3,5 mS/cm (Figura 9). Los parámetros de interacción específicos obtenidos se detallan en la Tabla 15 y se graficaron en función de la temperatura (ver Figura 10).

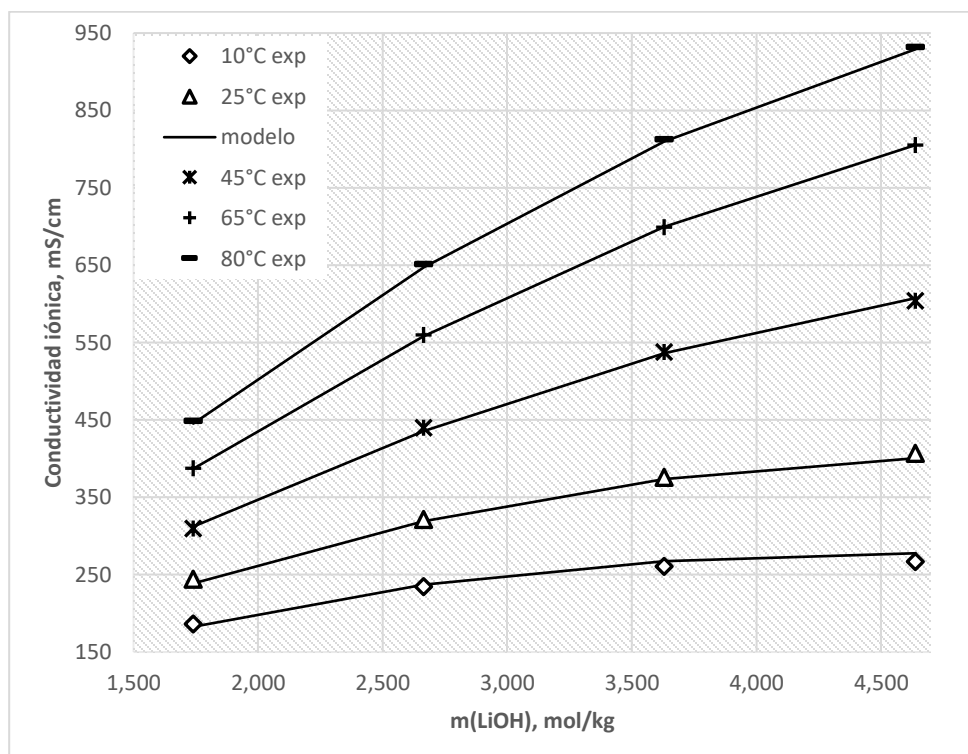


Figura 9. Ajuste del modelo de conductividad iónica en el sistema binario LiOH – H₂O, valores experimentales [39].

Tabla 15. Coeficientes ecuación 2.44 para los parámetros de interacción de Pitzer obtenidos mediante PEST para el sistema binario LiOH - H₂O.

Parámetro	Rango T (°C)	Coeficientes		
		A ₀ (-)	A ₁ (1/T)	A ₃ (T)
$\beta^{(0)}(\text{Li}^+ - \text{OH}^-)$	10 – 80	$-1,57 \times 10^{-1}$	1468,6	$3,98 \times 10^{-3}$
$\beta^{(1)}(\text{Li}^+ - \text{OH}^-)$	10 – 80	-1,74	-15203,2	$-9,35 \times 10^{-2}$
$C^{\Phi}(\text{Li}^+ - \text{OH}^-)$	10 – 80	$6,67 \times 10^{-3}$	-24,26	$1,50 \times 10^{-3}$
$\lambda(\text{Li}^+ - \text{LiOH})$	10 – 80	$2,31 \times 10^{-1}$	0	0

^a Los coeficientes A₂, A₄ y A₅ son cero para todos los parámetros de interacción anterior

Con la determinación de los coeficientes para el cálculo de los volúmenes molares se procedió a simular las densidades mediante PHREEQC y compararla con los datos experimentales obteniendo los resultados mostrados en la Figura 11. La desviación estándar presentada para el modelo de densidad es de $1,0 \times 10^{-4}$ g/cm³ por lo que se valida el modelo.

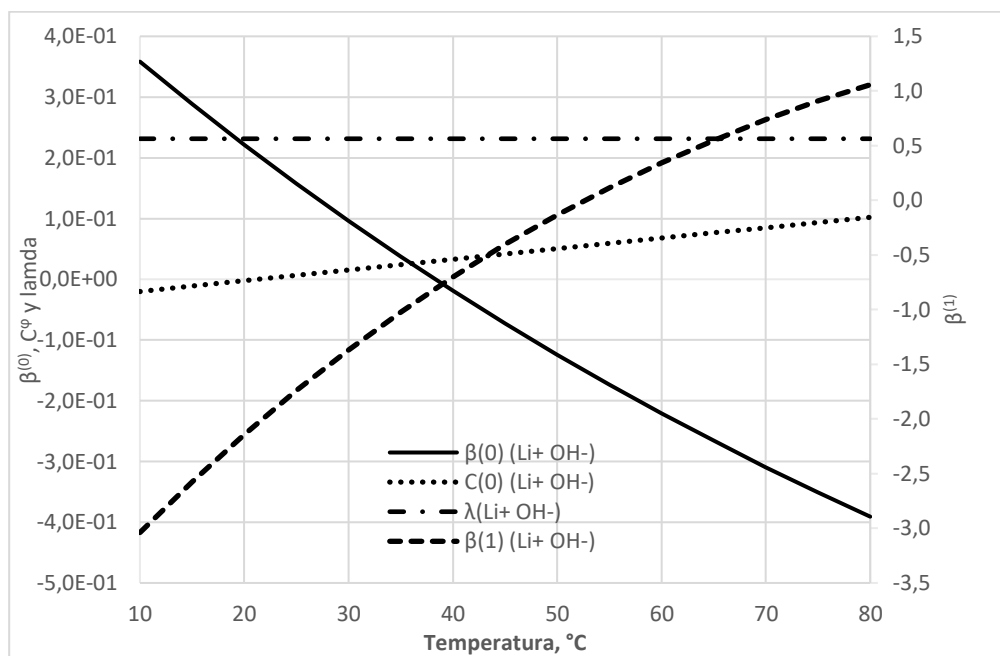


Figura 10. Variación de los parámetros de interacción de Pitzer en función de la temperatura para el sistema binario LiOH – H₂O.

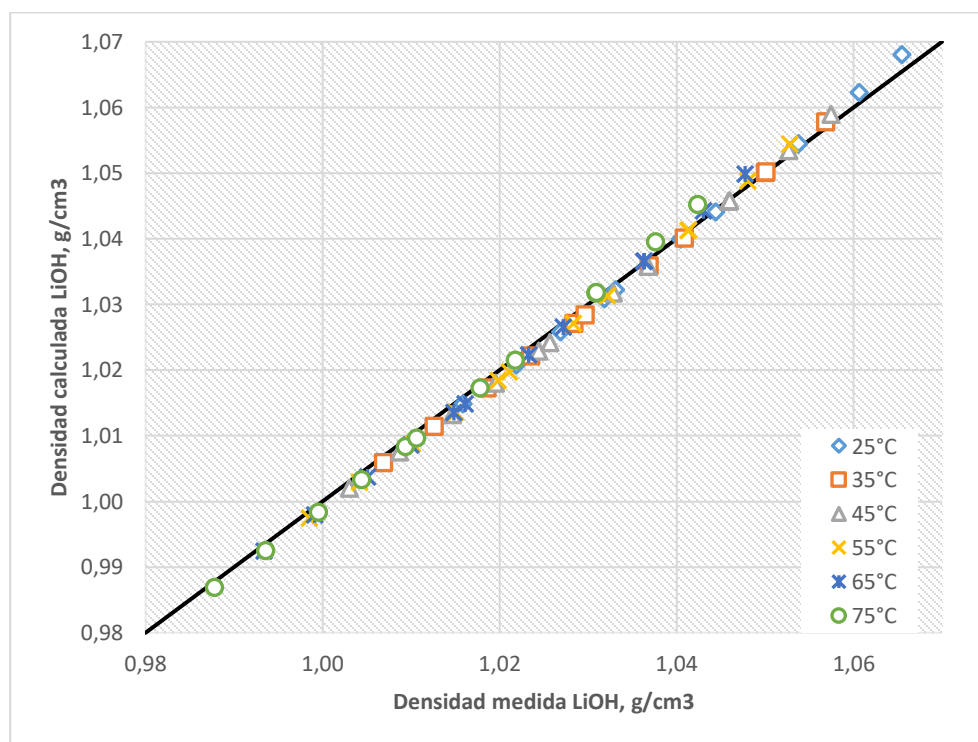


Figura 11. Estimación de la densidad del sistema binario LiOH – H₂O, valores experimentales [40] .

4.1.3. Sistema binario $\text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Antes de comenzar con el proceso de calibración es necesario identificar la tendencia preliminar que tiene el modelo para esto fue necesario calcular con PHREEQC la conductividad iónica a distintas molalidades y temperaturas, y estos resultados compararlos con los datos experimentales recopilados para el sistema. La comparación se realizó mediante el cálculo del % error (ecuación 3.1) y los resultados se muestran graficados en la Figura 12.

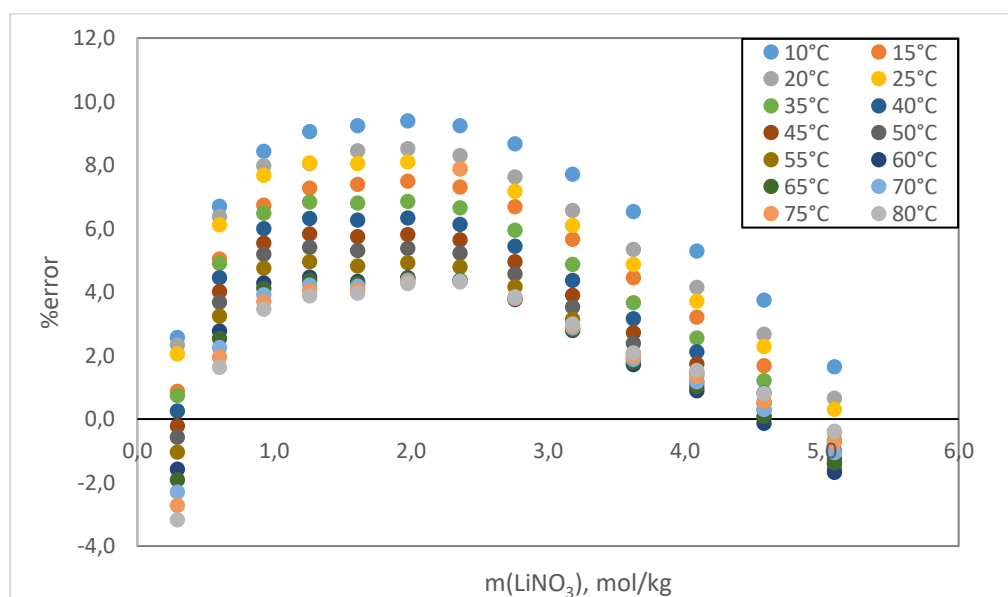


Figura 12. Porcentaje de error de los valores de conductividad iónica calculados en PHREEQC con respecto a los datos experimentales recopilados para el sistema binario $\text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Se aprecia en la Figura 12 que la tendencia de los valores calculados es a ser mayores que los datos experimentales recopilados por lo que se procede a reestimar los parámetros asociados al modelo de conductividad (ver Sección 2.1.1), los cuales en la base de datos de PHREEQC se encuentran en el bloque “SOLUTION_SPECIES” en la línea **-dw** (ver Sección 2.4.1).

Para este caso se procedieron a estimar los parámetros que corrigen el coeficiente de difusión por fuerza iónica (a_1 y a_2) para el ion nitrato (ver Tabla 16). Posterior a esto se procedió a incluir la especie neutra LiNO_3° al sistema considerando una disociación parcial del electrolito.



Tabla 16. Coeficientes para corregir el coeficiente de difusión según la temperatura y fuerza iónica para el ion nitrato y sulfato.

Especie	$D_{T=298}^0$	d	$a_{1,i}$	$a_{2,i}$
NO_3^-	$1,03 \times 10^{-9}$	184	1,27476 ^a	4,72490 ^a
SO_4^{2-}	$1,07 \times 10^{-9}$	34	4,53494 ^a	29,21190 ^a

^a valores obtenidos en este trabajo mediante la estimación con PEST

La inclusión de la especie neutra implicó determinar la constante de equilibrio para la reacción $\text{Li}^+ + \text{NO}_3^- = \text{LiNO}_3^{\circ}(\text{ac})$ a la base de datos (ver la Tabla 13) y también los parámetros para el cálculo del volumen molar (ver la Tabla 14).

Los posibles parámetros de interacción espacios a estimar son 5 ($\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C^{\phi}, \lambda_{\text{Li}-\text{LiNO}_3}$ y $\lambda_{\text{NO}_3-\text{LiNO}_3}$) pero siguiendo la metodología explicada en el Capítulo 3 y con la finalidad de disminuir la cantidad de parámetros a estimar se asumen cero en primera instancia los parámetros de interacción neutro – ion. Lo anterior no permitió tener un buen ajuste del modelo por lo que se estimó el parámetro $\lambda_{\text{NO}_3-\text{LiNO}_3}$ y los tres parámetros de interacción clásicos ($\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C^{\phi}$) obteniendo un ajuste del modelo a los datos experimentales con una desviación estándar de 1,06 mS/cm (ver Figura 13).

Los parámetros de interacción específicos obtenidos se detallan en la Tabla 17 y se graficaron en función de la temperatura (ver la Figura 14).

Tabla 17. Coeficientes ecuación 2.44 para los parámetros de interacción de Pitzer obtenidos mediante PEST para el sistema binario $\text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

Parámetro	Rango T (°C)	Coeficientes			
		$A_0(-)$	$A_1(1/T)$	$A_2(\ln T)$	$A_3(T)$
$\beta^{(0)}(\text{Li}^+ - \text{NO}_3^-)$	10 – 80	$-1,19 \times 10^{-2}$	-0,5	-12,4381	$3,68 \times 10^{-2}$
$\beta^{(1)}(\text{Li}^+ - \text{NO}_3^-)$	10 – 80	-6,82907	0	333,197	-0,949311
$C^{\phi}(\text{Li}^+ - \text{NO}_3^-)$	10 – 80	$6,78 \times 10^{-2}$	0	0,106444	$-2,32 \times 10^{-4}$
$\lambda(\text{Li}^+ - \text{LiNO}_3)$	10 – 80	-0,670982	0	14,9696	$-3,74 \times 10^{-2}$

^a Los coeficientes A_4 y A_5 son cero para todos los parámetros de interacción anterior

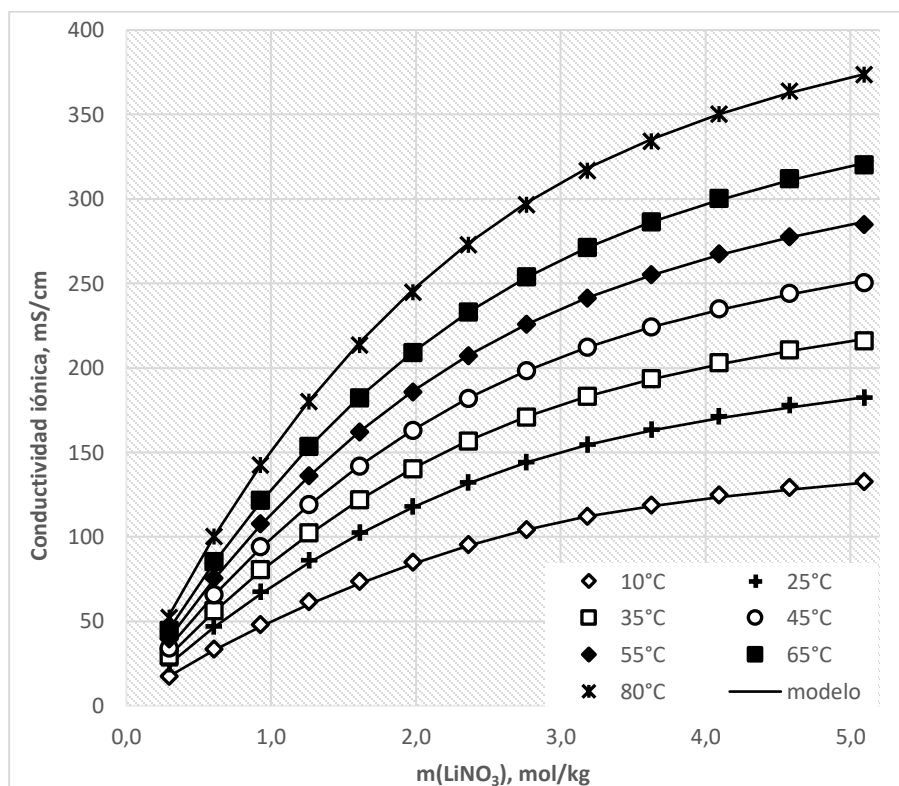


Figura 13. Ajuste del modelo de conductividad iónica en el sistema binario $\text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, valores experimentales [39].

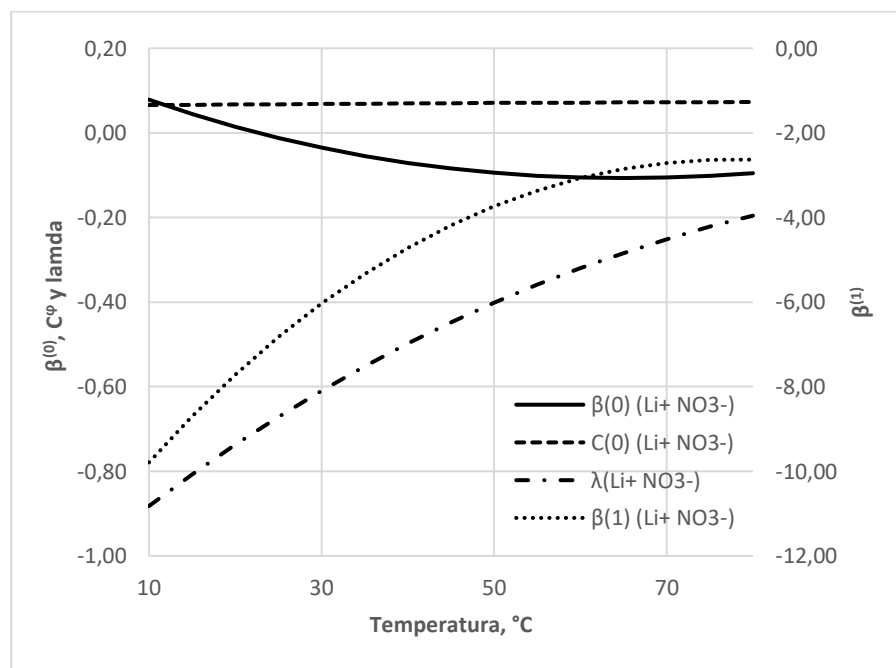


Figura 14. Variación de los parámetros de interacción de Pitzer en función de la temperatura para el sistema binario $\text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$.



Con la determinación de los coeficientes para el cálculo de los volúmenes molares se procedió a simular las densidades mediante PHREEQC y compararla con los datos experimentales recopilados (ver Figura 15). La desviación estándar presentada para el modelo de densidad es de $2,6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$ por lo que se valida el modelo.

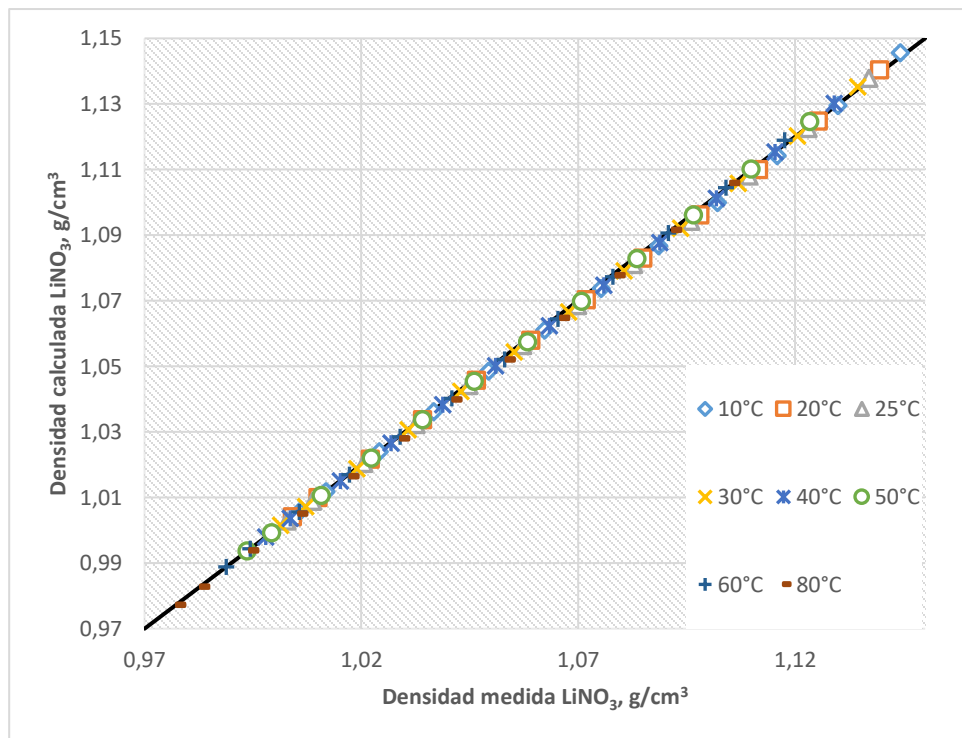


Figura 15. Estimación de la densidad del sistema binario $\text{LiNO}_3 - \text{H}_2\text{O}$, valores experimentales [39].

4.1.4. Sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Siguiendo la metodología propuesta en el Capítulo 3, la Figura 16 muestra los errores (ver ecuación 3.1) obtenidos del proceso de simulación preliminar, donde se observa que existe una tendencia de los valores simulados a ser mayores que los datos experimentales recopilados a diferentes composiciones y temperatura. Entonces en base a la tendencia observada se procede a reestimar los parámetros asociados al modelo de conductividad (ver Sección 2.1.1), los cuales en la base de datos de PHREEQC se encuentran en el bloque "SOLUTION_SPECIES" en la línea -dw (ver Sección 2.4.1).

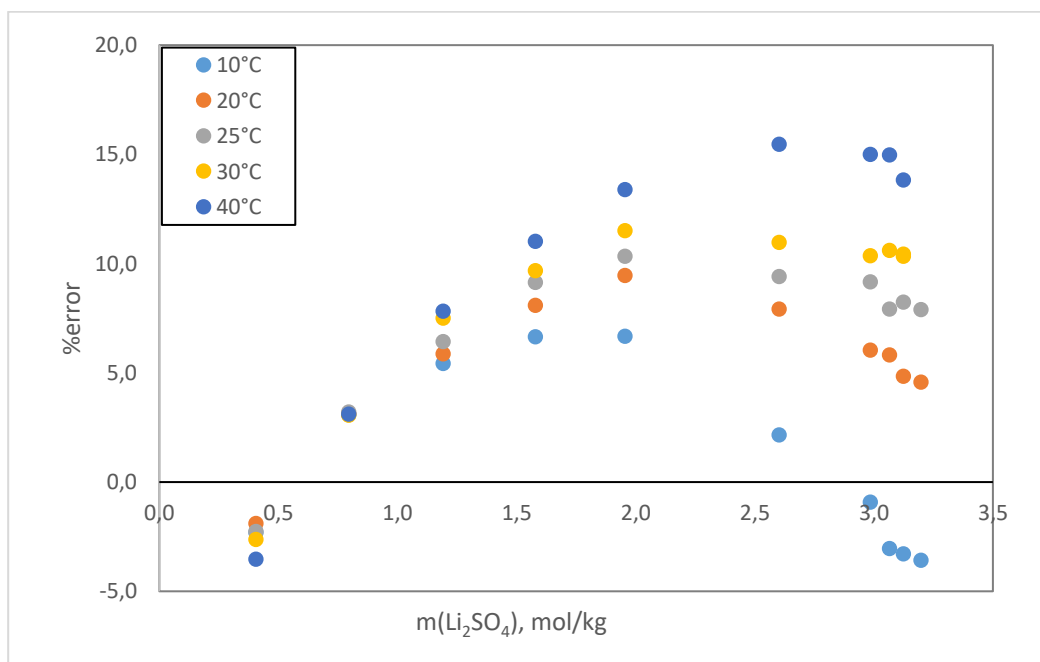


Figura 16. Porcentaje error de los valores de conductividad iónica calculados en PHREEQC con respecto a los datos experimentales recopilados para el sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Para este caso se procedieron a estimar los parámetros que corrigen el coeficiente de difusión por fuerza iónica (a_1 y a_2) para el ion sulfato (ver Tabla 16). Posterior a esto se procedió a incluir la especie neutra $\text{Li}_2\text{SO}_4^\circ$ al sistema considerando una disociación parcial del electrolito.

La inclusión de la especie neutra implicó determinar la constante de equilibrio para la reacción $\text{Li}^+ + \text{SO}_4^{2-} = \text{Li}_2\text{SO}_4^\circ(\text{ac})$ a la base de datos (ver la Tabla 13) y también los parámetros para el cálculo del volumen molar (ver la Tabla 14).

Los posibles parámetros de interacción específicos a estimar son 5 ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^φ , $\lambda_{\text{Li}-\text{Li}_2\text{SO}_4}$ y $\lambda_{\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{SO}_4}$) pero siguiendo la metodología explicada en el Capítulo 3 y con la finalidad de disminuir la cantidad de parámetros a estimar se asumen cero en primera instancia los parámetros de interacción neutro – ion. Lo anterior no permitió tener un buen ajuste del modelo por lo que se estimó el parámetro $\lambda_{\text{SO}_4-\text{Li}_2\text{SO}_4}$ y los tres parámetros de interacción clásicos ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, C^φ) obteniendo un ajuste del modelo a los datos experimentales con una desviación estándar de 3,15 mS/cm, a

esta opción la llamamos modelo 1 que contempla la inclusión de la especie neutra $\text{Li}_2\text{SO}_4^\circ$ (ver la Figura 17).

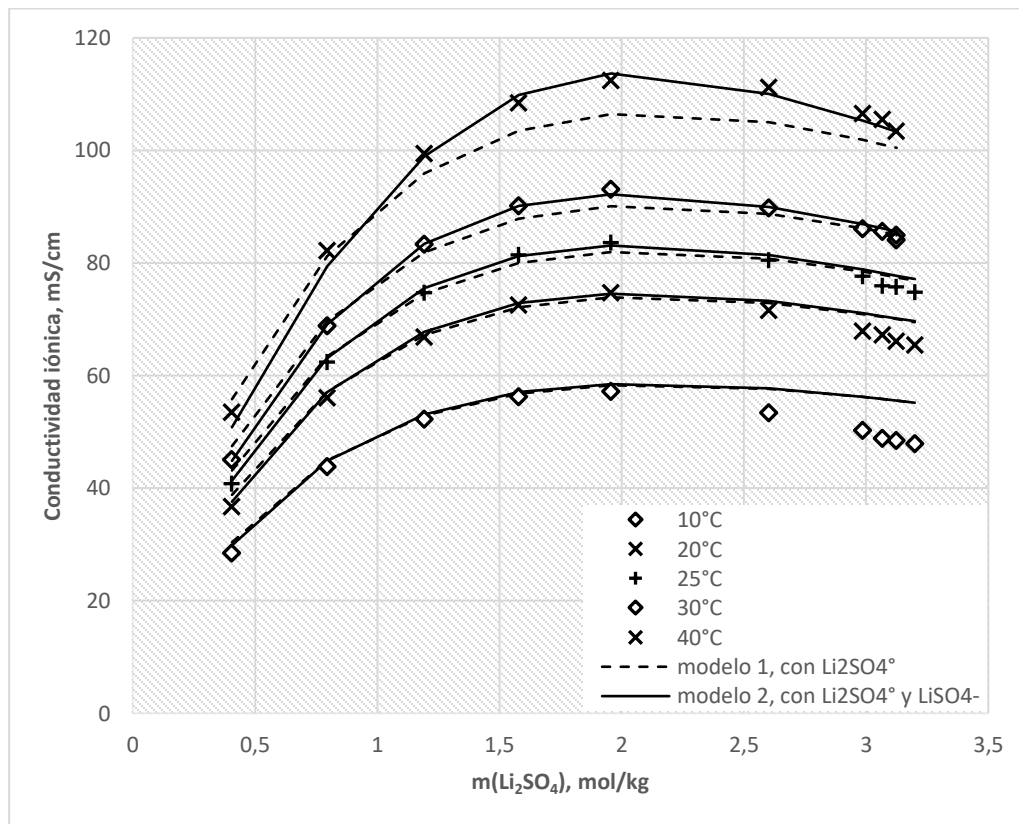


Figura 17. Ajuste del modelo de conductividad iónica en el sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, valores experimentales [41].

Como se aprecia en la Figura 17 el modelo 1 se ajusta bien a bajas temperaturas pero desde los 30°C el modelo tiende a simular valores de conductividad iónica menor a los experimentales lo que sugiere la inclusión de alguna especie cargada al sistema para que aporte a la conductividad iónica, por lo que se procede a incluir la especie LiSO_4^- a la base de datos con sus respectivos parámetros para el cálculo del volumen molar (ver la Tabla 20), constante de equilibrio (ver la Tabla 19) y los parámetros para el cálculo del coeficiente de difusión (ver la Tabla 18). Una vez incluidos estos parámetros a la base de datos se procedió a estimar mediante PEST los parámetros de interacción de Pitzer clásico ($\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C^\phi$) para el par $\text{Li}^+ - \text{LiSO}_4^-$ y reestimar los parámetros obtenidos en el modelo 1, a lo anterior se llama modelo



2 el cual considera la inclusión de la especie neutra Li_2SO_4^0 y la inclusión de la especie cargada LiSO_4^- , con el modelo 2 se obtuvo una desviación estándar de 2,6 mS/cm para el set de datos y los resultados se grafican en la Figura 17.

Tabla 18. Coeficientes para corregir el coeficiente de difusión según la temperatura y fuerza iónica para la especie LiSO_4^- .

Especie	$D_{T=298}^0$	d	$a_{1,i}$	$a_{2,i}$
LiSO_4^-	$1,03 \times 10^{-9}$	80	0,5625 ^a	5,6711 ^a

^a valores obtenidos en este trabajo mediante la estimación con PEST

Tabla 19. Coeficientes para la expresión analítica (ecuación 2.41) de la dependencia de la temperatura de $\log K$ para LiSO_4^- .

Especie	Rango T (°C)	Coeficientes					
		$A_1(-)$	$A_2(T)$	$A_3(1/T)$	$A_4(\log T)$	$A_5(1/T^2)$	$A_6(T^2)$
LiSO_4^-	10 - 80	-754,2606	-0,3833	$1,7399 \times 10^4$	321,1939	359,2218	$1,83 \times 10^{-4}$

Tabla 20. Coeficientes del modelo de volúmenes molares de especies neutras (ecuación 2.40) para LiSO_4^- .

Especie neutra	Rango T (°C)	Coeficientes						
		a ₁	a ₃	ω	i ₁	i ₂	i ₃	i ₄
LiSO ₄ ⁻	0 - 80	2,0024	1,8472	0,1172	-0,9791	17,3484	1,47x10 ⁻³	2,1735

^a El coeficiente a_2 , a_4 y i_4 son cero

Los parámetros de interacción específicos obtenidos para el modelo 2 se detallan en la Tabla 21 y se graficaron en función de la temperatura (ver Figura 18 y Figura 19).

Tabla 21. Coeficientes ecuación 2.44 para los parámetros de interacción de Pitzer obtenidos mediante PEST para el sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Parámetro	Rango T (°C)	Coeficientes				
		$A_0(-)$	$A_1(1/T)$	$A_2(\ln T)$	$A_3(T)$	$A_4(T^2)$
$\beta^{(0)}(\text{Li}^+ - \text{SO}_4^{-2})$	10 - 40	0	0	0	0	0
$\beta^{(1)}(\text{Li}^+ - \text{SO}_4^{-2})$	10 - 40	-0,100000	0	0	0,152149	0
$C^\phi(\text{Li}^+ - \text{SO}_4^{-2})$	10 - 40	$-1,4247 \times 10^{-2}$	0	0	$6,42 \times 10^{-4}$	0
$\lambda(\text{SO}_4^{-2} - \text{Li}_2\text{SO}_4)$	10 - 40	0,170000	0	0	$1,00 \times 10^{-2}$	0
$\beta^{(0)}(\text{Li}^+ - \text{LiSO}_4^-)$	10 - 40	0,260000	$7,63 \times 10^2$	4,30	$-6,46 \times 10^{-3}$	0
$\beta^{(1)}(\text{Li}^+ - \text{LiSO}_4^-)$	10 - 40	0,500000	0	0	$1,60 \times 10^{-3}$	$-2,86 \times 10^{-6}$
$C^\phi(\text{Li}^+ - \text{LiSO}_4^-)$	10 - 40	0	0	0	0	0

^a El coeficiente A_5 es cero para todos los parámetros de interacción anterior

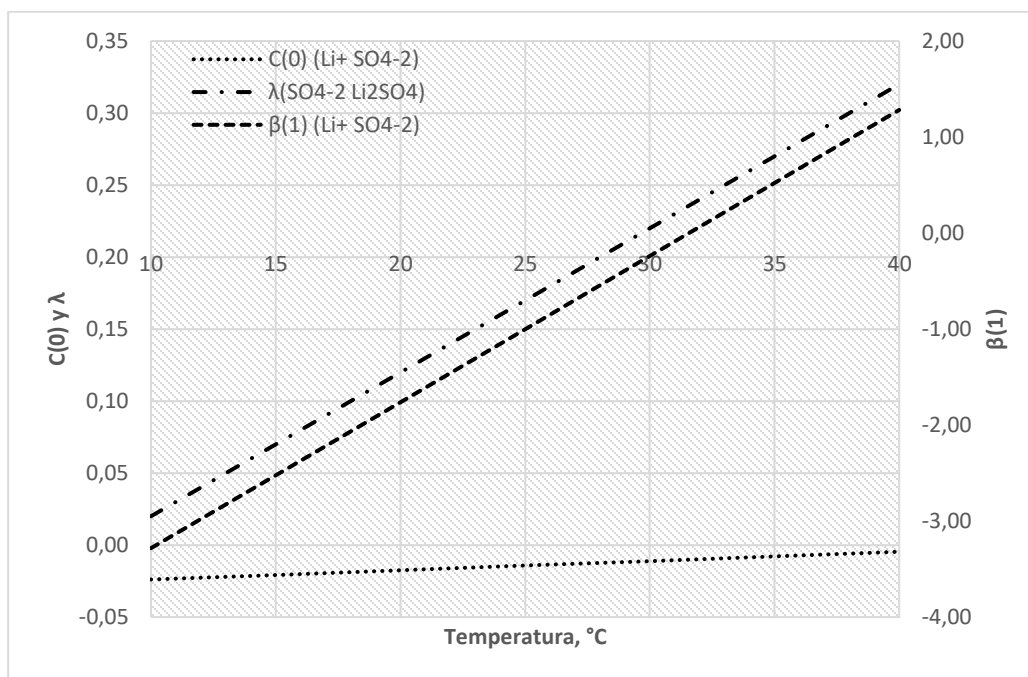


Figura 18. Variación de los parámetros de interacción de Pitzer para el par $\text{Li}^+/\text{SO}_4^{2-}$ en función de la temperatura para el sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

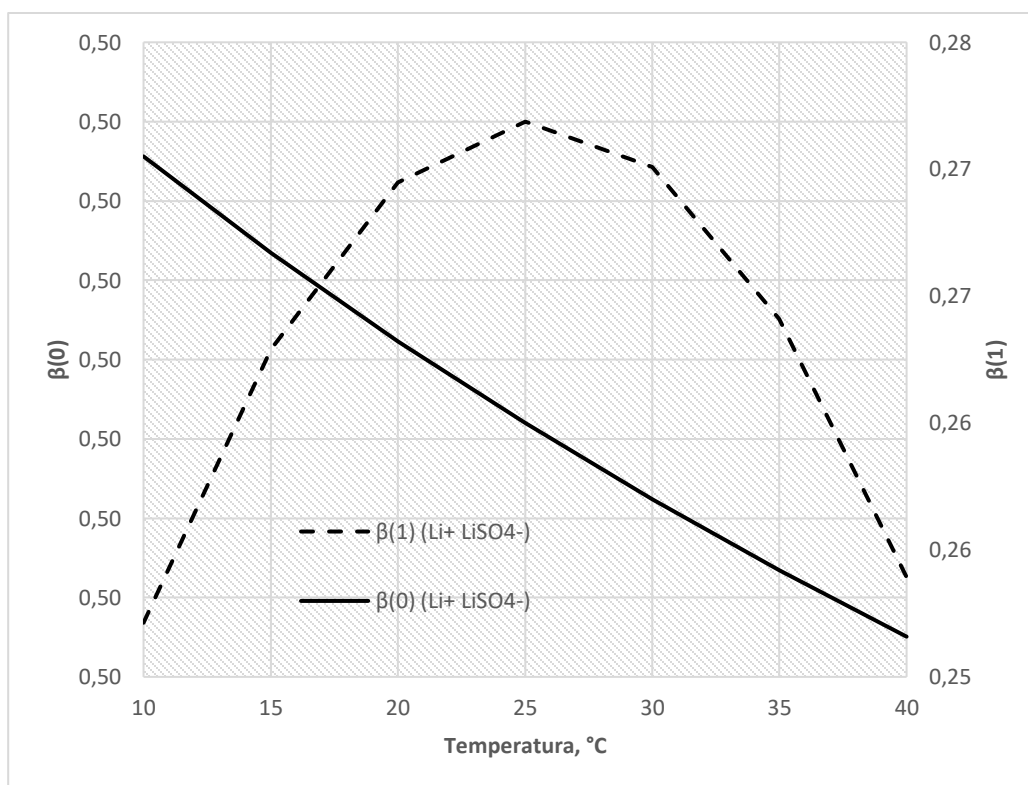


Figura 19. Variación de los parámetros de interacción de Pitzer para el par $\text{Li}^+/\text{LiSO}_4^-$ en función de la temperatura para el sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Se procedió a simular las densidades mediante PHREEQC y compararla con los datos experimentales obteniendo los resultados mostrados en la Figura 20. La desviación estándar presentada para el modelo de densidad es de $8,7 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ por lo que se valida el modelo.

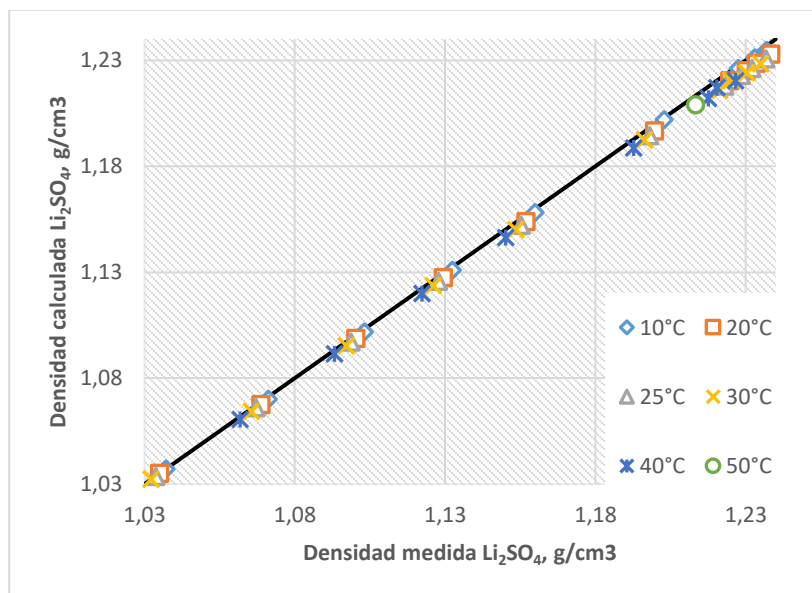


Figura 20. Estimación de la densidad del sistema binario $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, valores experimentales [41]

4.2. Calibración modelos con salmueras de litio

El departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental de la Pontificia Universidad Católica de Chile realizó un levantamiento hidrogeológico para el desarrollo de nuevas fuentes de agua en áreas prioritarias de la zona norte de Chile, Regiones XV, I, II y III [42]. El resultado del proceso de muestreo realizado en el estudio entregó un total de 1460 análisis químicos de los cuales sólo 470 indicaban la concentración del litio y disponían de las concentraciones necesarias para realizar el cálculo del balance iónico.

Una vez calculado el balance iónico (ecuación 3.1) los análisis químicos que cumplían con el error permisible ($<5\%$) se redujeron a un total de 424 análisis, el siguiente paso fue identificar aquellas muestras de agua que cumplieran con los rangos de conductividad, pH y STD (sales totales disueltas) definidos en la Sección 2.6, y además que nos permitieran cumplir con los objetivos planteados en la Sección



2.8. Lo anterior redujo la base de datos a 19 análisis químicos todos realizados a 25°C, en la Tabla 22 se detallan las propiedades fisicoquímicas de las muestras seleccionadas y en Anexo A se detalla la composición química de las muestras.

Tabla 22. Propiedades fisicoquímicas (25°C) de las muestras seleccionadas para el proceso de calibración correspondientes al Salar de la Isla (III Región), STD=Sales totales disueltas.

Muestra	pH	CE, mS/cm	STD, g/L	I, mol/kg
ISL.01	7,79	10	6	0,116
ISL.02	7,31	11	7	0,118
ISL.03	7,65	17	11	0,219
ISL.04	7,66	23	15	0,268
ISL.05	7,57	25	17	0,322
ISL.06	7,61	27	18	0,322
ISL.07	8,26	39	27	0,489
ISL.08	7,42	44	31	0,572
ISL.09	8,05	57	42	0,799
ISL.10	7,93	69	53	1,004
ISL.11	7,54	97	76	1,424
ISL.12	7,33	109	87	1,617
ISL.13	7,67	117	95	1,762
ISL.14	7,92	147	134	2,584
ISL.15	7,67	164	158	3,045
ISL.16	7,25	181	182	3,530
ISL.17	6,81	222	312	6,321
ISL.18	6,80	220	314	6,435
ISL.19	6,67	222	330	6,750

En la Figura 21 se graficó la conductividad eléctrica de las muestras seleccionadas en función de las sales totales disueltas y en función de la concentración de litio. Se

observa que la conductividad eléctrica se comporta de forma lineal con la concentración (STD o litio), hasta concentraciones de STD de 182 g/L y concentraciones de litio de 937 mg/L lo que equivale a salmueras con fuerzas iónicas menores a 3,53 mol/kg.

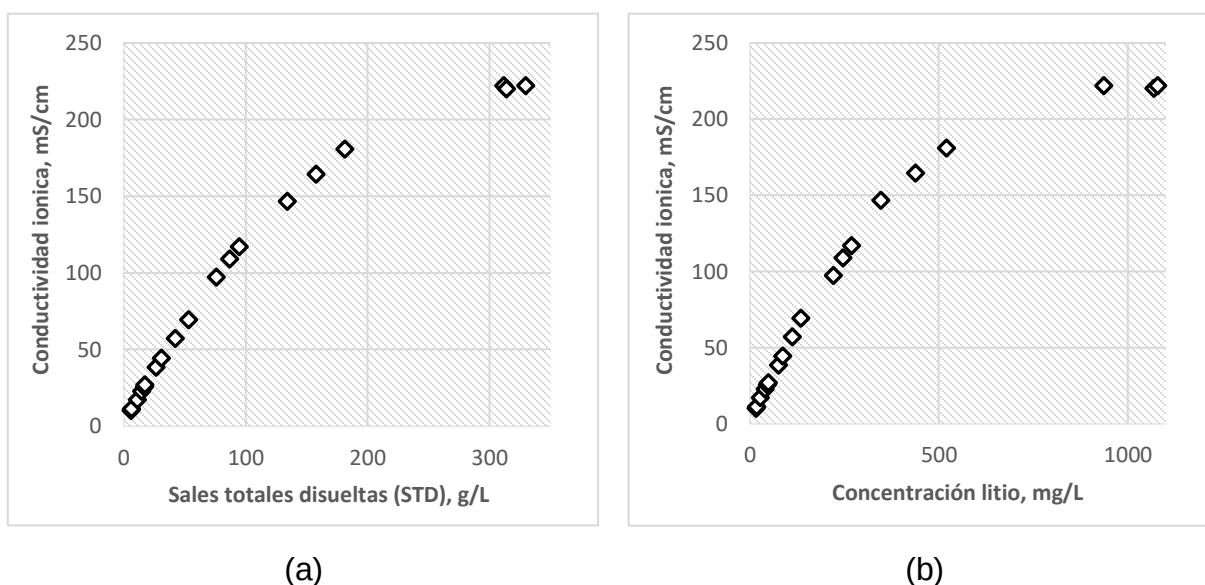


Figura 21. Conductividad iónica medida en laboratorio de las muestras seleccionadas, (a) en función de las sales totales disueltas y (b) en función de la concentración de litio.

La segunda parte del proceso de calibración consistió en completar la base de datos con los parámetros de Pitzer para sistemas ternarios de litio reportados en la literatura. Los cuales se presentan en la Para la descripción del sistema ternario Li – Ca – Cl, Lassin (2018) consideró la inclusión de la especie neutra CaCl_2° la cual se encuentra en concentraciones considerable a altas molalidades. Por lo anterior fue necesario la inclusión de la especie neutra al bloque “SOLUTION_SPECIES” y sus respectivos parámetros utilizados en el cálculo de volúmenes molares y la constante de equilibrio de la especie. Lassin (2015) en su trabajo realizó una nueva parametrización para el sistema binario $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ valida hasta la saturación y en el rango de temperatura de 0 a 250°C, para describir el sistema Lassin incluyó la especie neutra NaOH° . Dicho lo anterior se procedió a ingresar esta especie neutra



a nuestra base de datos con sus respectivos parámetros de Pitzer, constante de equilibrio y parámetros para el cálculo del volumen molar (ver Anexo B).

Tabla 23 a continuación.

Para la descripción del sistema ternario Li – Ca – Cl, Lassin (2018) consideró la inclusión de la especie neutra CaCl_2° la cual se encuentra en concentraciones considerable a altas molalidades [45]. Por lo anterior fue necesario la inclusión de la especie neutra al bloque “SOLUTION_SPECIES” y sus respectivos parámetros utilizados en el cálculo de volúmenes molares y la constante de equilibrio de la especie. Lassin (2015) en su trabajo [43] realizó una nueva parametrización para el sistema binario NaOH – H_2O valida hasta la saturación y en el rango de temperatura de 0 a 250°C, para describir el sistema Lassin incluyó la especie neutra NaOH° . Dicho lo anterior se procedió a ingresar esta especie neutra a nuestra base de datos con sus respectivos parámetros de Pitzer, constante de equilibrio y parámetros para el cálculo del volumen molar (ver Anexo B).

Tabla 23. Parámetros de Pitzer para sistemas ternarios de litio reportados en la literatura.

Sistema	Parámetro	Rango T(°C)	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	Ref.
Li-OH-Na	$\theta (\text{Li}^+ \text{Na}^+)$	0-250	0,077589	1713,795132	11,455594	-0,019054	[43]
Li-OH-Na	$\Psi (\text{Li}^+ \text{Na}^+ \text{OH}^-)$	0-250	-0,015409	13,088093	0,069861	0,000000	[43]
Li-OH-Na	$\lambda (\text{Li}^+ \text{NaOH})$	0-250	2,827038	25800,528261	129,975754	-0,152515	[43]
Li-OH-Cl	$\theta (\text{Cl}^- \text{OH}^-)$	0-250	-0,055074	-49,362958	0,000000	0,000000	[44]
Li-OH-Cl	$\Psi (\text{Li}^+ \text{OH}^- \text{Cl}^-)$	0-50	-0,006809	0,000000	0,000000	0,000011	[44]
Li-OH-Cl	$\lambda (\text{OH}^- \text{LiCl})$	0-50	-0,419016	-1065,050878	-0,001724	-0,004963	[44]
Li-OH-Cl	$\zeta (\text{Li}^+ \text{OH}^- \text{LiCl})$	0-50	0,041774	317,879798	0,738658	0,000000	[44]
Li-K-Cl	$\theta (\text{Li}^+ \text{K}^+)$	0-150	0,005054	-166,697097	-0,541812	0,000000	[44]
Li-K-Cl	$\lambda (\text{K}^+ \text{LiCl})$	0-100	-0,110230	21,071203	0,704053	-0,002149	[44]
Li-K-Cl	$\Psi (\text{Li}^+ \text{K}^+ \text{Cl}^-)$	0-100	-0,016535	185,811682	1,237178	-0,001911	[44]
Li-K-Cl	$\zeta (\text{K}^+ \text{Cl}^- \text{LiCl})$	0-100	0,013429	126,578593	0,364804	0,000000	[44]
Li-Na-Cl	$\theta (\text{Li}^+ \text{Na}^+)$	0-150	0,077587	1714,980415	11,461872	-0,019062	[44]
Li-Na-Cl	$\lambda (\text{Na}^+ \text{LiCl})$	0-100	-0,101009	5,590193	0,030051	0,000000	[44]



DESARROLLO DE PROTOTIPO DE SENSOR-VIRTUAL PARA ESTIMAR LAS CONCENTRACIONES EN SALMUERAS DE LITIO

<i>Li-Na-Cl</i>	Ψ ($\text{Li}^+ \text{Na}^+ \text{Cl}^-$)	0-100	-0,016399	9,335164	0,049829	0,000000	[44]
<i>Li-Na-Cl</i>	ζ ($\text{Na}^+ \text{Cl}^- \text{LiCl}$)	0-100	0,008191	280,360188	0,842323	0,000000	[44]
<i>Li-OH-K</i>	Ψ ($\text{Li}^+ \text{OH}^- \text{K}^+$)	0-150	-0,009788	80,249223	0,255958	0,000000	[44]
<i>Li-OH-Na</i>	Ψ ($\text{Li}^+ \text{OH}^- \text{Na}^+$)	0-150	-0,012898	10,651716	0,056856	0,000000	[44]
<i>Li-H-Cl</i>	θ ($\text{Li}^+ \text{H}^+$)	0-25	-0,009849	-25,005186	-0,133438	0,000000	[44]
<i>Li-H-Cl</i>	Ψ ($\text{Li}^+ \text{H}^+ \text{Cl}^-$)	0-25	0,004530	0,000000	0,000000	0,000000	[44]
<i>Li-Ca-Cl</i>	θ ($\text{Li}^+ \text{Ca}^{+2}$)	25	0,119070	0,000000	0,000000	0,000000	[45]
<i>Li-Ca-Cl</i>	Ψ ($\text{Li}^+ \text{Ca}^{+2} \text{Cl}^-$)	25	-0,009920	0,000000	0,000000	0,000000	[45]
<i>Li-Ca-Cl</i>	ζ ($\text{Li}^+ \text{Cl}^- \text{CaCl}_2$)	25	0,012701	0,000000	0,000000	0,000000	[45]
<i>Li-Ca-Cl</i>	ζ ($\text{Ca}^{+2} \text{Cl}^- \text{LiCl}$)	25	-0,001459	0,000000	0,000000	0,000000	[45]
<i>Li-Mg-Cl</i>	θ ($\text{Li}^+ \text{Mg}^{+2}$)	25	0,027558	0,000000	0,000000	0,000000	[45]
<i>Li-Mg-Cl</i>	ζ ($\text{Mg}^{+2} \text{Cl}^- \text{LiCl}$)	25	0,009864	0,000000	0,000000	0,000000	[45]
<i>Li-Mg-Cl</i>	Ψ ($\text{Li}^+ \text{Mg}^{+2} \text{Cl}^-$)	25	-0,001610	0,000000	0,000000	0,000000	[45]

Una vez introducido los parámetros de Pitzer de sistemas ternarios a la base de datos se simularon las conductividades de las muestras seleccionadas e indicadas en la Tabla 22. La Figura 22 presenta los valores de conductividad eléctrica simulados mediante PHREEQC y los valores medidos en laboratorio de conductividad, donde se observa que existe un buen ajuste hasta fuerzas iónicas de 3,530 mol/kg (desviación estándar de 4,6 mS/cm) y para fuerzas iónicas mayores se observa mayor diferencia entre el valor simulado y experimental alcanzando una desviación estándar de 15,5 mS/cm para las 19 muestras simuladas.

La Figura 22 muestra que existe una tendencia a que los valores simulados con el modelo propuesto en este trabajo sean mayores a las medidas experimentales, por lo que se procedió a estimar aquellos parámetros de Pitzer faltante. Los parámetros de Pitzer estimados fueron aquellos ligados a la especie neutra y se consideraron las especies neutras y los iones que se encontraban en mayor concentración en las salmueras seleccionadas.

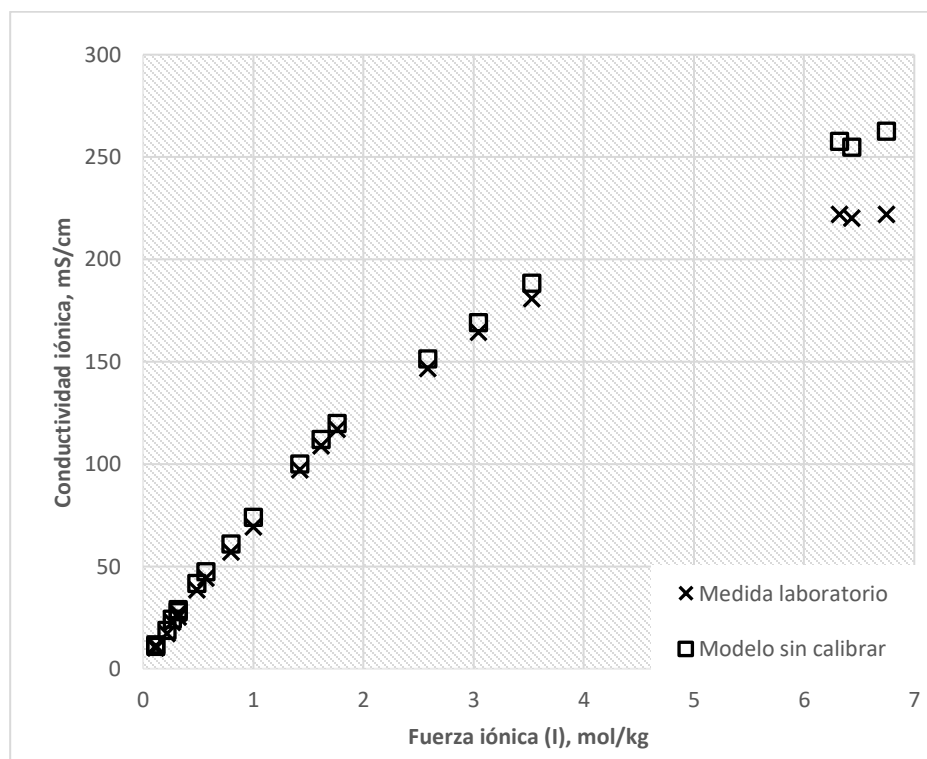


Figura 22. Conductividades eléctricas simuladas y experimentales de las muestras de salmueras de litio seleccionas (Tabla 19) [42].

Se procedió a estimar el parámetro de interacción de Pitzer $\lambda_{Cl-LiCl}$ obteniendo una desviación estándar para el conjunto de 10 datos de 14,5 mS/cm hasta fuerzas iónicas de 6,750 mol/kg y de 3,6 mS/cm hasta fuerzas iónicas de 3,045 mol/kg. Se intentó estimar otros parámetros de interacción de Pitzer ($\lambda_{Na-LiCl}$, $\lambda_{Na-LiCl}$, λ_{K-LiCl} , $\lambda_{Cl-Li_2SO_4}$, $\lambda_{Na-Li_2SO_4}$ y $\lambda_{K-Li_2SO_4}$) pero no fue posible disminuir la desviación estándar de manera considerable.

Como se aprecia a partir de la desviación estándar y de la Figura 22 la mayor desviación del modelo ocurre a fuerzas iónicas elevadas (~ 6 mol/kg) y la tendencia es a que los valores simulados sean mayores a los experimentales lo que indica la necesidad de incluir especies neutras al sistema, a esos valores de fuerza iónica y en el sistema estudiado los iones en mayores concentraciones corresponden al sodio y cloruro por lo que se procedió a incluir la especie neutra $NaCl^0$ a nuestra base de datos obteniendo una desviación estándar de 3,6 mS/cm hasta una fuerza iónica de



6,750 mol/kg (19 datos) y de 3,2 mS/cm hasta fuerza iónica de 3,045 mol/kg (15 datos). Los valores de conductividad iónica obtenidos al simular con la inclusión de la especie neutra NaCl° se muestran en la Figura 23.

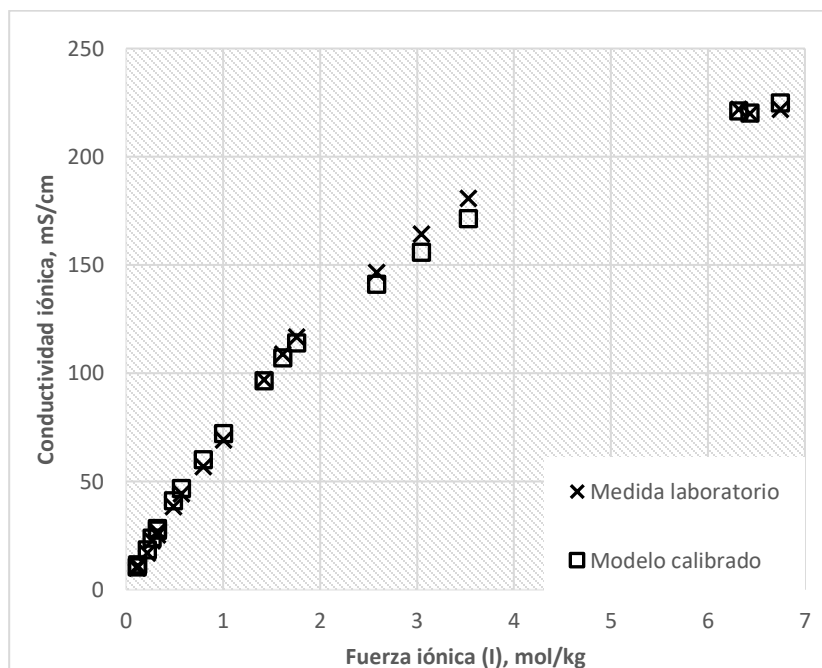


Figura 23. Ajuste del modelo de conductividad eléctrica en el sistema de salmueras de litio [42]

4.3. Validación modelos

Para el proceso de validación del modelo de densidad no se contaba con data experimental de densidades en salmueras multicomponentes que contuvieran litio por lo que se procedió a validar el modelo en soluciones multicomponentes que contienen Na – K – Ca – Mg – Cl – H_2O , para temperaturas que oscilan entre 20°C a 40°C y fuerzas iónicas que oscilan entre 1,3 y 5,1 mol/kg. La composición de las soluciones multicomponente se indica en la

Tabla 24 [46] y las medidas de densidad y temperatura se presentan en la Tabla 25 [46].



Los resultados del proceso de simulación de densidades de las soluciones dieron como resultado un error promedio de 0,12% y una desviación estándar de $2,0 \times 10^{-3}$ g/cm³, los valores simulados y experimentales se grafican en la Figura 24.

Tabla 24. Composición soluciones multicomponentes utilizadas en la validación del modelo de densidad [46].

Solución	NaCl, mol/kg	KCl, mol/kg	MgCl ₂ , mol/kg	CaCl ₂ , mol/kg	I, mol/kg
S2	0,5000	0,5000	0,5000	0,5000	4,0015
S3	0,3000	0,1000	0,1000	0,2000	1,3006
S7	4,8000	0,0000	0,1000	0,0000	5,1003

Tabla 25. Densidad experimental a diferentes temperaturas y concentraciones [46], data utilizada para el proceso de validación.

Solución	Temperatura, °C	ρ , g/cm ³
S3	20	1,040112
S3	40	1,032845
S2	20	1,134955
S2	40	1,124886
S7	20	1,169667
S7	40	1,158549

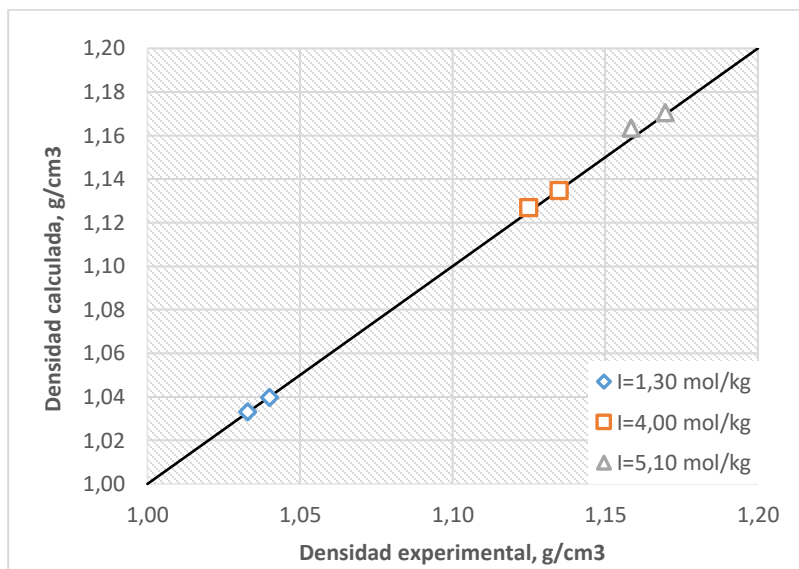


Figura 24. Validación modelo de densidad en soluciones multicomponente, en el rango de temperatura de 20 – 40 °C y fuerzas iónicas de 1,30 a 5,10 mol/kg.

Lo anterior permitió validar el modelo de densidad para sistemas de Na – K – Ca – Mg – Cl – H₂O, para temperaturas que oscilan entre 20°C a 40°C y fuerzas iónicas que oscilan entre 1,3 a 5,1 mol/kg, también se corroboró que los parámetros estimados para el cálculo del volumen molar de las especies neutras introducidas (NaCl°, NaOH° y CaCl₂°) son correctos. Como no fue posible validar para salmueras de litio, el modelo se validó con los cálculos de densidad para los sistemas binarios de litio utilizados en el proceso de calibración y los resultados se presentan en la Tabla 26. Por lo tanto, se corroboró que los parámetros para el cálculo del volumen molar de las especies neutras de litio introducidas al modelo son correctos para los rangos de temperatura y concentración indicados.

Tabla 26. Validación modelo de densidad en electrolitos individuales de litio, σ desviación estándar.

Especie neutra	Rango T, °C	Rango I, mol/kg	% error promedio	σ , g/cm ³
LiCl°	10 - 50	0,00 – 6,00	0,05	$7,3 \times 10^{-4}$
LiOH°	25 - 75	0,48 – 2,79	0,10	$1,2 \times 10^{-3}$
LiNO ₃ °	5 – 50	0,41 – 3,20	0,17	$2,6 \times 10^{-3}$
Li ₂ SO ₄ °	0 – 40	0,15 – 4,10	0,06	$8,7 \times 10^{-4}$



Para el proceso de validación del modelo de conductividad se utilizaron dos conjuntos (*sets*) de datos [42], el primero contiene análisis químicos de salmueras de litio obtenidos de muestras del Salar de Surire (I Región) y el segundo corresponde a análisis químicos de muestras obtenidas del Salar de Pajonales (II Región). Estos análisis químicos contienen concentraciones de especies mayoritarias y del litio, pH y conductividad iónica a 25°C. Las propiedades fisicoquímicas para estas muestras se presentan en la Tabla 27.

Todas las muestras de la Tabla 27 contiene un balance iónico con un error menor al 5% y además cumplen con el criterio descrito en la metodología de validación (paso 2 Sección 3.3.) donde se planteó descartar aquellas muestras con conductividades iónicas mayores que la conductividad iónica del NaCl (ver la Figura 25).

Tabla 27. Propiedades fisicoquímicas (25°C) de las muestras seleccionadas para el proceso de validación correspondientes al Salar de Surire (SUR) y Salar de Pajonales (PAJ).

Muestra	pH	CE, mS/cm	STD, g/L	I, mol/kg
SUR.1	6,09	7	5	0,09
SUR.2	8,82	14	7	0,14
SUR.3	6,29	25	18	0,33
SUR.4	8,52	48	34	0,58
SUR.5	8,60	60	54	0,98
SUR.6	8,69	86	73	1,31
SUR.7	8,25	92	81	1,46
SUR.8	7,84	144	162	2,84
SUR.9	7,10	196	285	4,27
PAJ.1	7,90	19	12	0,22
PAJ.2	7,76	23	15	0,30
PAJ.3	7,76	33	22	0,44
PAJ.4	7,97	34	22	0,43
PAJ.5	8,14	61	44	0,83



DESARROLLO DE PROTOTIPO DE SENSOR-VIRTUAL PARA ESTIMAR LAS CONCENTRACIONES EN SALMUERAS DE LITIO

PAJ.6	8,05	74	57	1,10
PAJ.7	7,58	133	115	2,08
PAJ.8	7,40	155	143	2,49
PAJ.9	7,44	171	161	2,84

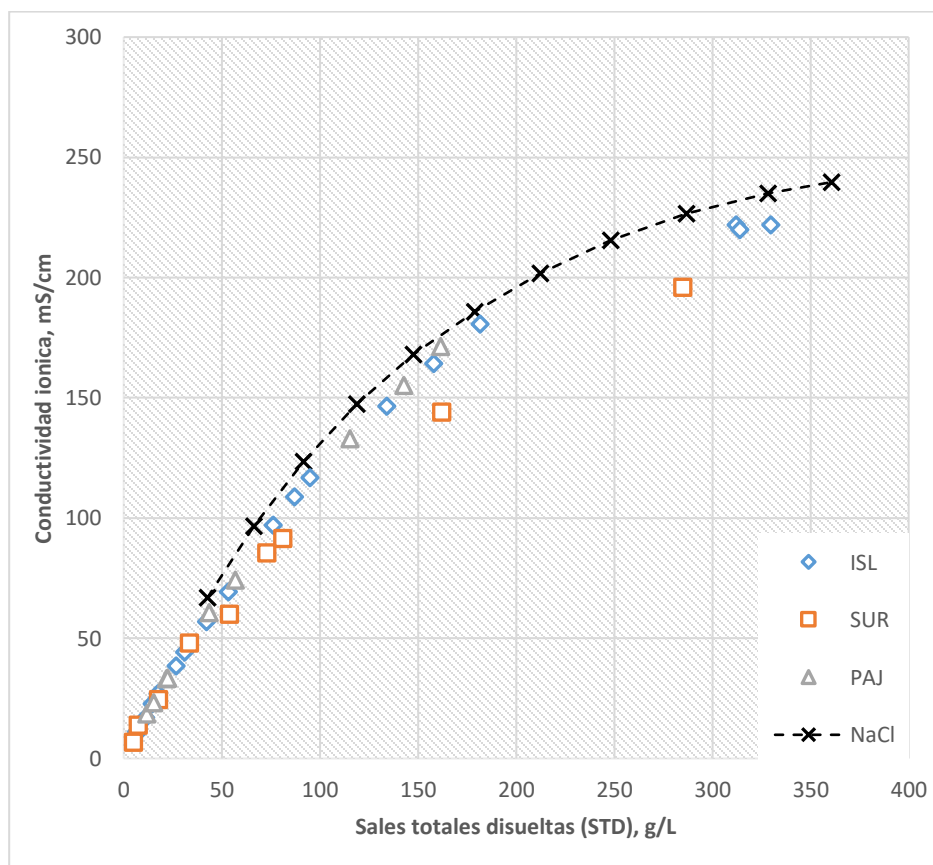


Figura 25. Determinación datos anómalos de conductividad iónica en muestras de salmueras de litio (ISL: Salar de la Isla, SUR: Salar de Surire, PAJ: Salar de Pajonales).

Por último, se realizó el paso 3 (ver Sección 3.3) del proceso de depuración y tratamiento de las muestras de salmueras de litio a utilizar en la validación que consiste en reconciliar los datos experimentales ajustando la concentración de un soluto por muestra de tal manera de igualar a cero el balance de cargas. La Figura 26 ilustra como se ajustaron las cargas para cada muestra y se indica el soluto ajustado (ej. SUR.1 / Cl, indica que en la muestra SUR.1 se ajustó la concentración de cloruros).

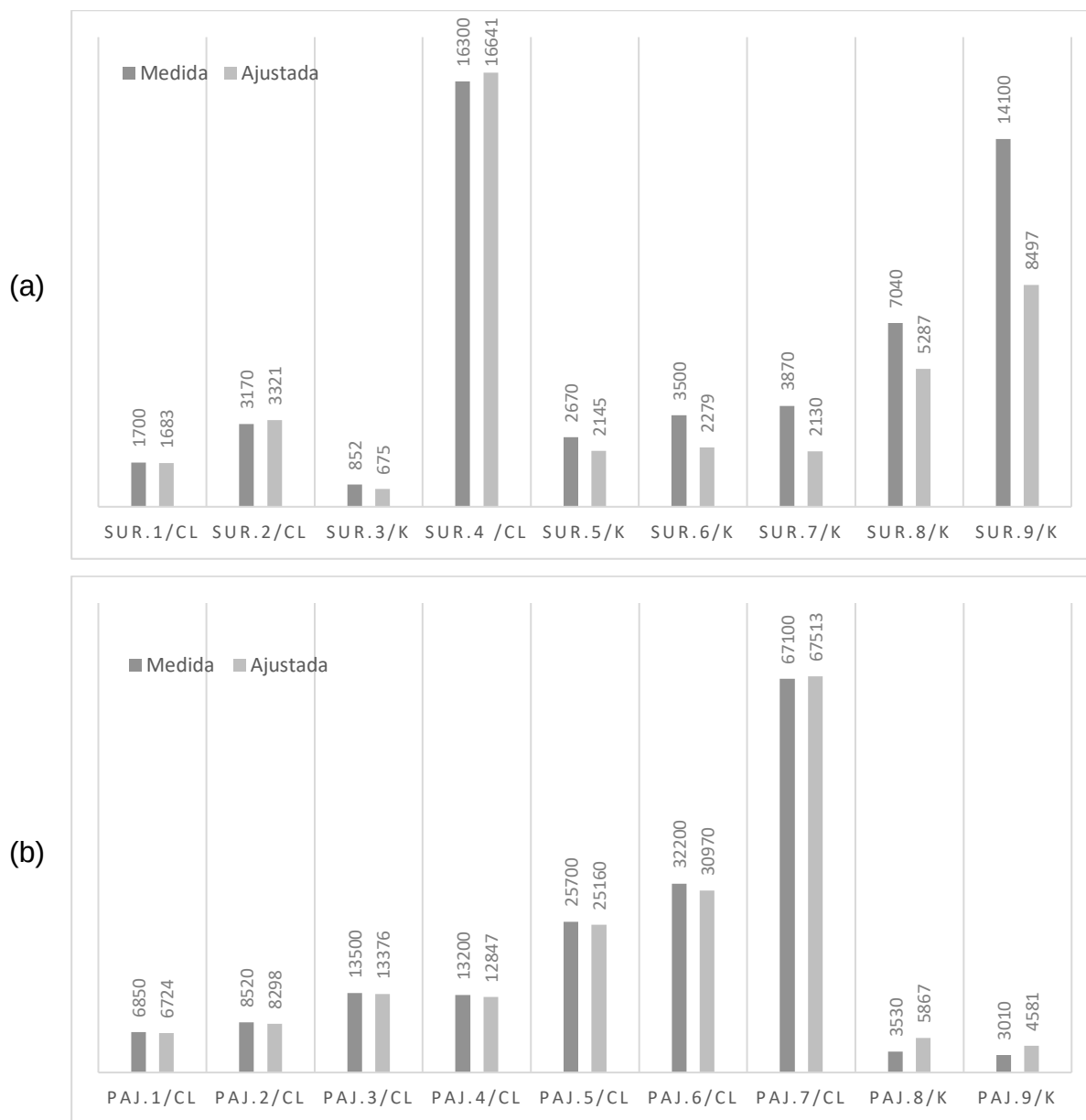


Figura 26. Variación de las concentraciones (mg/L) de los solutos ajustados para el (a) Salar de Surire y (b) Salar de Pajonales.

Los resultados del ajuste de concentraciones indicaron que los iones que permitieron disminuir en mayor medida el error que existe entre la conductividad iónica medida y la calculada en el Salar de Surire como en el Salar de Pajonales fueron el cloruro y potasio esto se explica porque estos iones son los que contribuyen en mayor



manera a la conductividad por poseer una mayor conductividad iónica molar respecto a los demás iones presentes. De los resultados del ajuste de concentraciones se extraen las siguientes tendencias:

- Si la conductividad iónica medida es **mayor** que la calculada (%error positivo) y el balance de carga era **positivo** (cationes > aniones) se aumentaba la concentración del cloruro (anión).
- Si la conductividad iónica medida es **mayor** que la calculada (%error positivo) y el balance de carga era **negativo** (cationes < aniones) se aumentaba la concentración del potasio (catión).
- Si la conductividad iónica medida es **menor** que la calculada (%error negativo) y el balance de carga era **positivo** (cationes > aniones) se aumentaba la concentración de potasio (catión).
- Si la conductividad iónica medida es **menor** que la calculada (%error negativo) y el balance de carga era **negativo** (cationes < aniones) se disminuía la concentración de cloruro (anión).

Lo anterior se explica de la siguiente manera, si la conductividad iónica medida es mayor que la calculada se debe aumentar la conductividad calculada y para esto es necesario aumentar la concentración de iones teniendo en cuenta que el balance cargas debe ser cero, por esto que cuando el %BC es negativo se deben aumentar los cationes y cuando es negativo los aniones (ver ecuación 3.1). Los mismo sucede cuando la conductividad iónica medida es menor a la calculada donde se debe disminuir la conductividad calculada y para esto se debe disminuir la concentración de iones y a la vez tener un %BC igual a cero, por esto que cuando él %BC es negativo se deben disminuir los aniones y cuando es positivo los cationes.

Esta reconciliación de las concentraciones de las muestras seleccionadas permitió para el Salar de Surire disminuir el error promedio de 7,3% a 5,8% y la desviación estándar de 7,1 mS/cm a 5,4 mS/cm. En el caso de el Salar de Pajonales nos permitió disminuir el error promedio de 5,9% a 4,6% y la desviación estándar de 7,2 mS/cm



DESARROLLO DE PROTOTIPO DE SENSOR-VIRTUAL PARA ESTIMAR LAS CONCENTRACIONES EN SALMUERAS DE LITIO

a 6,3 mS/cm. La conductividad iónica calculada se grafica contra la medida en la Figura 27 y Figura 28.

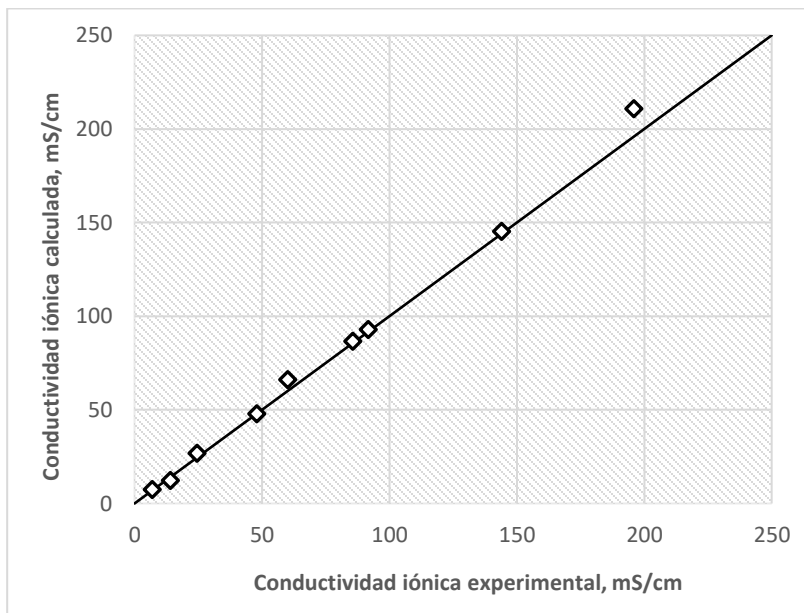


Figura 27. Modelo de conductividad aplicado en salmueras de litio del Salar de Surire en el rango de fuerza iónica de 0,09 a 4,27 mol/kg y a 25°C

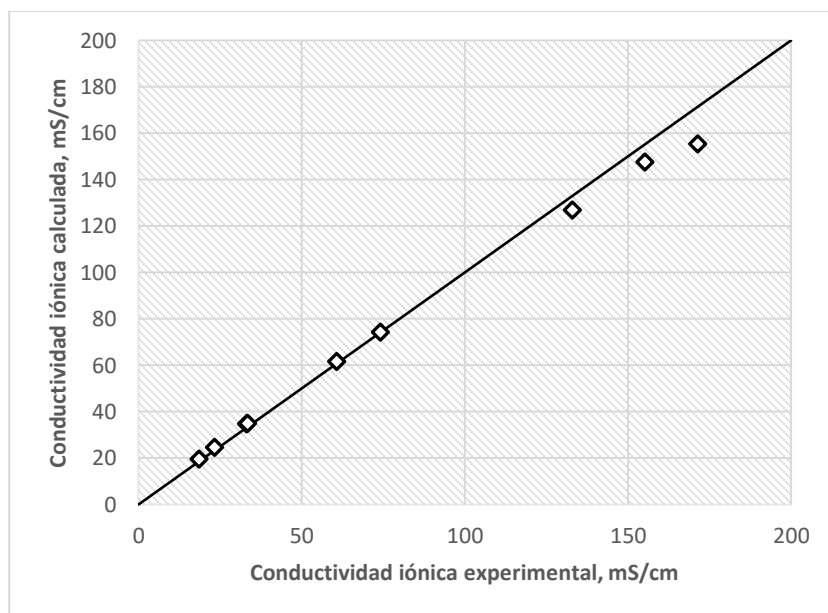


Figura 28. Modelo de conductividad aplicado en salmueras de litio del Salar de Pajonales en el rango de fuerza iónica de 0,22 a 2,84 mol/kg y a 25°C



El uso del modelo de conductividad permitió una buena predicción para el sistema de salmueras del Salar de Surire en el rango de fuerza iónica de 0,09 a 4,27 mol/kg y a 25°C, con una desviación estándar de 5,4 mS/cm para las 9 muestras, el modelo se comportó mejor para fuerzas iónicas entre 0 y 3 mol/kg presentando una desviación estándar de 2,5 mS/cm. En el caso del Salar de Pajonales el modelo presentó mayor desviación (6,3 mS/cm) para el rango de fuerza iónica de 0,22 a 2,84 mol/kg y a 25°C. Lo anterior se puede atribuir a la composición química de cada salar el Salar de Surire se compone principalmente de cloruro (45%), sodio (30%) y sulfato (14%), mientras que el Salar de Pajonales se compone principalmente de cloruro (59%), sodio (28%) y calcio (5%). Indicando que el modelo predice con menor desviación y a mayores fuerzas iónicas en salmueras que tienen como principales solutos el cloruro, sodio y sulfato, lo anterior se puede atribuir a la deficiencia en la parametrización del modelo de Pitzer para los sistemas ligados al ion calcio.

4.4. Aplicación del sensor virtual

Para el proceso de aplicación del sensor virtual se ocuparán las salmueras que se ajustaron mejor al modelo según el proceso de validación anterior, estas salmueras corresponden a las extraídas del Salar de Surire (ver propiedades fisicoquímicas en la Tabla 27 y composiciones en Anexo A). El primer paso fue determinar los cuocientes de salinidad de cada soluto (ecuación 3.5) y para cada muestra, con estos cuocientes se obtuvo un valor promedio para cada soluto (ver la Tabla 28).

Tabla 28. Cociente de Salinidad promedio para las muestras de salmuera de litio del Salar de Surire.

Soluto	R_i	Coefficiente de Variación, %
Cloruro	0,47	12
Sulfato	0,15	39
Bicarbonato	0,01	99
Nitrato	$9,0 \times 10^{-6}$	234
Sodio	0,31	8
Potasio	0,04	23



Magnesio	0,01	30
Calcio	0,01	84
Litio	0,002	9

Con los cuocientes promedios definidos se procedió a simular la conductividad iónica a partir de la medida de STD de cada muestra, lo que permitió estimar las concentraciones de los solutos de la salmuera para cierto valor de conductividad. Se consideraron las concentraciones de cloruro, sodio, litio y STD, el cloruro y el sodio porque son los que se encuentran en mayor cantidad en este tipo de aguas y el litio por su interés industrial. De las 9 muestras validadas anteriormente fue descartada la muestra SUR.2, que es la que tenía el error de balance iónico más alto del conjunto (2%) y que al momento de aplicar el sensor virtual presentó resultados anómalos con respecto al resto del conjunto de datos. La desviación relativa (ecuación 3.7) obtenida para las concentraciones en cada muestra se presentan en la

Tabla 29.

Tabla 29. Desviación relativa (%) de las concentraciones obtenidas mediante la aplicación del sensor virtual en muestras de salmuera de litio.

Muestra	Fuerza Iónica, mol/kg	Cloruros	Sodio	Litio	STD
SUR.1	0,09	8,6	3,9	2,8	13,9
SUR.3	0,33	10,9	7,1	16,7	10,2
SUR.4	0,58	4,5	0,8	5,4	3,7
SUR.5	0,98	4,4	13,5	6,9	13,8
SUR.6	1,46	4,2	3,6	11,2	0,4
SUR.7	1,31	2,4	5,3	0,2	1,2
SUR.8	2,84	1,8	8,8	1,2	3,2
SUR.9	4,27	13,0	4,7	4,5	5,5
Promedio		6,2	6,0	6,1	6,5



Las Figura 29, Figura 30 y Figura 31 presentan las concentraciones obtenidas a partir del sensor virtual y las medidas en laboratorio para el cloruro y sodio, litio y STD, respectivamente.

En la

Tabla 29 se aprecia que las mayores desviaciones se encontraron en las salmueras más diluidas (SUR.1, SUR.3, SUR.4 y SUR.5) con fuerzas iónicas menor a 1 mol/kg donde se obtienen desviaciones promedio de 7,1%, 6,3%, 7,9% y 10,4% para el cloruro, sodio, litio y STD, respectivamente. Para las muestras más concentradas (SUR.6, SUR.7, SUR.8 y SUR.9) con fuerzas iónicas mayor a 1 mol/kg y menor a 5 mol/kg se obtuvieron desviaciones promedio de 5,3%, 5,6%, 4,3% y 2,6% para el cloruro, sodio, litio y STD, respectivamente. Lo anterior se explica debido a que el modelo de Pitzer está calibrado con información experimental de alta fuerza iónica lo que provoca que pierda eficiencia en soluciones diluidas con fuerzas iónicas menores o cercanas a 1 mol/kg, donde el modelo de Debye-Hückel-extendido predice las concentraciones de cloruro, soluto, litio y STD con desviaciones promedio de 4,0%, 5,4%, 7,0% y 7,3% respectivamente, para aguas con fuerzas iónicas menores a 1,3 mol/kg.

El prototipo de sensor – virtual desarrollado en el presente trabajo proporcionó estimaciones con porcentaje de desviación menor al 6,5% en sales totales disueltas, cloruro, sodio y litio total disuelto en las salmueras de litio a partir de la medida de conductividad, en los rangos de 0 – 275 g/L, 0 – 155 g/L, 0 – 93 g/L y 0 – 530 mg/L respectivamente y a la temperatura de 25°C. La predicción mejoró cuando se consideraron sólo las soluciones de litio con fuerzas iónicas mayores a 1 mol/kg, donde se obtuvo una desviación menor al 5,6% (cloruro 5,3%; sodio 5,6%; litio 4,3%; y STD 2,6%).



DESARROLLO DE PROTOTIPO DE SENSOR-VIRTUAL PARA ESTIMAR LAS CONCENTRACIONES EN SALMUERAS DE LITIO

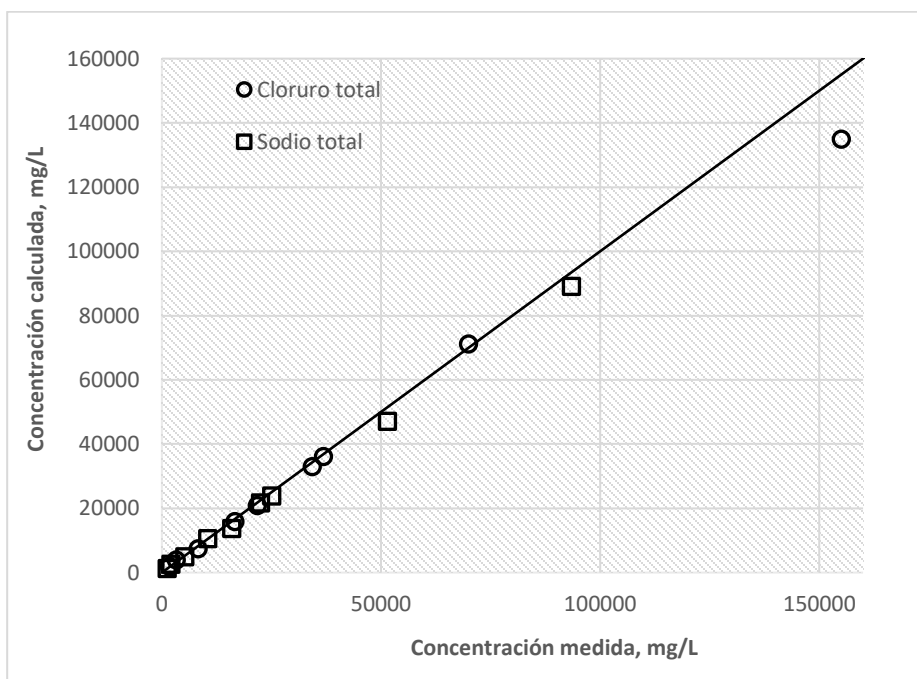


Figura 29. Concentraciones de cloruro y sodio obtenidas mediante la aplicación del sensor – virtual en muestras de salmueras de litio.

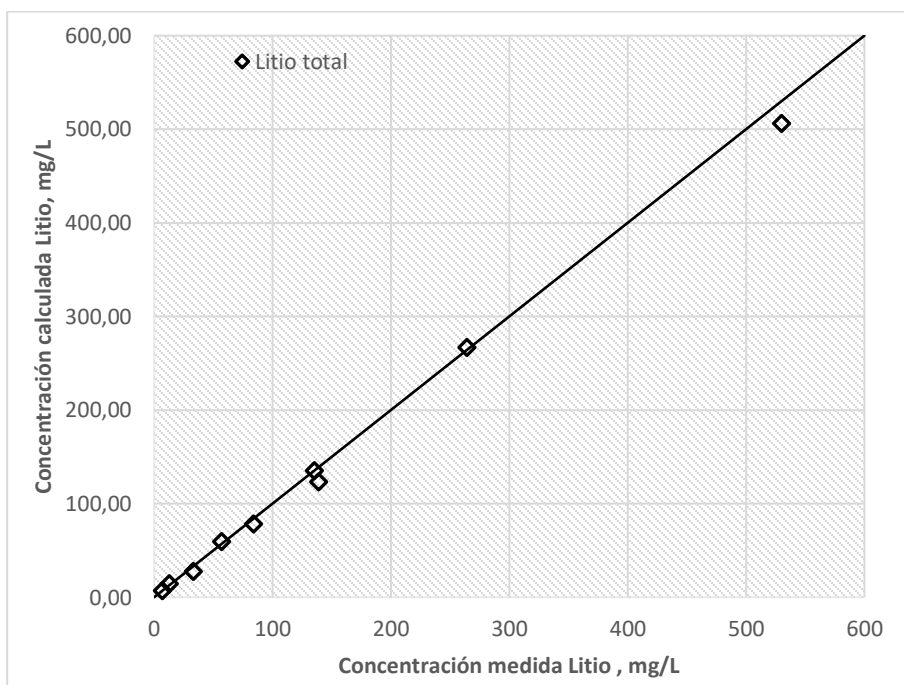


Figura 30. Concentración de litio obtenidas mediante la aplicación del sensor – virtual en muestras de salmueras de litio.

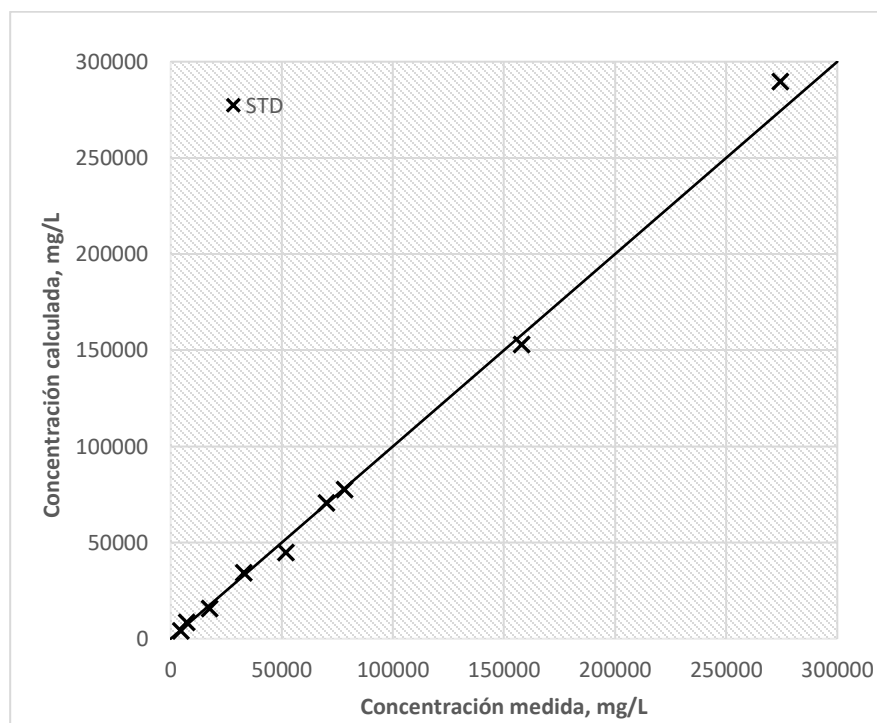


Figura 31. Concentración de STD (sales totales disueltas) obtenidas mediante la aplicación del sensor-virtual en muestras de salmuera de litio.

4.5. Resumen y discusión de resultados

Para el proceso de calibración se consideraron sistemas individuales de litio (LiCl , LiOH , LiNO_3 y Li_2SO_4) con los que se contaba con data experimental de sus conductividades iónicas y densidades. El procedimiento de calibración nos permitió calibrar los 3 modelos utilizados para cada sistema individual de litio. La parametrización del modelo de Pitzer se desarrolló bajo el supuesto de la disociación parcial, es decir, con la inclusión de una especie neutra al sistema y además se desarrollaron modelos lo más simple posibles y se aumentaba su complejidad si era necesario aumentar la precisión. Para el sistema binario LiCl fue necesario la estimación de los tres parámetros clásicos de Pitzer ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ y C^ϕ) y la inclusión de la especie neutra LiCl° (ac) lo que permitió describir el sistema en el rango de temperatura de $10 - 50^\circ\text{C}$ y concentraciones de $0,5 - 6 \text{ mol/kg}$ obteniendo una desviación estándar de $0,73 \text{ mS/cm}$ para la conductividad y $7,3 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ para la densidad. Para el sistema binario LiOH se incluyó la especie neutra LiOH° (ac) y se



estimaron cuatro parámetros los tres clásicos de Pitzer y un parámetro de interacción neutro – ion ($\lambda_{Li-LiOH}$) permitiendo describir el sistema en el rango de temperatura de 10 – 50 °C y concentraciones de 1,7 – 4,6 mol/kg obteniendo una desviación estándar de 3,5 mS/cm para la conductividad $1,2 \times 10^{-3}$ g/cm³ para la densidad. El sistema binario LiNO₃ se describió con cuatro parámetros de interacción de Pitzer ($\beta^{(0)}, \beta^{(1)}, C^\phi$ y $\lambda_{NO_3-LiNO_3}$) y la inclusión de la especie neutra LiNO₃[°](ac) obteniendo una desviación estándar de 1,06 mS/cm para la conductividad iónica y de $2,6 \times 10^{-3}$ g/cm³ para la densidad en el rango de temperatura de 10 – 80°C y concentraciones de 0,3 – 5,1 mol/kg. Por último, el sistema binario Li₂SO₄ se incluyó la especie neutra Li₂SO₄[°] y la especies iónica LiSO₄⁻, se estimaron los tres parámetros clásicos de Pitzer para los pares Li⁺ - SO₄⁻² y Li⁺ - LiSO₄⁻, y el parámetro de interacción neutro – ion ($\lambda_{SO_4-Li_2SO_4}$) obteniendo una desviación estándar de 2,6 mS/cm para la conductividad iónica y de $8,7 \times 10^{-4}$ g/cm³ para la densidad en el rango de temperatura de 10 – 40°C y concentraciones de 0,4 – 3,2 g/cm³ para la densidad.

Los modelos luego de ser calibrado con estos sistemas individuales se calibraron con salmueras de litio a 25°C, en el rango de 10 – 222 g/L de sales totales disueltas y 16 – 1080 mg/L de litio, las salmueras corresponden al Salar de la Isla ubicado en la región de Atacama. En el proceso se estimó el parámetro de interacción neutro – ion ($\lambda_{Cl-LiCl}$) y se incluyó la especie neutra NaCl[°] (ac) permitiendo obtener una desviación estándar de 3,6 mS/cm.

Posteriormente a la calibración se validaron los modelos de conductividad y densidad en muestras de salmueras de litio pertenecientes al Salar de Surire y Salar de Pajonales en el caso del modelo de conductividad iónica y para el modelo de densidad se utilizaron soluciones multicomponentes (quinarias) sin litio. Para el caso del Salar de Surire se obtuvo un porcentaje de error promedio de 5,8% y una desviación estándar de 5,4 mS/cm (0 – 285 g/L) al simular las conductividades iónicas y comprarlas con las medidas en el laboratorio. El Salar de Pajonales presentó un porcentaje de error promedio de 4,6% y una desviación estándar de 6,3 mS/cm (0 – 171 g/L) esta diferencia se puede atribuir a que el Salar de Pajonales



contaba con aguas que contiene un mayor porcentaje de calcio en comparación al Salar de Surire (5% y 1%) pudiendo este soluto generar problemas en el modelo por no estar descrito completamente sus parámetros de interacción de Pitzer en la base de datos. Por su parte el modelo de densidad predijo las densidades del sistema quinario con un error del 0,12% y una desviación de $2,6 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$.

La aplicación del sensor virtual se llevó a cabo con las muestras del Salar de Surire que presentaron un menor error y desviación estándar, y además presentaban un mayor rango de sales totales disueltas y mayores concentraciones de litio. Se lograron estimar las concentraciones de cloruro, sodio, litio y STD con porcentajes de error de 6,2%, 6,0%, 6,1% y 6,5% respectivamente en el rango de concentraciones de 0 – 285 g/L y temperatura de 25°C. El sensor virtual predijo con errores más pequeños, respecto a los nombrados anteriormente, cuando se estimaron los solutos en salmueras con concentraciones mayores a 1 mol/kg de fuerza iónica (5,3%, 5,6%, 4,3% y 2,6% para el cloruro, sodio, litio y STD respectivamente) y esto se debe a que el modelo de Pitzer se encuentra calibrado de mejor manera para sistemas concentrados perdiendo eficiencia en aguas diluidas (fuerza iónica menor a 1 mol/kg), donde el modelo de Debye-Hückel-extendido predijo las concentraciones de cloruro, soluto, litio y STD con desviaciones promedio (4,0%, 5,4%, 7,0% y 7,3%) menores a las obtenidas con la base de datos desarrollada en este trabajo para fuerzas iónicas menores a 1,3 mol/kg. Por lo tanto, si se requiere obtener una mejor predicción de las concentraciones de solutos disueltos en aguas se recomienda utilizar el modelo de Debye-Hückel-extendido y para salmueras (concentraciones sobre 1 mol/kg) se recomienda utilizar el modelo de Pitzer con la base de datos desarrollada en este trabajo.

El prototipo de sensor – virtual desarrollado en este trabajo proporcionó estimaciones con porcentaje de desviación menor al 6,5% en sales totales disueltas, cloruro, sodio y litio total presente en las salmueras de litio a partir de la medida de conductividad, en los rangos de 0 – 275 g/L, 0 – 155 g/L, 0 – 93 g/L y 0 – 530 mg/L respectivamente y a la temperatura de 25°C.



CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Se desarrolló un prototipo de sensor – virtual que permitió estimar indirectamente la concentración de solutos presentes en salmueras de litio a partir de la medición de conductividad iónica y temperatura de las soluciones. Para esto se calibraron y validaron los modelos utilizados (modelo de Appelo, Pitzer y volúmenes molares) con data experimental, lo anterior se logró utilizando los programas computacionales PEST y PHREEQC.

Se logró extender la base de datos desarrollada por Aldo Fuentes [36] con la inclusión del ion litio para el sistema “Na – Ca – Mg – K – NO₃ – Cl – SO₄ – HCO₃ – Li - H₂O”.

El proceso de calibración consideró la inclusión de las especies neutras LiCl^o, LiOH^o, LiNO₃^o y Li₂SO₄^o, y la especie LiSO₄⁻ todas estas ligadas al litio, la inclusión de estas especies implicó la estimación de los parámetros de Pitzer comenzando con lo clásico ($\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$ y C^{φ}) y aumentando la complejidad (parámetros) si era necesario para aumentar la precisión. Para los sistemas binarios la desviación estándar fue menor a 3,15 mS/cm en conductividad iónica y en densidad fue menor a 2,6x10⁻³ g/cm³. Para las salmueras de litio del Salar de la Isla se obtuvo una desviación de las conductividades iónicas calculadas en 3,60 mS/cm.

Para la validación del modelo de conductividad se utilizaron muestras del Salar de Surire y Pajonales a 25°C en concentraciones en el rango de 0 – 222 g/L, obteniendo porcentajes de error de 5,8% y 5,6%, respectivamente.

El prototipo de sensor – virtual desarrollado en el presente trabajo proporcionó estimaciones con porcentaje de desviación menor al 6,5% en sales totales disueltas, cloruro, sodio y litio total presente en las salmueras de litio, a partir de la medida de conductividad, en los rangos de 0 – 275 g/L, 0 – 155 g/L, 0 – 93 g/L y 0 – 530 mg/L respectivamente y a la temperatura de 25°C. La predicción mejoró en muestras de soluciones con fuerzas iónicas en el rango de 1 – 4,3 mol/kg, presentando un porcentaje de error menor al 5,6% en la estimación de las concentraciones.



CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

- [1] Comisión Chilena del Cobre, «Oferta y demanda del Litio hacia 2030,» 2020.
- [2] Comisión Chilena del Cobre , «Mercado internacional del Litio y su potencial en Chile,» 2018.
- [3] D. E. Garret, Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride, California: ELsevier, 2004.
- [4] R. -. D. Jia, Z.-z. Mao, Y.-q. Chang y L. -. p. Zhao, «Soft-sensor for copper extraction process in cobalt hydrometallurgy based on adaptive hybrid model,» *Chemical Engineering Research and Design*, pp. 722-728, 2011.
- [5] Griesing-Scheiwe, Y. A. Shardt, G. Perez - Zuñiga y X. Yang, «Soft sensor design for variable time delay and variable sampling time,» *Journa of Process Control*, pp. 310-318, 2020.
- [6] H. S. Harned y B. B. Owen, The physical chemistry of electrolytic solutions, New York: Reinhold Publishing Corpotation, 1943.
- [7] R. B. McCleskey, D. K. Nordstrom y J. N. Ryan, «Comparison of electrical conductivity calculation methods for natural waters,» *Limnology and oceanography: methods*, pp. 952-967, 2012.
- [8] J. M. Casas, F. Alvarez y L. Cifuentes, «Aqueous speciation of sulfuric acid - cupric sulfate solutions,» *Chemical engineering Science* , pp. 6223 - 6234, 2000.
- [9] D. L. Parkhurst y C. J. Appelo, User's guide to PHREEQC (version 2) - A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Denver, 1999.
- [10] PEST, SENSAN and Global optimisers, PEST: model-independent parameter estimation, 2018.
- [11] S. Bachmaf y B. J. Merkel, «Estimating water chemistry parameters from experimental data using PEST with PHREEQC,» *Freiberg Online Geology*, vol. 28, 2011.



- [12] G. Cifuentes, J. Simpson y G. Godoy, «Modelamiento de la conductividad en electrolitos de H_2SO_4 - Cu,» *Revista del instituto de investigaciones FIGMMG*, vol. 3, pp. 25-30, 2010.
- [13] R. D. Down y J. H. Lehr, *Environmental Instrumentation and Analysis Handbook*, New Jersey: Jhon Wiley & Sons, 2004.
- [14] C. J. Appelo, «Solute transport solved with the Nernst-Planck equation for concrete pores with "free" water and a double layer,» *Cement and Concrete Research*, pp. 102-113, 2017.
- [15] C. J. Appelo, «Specific Conductance: how to calculate, to use, and the pitfalls,» [En línea]. Available: <https://www.hydrochemistry.eu/exmpls/sc.html>.
- [16] Appelo y Postma, «Aqueous molar volumes and density of solutions,» USGS, [En línea]. Available: https://www.hydrochemistry.eu/exmpls/molar_vol.html.
- [17] F. J. Holler y S. R. Crouch, *Química Analítica*, Ciudad de México: Cengage Learning, 2015.
- [18] K. S. Pitzer, *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, CRC Press, 1991.
- [19] D. P y H. E, «On the theory of electrolytes,» *Physikalische Zeitschrift*, vol. 24, pp. 185-206, 1923.
- [20] A. Guggenheim y J. Turgeon, «Specific Interaction of ions,» *Trans. Faraday Soc.*, vol. 51, pp. 747-761, 1955.
- [21] C. W. Davies, *Ion association*, London: Butterworths, 1962.
- [22] H. C. Helgeson, «Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures,» *American Journal of Science*, vol. 267, nº 7, pp. 729-804, 1969.
- [23] L. A. Bromley, «Thermodynamic Properties of Strong Electrolytes in Aqueous Solutions,» *AIChE*, vol. 19, nº 2, pp. 313-320, 1973.
- [24] J. F. Zemaitis, «Predicting vapor-liquid-solid equilibria in multicomponent,» de *ACS Symposium Series*, Washington, 1980.
- [25] K. S. Pitzer, «Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical Basis and general equations,» *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 77, nº 2, pp. 268-277, 1973.



- [26] I. Grenthe, A. Plyasunov y K. Spahiu, «Estimation of medium effects on thermodynamic data,» de *OECD Nuclear Energy Agency*, 325 - 426, 1997.
- [27] C. Bretti, C. Foti y S. Sammartano, «A new approach in the use of SIT in determining the dependence on ionic strength of activity coefficients. Application to some chloride salts of interest in the speciation of natural fluids,» *Chemical Speciation and Bioavailability*, vol. 26, nº 4, pp. 105 - 110, 2014.
- [28] I. Grenthe, A. Playsunov y K. Spahiu, «Estimations of medium effects on thermodynamic data,» de *Modelling in aquatic chemistry*, 1997, pp. 355 - 365.
- [29] C. Biley, *Thermodynamic and Kinetic Modelling of Iron (III) Reduction with sulfur Dioxide Gas*, Stellenbosch, 2015.
- [30] L. N. Plummer , D. L. Parkhurst , G. W. Fleming y S. A. Dunkle, *A computer program incorporating Pitzer's equations for calculating of geochemical reactions in brines*, Virginia: U.S. Geological Survey , 1988.
- [31] C. Appelo, D. Parkhurst y V. Post, «Equations for calculating hydrogeochemical reactions of minerals and gases such as CO₂ at high pressures and temperatures,» *Geochimica et Cosmochimica acta*, vol. 125, pp. 49 - 67, 2014.
- [32] D. I. Wilkomirsky, «Extraccion y refinación de metales no ferrosos,» Departamento de Ingenieria Metalúrgica Universidad de Concepción, Concepción, 2008.
- [33] SQM, «SQM en linea,» 2021. [En línea]. Available: <https://www.sqmsenlinea.com/env-systems?type=followup>.
- [34] A. Lach, L. André, S. Guignot, C. Christov, P. Henocq y A. Lassin, «A Pitzer Parametrization To Predict Solution Properties and Salt Solubility in the H-Na-K-Ca-Mg-NO₃-H₂O System at 298.15 K,» *Journal of chemical&engineering data*, vol. 63, nº 3, pp. 787-800, 2018.
- [35] J. C. Refsgaard y J. Knusden, «Operational validation and intercomparison of different types of hydrological models,» *Water Resources Research*, vol. 32, nº 7, pp. 2189-2202, 1996.
- [36] A. N. Fuentes y J. M. Casas, «Modelling of ionic conductivity in nitrate brines to estimate solute concentrations,» *Hydrometallurgy*, vol. 203, nº 105639, 2021.



- [37] H. Rehman y M. Ansari, «Density, Viscosity, and Electrical Conductivity Measurements on the Ternary System $\text{H}_2\text{O}+\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{LiCl}$ over the Entire Ranges of Solvent Composition and LiCl Solubility from $(-5 \text{ to } +50)^\circ\text{C}$,» *J. Chem. Eng. Data*, vol. 53, pp. 2072-2088, 2008.
- [38] G. Jones y B. C. Bradshaw, «The transference number of lithium chloride as a function of the concentration,» *American Chemical Society*, vol. 54, nº 1, pp. 138 - 150, 1932.
- [39] I. Zaytsev y G. Aseyev, *Aqueous Solutions of Electrolytes*, Florida: CRC Press, 1992.
- [40] T. M. Herrington , A. D. Pethybridge y M. G. Roffey, «Densities of aqueous lithium, sodium, and potassium hydroxides from 25 to 75°C at 1 atm,» *Chemical & Engineering Data*, vol. 31, nº 1, pp. 31-34, 1986.
- [41] A. Carton, F. Sobron, S. Bolado y J. Gerboles, «Density, viscosity and electrical conductivity of aqueous solutions of lithium sulfate,» *Solution Chemistry*, vol. 8, nº 12, pp. 897 - 991, 1995.
- [42] Departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental Pontificia Universidad Católica de Chile, «Levantamiento hidrogeológico para el desarrollo de nuevas fuentes de agua en áreas prioritarias de la zona norte de Chile, regiones XV, I, II y III,» DICTUC, Santiago, 2009.
- [43] A. Lach, L. André, A. Lassin, M. Azaroual, J.-P. Serin y P. Cézac, «A new parameterization for the binary $\text{NaOH}-\text{H}_2\text{O}$ and ternary $\text{NaOH}-\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ and $\text{NaOH}-\text{LiOH}-\text{H}_2\text{O}$ system up to NaOH solid Salt Saturation, from 273.15 to 523.15 and at saturated vapor pressure,» *Solution Chemistry*, vol. 44, nº 7, pp. 1424 - 1451, 2015.
- [44] A. Lassin, C. Christov, L. André y M. Azaroual, «A thermodynamic model of aqueous electrolyte solution behavior and solid-liquid equilibrium in the $\text{Li}-\text{H}-\text{Na}-\text{K}-\text{Cl}-\text{OH}-\text{H}_2\text{O}$ system to very high concentrations (40 molal) and from 0 to 25°C ,» *American Journal of Science*, vol. 315, pp. 204-256, 2015.
- [45] A. Lassin, L. André , A. Lach, A.-L. Thadée y P. Cézac, «Solution properties and salt-solution equilibria in the $\text{H}-\text{Li}-\text{Na}-\text{K}-\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ system at 25°C : A new thermodynamic model based on pitzer's equations,» *Calphad*, vol. 61, pp. 126-139, 2018.
- [46] A. Lach, K. Ballerat-Busserolles, L. André, M. Simond, A. Lassin, P. Cézac , J.-C. Neyt y J.-P. Serin, «Experimental Data and Modeling of Solution Density and Heat Capacity in the $\text{Na}-\text{K}-\text{Ca}-\text{Mg}-\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ System up to 353,15 K and 5



mol/kg Ionic Strength,» *Chemical & Engineering data*, vol. 67, nº 10, pp. 3561-3576, 2017.

[47] National research council, International critical tables of numerical data, physics, chemistry and technology, New York: Knovel, 2003.



CAPÍTULO 7. ANEXOS

Anexo A: Concentraciones salmueras de litio

Los análisis químicos presentados en la Tabla A1 y Tabla A2 pertenecen al “Levantamiento hidrogeológico para el desarrollo de nuevas fuentes de agua en áreas prioritarias de la zona norte de Chile, Regiones XV, I, II y III” [42] realizado por el departamento de Ingeniería Hidráulica y Ambiental de la Pontificia Universidad Católica de Chile. Los análisis químicos corresponden muestras tomadas de el Salar de la isla (ISL), Salar de Surire (SUR) y Salar de Pajonales (PAJ).

Tabla A1. Análisis químicos de las muestras de Salar de la Isla utilizados en el proceso de calibración del modelo de conductividad y de Pitzer.

Muestra	Análisis químico de los componentes principales en aguas naturales y salmueras de litio, (mg/L)								
	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃	Na	K	Mg	Ca	Li
ISL.01	3130	699	25,8	9,67	1970	172	72,4	95,4	16,4
ISL.02	3620	285	134	0,02	2240	250	57,1	37,2	17,6
ISL.03	5500	1440	34,5	6,7	3380	340	152	340	28,5
ISL.04	8020	797	54,2	22,6	4850	446	223	62,2	40,3
ISL.05	9300	1160	37,6	12,6	5380	512	248	327	45,7
ISL.06	9800	860	23,4	16,9	5840	532	253	97,8	49
ISL.07	15100	1230	28,3	0,98	8900	856	365	102	75,6
ISL.08	17500	1440	23,8	18,8	10400	934	459	128	87,4
ISL.09	23400	2660	61	8,68	13300	1200	625	734	113
ISL.10	29000	3710	73,8	3,34	17000	1750	656	830	135
ISL.11	43300	3420	23,6	28,8	25100	2330	1190	316	221
ISL.12	50100	2940	40,9	38,3	29200	2830	1240	201	247
ISL.13	54700	3190	104	17,2	31700	3100	1270	260	269
ISL.14	75600	7110	94,6	12,9	43000	3780	1840	1880	347
ISL.15	87700	9600	207	5,9	51800	4650	2050	1200	438
ISL.16	104000	7830	87,8	62	60300	5470	2770	710	521



DESARROLLO DE PROTOTIPO DE SENSOR-VIRTUAL PARA ESTIMAR LAS CONCENTRACIONES EN SALMUERAS DE LITIO

ISL.17	180000	12100	170,19	96,7	103000	9700	5010	690	937
ISL.18	179000	15600	301,34	183	101000	10600	6030	453	1070
ISL.19	189000	14800	204,35	148	107000	10800	5860	565	1080

Tabla A2. Análisis químicos de las muestras de Salar de la Isla utilizados en el proceso de validación del modelo de conductividad y de Pitzer.

Muestra	Análisis químico de los componentes principales en aguas naturales y salmueras de litio, (mg/L)								
	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃	Na	K	Mg	Ca	Li
SUR.1	1700	1080	159	0,025	1160	224	46,2	201	6,67
SUR.2	3170	1030	175	0,49	2060	378	140	115	12,6
SUR.3	8220	2310	540	0,043	5200	852	299	242	33
SUR.4	16300	3240	309	0,045	10400	1630	284	340	56,6
SUR.5	21800	10600	125	0,055	15900	2670	532	714	84
SUR.6	34300	9550	10,2	0,053	22500	3500	899	790	139
SUR.7	36900	11900	215	0,081	25100	3870	982	846	135
SUR.8	69900	27600	1287,1	0,39	51500	7040	1410	786	264
SUR.9	155000	11500	1811,7	0,59	93400	14100	2960	850	530
PAJ.1	6850	364	38,9	13,3	3380	259	220	509	6,4
PAJ.2	8520	1100	70,2	4,58	4210	365	394	650	5,65
PAJ.3	13500	95,4	31,7	21,7	5520	430	586	1500	7,01
PAJ.4	13200	762	55,8	15,4	6490	532	595	646	15,1
PAJ.5	25700	1490	58	3,24	12500	1040	1240	1300	28,9
PAJ.6	32200	3560	79,3	1,04	15500	1330	1440	2370	21,2
PAJ.7	67100	3340	262	13,4	34000	2450	2120	5090	64,5
PAJ.8	84800	3180	431	1,77	40500	3530	2720	6340	91,6
PAJ.9	100000	691	121	64,5	42300	3010	4250	10500	50,5
PAJ.1	6850	364	38,9	13,3	3380	259	220	509	6,4



Tabla A3. Concentraciones ajustadas de las muestras de Salar de la Isla utilizados en el proceso de validación del modelo de conductividad y de Pitzer.

Muestra	Concentración total de soluto, mg/L								
	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃	Na	K	Mg	Ca	Li
SUR.1	1683	1080	159	0,025	1160	224	46,2	201	6,67
SUR.2	3321	1030	175	0,49	2060	378	140	115	12,6
SUR.3	8220	2310	540	0,043	5200	675	299	242	33
SUR.4	16641	3240	309	0,045	10400	1630	284	340	56,6
SUR.5	21800	10600	125	0,055	15900	2145	532	714	84
SUR.6	36900	11900	215	0,081	25100	2279	982	846	135
SUR.7	34300	9550	10,2	0,053	22500	2130	899	790	139
SUR.8	69900	27600	1287,1	0,39	51500	5287	1410	786	264
SUR.9	155000	11500	1811,7	0,59	93400	8497	2960	850	530
PAJ.1	6724	364	38,9	13,3	3380	259	220	509	6,4
PAJ.2	8298	1100	70,2	4,58	4210	365	394	650	5,65
PAJ.3	13376	95,4	31,7	21,7	5520	430	586	1500	7,01
PAJ.4	12847	762	55,8	15,4	6490	532	595	646	15,1
PAJ.5	25160	1490	58	3,24	12500	1040	1240	1300	28,9
PAJ.6	30970	3560	79,3	1,04	15500	1330	1440	2370	21,2
PAJ.7	67513	3340	262	13	34000	2450	2120	5090	64,5
PAJ.8	84800	3180	431	1,77	40500	5867	2720	6340	91,6
PAJ.9	100000	691	121	64,5	42300	4581	4250	10500	50,5
PAJ.1	6724	364	38,9	13,3	3380	259	220	509	6,4



Anexo B: Parámetros para el modelo de volúmenes molares y la correlación de la constante de equilibrio con la temperatura

Tabla A4. Coeficientes para la expresión analítica (ecuación 2.41) de la dependencia de la temperatura de $\log K$.

Especie neutra	Rango T (°C)	Coeficientes				
		a_1	a_2	a_3	a_4	ω
NaCl°	10 - 80	-2,61132	0	27,3552	0	-6,09999
NaOH°	10 - 80	3,19888	0	-1,23174	0	3,50282
CaCl ₂ °	10 - 80	8,50797	0	-3,88922	0	0,555909

Tabla A5. Coeficientes del modelo de volúmenes molares de especies neutras (ecuación 2.40).

Especie neutra	Rango T (°C)	Coeficientes					
		$A_1(-)$	$A_2(T)$	$A_3(1/T)$	$A_4(\log T)$	$A_5(1/T^2)$	$A_6(T^2)$
NaCl°	10 - 80	79,64695936	0,105392035	-14,07225027	-42,73380302	-0,163890513	-6,8201x10 ⁻⁵
NaOH°	10 - 80	-3663,4088	-0,5287506	1,9340x10 ⁵	1326,5866	-1,01054x10 ⁷	0
CaCl ₂ °	10 - 80	126,3067302	0,111815205	-14,01109516	-63,35105325	-0,163890447	-3,91122x10 ⁻⁵