



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS

**Tratamiento de agua para la
recuperación de litio por
electrodiálisis**

TESIS

Que para obtener el título de

Maestra en Ciencias del Agua

P R E S E N T A

Ing. Edna Thalía Jasso Olmedo

DIRECTOR DE TESIS

Dra. Lucía Guadalupe Alvarado Montalvo

Guanajuato, Gto., 2022



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE INGENIERÍAS

TESIS

Que para obtener el título de

Maestra en Ciencias del Agua

P R E S E N T A

Edna Thalía Jasso Olmedo

DIRECTORA DE TESIS

Dra. Lucía G. Alvarado Montalvo

Sinodales

Dr. Locksley Fabián Castañeda Ulloa

Presidente

Dr. Juan Carlos Baltazar Vera

Secretario

Dra. Guadalupe Vázquez Rodríguez

Vocal

Agradecimientos

A Dios por darme la vida y permitirme lograr todos mis sueños. Él cumple sus promesas.

A la Dra. Lucía Alvarado Montalvo por toda su enseñanza y apoyo siempre, porque desde el primer día que la conocí solo he recibido bondad, generosidad, soporte, no acabaría de mencionar todo. Dios le multiplique todo lo buena que es querida maestra.

Al Dr. Martín Caudillo por todo su apoyo brindado durante la experimentación en el Departamento de Minas, Metalurgia y Geología.

A todo el personal de laboratorio de Electroquímica del mismo departamento, que nos tocó trabajar en pandemia y nunca me dejaron sola, al contrario, me brindaron todo lo que estuvo en sus manos para salir avante, en especial al técnico del laboratorio Juan Carlos Martínez.

A mis sinodales la Dra. Guadalupe Vázquez, el Dr. Fabián Castañeda y el Dr. Juan Carlos Baltazar por compartirme de sus conocimientos, por su paciencia y acompañarme en este proceso.

A mis hijos porque me entienden y aman por sobre todas las cosas.

A mi esposo por su apoyo incondicional, por motivarme a ser mejor siempre.

A mis hermanos Brandon, Andrea y Fabrizio por estar conmigo en todo momento, por sus consejos, por levantarme cuando ya no puedo, a mis padres por los valores que me inculcaron y por su lucha incansable por mi futuro, FABE por siempre.

A mis preciosas amigas Gaby, Amisaddai, Cristóbal, Lucy y Cynthia que siempre han creído en mí, también a Kiabeth y Osiris por su valiosa amistad en estos dos años de estudio.

Dedicatoria

A Nathalie la niña quien, desde la noticia de su existencia, me dio una motivación tal que siento que puedo lograr todo lo que me proponga, la que me hace reír, la multifacética, quien me demuestra que todo se puede mientras se quiere.

A Alison la pequeña yo, que me da todo su amor y bondad en todo momento, quien me hace recordar la presencia de Dios y me demuestra que con paciencia y amor todo es posible.

A Fabio quien me hace sentir la persona más importante en el mundo, quien me dice que siempre hay que divertirse en lo que hagas, quien me desestresa con sus ocurrencias y su amor.

A Arturo por apoyarme siempre en todo, por darme su tiempo y su esfuerzo para cumplir mis sueños, esto es de los dos.

A mis suegros porque siempre creyeron en mí, jamás me dejaron rendirme y que desde el cielo me cuidan, esto es para ustedes como se los prometí.

RESUMEN

En presente trabajo se ha desarrollado el estudio experimental para la recuperación de litio a partir de efluentes sintéticos mediante el empleo de electrodiálisis, con el propósito de definir un método de recuperación alternativo al que comúnmente se utiliza para este metal. Dado que el litio se obtiene a menudo a partir de agua de mar y salmueras, en este trabajo se realizaron experimentos aplicando un sistema de Electrodiálisis (ED) para la remoción y recuperación de litio de soluciones sintéticas, utilizando membranas comerciales de intercambio iónico: AMI-7001S y CMI-7000S, respectivamente, con un área efectiva de 30 cm². Se realizaron experimentos con concentraciones de litio de 10, 50 y 100 ppm, además se hizo una modificación en el volumen de estas soluciones siendo que se trabajaron 1000 mL en el caso del diluido y 250 mL en el caso del concentrado; además se adicionaron otros metales a la solución: calcio y magnesio con una concentración de 200 ppm e igualmente se hizo un cambio de volumen los reservorios tal fue el caso de las soluciones que solo contenían litio. Primeramente, se determinó el corriente límite para cada tipo de solución, además se evaluó la solución electródica de entre K₂SO₄ y Na₂SO₄ y el caudal cuyos valores dieran un mejor aprovechamiento al aplicarse posteriormente la electrodiálisis. Como resultados generales, para todas las soluciones, se obtuvieron que la solución electródica a trabajar a menor gasto energético es la de Na₂SO₄ y un caudal de 20 mL min⁻¹. Particularmente, para las soluciones de 10, 50 y 100 ppm Li de volúmenes iguales, un corriente límite de 4.55, 16.64 y 29.61 mA. Para el caso del cambio de volumen estas mismas concentraciones, se obtuvieron 5.37, 18.3 y 32.43 mA respectivamente. En cuanto a la adición de iones, se obtuvieron 63 mA cuando el volumen era el mismo y para el caso de volúmenes desiguales 69 mA. Se procedió a realizar la ED trabajando a una corriente límite del 85%, midiéndose la conductividad, pH y concentración de la solución en los compartimentos de diluido y concentrado, a través del tiempo, alcanzando que, a las 9,4 y 3.3 horas, se presentó un agotamiento total de iones, en el diluido y la captación del ion en el concentrado al completo, aunque con un consumo de energía de 1.8, 3.2 y 6.16 kWhm³. En el caso de las soluciones de volúmenes distintos se obtuvo que a 25, 21 y 27 h fue posible remover y recuperar el 100% de litio sacrificando el gasto energético de 0.8, 3.15 y 7.8 kWhm³. Por su parte, las soluciones multi-iónicas lograron recuperar el total del litio presente en los casos de igual (5.5 h) y cambio de volumen (26 h), teniendo como gasto energético 23.65 y 39 kWhm³. Con todos estos resultados se demuestra que la ED es un excelente método para la recuperación de litio de soluciones que solo lo contienen a él y también para soluciones que presentan más iones, incluso con iones que tienen una competencia con él al ser afines y encontrarse en condiciones parecidas. Por otra parte, es cierto que el gasto energético es elevado en el caso de las concentraciones de mayor concentración y en las multi-iónicas, por lo que se sugiere detener el proceso antes de que se dispare el voltaje, pues aun así se logra una recuperación bastante alta.

CONTENIDO

Resumen	i
Índice de Figuras	vi
Índice de Tablas	ix
CAPÍTULO I	1
Introducción	1
1.1 Justificación	2
1.2 Hipótesis	3
1.3 Objetivos	3
CAPÍTULO II	4
Antecedentes	4
2.1 El litio	4
2.1.1 Propiedades	4
2.1.2 Abundancia	6
2.1.3 Usos y aplicaciones	10
2.1.3.1 Industria Farmacéutica	10
2.1.3.2 Cerámica y vidrio	11
2.1.3.3 Materiales	11
2.1.3.4 Aplicaciones electroquímicas: Fuentes de energía	11

2.1.4	Toxicidad	12
2.2	Métodos de recuperación de litio	12
2.2.1	Producción de litio a partir de pegmatitas	13
2.2.2	Producción de litio a partir de salares	14
2.2.3	Oportunidades y desafíos de la extracción y producción de Litio a nivel mundial	15
2.3	Electrodiálisis	16
2.3.1	Principio	16
2.3.2	Membranas	17
2.3.3	Corriente límite y curvas de polarización	18
CAPÍTULO III		19
Metodología		19
3.1	Análisis del sistema termodinámico Li – H ₂ O	19
3.2	Diseño y arreglo de la celda	19
3.3	Electrodiálisis	22
3.3.1	Determinación de corriente límite, $I_{Lím}$	23
a.	Uso de diferente solución electrodica	23
b.	Uso de diferentes caudales	23
c.	Cambio de volumen en diluido y concentrado	23
d.	Adición de iones Ca ²⁺ y Mg ²⁺	24
3.3.2	Cinética de separación de litio	24

a.	Uso de diferente solución electrodica	24
b.	Uso de diferentes caudales	24
c.	Cambio de volumen en diluido y concentrado	24
d.	Adición de iones Ca^{2+} y Mg^{2+}	24
CAPÍTULO IV		25
Resultados		25
4.1	Sistema termodinámico Li – H ₂ O	25
4.2	Diseño de celda	25
4.3	Determinación de corriente límite	26
4.3.1	Uso de volúmenes iguales	26
4.3.1.1	Uso de solución electrodica K_2SO_4	26
	10 ppm [Li ⁺]	26
	50 ppm [Li ⁺]	28
	100 ppm [Li ⁺]	28
4.3.1.2	Uso de solución electrodica Na_2SO_4	30
	10 ppm [Li ⁺]	30
	50 ppm [Li ⁺]	31
	100 ppm [Li ⁺]	32
4.3.1.3	Análisis de solución electrodica	33
4.3.2	Uso de volúmenes distintos	35
	10 ppm [Li ⁺]	35

	50 ppm [Li ⁺]	35
	100 ppm [Li ⁺]	36
4.3.3	Adición de iones Ca ²⁺ y Mg ²⁺	37
4.4	Electrodialisis (ED)	39
4.4.1	Volúmenes iguales	39
	10 ppm [Li ⁺]	39
	50 ppm [Li ⁺]	41
	100 ppm [Li ⁺]	43
4.4.2	Volúmenes distintos	45
	10 ppm [Li ⁺]	46
	50 ppm [Li ⁺]	48
	100 ppm [Li ⁺]	50
4.4.3	Adición de iones Ca ²⁺ y Mg ²⁺	52
	Volúmenes iguales	53
	Volúmenes distintos	56
	Conclusiones	61
	Referencias	62
	Apéndices	67

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO II	4
Figura 2.1 Diagrama Eh-pH del sistema Li-H ₂ O	5
Figura 2.2 Principales sectores donde es utilizado el litio.	10
Figura 2.3 Proceso de extracción de litio	15
Figura 2.4 Diagrama del proceso de Electrodiálisis	17
CAPÍTULO III	19
Figura 3.1 Compartimentos electródicos y centrales en la celda ED	20
Figura 3.2 Arreglo de la celda ED	20
Figura 3.3 Sistema experimental para el proceso de ED	22
CAPÍTULO IV	25
Figura 4.1 Esquema del movimiento de los iones a la aplicación de un campo eléctrico	25
Figura 4.2 Variación de intensidad de corriente al aplicar voltaje de salida para una solución de 10 ppm Li.	27
Figura 4.3 Variación de intensidad de corriente al aplicar voltaje de salida para una solución de 50 ppm Li..	28
Figura 4.4 Variación de intensidad de corriente al aplicar voltaje de salida para una solución de 100 ppm Li..	29
Figura 4.5 Voltamperometría de barrido lineal, I vs U, para las concentraciones de 10 ppm, 50 ppm y 100 ppm Li, caudal de 20 mL/min	30
Figura 4.6 Curvas de polarización I vs E, [Li ⁺]= 10 ppm, solución electrodica Na ₂ SO ₄ 0.1 M	31
Figura 4.7 Curvas de polarización I vs E, [Li ⁺]= 50 ppm, solución electrodica Na ₂ SO ₄ 0.1 M	32

Figura 4.8	Curvas de polarización I vs E, $[Li^+]= 100$ ppm, solución electrodica Na_2SO_4 0.1 M	33
Figura 4.9	Comparativo de determinación de I_{lim} , $Q=20$ mLmin ⁻¹ , para las $[Li^+]$: 10, 50 y 100 ppm; Na_2SO_4 0.1 M como solución electrodica	34
Figura 4.10	Curvas de polarización I vs E, $[Li^+]= 10$ ppm, en diluido (1000 mL) y en concentrado (250 mL)	35
Figura 4.11	Curvas de polarización I vs E, $[Li^+]= 50$ ppm, en diluido (1000 mL) y en concentrado (250 mL)	36
Figura 4.12	Curvas de polarización I vs E, $[Li^+]= 100$ ppm, en diluido (1000 mL) y en concentrado (250 mL)	37
Figura 4.13	Curvas de polarización I vs E, con solución, $[Li^+]=10$ ppm, $[Mg^{2+}]= 200$ ppm y $[Ca^{2+}]=200$ ppm, volumen en diluido y concentrado (200 mL),	38
Figura 4.14	Curvas de polarización I vs E, $[Li^+]=10$ ppm, $[Mg^{2+}]= 200$ ppm y $[Ca^{2+}]=200$ ppm; volúmenes distintos.	39
Figura 4.15	ED, I_{Lim} 4 mA, volúmenes iguales, $[Li^+]=10$ ppm, a) $[Li]$ vs t y Conductividad vs t, b) pH vs t. c) Potencia vs t	41
Figura 4.16	ED, I_{Lim} 14 mA, volúmenes iguales, $[Li^+]=50$ ppm, a) $[Li]$ vs t y Conductividad vs t, b) pH vs t. c) Potencia vs t	43
Figura 4.17	ED, I_{Lim} 25 mA, volúmenes iguales, $[Li^+]=100$ ppm, a) $[Li]$ vs t y Conductividad vs t, b) pH vs t. c) Potencia vs t.	45
Figura 4.18	ED, I_{Lim} 5 mA, volúmenes distintos, $[Li^+]=10$ ppm, a) $[Li]$ vs t y Conductividad vs t, b) pH vs t. c) Potencia vs t.	48
Figura 4.19	ED, I_{Lim} 16 mA, volúmenes distintos, $[Li^+]=50$ ppm, a) $[Li]$ vs t y Conductividad vs t, b) pH vs t. c) Potencia vs t.	50
Figura 4.20	ED, I_{Lim} 28 mA, volúmenes distintos, $[Li^+]=100$ ppm, a) $[Li]$ vs t y Conductividad vs t, b) pH vs t. c) Potencia vs t.	52
Figura 4.21	ED, $I_{Lim}= 0.053$ mA, $[Li^+]=10$ ppm, $[Mg^{2+}]= 200$ ppm y $[Ca^{2+}]=200$ ppm, volúmenes iguales a) $[Li]$ vs t. y Conductividad vs t; b) $[Ca^{2+}]$; c) $[Mg^{2+}]$; d) pH vs t.; e) Potencia vs t.	55
Figura 4.22	ED, $I_{Lim}= 0.059$ mA, $[Li^+]=10$ ppm, $[Mg^{2+}]= 200$ ppm y $[Ca^{2+}]=200$ ppm, volúmenes distintos a) $[Li]$ vs t. y Conductividad vs t; b) $[Ca^{2+}]$; c) $[Mg^{2+}]$; d) pH vs t.; e) Potencia vs t.	68

ÍNDICE DE TABLAS

CAPÍTULO II	4
<i>Tabla 2.1 Propiedades del litio</i>	5
<i>Tabla 2. 2a Características generales de minerales de Litio</i>	6
<i>Tabla 2.2b Características generales de minerales de Litio</i>	7
<i>Tabla 2.3 Recursos estimados de litio (Mt Li) para los depósitos de salmuera discutidos en el texto</i>	8
<i>Tabla 2.4 Recursos estimados de litio (Mt Li) para los depósitos de pegmatita discutidos en el texto.</i>	9
CAPÍTULO III	19
<i>Tabla 3.1 Especificaciones técnicas de las membranas de intercambio aniónico</i>	21
CAPÍTULO IV	25
<i>Tabla 4.1 Corriente límite de acuerdo con la solución electrolítica</i>	34
<i>Tabla 4.2 Resumen datos de ED para las distintas soluciones analizadas</i>	59
<i>Tabla 4.3 Consumos de energía</i>	60

CAPÍTULO I

Introducción

Dentro del área de tratamiento de aguas, ésta puede tener distintos objetivos, ya sea obtener el agua como un producto principal o bien con el objetivo de extraer algún componente de esta. Se sabe que el agua contiene un sinnúmero de componentes dependiendo del origen de ésta. En este sentido, el agua de mar y la de algunos lagos es una fuente importante de litio, oro e incluso uranio. Se sabe, que más de 20 Mton de litio se encuentran en los mares, así que se considera como un recurso ilimitado por abundancia. Los océanos y algunos acuíferos salados contienen grandes cantidades de litio, lo que hace atractiva su obtención de esta fuente mediante algún método, ya que el litio es un metal altamentepreciado por su aplicación a la fabricación de baterías, y en investigaciones recientes acerca del abastecimiento futuro de litio se piensa que los recursos minerales serán restringidos en un futuro por la sociedad, habiendo un gran debate por el concepto de geológicamente viable (Vikstrom et. al, 2013). En este sentido, varios estudios recientes han estimado que la producción de litio podría no verse satisfecha ante la creciente demanda, especialmente del servicio de transporte. De esta manera, el recurso global de litio deriva principalmente de mineral limitado en años anteriores, por lo que una alta demanda futura de litio para aplicaciones de batería puede incrementarse si la sociedad decide emplear tecnologías de litio para descarbonización del sector transportista (Vikström, et al., 2013). Se ha estimado que la concentración promedio de litio en los océanos es de 0,17 ppm, (Kushnir, et al., 2012) y en teoría, es posible utilizar una amplia gama de tecnologías avanzadas para extraer litio del agua de mar, al igual que en el caso del oro. Un experimento japonés a pequeña escala logró producir 750 g de litio metálico a partir del procesamiento de 4200 m³ de agua con una eficiencia de recuperación del 19,7% (Fasel, et al., 2005). En teoría, aproximadamente 0,8 kWh es obtenible cuando 1 m³ de agua dulce fluye al mar, (Mej, et al., 2018). También se han investigado las soluciones sintéticas de extracción de alta salinidad (por ejemplo, bicarbonato de amonio o cloruro de sodio) para recuperar el calor residual de bajo grado en un motor térmico osmótico de circuito cerrado (Luo, et al., 2012) y para el almacenamiento de energía como una batería de concentración. Actualmente existe poca información acerca de la recuperación de litio en salmueras por electrodiálisis usando intercambio de iones por membrana monovalente selectiva (Nie et al., 2017) demostraron que la obtención fraccionaria de iones de litio del magnesio por electrodiálisis demuestra

superioridad económica y técnica comparada con otros procesos electroquímicos. Actualmente existe poca información acerca de la recuperación de litio en salmueras por electrodiálisis usando intercambio de iones por membrana monovalente selectiva. (Nie et al., 2017) demostraron que la obtención fraccionaria de iones de litio del magnesio por electrodiálisis demuestra superioridad económica y técnica comparada con otros procesos electroquímicos.

En esta investigación se propone la recuperación de Litio, a través del tratamiento de soluciones sintéticas con contenido de este elemento a través de la tecnología electrodiálisis, aprovechando que esta tecnología es pertinente en la aplicación de efluentes acuosos de baja concentración iónica. Logrando, a través de un diseño adecuado de celda, separar especies iónicas de manera selectiva a través de una membrana de intercambio iónico por la acción de un campo eléctrico, logrando entonces, un flujo de iones de una disolución que va desde la menos concentrada (denominado canal o compartimiento diluido) hacia la más concentrada. Entre las ventajas que ofrece la Electrodiálisis, se encuentra el hecho de que trabaja a un intervalo mayor de concentraciones que osmosis inversa o el intercambio iónico logrando una remoción que va desde el 95% hasta un 97%, eficiente energéticamente, así como la no generación de subproductos orgánicos, sin embargo, como inconvenientes se encuentra que requiere aplicarse sobre un proceso libre de sólidos y la membrana es sensible a factores como temperatura y pH (Opazo et al., 1990).

1.1 Justificación

El aumento de la demanda mundial de litio, de 180.000 toneladas de carbonato de litio equivalente en 2015, cuenta con proyecciones de hasta 1.6 M toneladas para 2030, de las cuales se espera que 1.4 M toneladas se destinen a la fabricación de baterías de iones de litio para movilidad eléctrica. Hay 43.6 millones de toneladas de litio en las fuentes terrestres, incluyendo 16.7 millones de toneladas en minerales y 26.9 millones de toneladas en salmueras (Martin, et al., 2017). El método actual para extraer litio de las salmueras, que típicamente tienen concentraciones de entre 100 y 1.000 ppm, se basa en la evaporación y precipitación química, que requiere mucho tiempo debido al proceso de pretratamiento para concentrar iones de litio, lo que además profundiza la crisis hídrica presente en las zonas de extracción. Algo que ha llamado la atención de numerosos científicos en las últimas décadas ha sido la presencia de litio en el agua. Naturalmente, el agua del grifo puede poseer cantidades muy variables de litio, dependiendo de los minerales con los que haya estado en contacto antes de llegar a los depósitos. Esto ha llevado a sugerir a algunos investigadores que, quizás, se podrían detectar ciertos beneficios en la salud mental de las personas que viven en lugares con un suministro más rico en litio, recopilándose datos de un total de 1.286 localidades, ubicadas en Japón, Austria, Inglaterra, Grecia, Italia, Lituania y Estados Unidos. Las regiones analizadas en el meta-análisis tenían también en cuenta dosis muy variadas, que iban desde los 3.8 microgramos por litro hasta los 80 microgramos por litro. Las dosis empleadas en psiquiatría son mucho más elevadas, de unos 200 miligramos al día. No obstante, se ha

comprobado que cantidades mucho más bajas, de 400 microgramos al día, son suficientes para mejorar el estado de ánimo. Por eso, la teoría de muchos científicos es que, en los lugares con cantidades más elevadas de litio en el agua, sumado al de la dieta, podrían detectarse beneficios.

1.2 Hipótesis

Un sistema de Electrodiálisis a escala laboratorio permitirá la recuperación de más del 90% de litio de soluciones sintéticas de 10, 50 y 100 ppm Li.

1.3 Objetivo General

El objetivo general de esta investigación es el de diseñar un proceso para el tratamiento de efluentes con contenido de Li por medio de electrodiálisis que permita recuperar más del 90% de éste, utilizando para ello soluciones sintéticas a concentraciones típicas de los efluentes descarga y en el agua de mar.

1.4 Objetivos Específicos

- Diseñar la celda de electrodiálisis para la recuperación de Li
- Definir parámetros óptimos para la operación de la celda
- Lograr la recuperación del Li de la solución sintética
- Conocer la velocidad de recuperación de litio por ED

CAPÍTULO II

Antecedentes

El Litio es hoy, uno de los elementos más importantes en el ámbito de energía ya que su utilización en las baterías ya que es el metal más ligero, puede recibir fácilmente electrones y también recibirlos, es un buen conductor de electricidad y de calor. Ahora bien, entre los métodos de obtención del litio se encuentran: evaporación de salmueras y extracción de minerales. Y como parte de recuperación de efluentes en el tratamiento de aguas: electrólisis, ósmosis, evaporación, precipitación química, separación por membranas. Si bien, los métodos de separación por membranas poseen gran relevancia dentro del tratamiento de aguas por el ahorro de energía y su alta eficiencia (Ali et al., 2018), este es un método capaz de apoyar en la recuperación iónica. A continuación, se describirá la información necesaria para comprender los detalles del proyecto.

2.1 El Litio

El litio lleva este nombre, ya que proviene de la palabra griega "lithos" que significa "piedra". En la tabla periódica de los elementos, es representado por el símbolo Li, con un número atómico de 3 y una masa molar de 6.941 uma. Es un metal blando de color blanco plateado que pertenece al grupo alcalino de elementos, lo que lo hace muy reactivo e inflamable. Por esta razón, nunca se encuentra libre en la naturaleza, apareciendo solo en compuestos, generalmente iónicos (Vikström et al., 2013). El litio fue identificado en 1817 por el químico sueco Johann August Arfwedson al estar analizando una petalita (Li, Na, H) $(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ (Krebs, 2006);

2.1.1 Propiedades

El litio es más liviano que el agua, aproximadamente la mitad de su densidad ($d= 535 \text{ kg/m}^3$), por lo que puede flotar. Además, está clasificado dentro de la escala de Mohs de dureza mineral con 0,6 (hasta 10), por lo que es de fácil rayadura. Si se enlistaran las propiedades del llamado actualmente "oro blanco" (Tabla 2.1), es probable que lo primero

que se piense, es que su potencial es limitado, pero en realidad es un metal muy preciado para gran variedad de los sectores industriales. El potencial electroquímico del litio es el más alto de entre todos los elementos de la tabla periódica, lo que es aprovechado en la conformación de baterías, ya que el litio permite una entrega de carga sin problema y proporcionando un excelente almacenamiento de energía (Sterba et al., 2019). Cabe mencionar, que además del beneficio energético, entre las demás propiedades del litio, están las de poseer un bajo coeficiente de expansión térmica, una capacidad calorífica más alta (por la cual es usado a menudo en refrigerantes para la transferencia de calor) (Wallace, 2012), presenta características de fundente y también como catalizador, y durante la fundición de vidrio fundido actúa como modificador de la viscosidad.

Tabla 2. 1. Propiedades del Litio

Número atómico	Masa atómica, g/mol	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C	Densidad kg/ m ³	Abundancia en la corteza terrestre
3	6.941	181	1342	535	130

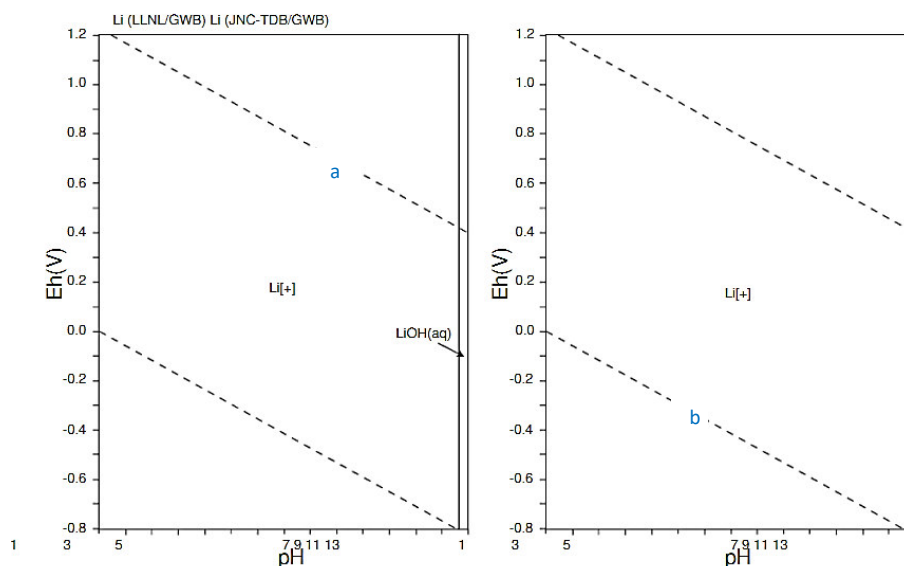


Fig. 2.1 Diagrama Eh-pH del sistema Li-H₂O (Fuente: Takeno, 2005)

Dentro de las características importantes a destacar del litio son sus propiedades termodinámicas. Las regiones de estabilidad termodinámica de las especies de un metal se pueden determinar con un diagrama potencial-pH conocido también como diagrama de Pourbaix. La Figura 2.1 es una representación gráfica del potencial (ordenada) en función

del pH (abscisa) para el litio bajo condiciones estándar (agua a 25°C). Se observa que el litio es un metal noble, ya que el metal en su forma elemental es la fase termodinámicamente estable en el sistema Li-H₂O, esto indica condiciones de inmunidad, es decir el litio no podrá reducir al agua en esta sección. La línea punteada a representa el equilibrio de descomposición del agua con desprendimiento de oxígeno en forma de gas (condiciones oxidantes) y la b de hidrógeno gaseoso (condiciones reductoras). La zona que queda entre las líneas a y b es estable con respecto al oxígeno y al hidrógeno.

2.1.2 Abundancia

El litio se encuentra en la corteza terrestre en los fluidos hidrotermales principalmente, en cantidades significativas en salmueras geotérmicas o salmueras de petróleo, es el décimo cuarto elemento más abundante en el agua de mar (170 ppb), no así en el agua natural donde presenta una concentración de entre 1-10 ppb (Christmann et al., 2015). También se presenta como un compuesto mineral en rocas ígneas y en minerales arcillosos. Debido a su cantidad de yacimientos alrededor del mundo es un elemento fácil de encontrar, pero difícil de recuperar. Más de 100 minerales contienen litio, pero actualmente solo 3 de ellos son explotados comercialmente: lepidolita, espodumena o petalita (Meshram et al., 2014). En las Tabla 2.2a y Tabla 2.2b se describen algunos minerales típicos que contienen litio y sus características:

Tabla 2.2a Características generales de minerales de Litio (Fuente: Etcheverry et al., 2021)



Nombre	Fórmula	Contenido de litio (%)	Yacimientos
 Amblygonita	(Li, Na) AlPO ₄ (F, OH)	3.44	Alemania, Suecia, Estados Unidos, Canadá, Namibia, Mozambique.
 Eucryptita	LiAlSiO ₄	5.51	Australia, Canadá, Egipto, Estados Unidos, Finlandia, Namibia, Portugal, Sudáfrica

Tabla 2.2 b Características generales de minerales de Litio (Fuente: Etcheverry et al.,2021)

Nombre	Fórmula	Contenido de litio (%)	Yacimientos
 Hectorita	$\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0.53	Estados Unidos
 Jadarita	$\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$	3.16	Zimbabwe
 Lepidolita	$\text{KLi}_2\text{Al}(\text{Al}, \text{Si})_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$	3.58	Brasil, República Checa, República Dominicana, Estados Unidos
 Petalita	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	2.09	Zimbabwe, Namibia, Canadá, Brasil y Rusia
 Espodumena	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	3.73	Canadá, Australia, Zimbabwe, Congo, Brasil, Rusia, China y Argentina.
 Zinnwaldita	$\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}(\text{Al}, \text{Si}_3)\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$	1.59	Alemania y República Checa

En cuanto a los yacimientos más importantes de Li por pegmatitas tenemos el de Australia con 0.85 Mton (megatoneladas), le sigue China con 0.48 Mton. En la Tabla 2.3 se aprecia que, en cuanto a la distribución en el mundo, los yacimientos de pegmatitas son muy irregulares además que sus leyes (contenido de litio) son muy diferentes entre cada uno. Cabe destacar que esto es un tema importante para la obtención de litio a partir de minerales, pues la idoneidad de la explotación de un depósito depende de la accesibilidad que se tiene al recurso y si es económicamente viable pues, aunque se cuente con una buena ley, si la extracción del metal es más costoso que se beneficio es más probable que se decline su extracción. En 2020 el primer país productor de litio a nivel mundial es Australia con aproximadamente 40 mil toneladas métricas producidas (Statista, 2021) a partir de minerales, principalmente de espodumena. La petalita se usa comúnmente para la fabricación de vidrio debido a su alto contenido de hierro, mientras que la lepidolita se usaba anteriormente como fuente de litio, pero en la actualidad ha perdido su importancia debido al alto contenido de flúor.

Los principales yacimientos de litio en salmueras se encuentran en sudamérica, específicamente en el nombrado “Triángulo de Litio”, que está formado por Argentina, Chile y Bolivia, aunque también los países de Australia, China y Estados Unidos forman parte de alrededor 70% en peso de los recursos de litio que se encuentran en las salmueras (Ying et. al., 2020).

Tabla 2.3. Recursos estimados de litio (Mton Li) para los depósitos de salmuera discutidos en el texto. (Fuente: Kesler et al. 2012)

Depósito	Li (Mton)
Uyuni, Bolivia	10.2
Atacama, Chile	6.30
Olaroz, Argentina	1.50
Zabuye, China	1.50
Rincón, Argentina	1.10
Diablillos, Argentina	0.90
Tajinar, China	0.90
Hombre Muerto, Argentina	0.80
Sal de Vida, Argentina	0.30
Clayton, Valley, EUA	0.20
Damxung, China	0.18
TOTAL	21.60

Tabla 2.4. Recursos estimados de litio (Mt Li) para los depósitos de pegmatita discutidos en el texto. (Fuente: Kesler et al. 2012)

Depósito	Li (Mton)
Greenbushes, Australia	0.85
Jiajika, China	0.48
Bessemer City, EUA	0.42
Manono-Kitolo, RDC	0.33
Kings Mountain, EUA	0.32
Kamativi, Zimbabwe	0.28
Barkam, Zimbabwe	0.22
Vishnyakovskoe, Rusia	0.21
Karibib, Namibia	0.15
Tanco, Canadá	0.14
James Bay, Canadá	0.13
Quebec Lithium, Canadá	0.11
Mt. Cattlin, Australia	0.09
Bikita, Zimbabwe	0.06
FI, Canadá	0.03
Thor, Canadá	0.02
Violet, Canadá	0.01
Ullava, Lännta, Finlandia	0.01
Aracuai, Brasil	0.01
Nama Creek, Canadá	0.01
Total	3.89

Según (Kesler et al.,2012) los depósitos de salmuera y de pegmatitas, además de otros como yacimientos petrolíferos que no se mencionan aquí, serán suficientes para cubrir la demanda estimada de litio que según (Gruber et al.,2011) es de casi 20 Mt para el próximo siglo, todo esto siempre y cuando se reciclen las baterías, por lo que además de esto, es imprescindible para abastecer la demanda mundial de litio para los próximos

años, la implementación de otras tecnologías que coadyuven a recuperar el litio de otras fuente.

2.1.3 Usos y aplicaciones

Además del uso potencial en el sector energético, el litio es utilizado en muchas más industrias. También se encuentra presente de forma natural en un gran número de alimentos, como la carne, el pescado, los huevos y muchos vegetales. A continuación, en la Figura 2.2, se mencionan algunos de los sectores en donde es más representativo el uso del litio.

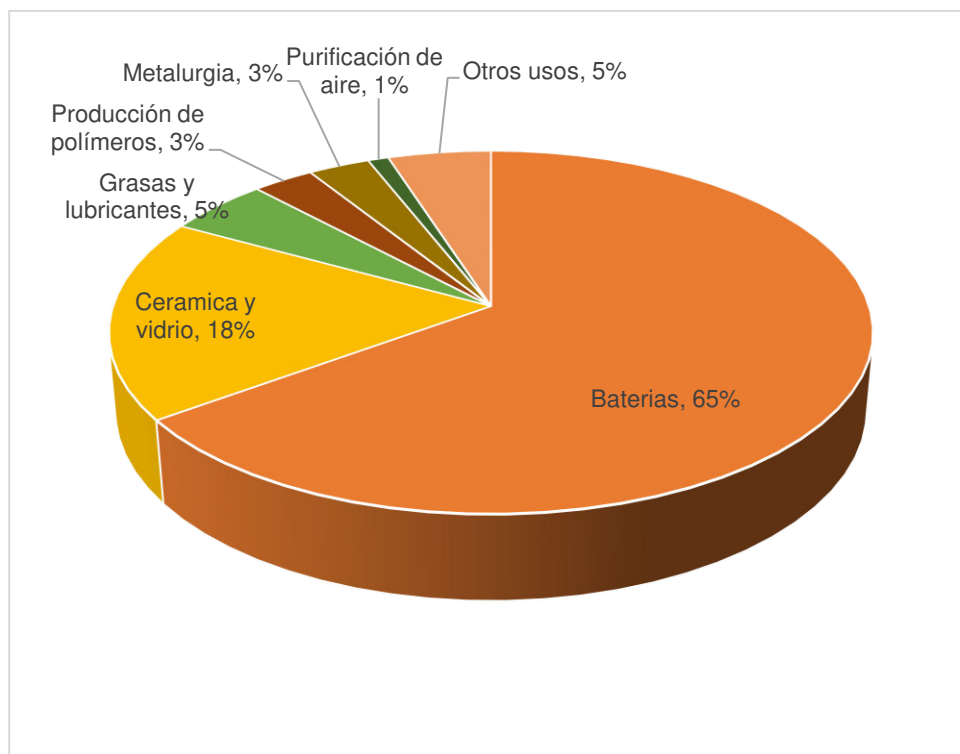


Fig. 2.2 Principales sectores donde es utilizado el litio. (Fuente Catalán, 2020).

2.1.3.1 Industria Farmacéutica

Es de las sustancias más empleadas para tratar un sinfín de trastornos psiquiátricos. Desde el año 1880 una de las sustancias más empleadas en el desarrollo de fármacos para tratar un gran número de trastornos psiquiátricos, desde la bipolaridad hasta la depresión. Es un elemento traza, que en medicina se utiliza desde la segunda mitad del siglo XX como un estabilizador del ánimo. Su uso se remonta al año 1880, como antigotoso, y a la década de los años 40, como sustituto de la sal. En 1949 se reconoció su acción antimaniaca y en la década de los cincuenta, en Europa, se inició su empleo en la enfermedad maníacodepresiva (Bodwen, 1998).

2.1.3.2 Cerámica y vidrio

Uno de los materiales más usados en cuanto al sector de fusión se refiere es el de óxido de litio, que es de los compuestos de litio más conocidos y utilizados a nivel mundial. El carbonato de litio (Li_2CO_3) es calentado teniendo como producto el óxido de litio que es usado en la fundición de sílice ya que su aplicación afecta la viscosidad permitiendo realizar un mejor trabajo y además se reduce el tiempo de fusión y el coeficiente de expansión térmica

2.1.3.3 Materiales

Los materiales procedentes del litio presentan excelentes propiedades físicas y químicas lo que hace que su aplicación sea muy extensa: metalurgia, vidrio, medicina, campo de energía entre muchas otras (Ji et al., 2018). Industrialmente se producen a partir del litio varios compuestos, siendo los más comercializados: el carbonato de litio (Li_2CO_3), el hidróxido de litio (LiOH) y el hidróxido de litio monohidratado de litio ($\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$). El hidróxido en sus dos versiones es utilizado para producir material de cátodo para baterías de iones litio. Por su parte el carbonato de litio también es utilizado en baterías del mismo ión (Met-Chem, 2016). Desde luego, el área más importante que abarca el metal en estudio en estos momentos son las baterías. La producción mundial de litio aumentó en un estimado 13% a 43,000 toneladas en 2017 en respuesta al aumento de la demanda de baterías de litio, que puede aumentar hasta el 66% de la producción mundial de litio para 2025 (Wang et al., 2018).

2.1.3.4 Aplicaciones electroquímicas: Fuentes de energía

El litio es ampliamente utilizado en la construcción de baterías, debido a que proporcionan un alta densidad de energía-potencia, breves retrasos en el voltaje y bajas tasas de autodescarga, tienen una larga vida útil y presentan un peso ligero (Yang et. al., 2020)

Existen cuatro tipos principales de baterías:

1. Ácido de plomo (LA)
2. Níquel-cadmio (NiCd)
3. Níquel-hidruro metálico (NiMH)
4. Iones de litio

Respecto a las baterías de plomo y níquel presentan mayor energía específica (hasta 3 veces más que NiCd), menos del 5% de tasa de autodescarga (3 a 6 veces menos que

otras), alto voltaje nominal de la celda (hasta 3 veces más que el NiCd) y otras características (Sterba et al., 2019). Por otro lado, las baterías de iones de litio son las más caras del mercado. A pesar de su costo, se utilizan a diario en dispositivos electrónicos domésticos, dispositivos electrónicos portátiles o vehículos eléctricos.

Las baterías de iones de litio permiten el almacenamiento de energía en dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y el almacenamiento de energía renovable intermitente (Flexer et al., 2018). Las baterías de litio más comunes son: óxido de cobalto de litio, con alta energía específica pero solo un rendimiento moderado, potencia específica, seguridad y vida útil (utilizado para móviles, computadoras portátiles, cámaras); óxido de litio y manganeso, con mejor desempeño en potencia, seguridad y vida útil específicas (utilizado para herramientas eléctricas y dispositivos médicos); y óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto, el candidato preferido para los vehículos eléctricos ya que tiene la tasa de autocalentamiento más baja (Buchmann, 2021). Este tipo de baterías cumple con los requerimientos necesarios para ayudar a la sostenibilidad del uso de transportes eléctricos, aunque por otro lado el alza en la demanda no tanto, pues según (Grosjean et al., 2012) la escasez de litio podría terminar amenazando la oferta del mercado de vehículos eléctricos en la cantidad de litio disponible para solventar tal producción en los próximos años, también (Sverdrup, 2016) identificó una notable diferencia entre el consumo y la producción.

2.1.4 Toxicidad

Los iones litio son tóxicos para el sistema nervioso central, aunque para el tratamiento de desórdenes bipolares suelen usarse dosis de 0.5 g/ día de carbonato de litio pero 2 mmol/L es tóxico para el consumo humano y 4 mmol/L es fatal. La toxicidad del litio depende de la solubilidad del compuesto del que se trate. El hidróxido, carbonato y óxidos de litio son soluciones muy cáusticas que pueden generar quemaduras en la piel mientras el haluro de litio causa resequedad. La exposición al litio puede presentar los siguientes efectos: náuseas, vértigo, sed, dificultad para hablar y temblores (Kamienski et. Al., 2004).

El litio es altamente tóxico para el sistema nervioso, el sistema digestivo y los riñones (Moncrieff, 2018). Sus efectos sobre el sistema nervioso pueden desencadenar temblor en las manos, enlentecimiento del pensamiento, latencia en el tiempo de respuesta y disminución en la creatividad (Judd et. Al., 1977). Otros de sus efectos adversos es el daño a la glándula tiroidea desarrollando hipoactividad, alterando los niveles de calcio en el cuerpo y afectando los huesos, por otra parte, se ve un aumento considerable en el peso (Kibirige et. Al., 2013).

2.2 Métodos de recuperación de litio

Como se mencionó con anterioridad, existen principalmente dos tipos de depósitos que son la fuente de explotación de litio: las pegmatitas y los salares. A continuación, se

describirá de manera general como es que se llevan a cabo estos procesos desde el inicio con la etapa de prospección, seguida de la exploración, que si estas dos etapas son favorables avanzamos a la evaluación económica, luego a la prefactibilidad y factibilidad, todo esto antes de la explotación. Las mencionadas etapas son las que se necesitan en todo proyecto minero para encontrar, cuantificar el recurso y por supuesto que este sea económicamente redituable para la empresa. Para que se lleve a cabo la segunda parte de este proceso siempre deben ser positivas las condiciones ambientales y sociales, si es así, se da lugar al diseño de explotación y construcción de una planta de procesamiento de minerales.

2.2.1 Producción de litio a partir de pegmatitas

Este proceso es muy similar a las explotaciones tradicionales (a tajo abierto o cerrado) de otros metales que se extraen de la tierra. Este proceso usado principalmente en Australia, Zimbabwe, China y Brasil, comienza con la explotación de minerales y sigue con el proceso de concentración donde la primer etapa es la de chancado, seguido de molienda y flotación donde finalmente se obtiene un concentrado de litio con una ley que va desde 6.0 hasta 6.5% de Li_2O , antes de la concentración del mineral, el contenido promedio de óxido de litio del 1.5%.

Por otra parte, si como producto final se requiere hidróxido de litio (LiOH), la mezcla del proceso anterior es molida y lixiviada, la pulpa se sedimenta y se pone a filtrar. El filtrado se evapora y cristaliza en hidróxido de litio monohidratado, después para obtener cristales secos de monohidrato, se centrifuga y seca a temperatura entre 80- 120°C con vapor indirecto. La solución que se retuvo en la centrifugadora se regresa al cristalizador y una porción pequeña se descarta para evitar la acumulación de impurezas como magnesio (Mg), calcio (Ca), cloro (Cl), aluminio (Al), y potasio (K). Para desincrustar el hidróxido de litio que se forma rápidamente en los cristalizadores, se realiza un lavado semanal con ácido clorhídrico (HCl) provocando la formación de cloruro de litio. Si lo que se busca es hidróxido de litio anhidro, se calcina a baja temperatura (100-120°C) y al vacío el monohidrato y como este compuesto es higroscópico es envasado rápidamente.

Para producir carbonato de calcio, una vez que la espodumena es calcinada y molida, es tratada con vitriolo (98%) a una temperatura de 250 °C en un reactor en agitación para formar sulfato de litio soluble que es extraído por lixiviación de la calcina con agua a 50-60°C, por una parte se decanta y filtra la pulpa, mientras la solución se trata con hidróxido de calcio provocando la precipitación de los sulfatos de calcio y alúmina (y otros si es que están presentes) y dejando el hidróxido de litio. La reacción de la espodumena con ácido sulfúrico concentrado a 250°C ocurre en forma de una pasta semi-plástica que hace referencia a la consistencia del cemento. Dicha reacción provoca la formación de ácido sulfúrico gaseoso, dióxido de azufre (SO_2) y óxido de azufre (SO_3) por lo que es necesario neutralizarlos con equipo especial como son mezcladores u hornos de piso. El carbonato de litio es lavado con agua a 90-95°C, esta agua de lavado es recirculada al proceso para aprovechar el litio disuelto, la pureza de este carbonato de litio es del 98.5- 99%.

2.2.2 Producción de litio a partir de salares

La salmuera extraída mediante bombeo es sometida a evaporación en piletas que se encuentran en las mismas salinas, obteniéndose iones que conforman la solución, que además de litio son: magnesio, calcio, boro, bromo, carbonatos, cloruros, nitratos, magnesio, potasio y sodio. La concentración de cada uno de los elementos antes mencionados varía en cada región del mundo de donde sea extraída la salmuera, y es por esta variabilidad en la composición de cada salar que su tratamiento es específico y lógicamente su proceso de recuperación (Renstch, 2011). Después de la evaporación, lo recuperado es llevado a la planta de procesos, en la que se aplicará todos los procesos metalúrgicos adecuados y llegar a un contenido de litio que en promedio es de 6% y los compuestos más comunes en los que se entregan como producto final son carbonato de litio grado industrial o batería, hidróxido de litio, cloruro de litio, fluoruro de litio dependiendo de lo que el cliente necesite como materia prima.

Como es de esperarse, durante el procesamiento de los minerales existen elementos indeseables que deben ser removidos para así incrementar la pureza del producto final. En este sentido, para la eliminación del boro se utiliza un disolvente (resina) paso seguido se eliminan el magnesio y el calcio, para lo cual es necesario agregar una combinación de cal con dióxido de carbono. Después se precipita el carbonato de litio con carbonato de sodio (soda ash) a una alta temperatura ya que el carbonato de litio presenta escasa solubilidad y con este paso se permite separar del resto de los compuestos. Se realiza un lavado de la solución obtenida. La salmuera residual contiene partes recuperables de litio que se recicla en las piletas de evaporación. Se obtendrá cloruro de litio si al carbonato de litio se le adiciona ácido clorhídrico, con una posterior concentración por cristalización en evaporadores al vacío. El cloruro de litio puede ser sometido a un proceso posterior y conseguir así, como producto final, litio metálico.

En la Figura 2.3 se puede apreciar el proceso productivo que se lleva a cabo en Olaroz, un proyecto minero argentino cuyas empresas controlantes son Orocobre (australiana, 66,5%), Toyota Tsusho (japonesa, 25%) y Jujuy Energía y Minería Sociedad del Estado (JEMSE- argentina, 8,5%).

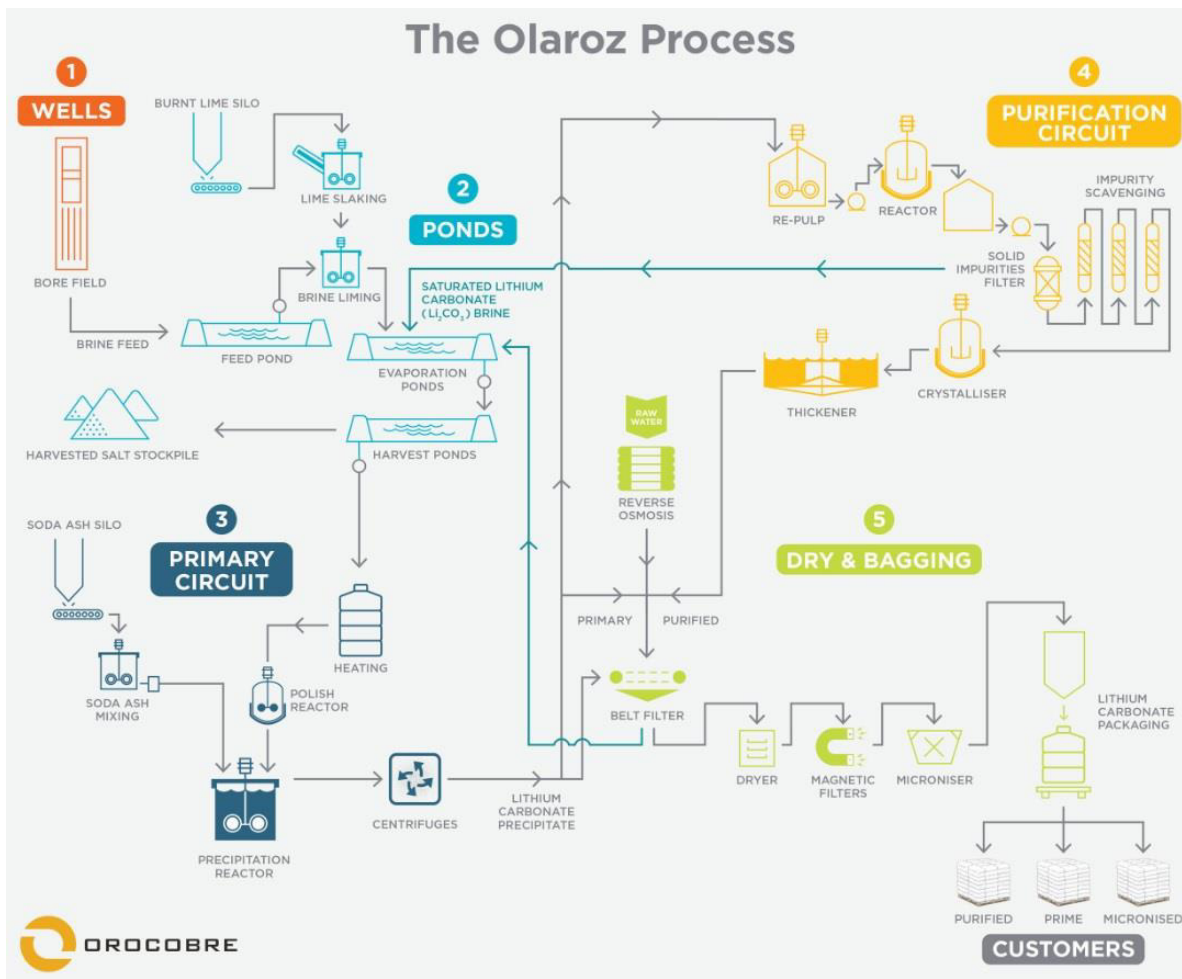


Fig. 2.3 Proceso de extracción de litio. Fuente: (OLAROZ,2022)

2.2.3 Oportunidades y desafíos de la extracción y producción de Litio a nivel mundial

La mayor parte de la producción mundial de litio se deriva de minerales, después de ser explotados por cientos de años, los minerales de litio han estado a punto de no poder cumplir con la demanda. En los últimos años la explotación minera ha estado en el ojo del huracán porque tiene demasiados efectos colaterales como son el impacto ambiental, contaminación, invasión en las distintas comunidades donde se establecen las plantas de procesamiento y por supuesto el costo energético excesivo (Flexer et. al., 2018). Por su parte la extracción de litio por salmueras es, como dice Kesler et. al., 2012 es un método facilísimo y el más barato para la obtención de litio.

En los últimos años, la recuperación de litio que se encuentra en la salmuera se ha convertido en un medio importante para cerrar la brecha entre la oferta y demanda del litio, porque alrededor del 70-80% en peso de los recursos totales de litio se encuentran en las salmueras (Wang et al., 2018). En los últimos años, la mayoría de los países del mundo cambiaron la dirección de la extracción de litio hacia la salmuera del lago salado.

Los métodos para extraer litio a partir de las salmueras son diversos pues la aplicación de alguno depende de la naturaleza de la solución a tratar, es decir, del tipo de iones presentes en la salmuera. Actualmente para tratar las salmueras y extraer el litio se utilizan varias tecnologías como: precipitación, extracción por disolventes, adsorción específica, electrólisis, nanofiltración, membranas de soporte líquido, membranas de inclusión poliméricas (Paredes et al.,2020) todas ellas desafortunadamente dependen de factores como la cantidad de precipitante y absorbente además de la adecuada elección de los reactivos y materiales adecuados como el absorbente, que afectan su viabilidad económica.

La electrodiálisis es una operación simple, de bajo gasto de energía, amigable con el ambiente que puede ser una solución factible económicamente para condensar litio a partir de salmuera e incluso agua de mar (concentrada), teniendo en cuenta el fuerte electrolito de la solución acuosa de sal de litio. Este utiliza una membrana de intercambio iónico que puede ser de tipo catiónica o aniónica. Los cationes en el compartimento de desalación pasan a través de la membrana de intercambio aniónico y llegan al compartimento de concentración, mientras que los aniones son interceptados en el compartimento de desalación, logrando así el propósito de recuperar el litio.

2.3 Electrodiálisis

2.3.1 Principio

La Electrodiálisis (ED) es un proceso electroquímico de membrana, que utiliza el campo eléctrico como fuerza impulsora para separar y concentrar los componentes iónicos de los electrolitos (Ye et al., 2019). La electrodiálisis se considera como una aplicación industrial que conlleva respeto al medio ambiente, adecuada operatividad y rentabilidad y es utilizada en muchas áreas incluidas la desalinización de agua de mar, aguas residuales y tratamiento de agua salobre (Reig et al., 2014).

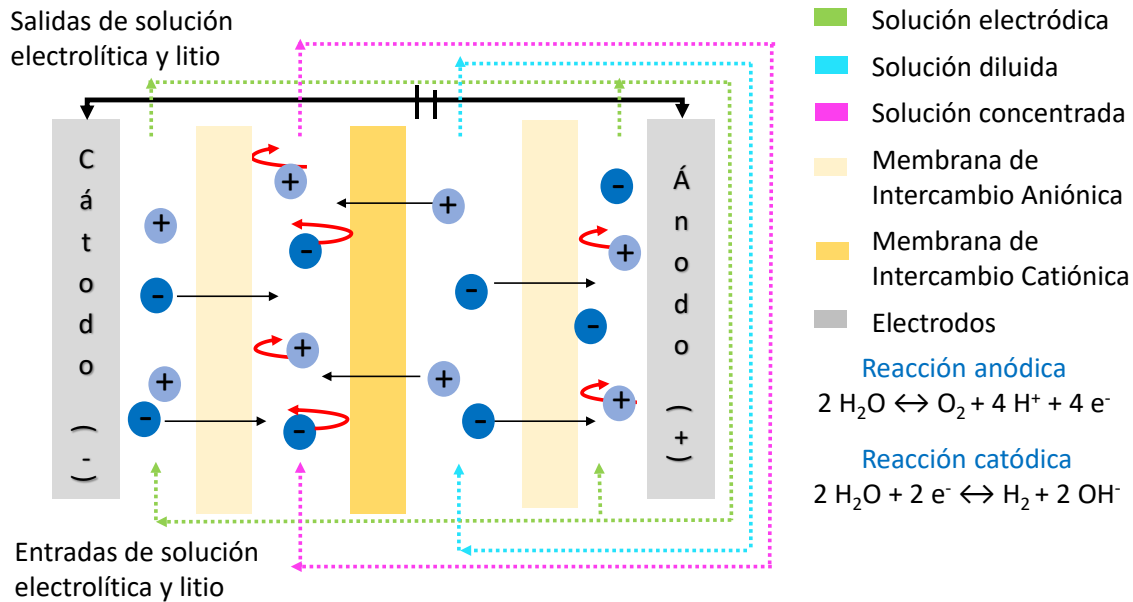


Fig. 2.4 Diagrama del proceso de Electrodiálisis. Fuente: (Vázquez, 2017)

2.3.2 Membranas

La celda de electrodiálisis es un reactor electroquímico, en el cual se generan compartimentos de solución electrolítica, concentrada y diluida, con el posicionamiento de membranas de intercambio iónico (IEM). Estas membranas son afines a cationes (CEM: por sus siglas en inglés Cation Exchange Membrane) o aniones (AEM: por sus siglas en inglés Anion Exchange Membrane), lo cual básicamente indica qué iones, ya sean positivos o negativos, fluirán a través de ellas (Khan et al., 2017). Las AEM se pueden construir a partir de polímeros tales como: poli (óxido de 2,6-dimetil-1,6-fenileno) (PPO), polisulfona, poli (ftalazinona éter sulfona cetona) (PPESK), poliéter imida, poliestireno, poli (ftalazinona etercetona) (PPEK) y poli (éter de arileno) (Khan et al., 2016). En la celda las membranas están separadas por diferentes tipos de espaciadores que forman compartimentos individuales que permite que ingresen diversos flujos de líquido sin mezclarse. Estos espaciadores separan las membranas y contienen la distribución de las corrientes de flujo. Al colocar las membranas, intercaladas, se logrará que cationes y aniones puedan fluir a través de ellas, moviéndose a otro compartimento de manera selectiva. En una celda las membranas están separadas por diferentes tipos de espaciadores que forman celdas individuales. Estos espaciadores separan las membranas y contienen la distribución de las corrientes de flujo. También proporcionan una mezcla adecuada de las soluciones en la celda. Al colocar múltiples membranas en una fila, que permitan fluir iones con carga positiva o negativa alternativamente, los iones pueden ser removidos desde el agua residual. En algunas columnas la concentración de iones tendrá lugar, y en otras columnas los iones serán removidos. El flujo concentrado de agua salada se circula hasta que alcanza un valor que permite la precipitación (Mohammadi et al., 2021). En este punto el flujo se descarga.

Esta tecnología, entonces, puede ser aplicada para remover iones del agua y al mismo tiempo concentrarlos en otro compartimento. Las partículas que no llevan una carga eléctrica no son removidas. Las membranas selectivas de catión están compuestas por poliestireno sulfonado, mientras que las membranas selectivas de anión están compuestas por poliestireno de amonio cuaternario (Jang et al., 2020). Algunas veces es necesario el pretratamiento antes de que la electrodiálisis pueda tener lugar. Los sólidos suspendidos con un diámetro que excede los 10 μm necesitan ser removidos previamente, o de lo contrario tapan los poros de la membrana, incrementándose entonces la resistencia en el sistema por factor de ensuciamiento. También hay sustancias que son capaces de neutralizar una membrana, tales como aniones orgánicos grandes, coloides, óxidos de hierro y óxido de manganeso (Dlugolecki et al., 2008), ello obstaculiza el efecto selectivo de la membrana. Los métodos de pretratamiento que ayudan a la prevención de estos efectos son las filtraciones de carbón activo (para materia orgánica), la floculación (para coloides) y las técnicas de filtración.

2.3.3 Corriente límite y curvas de polarización

Como consecuencia de la aplicación de un potencial eléctrico, se produce una corriente eléctrica. La intensidad de esta corriente en el electrodo es recíproca a la velocidad de transporte de iones que atraviesan la membrana. Naturalmente la concentración de iones va a la baja y como resultado un desabasto de iones que hagan circular la corriente por lo que se presenta la disociación del agua (producción de iones H^+ y OH^- que conducirán la corriente). En este punto, la corriente recibe el nombre de corriente límite I_{lim} . Si se pasa este punto, se incrementará la resistencia del sistema y por lo tanto se consumirá más energía, por otra parte se generan cambios en el pH que dependiendo de la naturaleza de las soluciones, se pueden presentar precipitaciones en las membranas. Por este motivo es recomendable operar un sistema de ED de entre 75-85 % de I_{lim} para aprovechar toda la energía en el transporte de los iones. La corriente que atraviesa a la membrana en función de la diferencia de potencial que se desarrolla entre sus dos caras se puede representar en una gráfica por medio de las curvas de polarización (Curvas I-V) (Torres et al., 2019).

CAPÍTULO III

Metodología

Después de realizar una revisión bibliográfica sobre el litio, y su separación por electrodiálisis, ED, se diseñaron los experimentos que permitieran recuperarlo ED, donde lo primero que se llevó a cabo fue el diseño de la celda, la determinación de la intensidad de corriente límite a diferentes caudales y distinta solución electrolítica, para finalmente, la aplicación de electrodiálisis a las mejores condiciones encontradas. Los estudios de separación de litio, por su parte, se corrieron para distintas concentraciones: 10, 50 y 100 ppm. La electrodiálisis fue llevada a cabo de manera galvanostática.

Todos los experimentos se llevaron a cabo en modo semicontinuo a temperatura ambiente (23 ± 24 °C). Los reactivos utilizados fueron LiCl (Baker Analyzed ® $\geq 99.0\%$ pureza), K_2SO_4 (Sigma- Aldrich ReagentPlus ® $\geq 99.0\%$ pureza) y Na_2SO_4 (Macron Fine Chemicals™ 99% pureza). Todas las soluciones se prepararon con agua deionizada (Karal S.A de C.V, pH = 7).

3.1 Análisis del sistema termodinámico Li-H₂O

Se realizó una revisión bibliográfica sobre el sistema litio/agua, donde pudiésemos conocer los parámetros operacionales de pH y potencial respecto a las especies que este sistema es capaz de asumir, para nosotros es importante conocer el comportamiento del litio en solución para poder predecir y entender su comportamiento durante el proceso, así como conocer si hay límites de solubilidad. Dicha información se encontró como diagramas de Pourbaix, los cuales fueron analizados y se discutirán en la sección de resultados.

3.2 Diseño y arreglo de celda

La celda electroquímica fue diseñada en base al criterio de cubrir la necesidad de nuestro experimento a escala laboratorio. La celda consistió en 2 placas acrílicas que anidaron al

cátodo y ánodo de 30 cm² (dimensiones 4 cm x 7.3 cm x 2 cm) y 3 marcos de acrílico centrales de dimensiones 4 cm x 7.5 cm x 0.6 cm con un claro central de 30 cm², Fig. 3.1, (que daría origen al

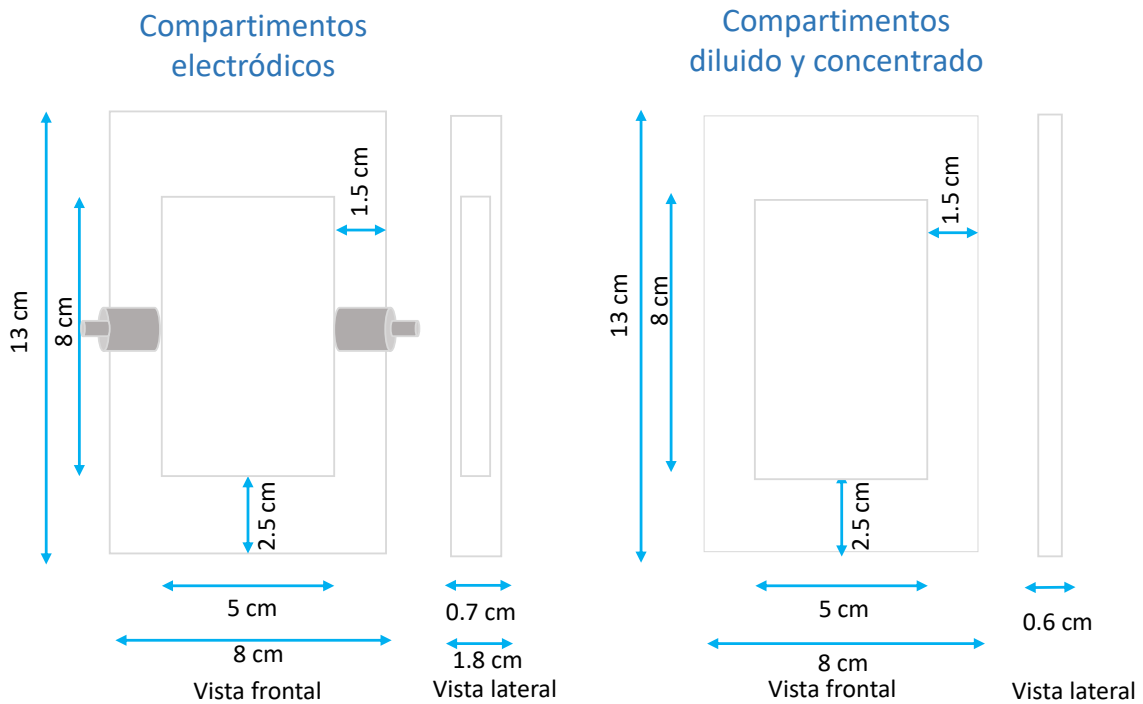


Fig. 3.1 Compartimentos electródicos (izquierda) y centrales (derecha) en la celda ED

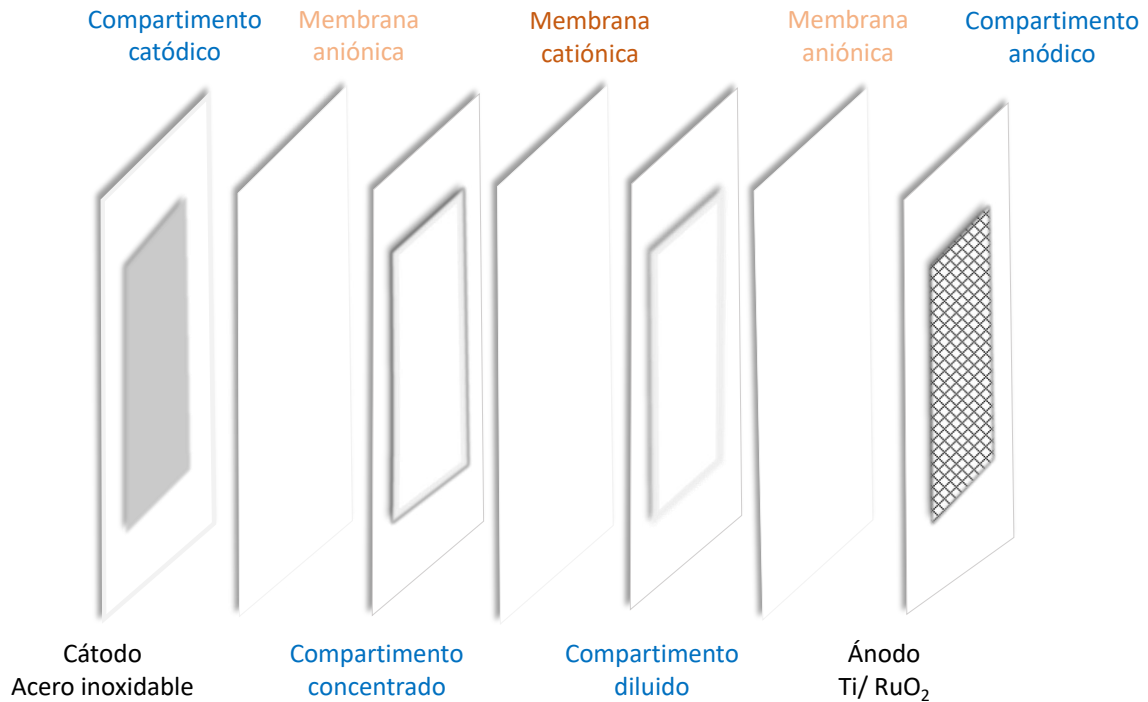


Fig 3.2 Arreglo de la celda ED

área efectiva de membrana) en cada placa y marcos se colocaron válvulas de entrada y salida de PVC. Los electrodos y los compartimientos fueron separados por el intercalamiento de dos membranas de intercambio aniónico y una membrana de intercambio catiónico; en la Tabla 3.1 donde se muestran sus especificaciones. El arreglo de la celda se acomodó de tal forma, que se generara un compartimento concentrado y uno diluido, Fig. 3.2.

Tabla 3.1. Especificaciones técnicas de las membranas de intercambio aniónico. Fuente: Membranes International Inc 2022.

Especificación técnica	CMI – 7000S	AMI – 7001S
Funcionalidad	Membrana de intercambio catiónico de ácido fuerte	Membrana de intercambio aniónico de base fuerte
Estructura polimérica	Poliestireno en gel reticulado con divinilbenceno	Poliestireno en gel reticulado con divinilbenceno
Grupo funcional	Ácido sulfónico	Amonio cuaternario
Color	Beige / Marrón	Blanco/ Beige
Espesor mm	0.45+-0.025	0.60+-0.025
Resistencia eléctrica(ohm.cm²) 0.5 mol/L NaCl	<30	<40
Densidad de corriente máxima (ampere/m²)	<500	<500
Permselectividad (%) 0.1 mol KCl/kg/0.5 mol KCl/kg	94	90
Capacidad de intercambio iónico (meq/g)	1.6 ± 0.1	1.3 ± 0.1
Prueba de esfuerzo Mullen Burst (psi)	>80	>80
Estabilidad térmica (°C)	90	90
Rango de estabilidad química (pH)	1 - 10	1 - 10

3.3 Electrodiálisis

Para llevar a cabo los experimentos de Electrodiálisis, es necesario conocer el valor de intensidad de corriente límite, la cual marca el punto donde aún la energía aplicada es eficiente. Para ello se establecieron distintas variables, como lo fue: concentración a explorar de soluciones de litio, caudal y solución electródica utilizada. Con la celda diseñada, se estableció el sistema de trabajo, en donde los compartimentos de solución electródica fueron conectados a un mismo reservorio de 400 mL, mientras que el concentrado y diluido consistieron en dos reservorios independientes de 250 mL, respectivamente. La solución problema y electródica fue recirculada constantemente en los compartimentos de la celda usando una bomba peristáltica (MasterFlex L/S® Economy Drive Cole- Palmer 6- 600 rpm modelo 7553-20) utilizando manguera L/S 14. En cuanto a los equipos, se utilizó un pHmetro Ecotestr pH 2, Oakton® Modelo 35423-10 y de la misma marca comercial un conductímetro ECSTest 11 Modelo 35662-30 para el monitoreo de la conductividad en diluido y concentrado. Para la determinación de la intensidad de corriente límite se utilizó un potencióstato/galvanostato/ZRA Interface 1010 T, Modelo 23188 Marca Gamry Instruments®, y para la aplicación de la intensidad de corriente durante la ED, se usó una fuente de poder Gw instek® Modelo GPD-3303S. Las membranas utilizadas en la celda fueron: membrana de intercambio aniónico AEM (AMI-7001S, Membrane International Inc., USA) y membrana de intercambio catiónico CEM (CMI-7000S, Membrane International Inc., USA). Para su acondicionamiento, previo a los experimentos, las membranas utilizadas estuvieron inmersas durante 24 horas en una solución de LiCl de una concentración de la misma naturaleza que se utilizaría posteriormente en los procesos de determinación de corriente límite y de electrodiálisis. En la Figura 3.3 se muestra una fotografía del sistema armado.

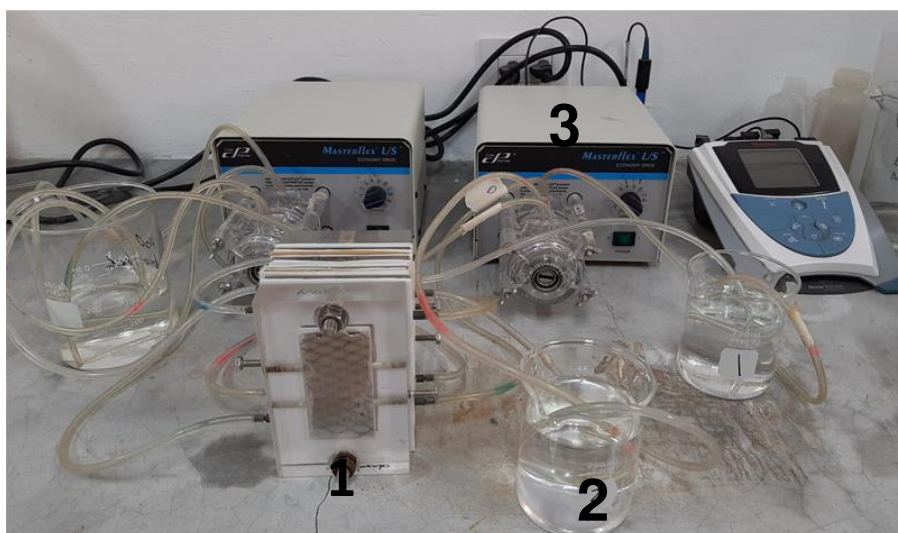


Fig. 3.3 Sistema experimental para el proceso de ED (1: Celda, 2: Reservorios diluido y concentrado y 3: Bomba peristáltica)

3.3.1 Determinación corriente límite, I_{lim}

Para determinar la intensidad de la corriente límite, I_{lim} , del sistema, se analizaron las soluciones de [Li] de 10, 50 y 100 ppm por separado en distintas condiciones:

- a. Uso de diferente solución electródica
- b. Uso de diferentes caudales
- c. Cambio de volumen de diluido y concentrado
- d. Adición de iones Ca^{2+} y Mg^{2+}

El experimento fue corrido utilizando la técnica de voltamperometría de barrido lineal, a 50 mV/s.

a. Uso de diferente solución electródica

Se probaron 2 sales para la preparación de las soluciones electródicas a utilizar: 0.1 M K_2SO_4 y 0.1 M Na_2SO_4 , respectivamente, para así comparar el consumo de energía durante la electrodiálisis.

b. Uso de diferentes caudales

Sabemos que al aumentar la convección en la celda disminuimos la doble capa formada en las interfaces dentro del sistema, entonces, para poder evaluar el efecto de la intensidad de corriente con el caudal y compararlo con el punto al cual ya no es significativo su efecto, se decidió probar la aplicación de 3 caudales: 10, 20 y 30 mL min^{-1} , respectivamente.

c. Cambio de volumen de diluido y concentrado

La ED es aplicada para lograr la separación de iones de manera selectiva. En este caso se decidió colocar un volumen más grande en el diluido para comparar las velocidades en las cuales se colectaría totalmente el litio, esto serviría para cuando desee escalarse el

sistema. El volumen de diluido sería 1 L mientras que en el concentrado serían 250 mL, ambos con solución de 10,50 y 100 ppm Li según sea el caso.

d. Adición de iones Ca^{2+} y Mg^{2+}

En las fuentes acuíferas donde se encuentra el litio en la naturaleza, se encuentran comúnmente también iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , de ahí que se hayan preparado soluciones sintéticas de litio con contenido de 200 ppm de estos iones para estudiar el impacto de su presencia durante la recuperación del litio.

3.3.2 Cinética de separación de litio

Una vez conocido el valor de la I_{lim} en las condiciones anteriormente descritas, se procedió a llevar a cabo la ED aplicando un 80% de I_{lim} para cada una de las variables analizadas, como anteriormente fue descrito:

- a. Uso de diferente solución electrolítica
- b. Uso de diferentes caudales
- c. Cambio de volumen de diluido y concentrado
- d. Adición de iones Ca^{2+} y Mg^{2+}

Durante cada experimento se tomaron alícuotas del reservorio diluido y concentrado para hacer la dilución correspondiente y medir su concentración a través del tiempo que duraba la separación (litio, calcio y magnesio) mediante espectroscopía de absorción atómica, así como la conductividad y pH durante todo el experimento. Finalmente se graficaron y analizaron los resultados.

CAPÍTULO IV

Resultados

A continuación, se presentan los resultados en el orden de experimentación abordando las diferentes variables de ED: solución electrodica, concentración y el caudal.

4.1 Sistema termodinámico Li-H₂O

Conforme al diagrama Pourbaix del sistema Li- H₂O en todo el rango del pH el litio se presenta como un ion por lo que se demuestra que el control de pH no es necesario para este sistema y se puede trabajar sin esperar que precipite alguna especie.

4.2 Diseño de celda

La celda se diseñó buscando la generación de un compartimento concentrado y uno diluido, para ello, en base a la carga de los iones y el campo eléctrico se seleccionaron las posiciones de las membranas de intercambio iónico de la manera siguiente:

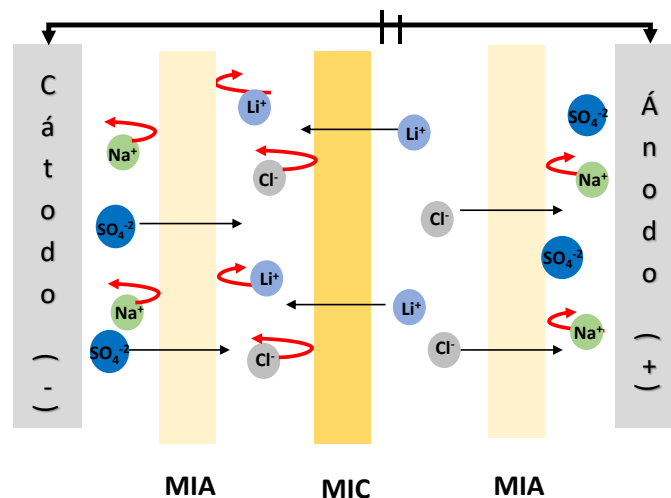


Fig. 4.1 Esquema del movimiento de los iones a la aplicación de un campo eléctrico

En la Figura 4.1 se muestra el acomodo de la celda que daría lugar a un compartimento concentrado y uno diluido; en la sección **a)** se muestra cómo los cationes presentes: Li⁺,

K^+ , Na^+ , H^+ tendrán la tendencia a migrar hacia el cátodo, al inducirse un campo eléctrico a través de la celda, atravesando así la membrana de intercambio catiónico, no así al enfrentarse a una barrera aniónica; lo mismo se cumplirá con los aniones presentes: Cl^- , SO_4^{2-} y OH^- , los cuales migrarán hacia el polo positivo (ánodo), logrando atravesar las membranas de intercambio aniónico y siendo rechazados por las membranas catiónicas. Lo anterior generará la concentración de los iones, en uno de los compartimentos y su despojo en otro, así, conforme transcurra el tiempo, el resultado será un aumento en la concentración de iones en el compartimiento llamado **concentrado**, mientras que el otro compartimiento con solución agotada se denomina compartimiento **diluido**. En la sección b) de la Figura 4.1 se muestra el arreglo final del reactor mostrando el arreglo de separadores, membranas y electrodos. Este arreglo se mantuvo para toda la experimentación.

4.3 Determinación de corriente límite

El corriente límite corresponde al valor de intensidad de corriente que pasa a través de la celda electroquímica cuando la velocidad de transporte de masa a través de las membranas llega a un máximo. Una vez que los iones atraviesan la membrana, un aumento en el campo eléctrico impuesto conduce a una respuesta lineal de la corriente, lo que indica que la velocidad de los iones en el sistema está aumentando y es directamente proporcional al campo eléctrico. Por medio de una curva de polarización, I vs U , fue evaluado el valor de corriente límite. Las pruebas de voltamperometría de barrido lineal a diferentes concentraciones de litio se corrieron por duplicado, encontrando los resultados a continuación descritos, donde se presentan tres diferentes concentraciones de 10, 50 y 100 ppm Li, para cada solución electrolítica utilizada: K_2SO_4 0.1 M y Na_2SO_4 0.1 M.

4.3.1 Uso de volúmenes iguales

4.3.1.1 Uso de solución electrolítica de K_2SO_4

A continuación, se presentan los resultados de intensidad de corriente límite de las soluciones de Li^+ a diversas concentraciones, cuando fue utilizada como solución electrolítica K_2SO_4 0.1 M.

10 ppm [Li^+].

En la Figura 4.2 se muestra la respuesta de la corriente con respecto a la tensión impuesta para diferentes caudales. La intensidad de corriente límite a un flujo de 10 mLmin^{-1} fue de 4,22 mA, mientras que para 20 mLmin^{-1} se observó una intensidad de corriente de 4,78 mA; para el flujo de 30 mLmin^{-1} , el valor fue de 4.78 mA. Sabiendo que el valor de intensidad de corriente es un indicador de la velocidad de transferencia de

masa a través del sistema, y por lo tanto, a través de las membranas, un valor de corriente límite alto nos indicará una mayor velocidad de transferencia de masa, por lo cual un valor de 4.78 mA resultará más favorable para el proceso de electrodiálisis y dado que el valor de corriente límite de 4.78 mA lo presentan los caudales de 20 y 30 mL/min el criterio para elegir entre ambos fue optar por el caudal menor ,20 mL/min, debido a que implica menor bombeo y por lo tanto menor gasto de energía.

En la Figura 4.2, se observa una pendiente constante durante los primeros casi 4 V para los 3 experimentos, llegando al punto de inflexión, I_{lim} , en donde la velocidad a la que pasan los iones a través de las membranas es mayor con respecto a la velocidad con la que los iones llegan a la interfaz membrana-solución, dando como resultado una descompensación de velocidad en el transporte de masa a través de la celda. A partir de ese momento, la relación de la corriente con respecto al campo eléctrico impuesto ya no mantiene la misma proporcionalidad, ya que la resistencia aumenta en el sistema como consecuencia mostrándose en las gráficas el cambio de pendiente. Esta descompensación en las velocidades en el sistema provoca que parte de la carga que circula por el sistema se utilice de manera ineficiente, ya que se empieza a utilizar en la descomposición del agua, generando así iones H^+ y OH^- .

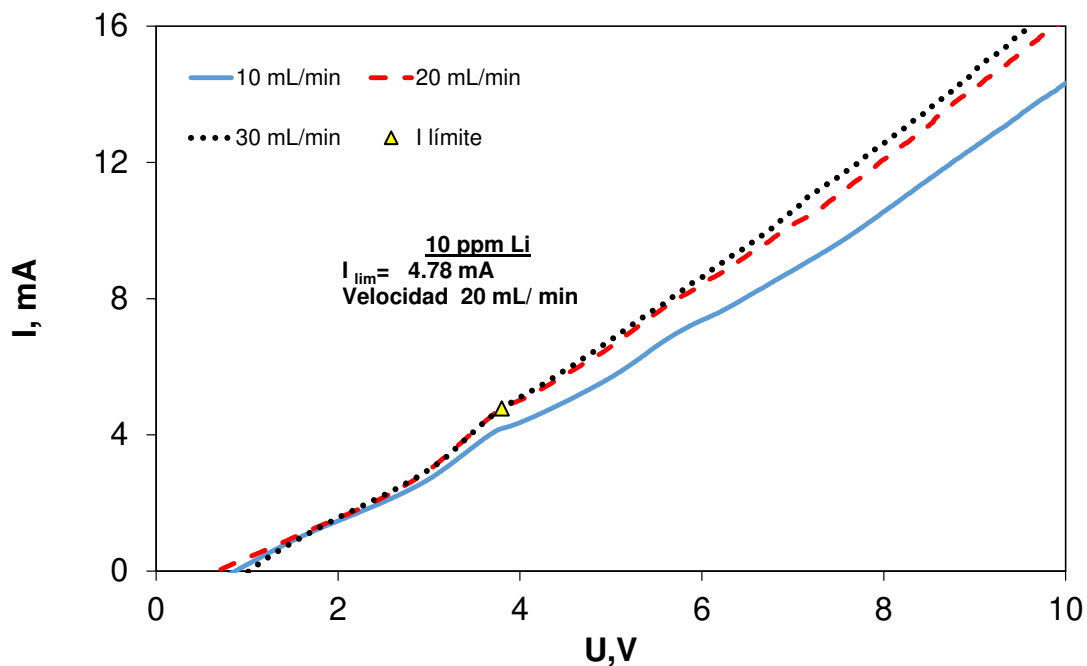


Fig. 4.2 Variación de intensidad de corriente al aplicar voltaje de salida para una solución de 10 ppm Li.

50 ppm [Li⁺].

En este segundo caso de estudio, como puede ser observado en la Figura 4.3 tanto las curvas del mayor de los tres caudales y el de 20 mL/min, tienen una semejanza tal que pueden casi considerarse un traslape entre ellos, ya que la pendiente en para los dos caudales mencionados es de 17.4 mA. En el caso del menor de los caudales, en azul, el cambio de pendiente a una corriente de 18.62 mA y una tensión de 4.3 V lo que lo excluye de su uso como nuestro caudal de elección para la concentración de 50 ppm Li, ya que el gasto de energía sería muy alto como lo demuestra su pico en la pendiente, en comparación con los cambios de pendiente de los demás caudales. Ahora bien, para elegir un caudal de entre los 20 mL/min y 30 mL/min cuyo valor de amperaje nos da el mismo para ambos casos, se determinó usar el de 20 mL/min pues representa un riesgo menor de generar un flujo turbulento.

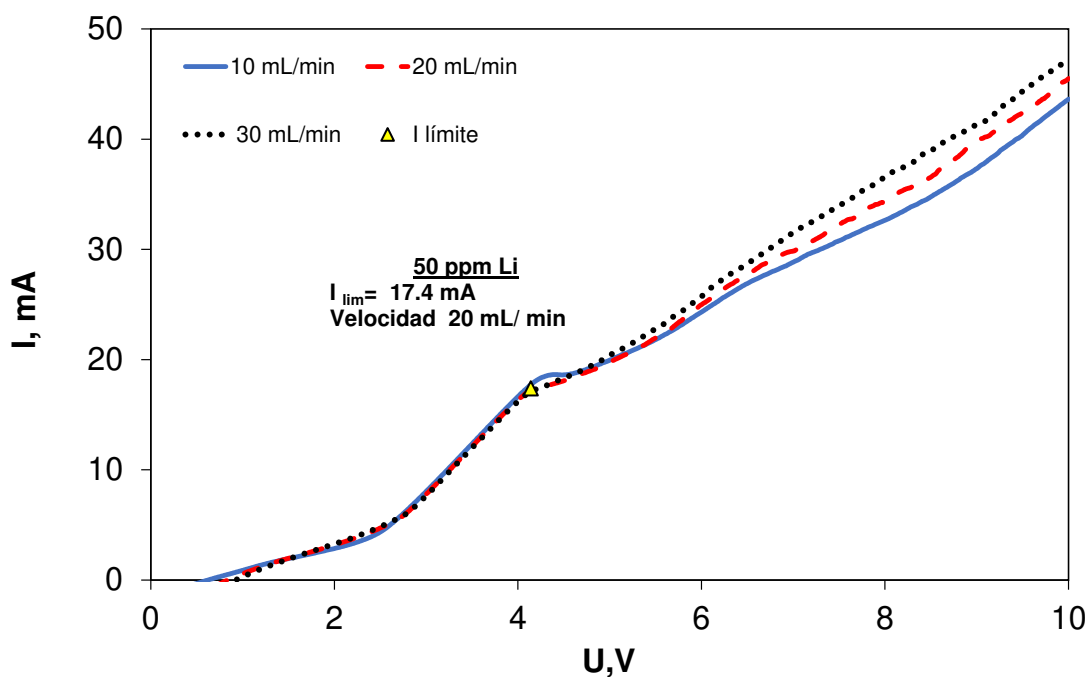


Fig. 4.3 Variación de intensidad de corriente al aplicar voltaje de salida para una solución de 50 ppm Li.

100 ppm [Li⁺]

La mayor concentración, se presenta en la Figura 4.4, donde los distintos caudales presentan comportamientos muy similares en los tres casos tal que, 10, 20 y 30 mL/min alcanzan 31.2, 30.56 mA y 30.54 mA respectivamente. Se decide utilizar nuevamente el de 20 mL/min ya que, aunque en este caso el uso de la energía no es un gasto representativo pues los valores de flujo no se despegan más que algunas décimas, el

caudal elegido es un valor intermedio que nos da la seguridad de tener un flujo laminar en todo el proceso.

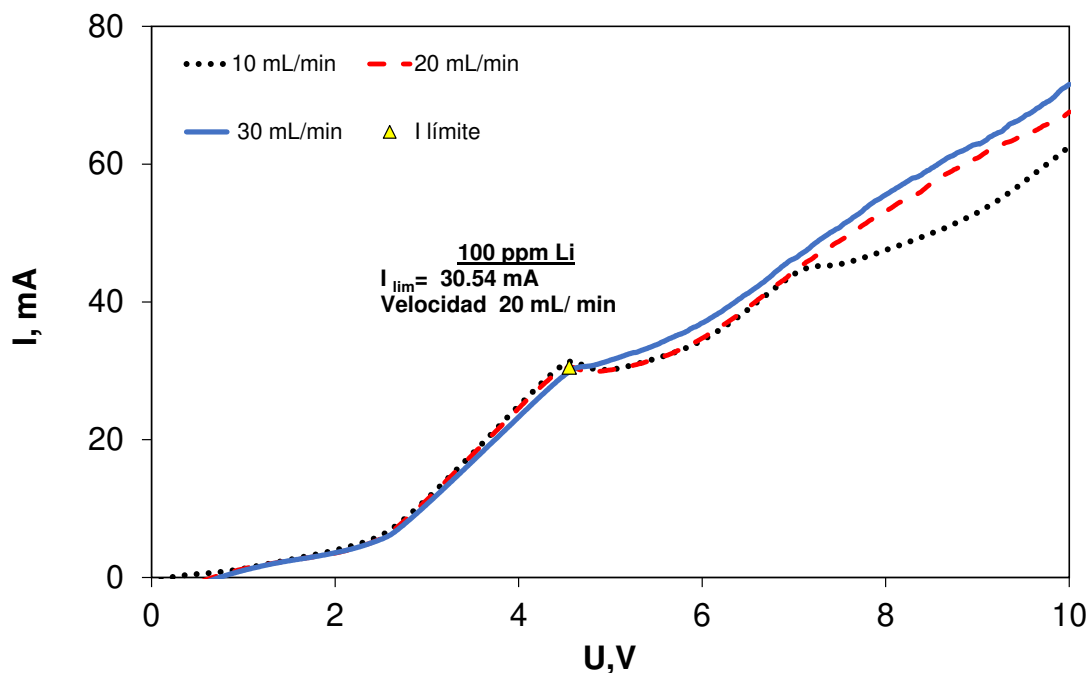


Fig. 4.4 Variación de intensidad de corriente al aplicar voltaje de salida para una solución de 100 ppm Li.

Finalmente, la gráfica de la Figura 4.5 resume todos los resultados descritos con antelación. El caudal al cual se considerará trabajar la solución sintética de cloruro de litio a 10 ppm, 50 ppm y 100 ppm es el de 20 mL/min a una intensidad de corriente de 4.78 mA, 17.74 mA y 30.54 mA respectivamente en el uso de la solución electrolítica de sulfato de potasio 0.1 M.

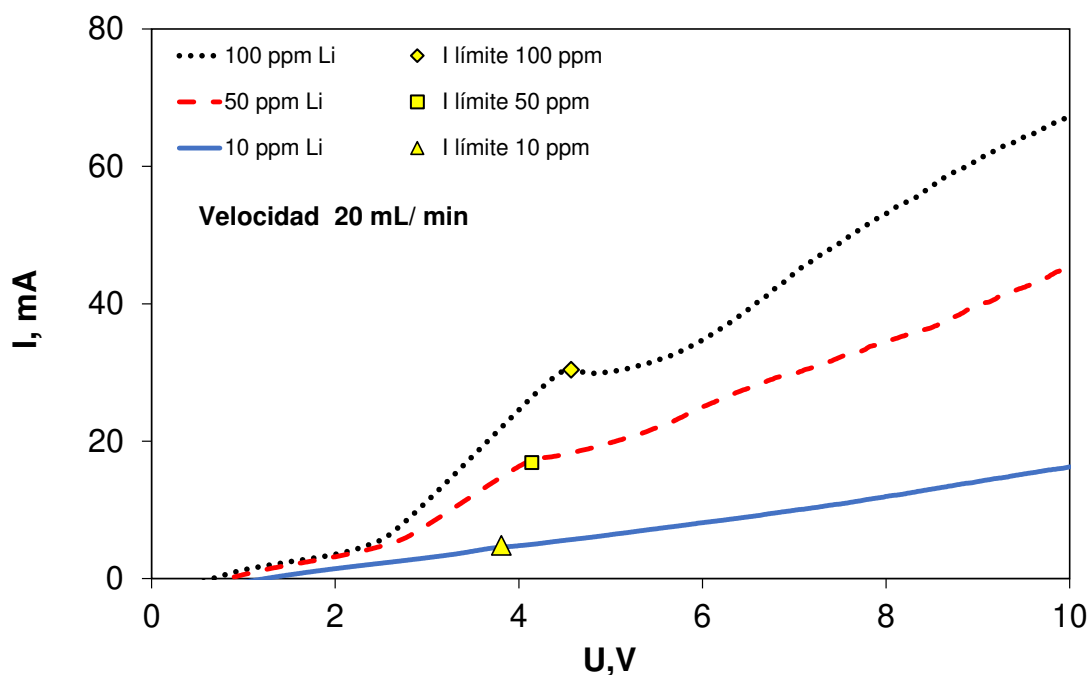


Fig. 4.5. Voltamperometría de barrido lineal, I vs U, para las concentraciones de 10 ppm, 50 ppm y 100 ppm Li, caudal de 20 mL/min.

4.3.1.2 Uso de solución electrodica de Na_2SO_4

Ahora bien, el mismo estudio, para las 3 distintas concentraciones de iones litio revisado anteriormente se realizó utilizando como solución electrodica Na_2SO_4 0.1 M, para así comparar la velocidad de transporte y los cambios en el consumo de energía, lo cual nos ayudará a definir la mejor sal a utilizar en la zona electrodica. A continuación, se presentan los resultados obtenidos:

10 ppm $[\text{Li}^+]$

Como puede observarse en la Figura 4.6 la intensidad de corriente comienza a registrarse después de 1 V, donde para los 3 caudales probados se tiene una pendiente muy similar, es decir, que los cambios de voltaje provocan una transferencia de masa en la membrana igual, sin embargo, a partir de aproximadamente 3.8 V la pendiente decae, ello se debe a la diferencia a un cambio en el transporte de masa, donde los iones llegan a la membrana a una velocidad más baja (transporte en solución), respecto a la velocidad a la que es transferida a través de la membrana, ese cambio indica que al aumentar el campo eléctrico, la velocidad de transporte no puede ser sostenida. Dicha segunda pendiente es más baja acorde al caudal utilizado, manteniéndose constante durante todo el intervalo de

tensión aplicada. Así, los valores de corriente límite obtenidos de acuerdo con el caudal utilizado, se muestran a continuación:

10 mL/min: 4.23 mA

20 mL/min: 4.55 mA

30 mL/min: 4.6 mA

Como se puede ver, entre el valor de corriente límite de los caudales de 20 y 30 mL/min el valor de corriente límite es muy cercano su gasto es de 17.01 y 17.48 watts respectivamente, de entre ellos el de menor caudal representa un menor tiempo de bombeo y por lo tanto de gasto energético, razón por la que se decidió que se operaría a 20 mL/min.

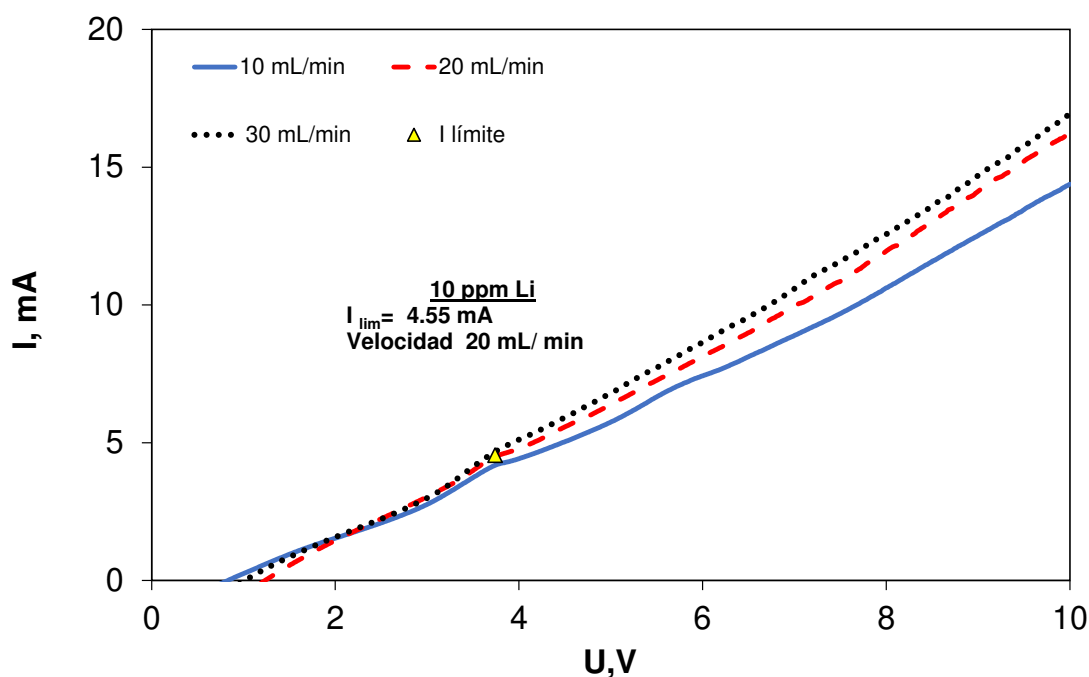


Fig. 4.6. Curvas de polarización I vs E , $[Li^+] = 10 \text{ ppm}$, solución electrolítica $Na_2SO_4 0.1 \text{ M}$

50 ppm $[Li^+]$.

En la Figura 4.7 se muestran los resultados obtenidos para encontrar el valor de corriente límite para cada uno de los caudales analizados en el caso del caudal menor se aprecia en color azul que cerca de los 4 V de tensión hay un cambio de pendiente siendo el valor de corriente límite 13.1 mA resultando en un gasto de 54.36 watts. En el caso de la pendiente del caudal de 20 mL/min el pico más alto es en los 4.1 V resultando en 16.64 mA cuyo gasto es de 68.22 watts, muy cercana a esta curva se encuentra la curva que representa el caudal mayor, es decir el de 30 mL/min casi traslapándose ambas curvas, a

los 4.2 V se da un corriente límite 17.3 mA produciendo 72.66 watts lógicamente el mayor gasto de entre todos los caudales analizados. Si bien es cierto que el caudal menor de entre los tres nos representa un gasto energético menor también es cierto que usar esta velocidad puede hacer más largo el proceso de electrodiálisis, analizando que los caudales de 20 y 30 mL/min tienen una diferencia mínima entre su gasto energético, se opta por el caudal de 20 mL/min que nos aportará un gasto energético de valor menor de entre las dos velocidades mayores analizadas, pero que vale la pena pues el valor de corriente límite es muy parecido al que se llevaría con la velocidad de flujo mayor y que nos proporciona un voltaje igual que al de 10 mL/min y que también nos da una corriente límite cercana al de 30 mL/min pero a un menor gasto energético.

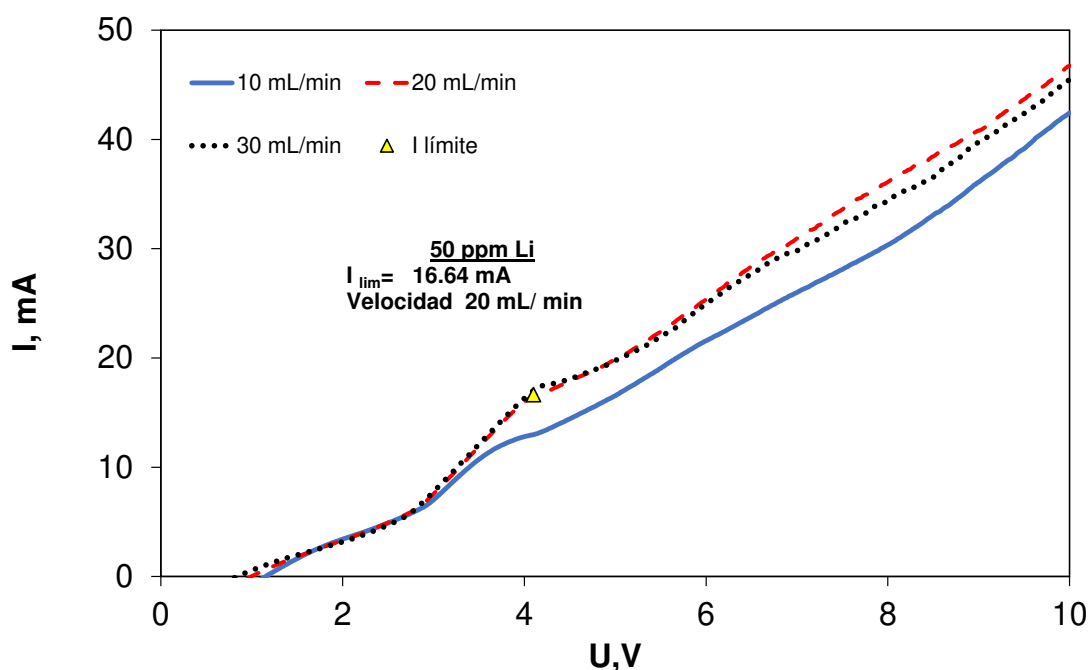


Fig. 4.7. Curvas de polarización I vs E, $[Li^+] = 50 \text{ ppm}$, solución electrolítica $Na_2SO_4 \text{ } 0.1 \text{ M}$

100 ppm $[Li^+]$.

Para el caso de la concentración mayor apreciamos en la Figura 4.8 que para los caudales de 20 y 30 mL/min, las curvas logran converger aproximándose a la tensión de 5 V, lo que no da el valor más alto en comparación con las concentraciones anteriores para los mismos caudales.

En el caso del flujo de 10 mL/min, la curva en azul, tiene una pendiente definida a la altura de 4 V donde el corriente límite denota los 21.88 mA. Sin embargo, la velocidad de flujo de 20 mL/min denota una corriente límite de 29.61 mA, claro está que la línea punteada en color negro que es la de mayor caudal, tiene también un valor mayor de corriente límite que en este caso es de 30.5 mA, pero que como ya se ha mencionado con anterioridad

no es viable su utilización pues implica un gasto mayor de bombeo y por lo tanto de energía

Finalmente se determina que para el caso de la concentración de 100 ppm Li la velocidad adecuada a nuestro sistema de electrodiálisis y conforme a los parámetros que nos hace escoger entre una velocidad de flujo, se considera que el mejor caudal para trabajar con esta concentración es de 20 mL/min.

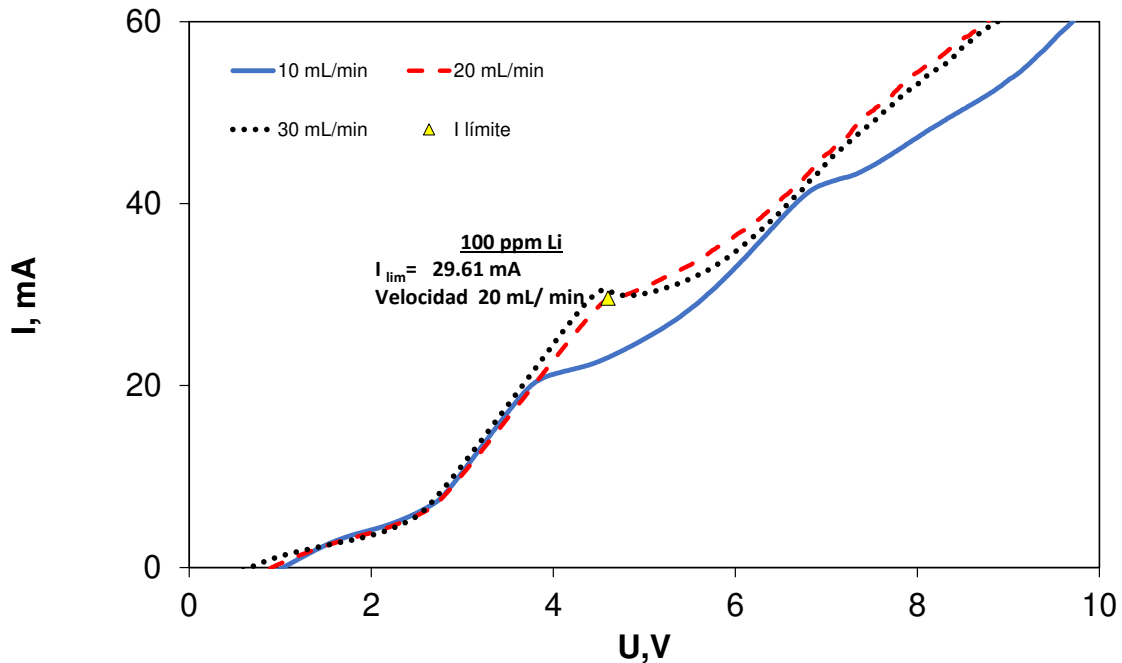


Fig. 4.8. Curvas de polarización I vs E, $[Li^+] = 100 \text{ ppm}$, solución electrolítica $Na_2SO_4 \text{ } 0.1 \text{ M}$

4.3.1.3 Análisis de solución electrolítica

Es de notar que en el caso de la utilización de Na_2SO_4 como solución electrolítica, las curvas de polarización cuya función es denotar la interdependencia de electrodo y la intensidad de corriente, para las concentraciones de 10, 50 y 100 ppm Li muestran, en la Figura 4.9, un menor consumo de energía en comparación con el uso de K_2SO_4 como solución electrolítica, a manera de resumen se muestran los resultados obtenidos de corriente límite en la Tabla 4.1 para las concentraciones de litio exploradas, así como las soluciones electrolíticas utilizadas y los caudales.

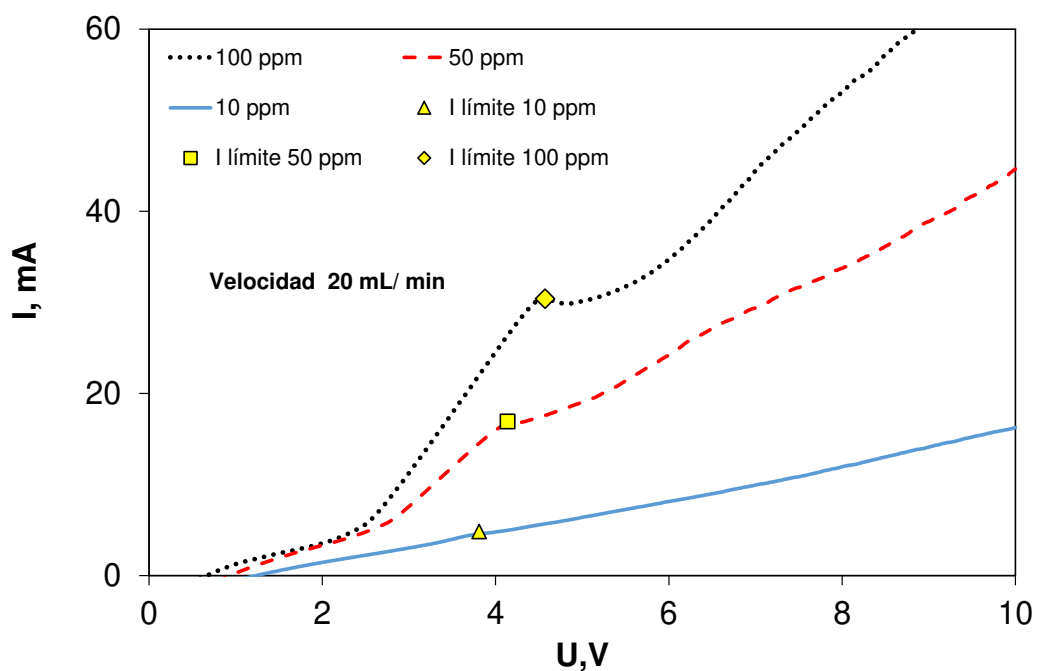


Fig. 4.9. Comparativo de determinación de I_{lim} , $Q=20$ mLmin⁻¹, para las [Li⁺]: 10, 50 y 100 ppm; Na₂SO₄ 0.1 M como solución electrolítica.

Tabla 4.1. Corriente límite de acuerdo a la solución electrolítica

Caudal mL/min	10 ppm Li				50 ppm Li				100 ppm Li			
	K ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄		K ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄		K ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄	
	I_{Lim} mA	$I_{Lim85\%}$ mA	I_{Lim} mA	$I_{Lim85\%}$ mA	I_{Lim} mA	$I_{Lim85\%}$ mA	I_{Lim} mA	$I_{Lim85\%}$ mA	I_{Lim} mA	$I_{Lim85\%}$ mA	I_{Lim} mA	$I_{Lim85\%}$ mA
10	4.22	3.59	4.23	3.6	18.5	15.72	13.1	11.13	31.37	26.66	21.88	18.60
20	4.78	4.06	4.55	3.87	17.4	14.79	16.64	14.14	30.54	25.95	29.61	25.16
30	4.78	4.06	4.6	4.02	17.4	14.79	17.3	14.70	30.56	25.96	30.5	29.92

4.3.2 Uso de volúmenes distintos

10 ppm [Li⁺]

Como lo muestra la Figura 4.10 la pendiente de la curva existe un cambio de pendiente cercano a los 4 V, lo que resulta en un valor de corriente límite de 5.37mA, a un potencial de 3.7 V por lo que al trabajar al 85% de la corriente límite ello representará 4.56 máx.

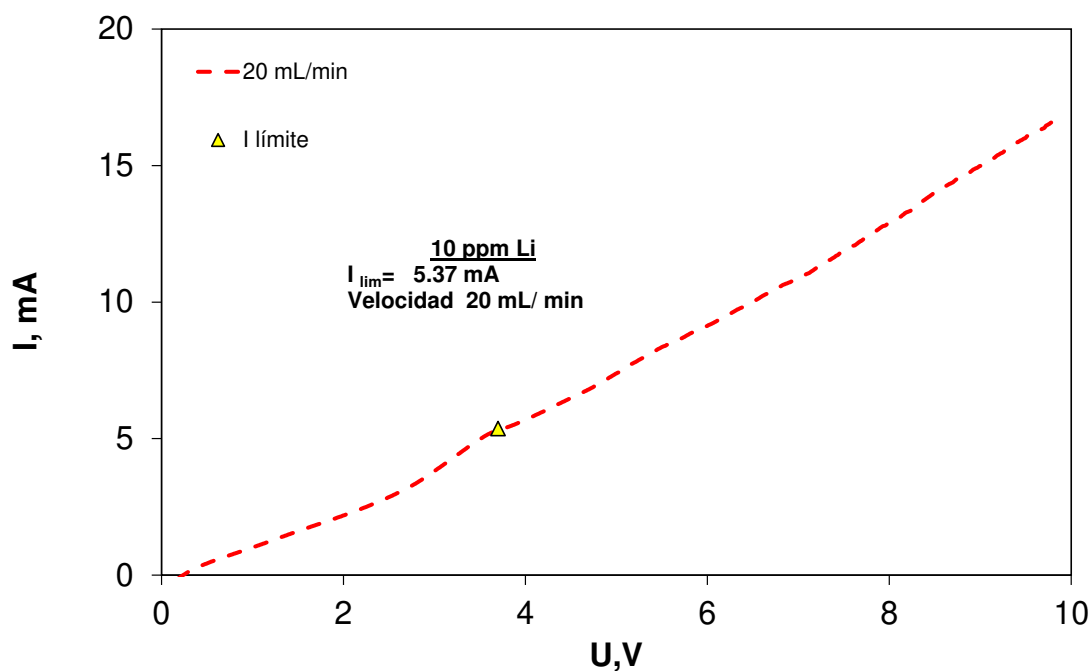


Fig. 4.10. Curvas de polarización I vs E, [Li⁺]= 10 ppm, en diluido (1000 mL) y en concentrado (250 mL)

50 ppm [Li⁺]

En el caso de la solución que contiene 50 ppm Li la curva que se muestra en la Figura 4.11 muestra el valor de corriente límite en 18.3 mA a una tensión de 3.95 V, lo que representa una mucho mayor velocidad de movimiento iónico a través de la celda, debido al incremento de la concentración.

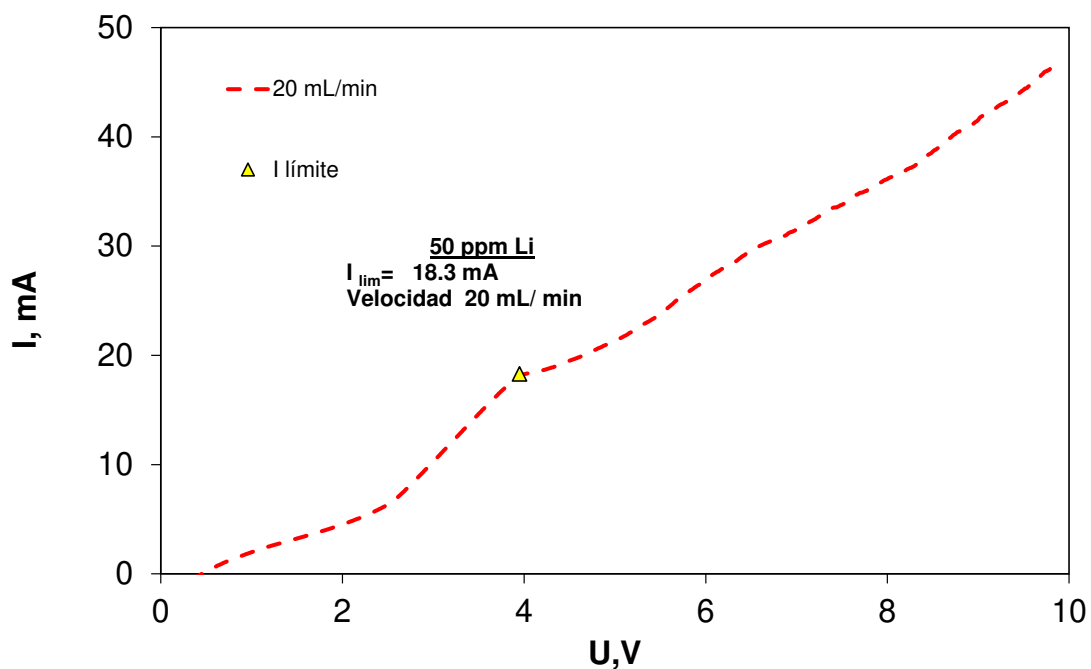


Figura 4.11 Curvas de polarización I vs E , $[Li^+] = 50 \text{ ppm}$, en diluido (1000 mL) y en concentrado (250 mL)

100 ppm $[Li^+]$

Finalmente, para la concentración de 100 ppm Li, se reporta en la Figura 4.12 el valor de corriente límite de 32.43 mA a una tensión de 5 V. Lo anterior representa una mayor tasa de transporte en el sistema, como es de esperarse, siendo casi el doble de lo obtenido con la concentración de 50 ppm, es decir, el aumento en la velocidad en el transporte de carga en el sistema es casi proporcional con la concentración.

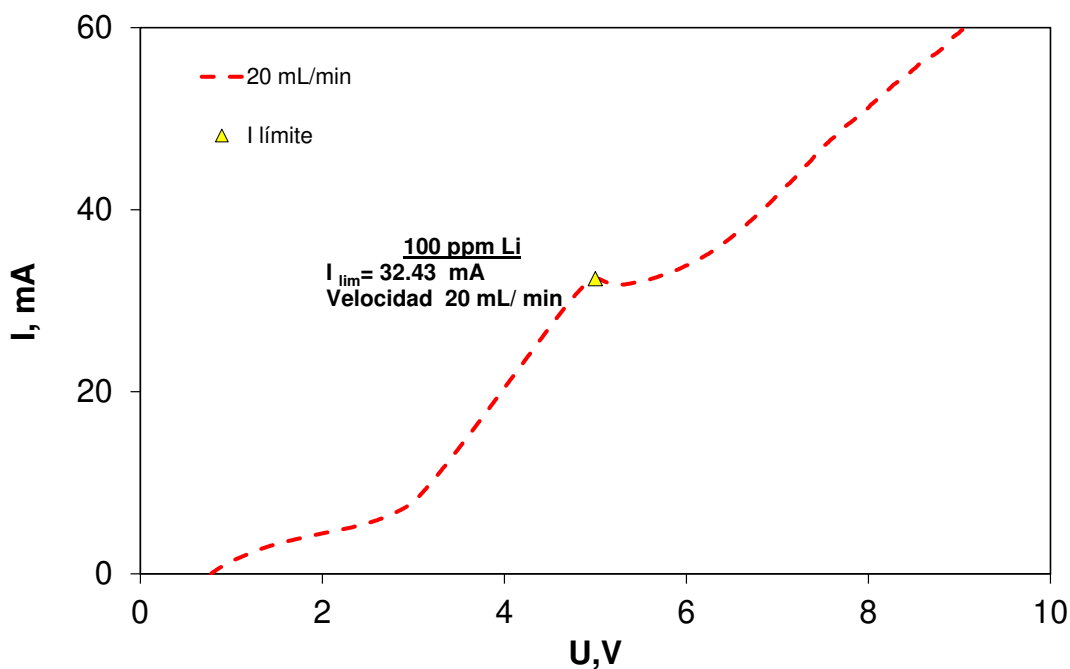


Fig. 4.12 Curvas de polarización I vs E, $[Li^+] = 100 \text{ ppm}$, en diluido (1000 mL) y en concentrado (250 mL)

4.3.3 Adición de iones Ca^{2+} y Mg^{2+}

A la solución de 10 ppm se le añadieron sales que tal que tuviésemos concentraciones de calcio y magnesio 20 veces mayor. $[Ca^{2+}]$; 200 ppm y $[Mg^{2+}]$ 200 ppm, se determinó la corriente a aplicar a nuestro sistema. La solución electródica utilizada fue Na_2SO_4 0.1 M. La determinación de corriente límite se realizó únicamente a una velocidad de flujo de 20 mL/min siendo este el caudal que en las experimentaciones anteriores, concentraciones de 10 ppm, 50 ppm y 100 ppm Li fue seleccionado como el que aportaba las mejores condiciones de circulación.

En el caso de **volúmenes iguales** tanto para diluido y concentrado la intensidad de corriente límite fue 63 mA, Figura 4.13, correspondiente 5.5 V, lo cual significó un valor muy similar al obtenido con volúmenes distintos.

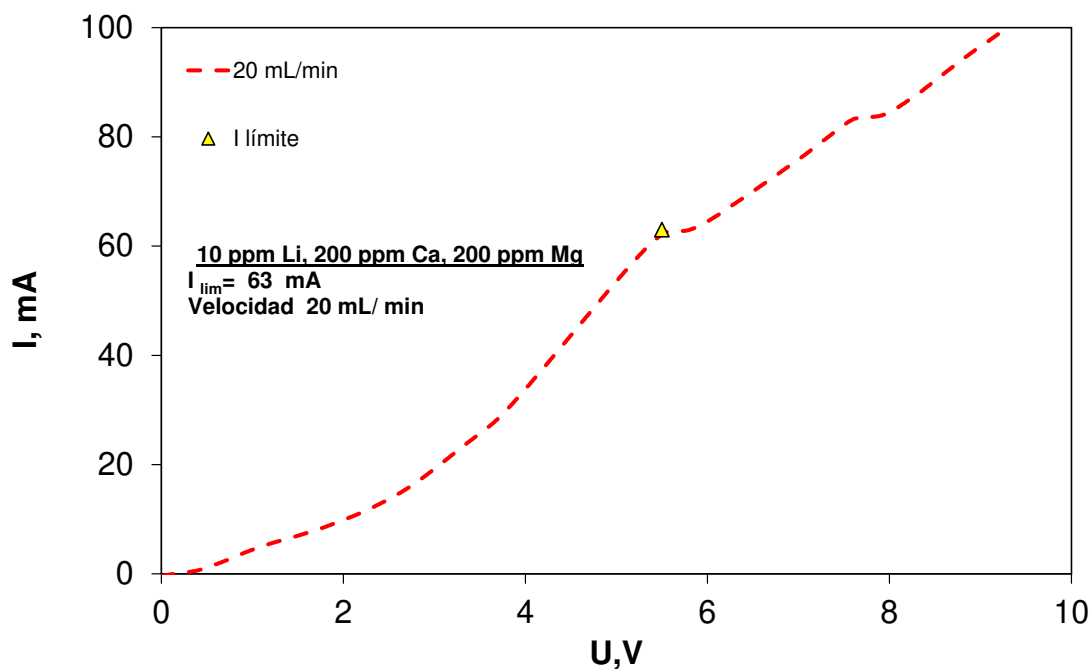


Fig. 4.13. Curvas de polarización I vs E, con solución, $[Li^+] = 10 \text{ ppm}$, $[Mg^{2+}] = 200 \text{ ppm}$ y $[Ca^{2+}] = 200 \text{ ppm}$, volumen en diluido y concentrado (200 mL),

En los **experimentos con adición de iones Ca^{2+} y Mg^{2+}** (volúmenes diferentes) se observa en la Figura 4.14 el valor de corriente límite fue de 69 mA a una tensión de 6V. Comparando con el valor de corriente límite a las mismas condiciones sin presencia de calcio y magnesio, 5.37 mA, podemos notar un aumento de más de 10 veces su valor, lo cual se puede atribuir al aumento de la conductividad debido a la presencia de los iones de calcio y magnesio (concentración 20 veces mayor al litio).

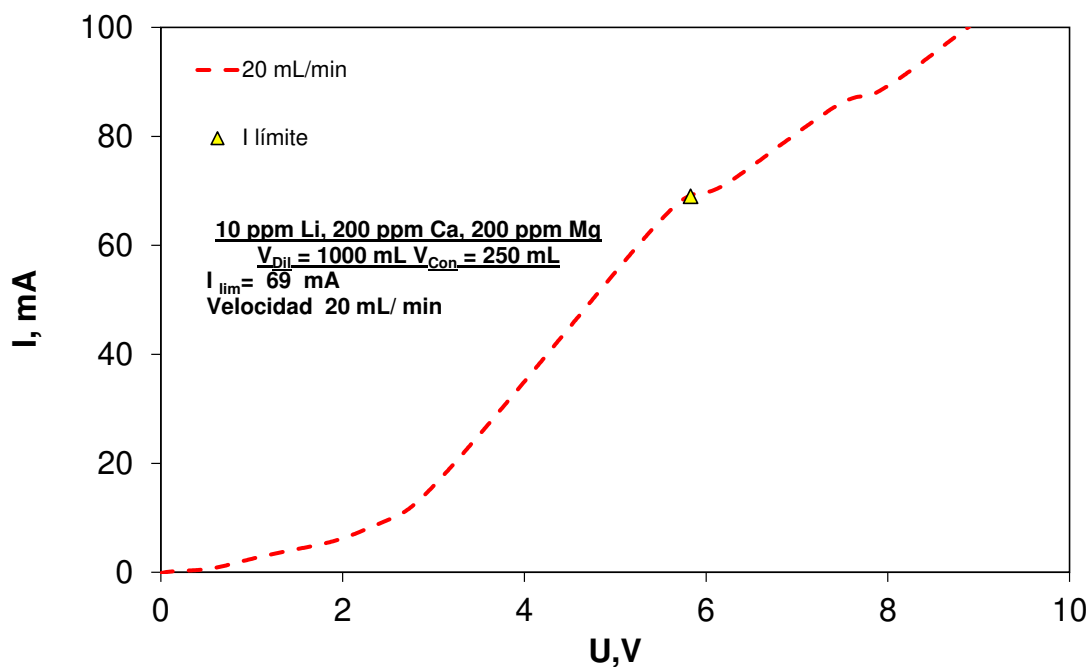


Fig. 4.14. Curvas de polarización I vs E, $[Li^+] = 10 \text{ ppm}$, $[Mg^{2+}] = 200 \text{ ppm}$ y $[Ca^{2+}] = 200 \text{ ppm}$; volúmenes distintos.

4.4 Electrodiálisis (ED)

Una vez determinado el valor de corriente límite se procedió a realizar el proceso de ED. A continuación, se describen los resultados de la cinética de separación obtenidas para las 3 concentraciones analizadas, los cambios de volumen probados, así como la adición de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} al sistema.

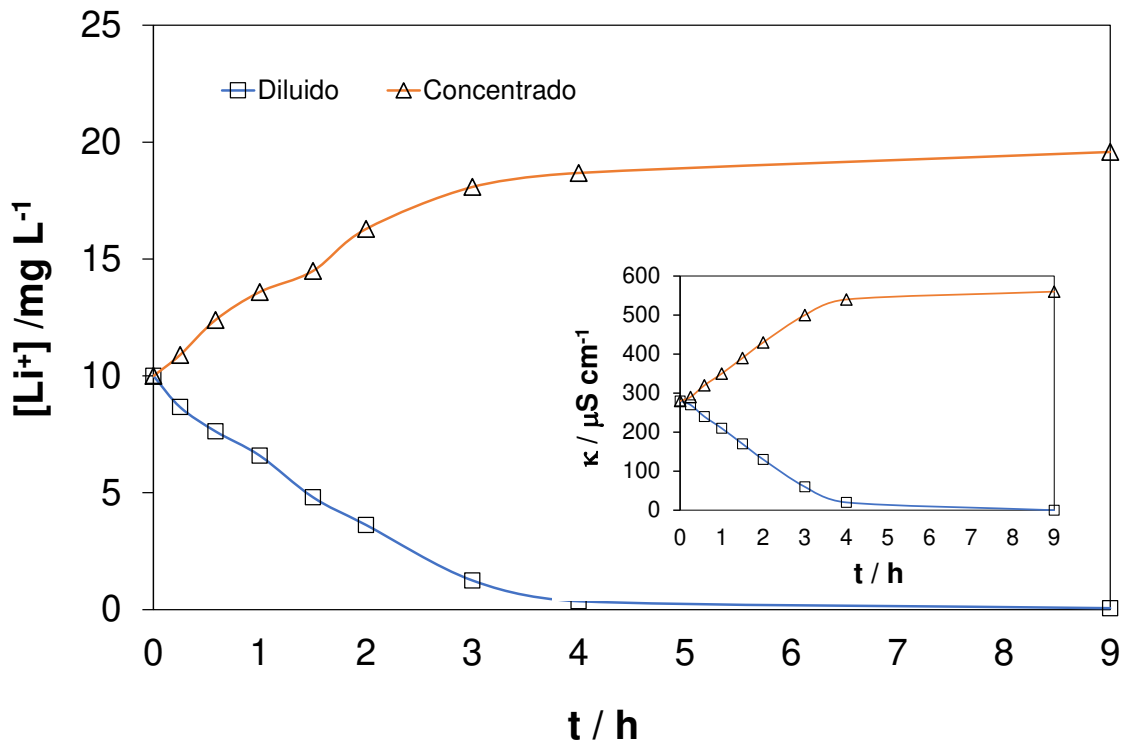
4.4.1 Volúmenes iguales

10 ppm $[Li^+]$

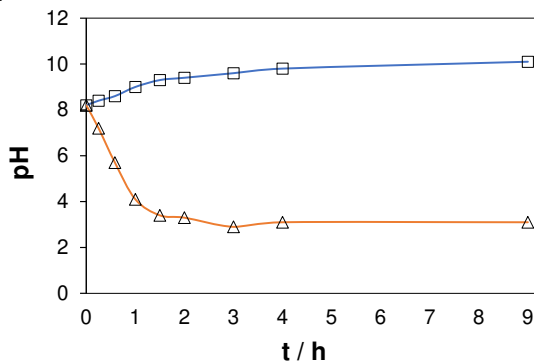
En la Figura 4.15a se muestra la variación de concentración de litio respecto al tiempo, al aplicar 4 mA de manera constante durante 9 horas al sistema, el cual lleva las condiciones de caudal elegido para trabajar, 20 ml/min, así como el uso de Na_2SO_4 como solución electrolítica. Como puede observarse, durante 3 h hay una tendencia a la alta en la concentración del concentrado, mostrando una concentración acumulada de 18 ppm, representando una ganancia en concentración hasta este punto del 90%, adquiriendo un pH de 9.6 (Figura 4.15b). Mientras que para el diluido la tendencia, como es de esperarse, es a la baja, obteniéndose una concentración, a dicho tiempo analizado, de 1 ppm con un

porcentaje de remoción del 90%; esta igualdad en el porcentaje explica la simetría que presenta la gráfica, que puede traducirse a un proceso que al momento que se va removiendo en un reservorio diluido, naturalmente esa masa también se va concentrando en el reservorio del mismo nombre; en cuanto al pH, éste decrece hasta un valor de 2.9. Para la siguiente hora del proceso se observa que la tendencia a las 4 h en adelante el concentrado se mantiene constante con una concentración de 18.68 ppm (93.4% de concentración), mientras que para el diluido a las 4 h la solución contaba aún con 0.36 ppm dando una remoción del 96.4%. De las 4h en adelante la curva en naranja nos denota que la recuperación de litio se hace a una misma velocidad hasta el final del proceso donde se alcanzan las 19.58 ppm que se traduce en 97.9% de recuperación de litio con un pH final de 3.1. En el caso del diluido, a partir de las cuatro horas y siendo acorde a lo sucedido en el otro reservorio la velocidad de remoción se mantiene constante y para un tiempo de 9 h el proceso alcanzó una concentración de 0 ppm, representando una remoción del 100%. En la misma Figura se incluyen los resultados de conductividad, teniendo que el valor inicial es de $280 \mu\text{S cm}^{-1}$ para ambos reservorios, se observa que en el caso del diluido el valor este valor decrece a una misma velocidad llegando a $60 \mu\text{S cm}^{-1}$ a las 3h. En el concentrado la conductividad crece a velocidad constante hasta las 3h donde llega a $500 \mu\text{S cm}^{-1}$. Después de este tiempo en el caso del concentrado la conductividad aumenta hasta $560 \mu\text{S cm}^{-1}$ que es su valor final y en el caso del diluido el valor final es de $0 \mu\text{S cm}^{-1}$. Con estos datos es innegable la similitud que tienen las gráficas de concentración y de conductividad. En cuanto al pH, uno de los posibles incrementos de pH en el diluido se debe a que conforme el proceso de electrodiálisis los protones continuamente generados en el ánodo alcanzan el compartimiento diluido, que en combinación con el movimiento de los diversos aniones (SO_2^{4-} , Cl^-) dan como resultado las variaciones observadas entre el concentrado y diluido, para finalmente obtener un pH sumamente bajo debido a la alta tasa de formación de protones en el compartimiento diluido. Por último, en la Figura 4.15c se muestra el gasto energético donde el gasto total es de 1.8 kWhm^3 . El proceso requirió un voltaje final de 9.3 V respecto a la lectura inicial de 3.1 V. Comparando esta gráfica con la Figura 4.15a se tiene que a la primera hora el proceso de ED se recupera el 67.9% (13.59 ppm Li) mientras que la remoción es de 3.33% (3 ppm Li), estos datos nos demuestran que en la primera hora ya es posible una buena recuperación del litio, el cual es nuestro objetivo. A las 2 horas se alcanza una concentración del 93.4% y una remoción del 96.5% además un gasto de 0.23 kWhm^{-3} , lo que representa un mucho menor gasto de energía.

a)



b)



c)

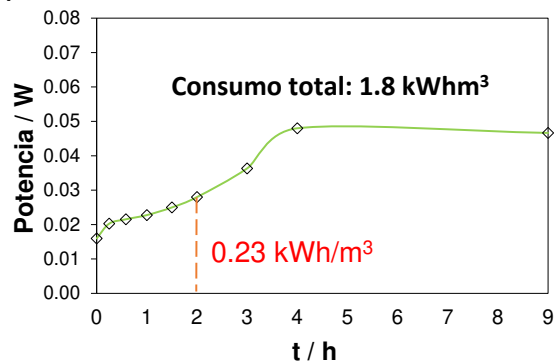


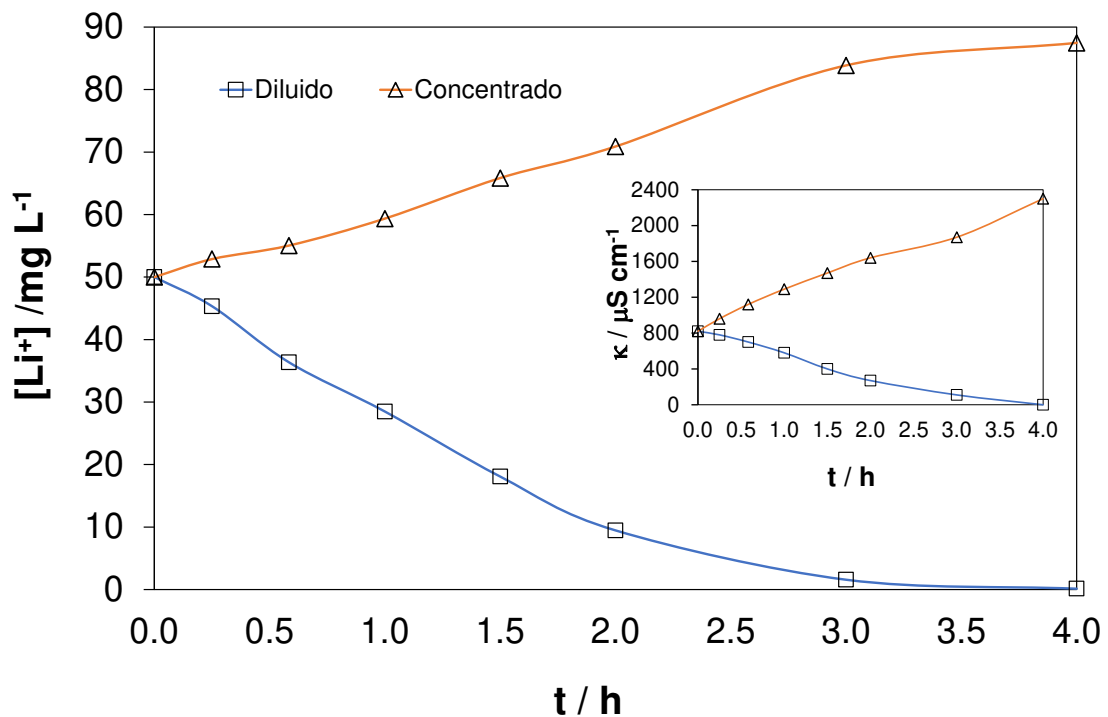
Fig. 4.15 ED, $I_{Lím}$ 4 mA, volúmenes iguales, $[Li^+]=10$ ppm, a) $[Li^+]$ vs t y Conductividad vs t, b) pH vs t. c) Potencia vs t

50 ppm $[Li^+]$

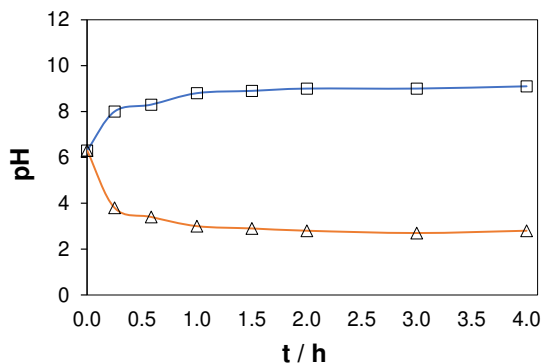
En la Figura 4.16a, a partir de las primeras 3h en la curva naranja se observa una concentración de 83.86 ppm y en el diluido 1.58 ppm, es decir, una concentración de 83.96% y remoción de 96.04% respectivamente, mostrando una tendencia de seguir removiendo en el caso del diluido y concentrando en el otro compartimento. En el diluido desde los primeros 15 minutos (0.25 h) se logra una remoción de 5 ppm Li, la velocidad en este caso es rápida como se aprecia en la Figura 4.16a (curva en azul) ya que la pendiente cambia hasta las 2 horas donde la concentración es de 9.47 ppm Li

representando 81.02 % de remoción; a las tres horas se llega a una concentración de 1.58 ppm Li teniendo una remoción del 98.19%. De acuerdo con la concentración final del diluido se logró una remoción del 100% alcanzando una concentración de 87.46 ppm Li en el concentrado. Por su parte, el valor de pH (Figura 4.16b) muestra un incremento de 6.3 a 8 en un lapso de 0.25 h, a partir de ese punto el incremento es paulatino pues se sigue aumentando hasta 9 a las dos horas y se sigue manteniendo esta pendiente hasta las 4 h En cuanto a la conductividad, Figura 4.16a en miniatura, se tiene una simetría entre ambas curvas pues la amplitud entre ellas es la misma, sus pendientes son similares en todo el gráfico. El valor inicial de conductividad es de $820 \mu\text{S cm}^{-1}$, en el caso del concentrado cuyo comportamiento se muestra con la curva naranja, la conductividad aumenta hasta duplicarse a las 2 h del proceso ($1640 \mu\text{S cm}^{-1}$) después existe un cambio de velocidad a las 3h que llega a $2300 \mu\text{S cm}^{-1}$. La curva del diluido, en color azul, es simétrica a la curva del concentrado, sin embargo, la pendiente es más pronunciada siendo que el valor inicial de conductividad se reduce a la mitad a las 1.5 h, más rápido que en el caso del concentrado, después de este punto el cambio de pendiente representa que la velocidad reduzca tal que a las 4h se tiene una conductividad de $0 \mu\text{S cm}^{-1}$. La Figura 4.16c nos explica la potencia gastada durante la ED a la solución analizada, teniendo un voltaje inicial de 3.47 V contra un final 27 V Al tiempo 0 h se comenzó con 0.048 watts, este valor se incrementa rápidamente a las 0.25 h (0.068 watts) siendo que coincide con la Figura 4.16a donde se tiene la mayor velocidad de remoción en el proceso, sin embargo la pendiente se mantiene hasta la primer hora donde comienza aumentar rápidamente el consumo de energía de 0.07644 watts hasta el final del proceso (4h) de 0.378 watts, caso contrario en el caso de la remoción donde se observa que la velocidad es cada vez más lenta, en el caso de la concentración si se ve justificado este consumo de energía pues es a este mismo tiempo cuando más rápida se vuelve la recuperación de Li^+ . Todo esto nos requiere un consumo de energía de 3.2 kWhm^{-3} , comparando este valor con el 1.8 kWhm^{-3} que obtuvimos en la concentración de 10 ppm Li, nos habla que vale la pena el proceso pues considerando que aunque la concentración es 5 veces mayor no así el consumo de energía, cabe mencionar que es posible optimizar este consumo energético si la ED se detiene antes de que se dispare el consumo de watts, por ejemplo a las 1.5h se tiene una concentración de 9.47 ppm Li y 70.89 ppm Li en el diluido y concentrado respectivamente que representa un consumo de energía de 0.57 kWhm^{-3} , a este tiempo se logra una concentración total de Li^+ del 70.89% que aunado a la reducción del gasto de un 82.2% representa un grado de recuperación alto.

a)



b)



c)

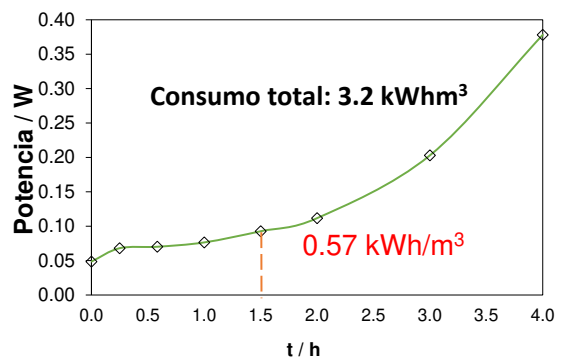


Fig. 4.16 ED, I_{Lim} 14 mA, volúmenes iguales, $[Li^+]=50$ ppm, a) $[Li^+]$ vs t y Conductividad vs t , b) pH vs t . c) Potencia vs t

100 ppm $[Li^+]$

Para la concentración mayor de entre las soluciones analizadas se muestra en la Figura 4.17a los resultados del proceso de ED, mostrando que en el caso del concentrado todo el tiempo la recuperación del litio va en aumento, tal que a las 3h se tiene una concentración final de 186.48 ppm Li que representa una recuperación del 93.24%, para

al final es decir a las 3.3h se recuperan 200 ppm Li (99.75% de concentración) se traduce que los últimos 19.8 min aún se recupera a la misma velocidad en todo el proceso, la tendencia se mantiene siempre a la alta como se puede ver en la curva anaranjado. Por su parte el compartimento diluido, al cabo de 0.25h se remueven 36.24 ppm Li que se traduce en 36.24% de remoción de litio, sin embargo, a partir de este tiempo cambia la pendiente disminuye lentamente hasta las 3 h con un porcentaje de remoción de 90.58% (9.42 ppm Li). En la última 0.3 hora la dilución acelera su velocidad como se aprecia en color azul logrando al cabo de 3.5 h un porcentaje de remoción del 100% (0 ppm Li). En la Figura 4.17b se grafica los cambios de pH durante el proceso, al inicio se registra un pH de 6.7 y termina en el concentrado con 1.4 y 5 para el diluido. De los primeros 15 minutos y hasta las 2 h el pH se mantiene similar entre los dos compartimentos de la celda, en diluido y concentrado el valor de pH osciló entre 4 durante este lapso. Sin embargo, a las 2 h, las dos curvas hacen una abertura hacia arriba en el caso del diluido y hacia abajo en el caso del concentrado. Esto se debe a que en todo el proceso a lo largo de las dos primeras horas el sistema no estaba ejerciendo la suficiente energía para hacer que los iones hidroxilo y los iones sulfato fueran demasiados para hacer un cambio en el valor de pH del diluido, donde efectivamente estos se están concentrando. No fue hasta las 2h que dicha concentración se empezó a hacer notar y se mantuvo dicha tendencia hasta el final del proceso, es decir las 3.3h. En el caso de la conductividad (Figura 4.17a en miniatura) se aprecia la similitud que se tiene respecto a la gráfica de concentración es decir la Figura 4.17a, esto nos habla de la correlación que existe entre ambas. La conductividad comienza con un valor de $1200 \mu\text{S cm}^{-1}$ siendo que, en el caso del concentrado, todo el proceso se presenta un incremento en el valor de la conductividad, no hay cambio de pendiente en la curva en color naranja, hasta las 3.3h de proceso donde el valor de conductividad es de $3600 \mu\text{S cm}^{-1}$. Este hecho es el mismo que se da en el caso de la gráfica concentración vs tiempo. En el caso del diluido, como pasa en la gráfica de concentración, el primer pendiente es la más pronunciada de entre todas (0.25h), tomando un valor de $830 \mu\text{S cm}^{-1}$ para después disminuir la velocidad y mantener esa misma pendiente hasta las 3.3h donde se tienen finalmente $0 \mu\text{S cm}^{-1}$. En el proceso se registró un voltaje inicial de 3.5 V y terminando en 32 V. En la Figura 4.17c potencia vs tiempo, observamos que después de las 2h del proceso, el voltaje se comenzó a incrementar drásticamente hasta las 3.3 h donde la potencia final es de 0.83 watts es decir desde la 1.5h y hasta las 3.3h el consumo de energía se multiplicó casi 4 veces. Finalmente se tiene que el consumo energético final es de 6.16 kWhm^{-3} . Haciendo un análisis se observa que la ED puede detenerse antes de que se dispare el voltaje, es decir a las 2h, ya que a este tiempo se logró un porcentaje de recuperación del 75.35% (166.2 ppm Li) en el concentrado y de 83.33% (11.23 ppm Li) de remoción de litio en el diluido como lo muestra la Figura 4.17a, siendo así que el gasto energético podría reducirse a 2.10 kWhm^{-3} .

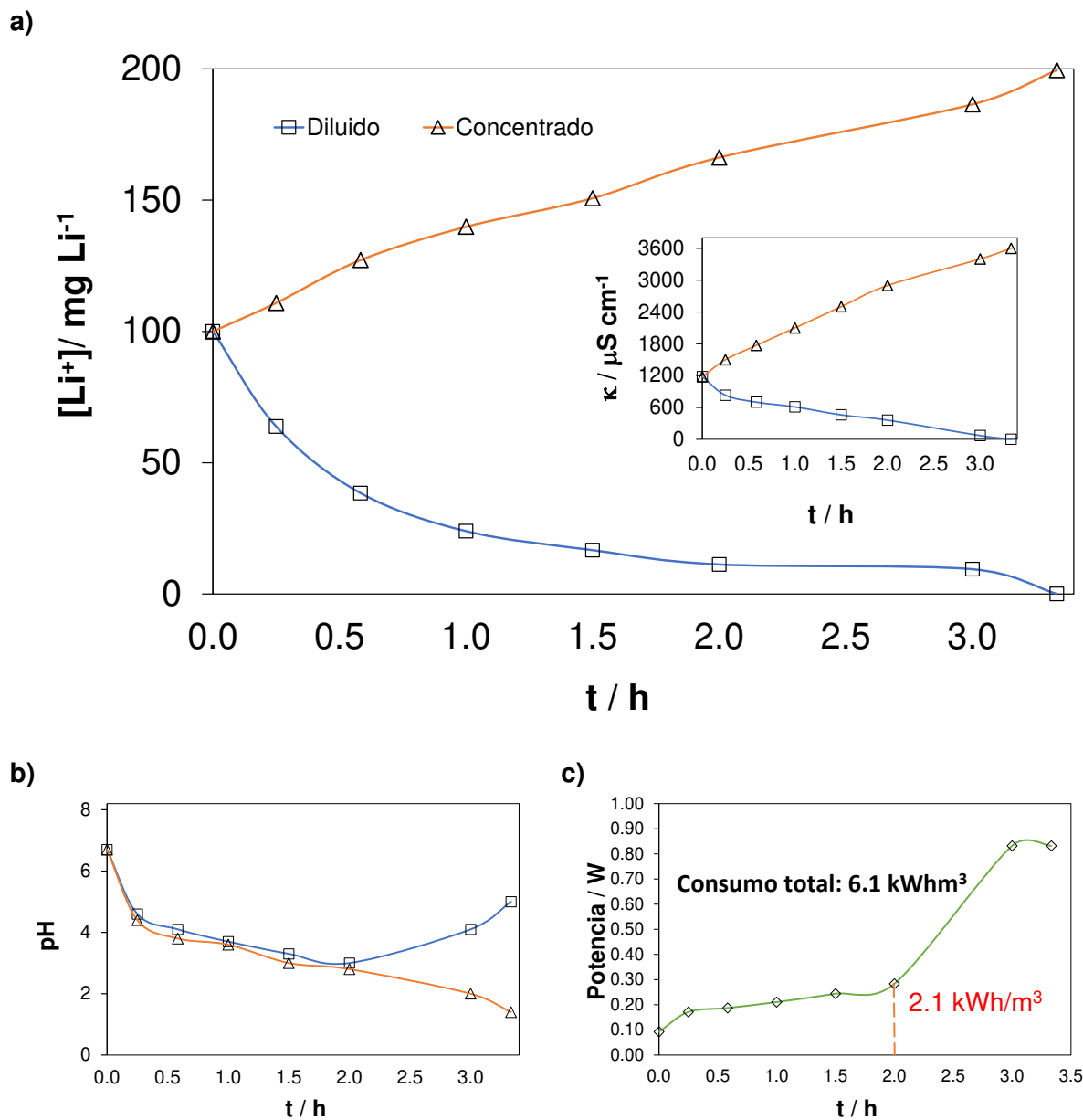


Fig. 4.17 ED, I_{Lim} 25 mA, volúmenes iguales, $[Li^+]=100$ ppm, a) $[Li]$ vs t y Conductividad vs t, b) pH vs t. c) Potencia vs t.

4.4.2 Volúmenes distintos

Como parte de la innovación en la investigación, se dio un aumento en el volumen del 500% para el caso del diluido y del 25% para el concentrado. Esto se implementó para demostrar que la recuperación de iones litio se puede realizar mediante el proceso de electrodiálisis con la misma tasa de recuperación en cualquiera que sea el volumen que se desee, únicamente hay que reajustar las condiciones de operación como se hizo en este caso con la determinación de corriente límite en los apartados anteriores.

10 ppm [Li +]

El comportamiento durante la ED para esta concentración y a volúmenes distintos en concentrado y diluido, se encuentra en la Figura 4.18. En el inciso a se tiene en primer lugar como es que fue el comportamiento de la concentración de litio en los reservorios ya mencionados. Se observa una tendencia definida durante todo el trayecto de la curva que representa el compartimento diluido, teniendo al cabo de 25 horas la remoción total de litio. En la primera hora se remueven 0.7 ppm Li, después la velocidad cambia ligeramente de pendiente siendo que al tiempo de 8h se observa un valor de 5.68 ppm Li que representa un porcentaje de remoción de 43.2 %. Una vez más la velocidad disminuye y a las 12h ya se ha logrado un porcentaje de remoción de 58.6% como se observa en la curva en azul, la velocidad se mantiene desde este punto y hasta las 16 h donde se alcanzan 2.29 ppm Li es decir 77.1% de dilución. A partir de este punto naturalmente la velocidad se hace más lenta al existir muy baja concentración de iones afectando el proceso de difusión. A las 25 horas se tienen una concentración final de 0 ppm Li y un porcentaje de remoción del 100%. En el concentrado, al igual que en la curva de dilución, en la 0.25 h se han concentrado apenas 11.36 ppm, a partir de este tiempo la velocidad se mantiene hasta las 12 h donde la concentración es de 37.13 ppm Li que es un porcentaje de recuperación de 271.3% aquí la velocidad de remoción aumenta y la recuperación es de 478.5% a las 16h del proceso, finalmente a las 25h de trabajo se obtuvo una recuperación del 567.3%. Las primeras 15 horas en cuanto al compartimento concentrado la tendencia de la pendiente se muestra definida, sin embargo, al cumplirse este tiempo la pendiente cambia y se hace menos pronunciada. Este cambio de pendiente se debe a que a este tiempo la concentración de iones es casi cero en el compartimento diluido, por lo que el sistema comienza a aumentar su resistividad y por lo tanto la velocidad de concentración de iones litio decrece. La concentración final del compartimento concentrado es de aproximadamente 50 ppm, es decir 5 veces más que la que se presentó inicialmente. Este resultado es de esperarse pues el volumen del concentrado es exactamente 5 veces más pequeño que el diluido. Entendamos esto, en el punto final de transcurrir 25 horas de electrodiálisis para la solución de 10 ppm Li, por la ley de la conservación de la masa en la que “la materia no se crea ni se destruye solo se transforma” esperaríamos que la masa final sea la misma cantidad de iones que entraron y que al realizar un cálculo, que no es más que una suma, esperaríamos que la concentración final sería de 20 ppm Li en el concentrado, sin embargo, esto solo se cumple si el volumen de los dos compartimentos fuera el mismo pero recordemos que la concentración está en función del volumen, entonces tiene sentido que la concentración final del concentrado sea mayor en el caso de que el volumen del compartimento diluido sea mayor, y la concentración que se obtendrá al final será en relación a que tantos múltiplos de volumen se tengan de diluido respecto del concentrado, es de apreciarse que la gráfica se amplía más en el concentrado respecto del diluido.. En cuanto al pH el valor inicial para los dos compartimentos es de 6.3, en el caso del compartimento diluido el valor de pH comienza a aumentar durante las primeras 8 horas para luego mantenerse constante a un valor de 10. En el caso del concentrado el valor de pH desciende durante las primeras 8 horas hasta llegar a 3 y se mantiene en este valor hasta el final de la electrodiálisis. La gráfica conductividad vs tiempo que se muestra en la Figura 4.18a, tiene

la curva del diluido como una línea recta y por su parte la curva del concentrado se despega de ella, similitud que presenta la gráfica de concentración. La conductividad inicial es de $190 \mu\text{S cm}^{-1}$ para ambos compartimentos, en el caso del diluido a lo largo de las 25h se mantiene la misma pendiente siendo que el valor final es de $0 \mu\text{S cm}^{-1}$ mientras que en el caso del concentrado a la primera hora se tienen $380 \mu\text{S cm}^{-1}$, al cabo de las 25 h en el concentrado $1630 \mu\text{S cm}^{-1}$. En cuanto al gasto energético, apreciamos en la Figura 4.19c el gasto energético final de 0.8 kWhm^{-3} . Se sugiere que al tiempo de 8 h se pare la ED ya que a este punto se tiene una remoción tal que se tienen 5.68 ppm Li y en el concentrado de 29.11 ppm Li , representando un gasto de solo 0.17 kWhm^{-3} siendo este un ahorro de energía del 21.2%.

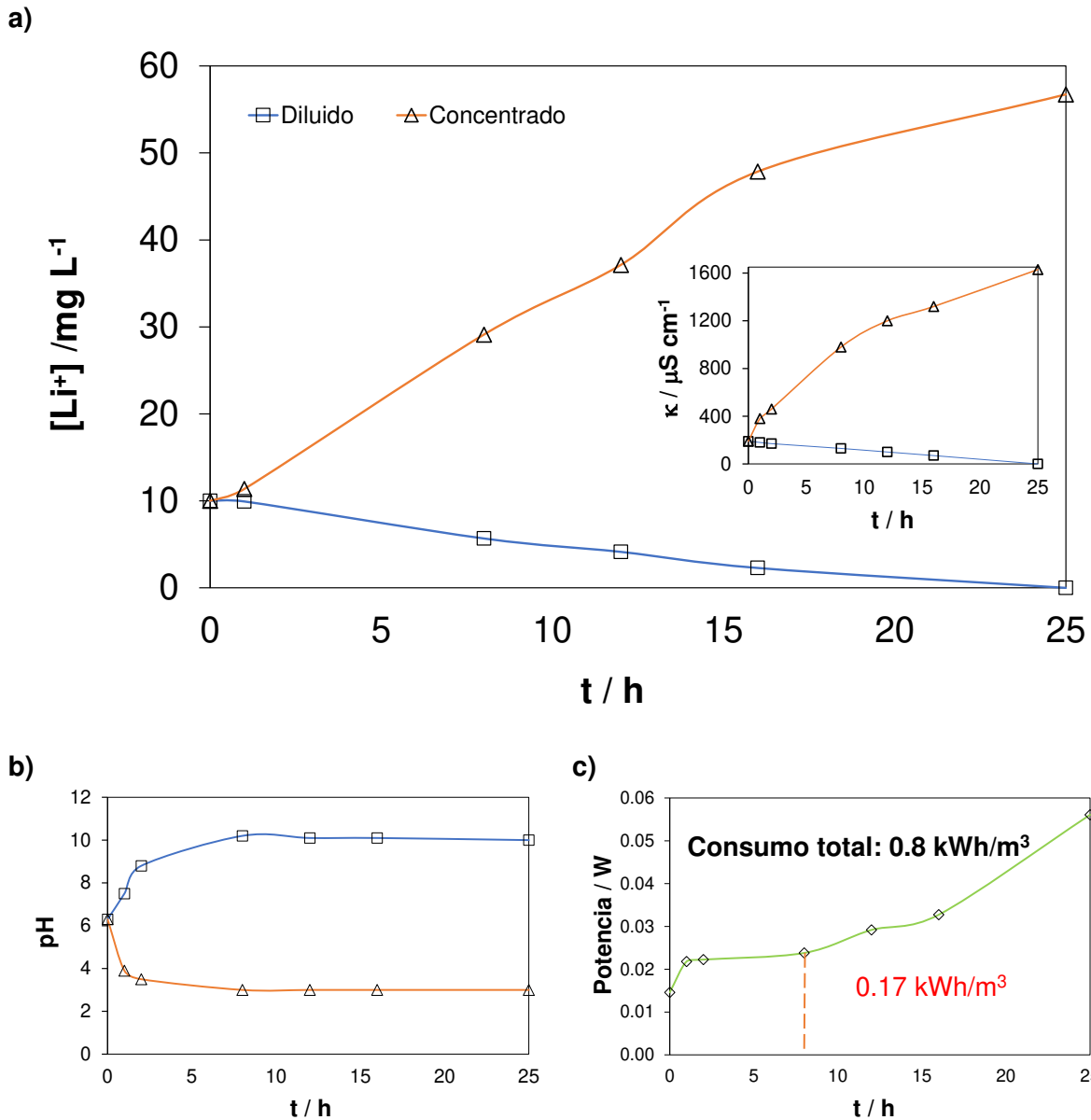


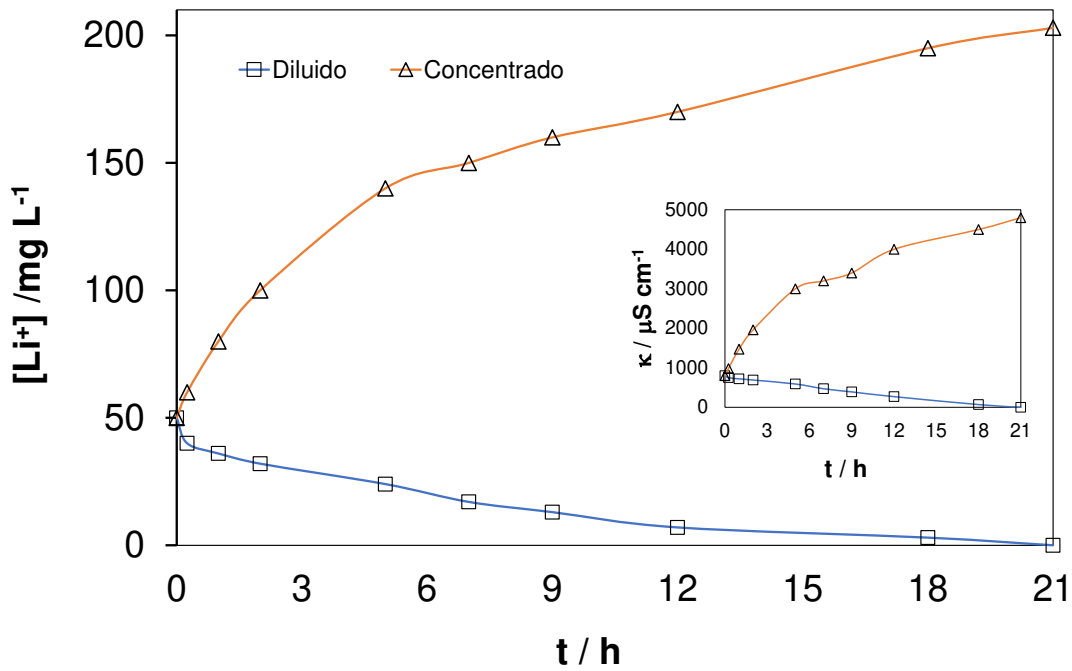
Fig. 4.18 ED, I_{Lim} 5 mA, volúmenes distintos, $[Li^+] = 10$ ppm, a) $[Li^+]$ vs t y Conductividad vs t, b) pH vs t. c) Potencia vs t.

50 ppm $[Li^+]$

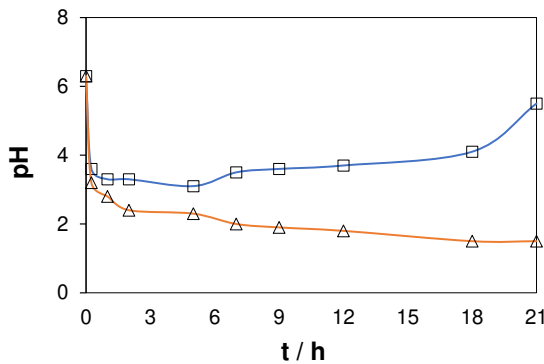
En el caso de la ED aplicada a la remoción de litio de una solución de 50 ppm como lo muestra la gráfica en la Figura 4.20 a la curva color naranja que representa al concentrado, comienza con una pendiente pronunciada en las primeras 5 horas tomando el valor de 170 ppm Li. Después la concentración va aumentando paulatinamente hasta las 18 horas donde la pendiente de la curva se vuelve pronunciada alcanzando a las 21h una concentración de 203 ppm Li. La evidente amplitud que presenta la curva del concentrado es justificada por la diferencia de volúmenes presente entre los dos reservorios, es de esperarse que en el concentrado. El valor de pH para esta

concentración mostró un comportamiento descendente en ambos reservorios (concentrado y diluido) como se observa en la Figura 4.20b, el valor inicial para ambos casos es de 6.3 y luego desciende hasta las 0.25 horas tomando un valor de 3.6 en el caso del diluido y de 3.2 en el caso del concentrado. En ambos casos sigue descendiendo durante las siguientes horas, en el caso del diluido hasta el valor de 3.1 en 5 horas y en el caso del concentrado 2.3 en 5 horas. Para el caso del diluido el valor de pH comienza a aumentar a partir de las 5 h y hasta el final del proceso donde su valor para este reservorio es de 5.5. concentrado a las 21 horas. Caso contrario es el del diluido donde el pH sigue decreciendo en todo el transcurso de la ED tal que al cabo de 21h toma un valor de 1.5. En la Figura 4.19a en miniatura se representa la variación de conductividad presentada para la solución que se analiza, en primer lugar, es innegable el parecido que tiene esta gráfica con la gráfica de concentración de litio en comparativa, ambas curvas en naranja (concentrado) tienen una desproporción considerable respecto del caso de la curva en azul (diluido) esto, como ya se explicó en repetidas ocasiones, tiene que ver con el cambio de volumen, en el diluido se cuenta con un volumen 4 veces menor que en el concentrado. La conductividad inicia con un valor de $800 \mu\text{S cm}^{-1}$ y en el caso del diluido siempre desciende hasta llegar a un valor final de $0 \mu\text{S cm}^{-1}$ en 21 h. Para el caso del concentrado el valor de conductividad siempre asciende a una misma velocidad a las 5h llegando al valor de $3000 \mu\text{S cm}^{-1}$, luego existe un cambio de pendiente siendo la velocidad más lenta y es al tiempo de 9h donde la velocidad se va al alta tomando un valor final de $4800 \mu\text{S cm}^{-1}$ que representa 6 veces el valor inicial de conductividad. En cuanto al consumo de energía como lo muestra la Figura 4.20c, el proceso de ED para esta concentración se traduce en un gasto energético de 3.15 kWhm^{-3} , sin embargo a las 9h se obtendrían 0.99 kWhm^{-3} y a este tiempo en el diluido se llegan a 13 ppm Li y en el concentrado 160 ppm Li.

a)



b)



c)

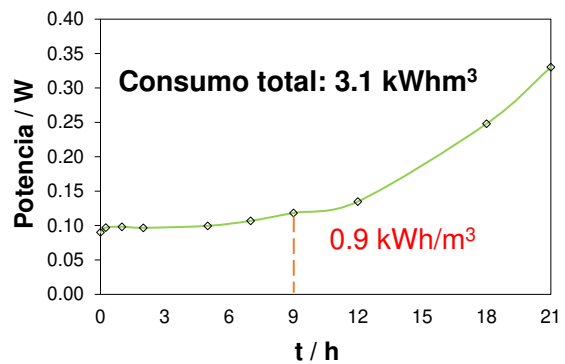


Figura 4.19 ED, I_{Lim} 16 mA, volúmenes distintos, $[Li^+] = 50$ ppm, a) $[Li^+]$ vs t y Conductividad vs t , b) pH vs t . c) Potencia vs t .

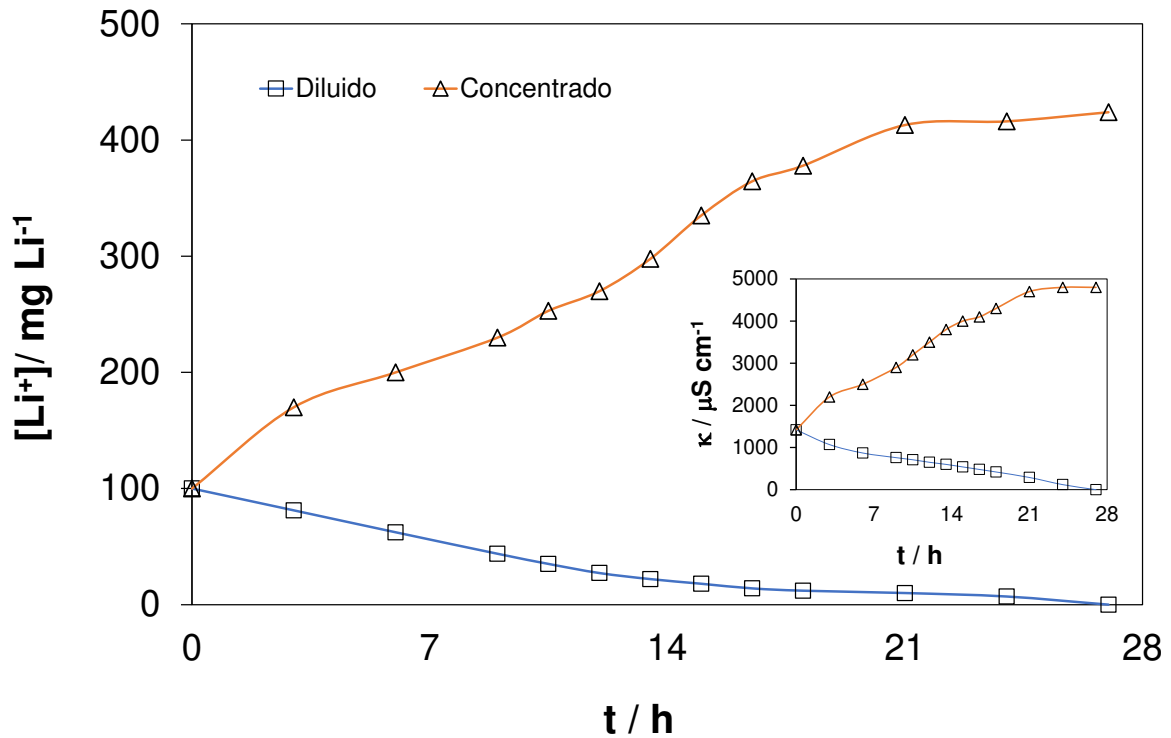
100 ppm $[Li^+]$

En el caso de la solución de concentración mayor tenemos que la remoción es constante en el caso del diluido, teniendo que a las 12h se llegan a 27.22 ppm Li (Figura 4.20), también es aquí donde existe un cambio de pendiente y la velocidad de remoción se reduce y se mantiene así las 15h donde se tienen 18 ppm Li que se traduce en un porcentaje de remoción de 82%. A partir de ahí la pendiente se mantiene hasta el final del proceso donde la concentración final es de 0 ppm Li. En este caso la pendiente de la curva en azul (diluido) es más definida, es decir más rápida, en comparación de lo sucedido en la ED de la solución con menor contenido de Li, 10 ppm Li, esto se debe

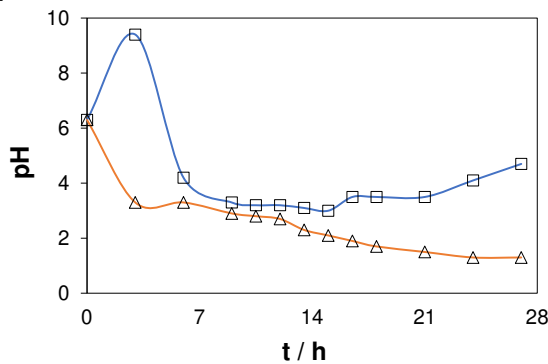
naturalmente a que a mayor concentración la velocidad de remoción es más alta en las primeras horas, favoreciéndose el fenómeno de difusión. En las últimas horas, cuando el contenido de iones se ha reducido considerablemente, la velocidad de remoción disminuye pues el sistema debe trabajar más en lograr que esos iones que ahora se encuentran mucho más diluidos, logran vencer las fuerzas que los hacen permanecer donde están. Por otra parte, aunque es verdad que al final para remover la totalidad de los iones litio se requirieron 7 horas más esto es acorde a que estamos hablando de una solución 10 veces más concentrada que la mencionada. En el compartimento concentrado a la primera hora se logró una concentración súbita de 170 ppm Li que es casi el doble de valor de la inicial. Es a las 10.5 h donde la velocidad de concentración va aumentando hasta las 18h donde alcanza las 378 ppm Li, posteriormente la concentración sigue subiendo hasta el tiempo final de 27h donde la concentración final es de 424 ppm Li, este valor es 4.2 veces más grande que el inicial. En la Figura 4.20b se observa que el valor de pH al inicio del proceso de electrodiálisis es 6.3 tanto para compartimento diluido y concentrado. En el caso del diluido el valor de pH aumenta hasta 9.4 en las tres primeras horas, para luego descender drásticamente y tres horas después en la hora 6 del proceso el valor de pH es 4.2. Después de este tiempo el valor de pH sigue bajando, llegando a un valor de 3 a las 15 horas, punto donde comienza a crecer a una velocidad constante, y es a las 21h (pH=3.5) donde vuelve a tener un cambio de pendiente que denota un aumento de la velocidad llegando finalmente a un valor de 3.5 a las 27h. En el caso del concentrado el valor de pH siempre desciende llegando hasta el tiempo final del proceso a un valor de 1.3, un valor ácido en la escala de pH. En el caso del concentrado al tiempo de 3 h se desciende a un pH de 3.3 a las 6 horas este valor se mantiene y es a partir de aquí que el valor sigue decreciendo tal que como lo muestra la Figura 4.20b los valores de pH de la hora 9 (pH=3.3) y hasta las 12h (pH=2.7) son muy apegados a los valores del diluido. Al cabo de las 27h se tiene un valor de pH de 1.3, el comportamiento de pH se explica como sigue. Mientras toda la solución que se encuentra en el reservorio diluido avanza por la celda es de esperarse que aumente pues al mismo tiempo la concentración de iones litio baja a mayor velocidad en las primeras horas de la electrodiálisis, la concentración de iones hidroxilo es alta lo que está demostrado por el aumento de pH. Posteriormente la concentración de iones hidrógeno sea menor y al paso del tiempo el pH vaya disminuyendo y contrariamente el voltaje se incrementa. En la gráfica de la Figura 4.20a se incluye la gráfica de conductividad que para empezar nos da una idea de lo parecido que es con la gráfica de ppm Li vs t, desde el inicio en donde el valor es de 1420 $\mu\text{S cm}^{-1}$, la curva del concentrado abre respecto del diluido. En el caso del diluido que el valor desciende siempre tal que al cabo de las 27 horas se obtienen 0 $\mu\text{S cm}^{-1}$, caso contrario el concentrado donde en todo momento el valor de conductividad asciende hasta un valor final a las 27 horas de 4800 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Por último, en la gráfica 4.20c se muestra el gasto energético que se genera al realizar la ED con esta concentración. El valor inicial de potencia es de 0.11 watts, después se incrementa paulatinamente hasta duplicarse a las 13.5 h (0.20 watts) tiempo en el que la concentración en el diluido es de 22 ppm Li que representa un porcentaje de remoción del 78% mientras que la recuperación de litio es casi 3 veces el valor inicial (298 ppm Li), después de ese punto el valor de potencia se mantiene constante y a las 16.5 h comienza a aumentar súbitamente hasta el final del

proceso donde se tienen 0.78 watts. Finalmente se tiene un gasto energético de 7.8 kWhm⁻³ que se pudiera a reducir a 4.14 kWhm⁻³, es decir se reduciría en un 50% el consumo de energía, que como se describió con anterioridad nos da una recuperación de litio que corresponde al triple de concentración que del valor inicial.

a)



b)



c)

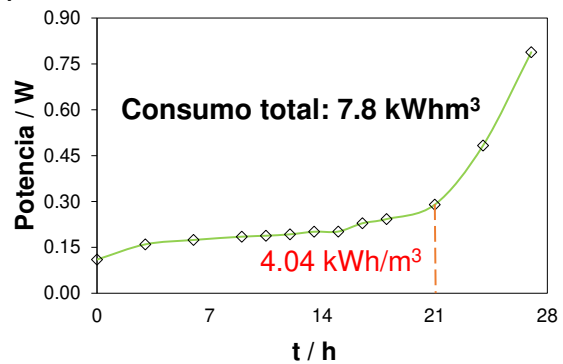


Fig. 4.20 ED, I_{Lim} 28 mA, volúmenes distintos, [Li⁺]=100 ppm, a) [Li] vs t y Conductividad vs t, b) pH vs t. c) Potencia vs t.

4.4.3 Adición de iones Ca²⁺ y Mg²⁺

En este caso la concentración de litio es de 10 ppm Li, se hizo en primera instancia para volúmenes iguales de diluido y concentrado y para volúmenes distintos en los mencionados reservorios.

Volúmenes iguales

Para este caso, el volumen de diluido y concentrado es de 200 mL para ambos compartimentos. La corriente aplicada en este caso fue de 53 mA. Los resultados de la ED se muestran en la Figura 4.21a indicando que, al cabo de 5.5 horas, el diluido llegó a 0 ppm, lo que significa una tasa de remoción global de 1.81 ppm/h, en los primeros 15 minutos se presenta en el diluido la mayor tasa de separación: 4.4 ppm/h, en las 3.5 horas, la separación se reduce a 2.55 ppm/h; y finalmente la tasa de recuperación es de 0.3 ppm/h. En cuanto al compartimento concentrado se presentan tres pendientes: la primera ocurre en los primeros 15 minutos removiendo 4 ppm/h hasta alcanzar una concentración de 11 ppm Li; en la hora 3.5 la tasa de separación se reduce a 2.15 ppm/h hasta alcanzar una concentración de 18 ppm Li, finalmente, durante las últimas 2 horas se recupera a una velocidad de 2 ppm/h para alcanzar una concentración final 22 ppm Li.

En la Figura 4.21b se presenta la gráfica de concentración Ca^{2+} vs tiempo. En el caso del diluido la tasa de remoción más alta se presenta en los primeros 15 minutos obteniendo una tasa de separación de 85.6 ppm/h. Se mantiene así hasta las 3.5 horas donde la tasa de separación es de 16.18 ppm/h y cuya concentración obtenida es 12.57 ppm Ca^{2+} . A partir de este tiempo, la razón de recuperación se reduce a 4.85 ppm/h las últimas 2 horas de proceso, alcanzando a una concentración final de 2.89 ppm Ca^{2+} . Por su parte el concentrado, presenta una tasa de remoción de 100 ppm/h en los primeros 15 minutos, en las 3.5 horas de trabajo la concentración de iones calcio es de 277 ppm haciendo lo que conlleva a una tasa de concentración de 16 ppm/h y finalmente la concentración total de calcio es de 324 ppm representando una tasa de recuperación, para las últimas horas, de 23.5 ppm/h

En el caso del magnesio (Figura 4.21c), la tasa de remoción global es de 35.1 ppm/h en el compartimento diluido al transcurrir las 5.5 horas de trabajo solo se llegó un porcentaje de remoción del 96.3%, es decir al final de la ED únicamente quedaron 6.6 ppm Mg^{2+} en la solución. Por su parte el concentrado es recuperado el 190.5% (381 ppm Mg del calcio disponible), al cabo de 5.5 horas, esto se relaciona con lo que pasa en el diluido.

Por otra parte, en el caso del pH la gráfica muestra simetría en el caso de las dos curvas como es de esperarse en el caso de trabajar con volúmenes iguales. El valor inicial de pH es de 7.5 (Figura 4.21d), sin embargo, a la primera hora este valor empieza a decrecer en el caso del concentrado, y crece en el caso del diluido. Los valores finales son de 10.4 para el diluido y de 2 en el concentrado. Por lo valores obtenidos se demuestra que el precipitado que se formó en esta ED se debe a la formación de, brucita o magnesita según sea el caso, (Apéndice I); donde se confirma que a una concentración de 0 Log [Mg^{2+}] y hasta -5 Log [Mg^{2+}] con un pH de 6 y hasta 11, encontramos el carbonato de calcio MgCO_3 también conocido como magnesita. Por otra parte, en la zona de predominio de especies, a cualquier concentración de magnesio, pero solo en el pH de entre 11 y hasta 14 podemos tener la presencia de hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ también llamado Brucita.

En la Figura 4.21a inmersa en la gráfica de tiempo vs concentración de litio, observamos que la gráfica de conductividad cuyo valor inicial es de $2400 \mu\text{S cm}^{-1}$ se aprecia la similitud que tiene con las Figuras 4.21 a-c que es de esperarse por que la conductividad es la medida de la concentración de los iones presentes. Tal así que la pendiente en la curva del diluido es pronunciada durante las primeras 4 horas como lo es en las gráficas mencionadas y llega a una conductividad de $10 \mu\text{S cm}^{-1}$, que lógicamente, se relaciona con que al tiempo final de la ED aún existen iones presentes de calcio y magnesio como se analizó previamente. En el caso del reservorio concentrado, la pendiente inclinada durante todo el trayecto se debe a la presencia de los distintos iones y cada uno suma al valor de la conductividad iónica. El valor final de conductividad en el concentrado al cabo de 5.5 horas es de $4700 \mu\text{S cm}^{-1}$. Por su parte en el caso de la potencia que se expresa en la Figura 4.21e donde inicialmente se tienen 0.33 watts y tal como se aprecia, el valor se mantiene constante durante la primer hora y es en este punto donde la potencia comienza a aumentar hasta las 4h donde el valor de potencia sube hasta los 1.69 watts de ahí se mantiene hasta el final del proceso, teniendo en total un gasto energético de 23.65 kWhm^{-3} que es un valor muy elevado, por ello se sugiere que el proceso se detenga a las 2 h que representa un gasto de 8.93 kWhm^{-3} , una remoción de 61 % y una recuperación de 5.8 ppm de Li.

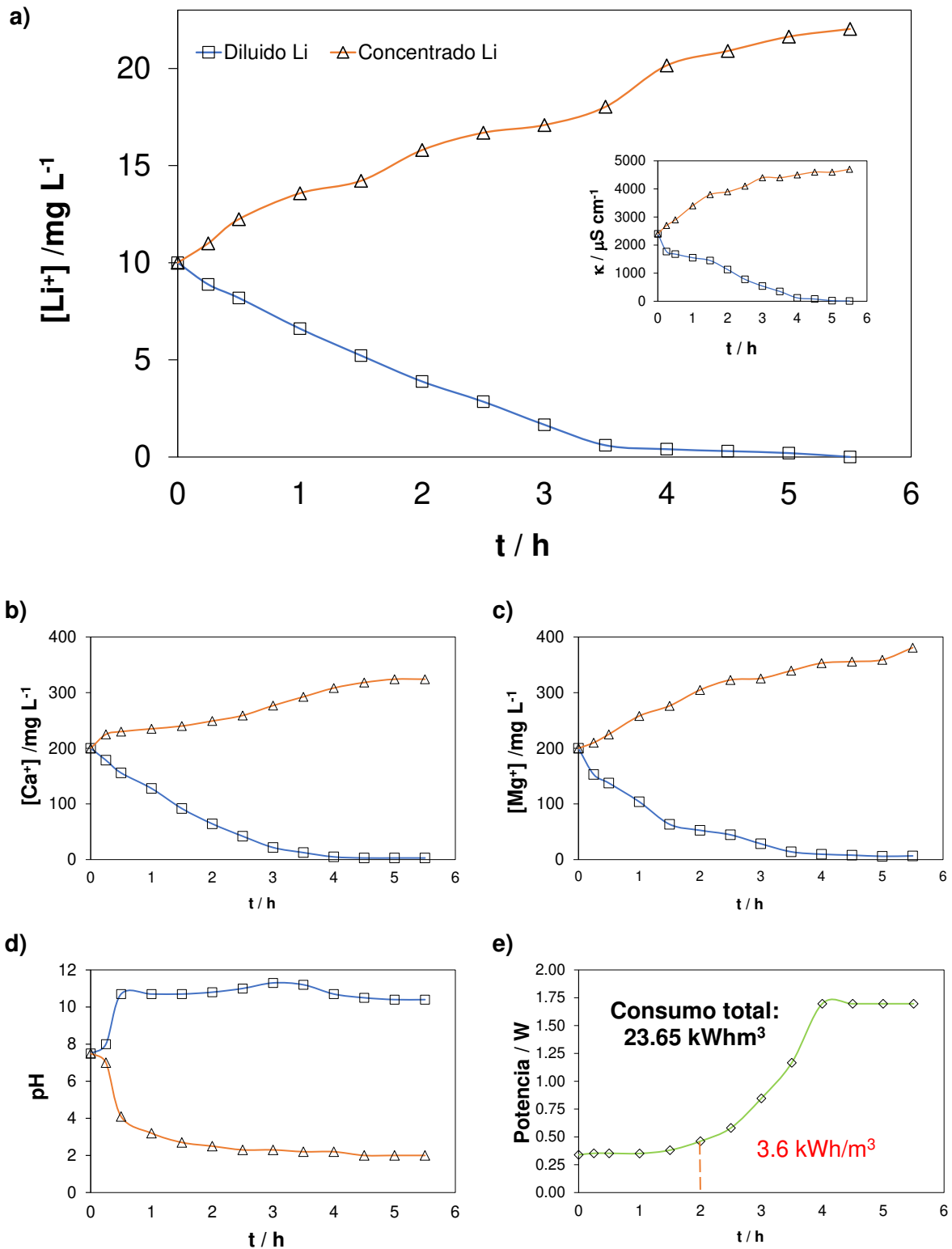


Fig. 4.21 ED, $i_{lim} = 0.053$ mA, $[Li^+] = 10$ ppm, $[Mg^{2+}] = 200$ ppm y $[Ca^{2+}] = 200$ ppm, volúmenes iguales a) $[Li^+]$ vs t. y Conductividad vs t.; b) $[Ca^{2+}]$; c) $[Mg^{2+}]$; d) pH vs t.; e) Potencia vs t.

Volúmenes distintos

El valor que se obtuvo en la determinación de corriente límite para esta solución fue de 69 mA, siendo el 85% de esta 58.65 mA, el valor aplicado para una concentración de 10 ppm Li con presencia de iones calcio y magnesio. Los resultados de la ED se muestran en la Figura 4.22a que al cabo de 26 horas el diluido llegó a 0 ppm, lo que significa una tasa de remoción global de 0.38 ppm/h, sin embargo, en las primeras 5 horas se presenta en el diluido la mayor tasa de separación: 0.66 ppm/h, mientras que, a partir de ese momento, la separación se reduce a 0.28 ppm/h. En cuanto a los cambios de concentración en el compartimento del concentrado se presentan tres pendientes: la primera ocurre en las primeras 5 horas removiendo 3 ppm/h hasta alcanzar una concentración de 25 ppm Li; durante las siguientes 9 horas la tasa de separación se reduce a 2.2 ppm/h hasta alcanzar una concentración de 45 ppm Li, finalmente, durante las últimas 13 horas se recupera a una velocidad de 0.2 ppm/h para alcanzar una concentración final 47.49 ppm Li. Esta concentración de casi 5 veces mayor a la inicial se debe a que el volumen en el diluido es mucho mayor que el concentrado, de hecho 4 veces más por lo que los iones de litio se concentran más en un volumen pequeño.

Por su parte la Figura 4.22b nos muestra que al cabo de 26 horas la remoción global de calcio es de 7.3 ppm/h, aunque en las primeras 2 horas en el diluido, se presenta la mayor tasa de separación, con un valor de 35 ppm/h; en las siguientes 8 horas la desalación se reduce a 8.75 ppm/h llegando a la concentración de 40 ppm Ca^{2+} ; las últimas 16 horas representan la razón de separación más baja con un valor de 1.87 ppm/h. En cuanto al concentrado, los cambios de concentración presentan dos pendientes: el primero y de mayor valor es al cabo de las primeras 10 horas donde la tasa de separación es de 57 ppm/h y la segunda, que comprende las últimas 16 horas con una tasa de concentración de 8.75 ppm/h. Por su parte en el caso del concentrado a las 26 horas se tiene una concentración de 910 ppm Ca^{2+} que representa una concentración del 455%.

En el caso del magnesio, como se observa en la figura 4.23c, la mayor tasa de remoción del diluido se presenta al cabo de las primeras 2 horas: 34.5 ppm/h, las siguientes 4 horas la tasa de recuperación es de 16 ppm/h y a partir de ese momento, la separación se reduce a 2.65 ppm/h, llegando a una concentración final de 14 ppm. En cuanto al concentrado, tenemos que, la primera pendiente, hasta un tiempo de 2 horas, tiene un valor de 40 ppm/h, alcanzando una concentración de 280 ppm Mg^{2+} ; durante las siguientes 4 horas la tasa de separación es a 71.25 ppm/h hasta alcanzar una concentración de 565 ppm Mg^{2+} , finalmente, durante las últimas 20 horas se recupera a una velocidad de 17.6 ppm/h. Al tiempo final de 26 horas, la concentración es de 917 ppm que representa el 458% de la concentración inicial de magnesio (200 ppm Mg^{2+}).

En cuanto a los valores de pH establecidos durante el proceso, Figura 4.23d, éste inicia en 1.5. Este valor es mucho menor que el de la solución anterior, que es de misma naturaleza, ya que como se observa en el Apéndice I, debe cuidarse la precipitación de especies de magnesio o de calcio y por lo tanto se agregaron algunas gotas de HCl. En el caso del diluido, el valor de pH aumenta hasta 3.1 en las primeras 4 horas, para luego mantenerse alrededor del valor de 4 en las siguientes 10 horas, 14 horas, el pH presenta

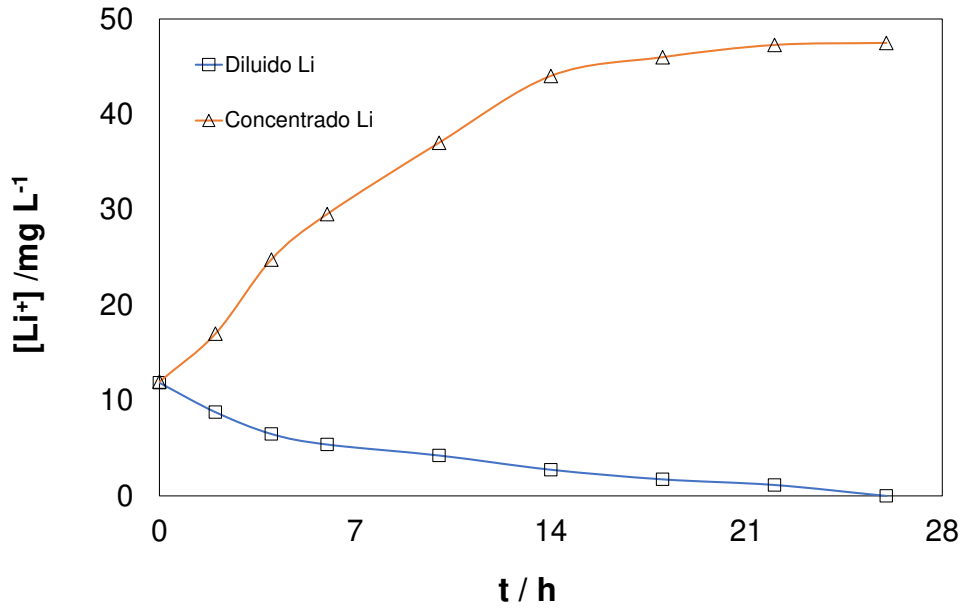
un valor de 4.2, para luego ascender drásticamente tal que en la hora 18 el valor de pH es de 10.4 y así se mantiene hasta el tiempo final de trabajo, que fue de 26 horas. Como en los casos anteriores, los cambios en los valores de pH se deben a la presencia, movilidad y producción de iones, protones y oxhidrilos.

En el caso del concentrado el valor de pH aumenta en las primeras 4 horas hasta llegar a 2.4; a partir de las 4 horas desciende llegando al final del proceso a un valor de 1.7, casi el mismo valor de pH con que se inició el experimento, por lo que en realidad se mantiene casi constante.

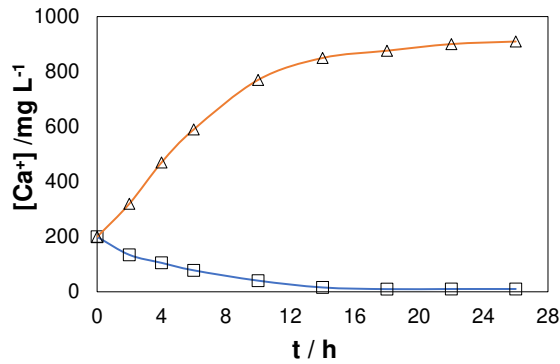
En el caso de la conductividad Figura 4.22a en miniatura, que presenta similitud con las gráficas de concentración iones litio, magnesio y calcio (Figura 4.22a, b y c), la amplitud es simétrica entre las dos curvas tanto diluido como concentrado. La conductividad marcó el mismo valor de $2400\mu\text{S cm}^{-1}$ para ambos reservorios al inicio, y al final la conductividad fue de 90 y $6800\mu\text{S cm}^{-1}$ para diluido y concentrado respectivamente.

En la Figura 4.22e se muestra el gasto que se generó durante la ED para esta solución multiónica a volúmenes distintos. En este caso se inició con una potencia de 0.19 watts, es ahí y hasta las 10 h que el valor de potencia sigue aumentando desproporcionalmente hasta 1.88 kWhm^{-3} para luego mantenerse constante hasta el final del proceso, es decir a las 26 horas. El gasto energético total es de 39 kWhm^{-3} . Este también es un valor alto de energía y en este caso se adjudica al injerto de nuevos iones (calcio y magnesio) que triplican el trabajo, se sugiere en este caso, detener el proceso a las 7h donde se generarían 9.16 kWhm^{-3} siendo este valor una reducción del 27%.

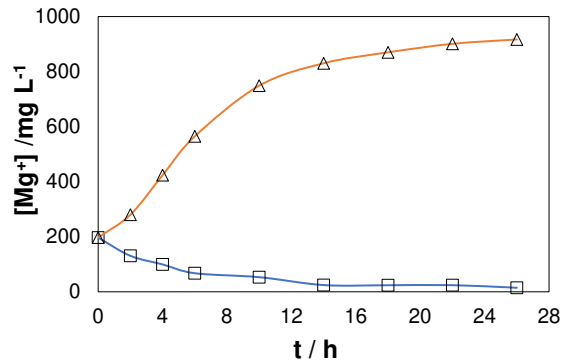
a)



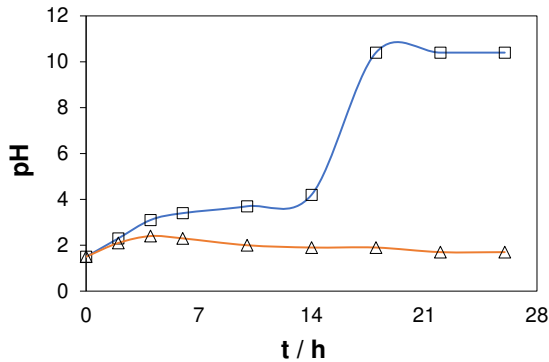
b)



c)



d)



e)

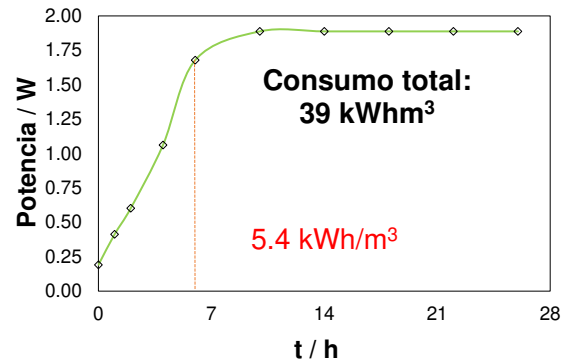


Fig. 4.22 ED, $I_{Lim} = 0.059$ mA, $[Li^+] = 10$ ppm, $[Mg^{2+}] = 200$ ppm y $[Ca^{2+}] = 200$ ppm, volúmenes distintos a) $[Li^+]$ vs t. y Conductividad vs t; b) $[Ca^{2+}]$; c) $[Mg^{2+}]$; d) pH vs t; e) Potencia vs t.

A manera de resumen se muestran a continuación en la Tabla 4.2 los datos obtenidos en las ED, además en la Tabla 4.3 se reportan los datos de consumo de energía en dichos procesos. Como puede observarse en la Tabla 4.2, en todos los casos se alcanzó la total remoción de litio del diluido y su captación en el concentrado.

Tabla 4.2. Resumen datos de ED para las distintas soluciones analizadas

Volumen	Concentración inicial	I _{lim} , mA	pH inicial	t Total, h	Diluido		Concentrado	
					[Li ⁺] final, ppm	pH final	[Li ⁺] final, ppm	pH final
iguales	10 ppm Li	4	8.2	9.0	0	3.1	19.6	10.1
	50 ppm Li	14	6.3	4.0	0	2.8	87.5	9.1
	100 ppm Li	25	6.7	3.3	0	5	199.5	1.4
desiguales	10 ppm Li	5	6.3	25.0	0	10	56.7	3
	50 ppm Li	16	6.3	21.0	0	5.5	203.0	1.5
	100 ppm Li	28	6.3	27.0	0	4.7	424.0	1.3
iguales	Calcio y Mg	53	7.5	5.5	0	10.4	22.0	2
desiguales	Calcio y Mg	59	1.5	26.0	0	10.4	47.5	1.7

En la Tabla 4.3 pueden observarse los cambios en el consumo total, donde se reporta el tiempo en donde se puede trabajar de una manera más eficiente el proceso, así como la concentración a la que se llega en cada caso y como puede observarse el hecho de llegar a la máxima recuperación lleva consigo un incremento drástico del consumo de energía, como es de esperarse, debido a la alta resistencia en el sistema ante el despojo de iones en el diluido. También, se observó que el efecto al trabajar volúmenes distintos trae como consecuencia un incremento en el consumo de energía, obteniéndose menores gastos para los experimentos realizados con igual cantidad de diluido y concentrado. En cuanto a los costos pueden observarse, que al trabajar de manera eficiente (antes del punto de aumento en la resistencia del sistema) se tienen valores de entre 0.15 – 3.67 \$/m³.

Tabla 4.3. Consumos de energía

Volumen	[Li ⁺] ppm	Durante periodo recomendable						TOTAL					
		t,h	Diluido, [Li ⁺] _{Final} ppm	Concentrado [Li ⁺] _{Final} ppm	kW	Kwhm ⁻³	Costo, \$/m ³	t Total,h	Diluido, [Li ⁺] _{Final} ppm	Concentrado, [Li ⁺] _{Final} ppm	kW	Kwhm ⁻³	Costo, \$/m ³
iguales	10	2.0	3.6	16.3	0.02	0.23	0.15	9.0	0.0	19.6	0.04	1.80	1.22
	50	1.5	18.0	65.8	0.08	0.57	0.39	4.0	0.0	87.5	0.16	3.20	2.18
	100	2.0	11.2	166.2	0.21	2.10	1.43	3.3	0.0	199.5	0.37	6.16	4.19
desiguales	10	8.0	5.7	29.1	0.02	0.17	0.11	25.0	0.0	56.7	0.03	0.80	0.54
	50	9.0	13.0	160.0	0.10	0.90	0.61	21.0	0.0	203.0	0.15	3.15	2.14
	100	21.0	10.0	413.0	0.19	4.04	2.75	27.0	0.0	424.0	0.29	7.80	5.31
iguales	10 + Ca ²⁺ y Mg ²⁺	2.0	3.9	17.1	0.36	3.60	2.45	5.5	0.0	22.0	0.86	23.65	16.08
desiguales	10 + Ca ²⁺ y Mg ²⁺	6.0	5.4	29.6	0.90	5.40	3.67	26.0	0.0	47.5	1.50	39.00	26.52

Resumiendo, el diseño de la celda para la investigación presente resultó satisfactorio para llevar a cabo los objetivos de determinación de corriente límite y de Electrodiálisis, cuidando cada detalle para que el diseño fuera el más adecuado para los objetivos. A partir de un caudal de 20 mL/min no existió un cambio representativo en la intensidad de corriente, lo que nos permitió trabajar a dicho valor sin necesidad de aumentar el caudal, lo que representaría mayor gasto de energía por bombeo. También se encontró que al usar la solución electrolítica de Na₂SO₄ se reducía el uso de energía.

En el caso de la nueva determinación de corriente límite, los valores obtenidos con la solución de sulfato de sodio 0.1 M son más bajos que los de la solución de sulfato de potasio lo que implica un gasto menor en el voltaje, por lo tanto, en el gasto de energía debido al bombeo y al menor tiempo de uso y por lo tanto se disminuye el impacto ambiental y por supuesto el costo económico. En las electrodiálisis llevadas a cabo con la solución electrolítica Na₂SO₄ se logró remover todo el litio de las soluciones analizadas para así recuperarlo, en tiempos de 9, 4 y 3.3 horas para las concentraciones de 10, 50 y 100 ppm y un consumo de energía de 1.8, 3.2 y 6.1 kWhm⁻³ respectivamente; por otra parte, en el cambio de volumen para estas mismas concentraciones se tiene que a 25, 21 y 27 horas fue logrado recuperar todo el litio sacrificando un gasto de energía de 0.8, 3.15 y 7.8 kWhm⁻³. En las soluciones de litio con iones Ca²⁺ y Mg²⁺ 200 ppm, a la solución que contiene inicialmente 10 ppm Li, se tiene un tiempo de 5.5 h y 23.65 kWhm⁻³ para volúmenes iguales: 26 h y 39 kWhm⁻³ en el caso del incremento de volumen en el diluido, que representan una recuperación de litio del 100% en volúmenes iguales y de más de 400% en el cambio de volumen.

CONCLUSIONES

En el presente trabajo se propuso la aplicación de electrodiálisis como tratamiento de agua para efluentes que contienen litio, buscando una recuperación mayor al 90%. Al analizar los resultados se constató que la ED resulta ser un método conveniente para la obtención del litio, pues efectivamente se logra el objetivo en cada proceso, además de la obtención de agua ultrapura, con costos variables, dependiendo del grado de recuperación buscado. Pues como se vio al generarse una alta resistencia en el sistema empieza a subir drásticamente el consumo de energía. Por lo que se sugiere utilizarlo hasta que dicho punto crítico no sea sobrepasado. Por otro lado, comparando este proceso con algunos otros tratamientos para la recuperación de litio, tenemos por ejemplo que se ha reportado la nanofiltración con una recuperación del 12 al 55%.

Por lo anterior, la utilización de ED es un proceso factible en la recuperación de litio pues dependiendo de la concentración, el costo de operación debido al consumo de energía se justifica dado la comparativa con otros procesos de recuperación de litio. Además, incluso en cambio de variables: incremento de volumen en diluido y adición de iones calcio y magnesio se obtuvo una eficiente recuperación.

Se lograron conocer las velocidades de recuperación de litio por el método de ED resultando que éstas son altas independientemente del cambio de volumen que exista entre diluido y concentrado o de la presencia de otros iones, aunque ante bajas concentraciones naturalmente la velocidad disminuye, se sigue logrando recuperar el litio.

Algunas de las perspectivas futuras que se derivan de este trabajo están las de lograr mantener un pH de entre 6-10 cuando se trate de soluciones multiónicas de litio para cuidar la formación de precipitados que bloqueen la salida de los compartimentos además de dañar las membranas. Por otra parte, en los casos de solo contener litio, buscar una manera de estabilizar el pH para lograr una mejor homogeneidad en los datos.

REFERENCIAS

Ali, A., Ashu Tufa, R., Macedonio, F., Curcio, E., & Drioli, E. (2018). Membrane technology in renewable-energy-driven desalination. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 81, 1-21.

Bodwen, C. (1998). *Treatment of bipolar disorders*. American Psychiatric Press.

Buchmann, I. (2021). Cadex Electronics Inc. Learning the Basics about Batteries. Obtenido de <http://batteryuniversity.com/learn/>

Catalán, E. (2020). El litio como recurso estratégico del siglo XXI. *Foreign affairs Latinoamérica*, 20 (4). <https://revistafal.com/el-litio-como-recurso-estrategico-del-siglo-xxi/>

Centro de investigación y desarrollo tecnológico del agua. (s.f.). *Universidad de Salamanca, Aula Virtual del agua. Química del agua*. <https://cidta.usal.es/cursos/quimica/PDF/Unid4Cap1.pdf>

Christmann, P., Gloaguen, E., Labbé J-F., Melleton, J., Piantone, P. (2015) Global lithium resources and sustainability issues. En A. Chagnes, J. Swiatowska (Ed.), *Lithium Process Chemistry*. Elsevier, pp. 1–40.

Dlugolecki, P., Nymeijer, K., Metz, S., & Wessling, M. (2008). Current status of ion exchange membranes from salinity gradients. *Journal of Membrane Science*, 319, 214-222.

Etcheverry R., Tessone M., Moreira P., Kruse E. (2021). Caracterización geológica de las fuentes actuales y potenciales de obtención de Litio en la República Argentina. *Panorama acerca del Mercado del Litio*. p.34

Fasel, D., & Tran, M. (2005). Availability of lithium in the context of future D-T fusion reactors. *Fusion Engineering Desalination*, 1163-8, 75-79.

Flexer, V., Galli, C. I., & Baspineiro, C. F. (2018). Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. *Science of the Total Environment*, 639, 1188-1204.

Ghorbanzadeh, M., Gorzin, H., Ahmadi E., H. (2018). Precipitation and solvent extraction of magnesium from lithium-chloride solution by di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid in the presence of lactic acid as a complexing agent. *Mater. Res. Express*, 5, 8.

- Grosjean, C., Herrera Miranda, P., Perrin, M., & Poggi, M. (2012). Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16, 1735-1744.
- Gruber, P.W., Medina, P.A., Keoleian, G.A., Kesler, S.E., Everson, M.P., Wallington, T.J., (2011). Global lithium availability: a constraint for electric vehicles? *J. Ind. Ecol.* 15, 760–775.
- Jang, J., Kang, Y., Han, J.-H., Jang, K., Kim, C.-M., & Kim, I. (2020). Developments and future prospects of reverse electro dialysis for salinity gradient power generation: Influence of ion exchange membranes and electrodes. *Desalination*, 491, 114540.
- Ji, P.-Y., Ji, Z.-Y., Chen, Q.-B., Liu, J., Zhao, Y.-Y., Wang, S.-Z., Yuan, J.-S. (2018). Effect of coexisting ions on recovering lithium from high Mg²⁺/Li⁺ ratio brines by selective-electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 27, 1-11.
- Judd L.L, Hubbard B., Janowsky D.S., Huey L.Y., Attewell P.A. (1977).The effect of lithium carbonate on affect, mood, and personality of normal subjects. *Archives of General Psychiatry*, 33, 346-351.
- Kamiensiki, C. W., McDonald, D. P., Stark, M. W., & Papcun, J. R. (2004). Lithium and lithium Compounds (Vol. 15). (J. W. Sons, Ed.) *Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*.
- Kesler, S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2012). Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*, 48, 55–69.
- Khan, M., Luque, R., Akhtar, S., Shaheen, A., Mehmood, A., Idress, S., Rehman, A. (2016). Design of anion exchange membranes and electro dialysis studies for water desalination. *Desalination, Materials* 9, 1-14.
- Khan, M., Zhen, C., Mondal, A., Hossain, M., Wu, B., K., E., Xu, T. (2017). Preparation of anion exchange membranes from BPPO a dimethylethanolamine for electro dialysis. *Desalination*, 402, 10-18.
- Kibirige, D., Luzinda, K., Ssekitoleko R. (2013). Spectrum of lithium induced thyroid abnormalities: a current perspective. *Thyroid Research*, 6,3.
- Krebs R. E. (2006). The history and use of our earth’s chemical elements: a reference guide (Vol. 2). (Greenwood Press) *Library of Congress Cataloging-in-Publication Data*.
- Kushnir, D., & Sandén, B. (2012). The time dimension and lithium resource constraints for electric vehicles. *Resource Policy*, 93-103.

Luo, X., Cao, X., Mo, Y., Xiao, K., Zhang, X., Liang, P., & Huang, X. (2012). Power generation by coupling reverse electrodialysis and ammonium bicarbonate: implication for recovery of waste heat. *Electrochemistry Communications*, 19, 25-28.

Martin, G., Rentsch, L., Höck, M., Bertau, M. (2017). Lithium market research – global supply, future demand and price development. *J. Energy Storage*, 6, 171-179.

Mei, Y., & Tang, C. (2018). Recent developments and future perspectives of reverse electrodialysis technology: A review. *Desalination*, 425, 156-174.

Meshram, P., Pandley, B., & Mankhand, T. (2014). Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: a comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 150, 192-208.

Met-Chem. (2016). NI 43-101 Technical Report Feasibility Study Update on the Whabouchi Lithium Deposits and Hydromet Plant Division of DRA Americas.

Mohammadi, R., Tang, W., & Sillanpää, M. (2021). A systematic review and statistical analysis of nutrient recovery from municipal wastewater by electrodialysis. *Desalination*, 498, 114626.

Moncrieff J. (2018). El litio y otros fármacos para el trastorno maníaco-depresivo y bipolar. *Revista de la Asociación Española de Neuropsiquiatría*, 38, 283-299.

Nie, X. Y., Sun, S. Y., Sun, Z., Song, X., & Yu, J. G. (2017). Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electrodialysis using monovalent selective ion-exchange membranes. *Desalination*, 403, 128-135.

OROCOBRE. (2022). *Salar de olaroz –planta de litio de olaroz*. <https://www.orocobre.com/operations/salar-de-olaroz/>

Opazo, G., Ruíz, F., Oteiza, J., Ramírez, A., & Martínez, P. (1990). *Aplicaciones de la manual media a sectores industriales*. Madrid.

Paredes, C., & Rodríguez de San Miguel, E. (2020). Selective lithium extraction and concentration from diluted alkaline aqueous media by a polymer inclusion membrane and application to seawater. *Desalination*, 487, 114500.

Reig, M., Casas, S., Aladjem, C., Valderrama, C., Gibert, O., Valerio, F., Cortina, J. (2014). Concentration of NaCl from seawater reverse osmosis brines for the chlor-alkali industry by electrodialysis. *Desalination*, 342, 107-117.

Statista. (febrero de 2021). Países líderes en la producción de litio a nivel mundial. Recuperado el 27 de febrero de 2021, de <https://es.statista.com/estadisticas/600308/paises-lideres-en-la-produccion-de-litio-a-nivel-mundial/>

Sterba, J., Krzemién, A., Fernández, P., García-Miranda, C., & Valverde G.F. (2019). Lithium mining: accelerating the transition to sustainable energy. *Resource Policy*, 62, 416-426.

Strathmann H. (2004). Operating Principle of Electrodialysis and Related Processes. *Ion- Membrane Separation Processes* (147-225). Membrane Science and Technology

Sverdrup, H. U. (2016). Modelling global extraction, supply, price and depletion of the extractable geological resources with Lithium model. *Resources, Conservation and Recycling*, 114, 112-119.

Swain B. (2017). Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172, 388-403.

Takeo, N. (2005). Atlas of Eh–pH diagrams. Geological Society of Japan Open File Report, 419: 11-183

Torres Rodríguez, L. M., Montes Rojas, A., Vázquez Rodríguez, G. y Pérez Díaz, E. (2019). Uso de curvas de polarización para entender el transporte de iones a través de una membrana de intercambio iónico. *Educación Química*, 30(4), 00-00.

Vázquez, C. (2017). Aplicación de Electrodiálisis e Intercambio iónico para la remoción y recuperación de Cr (III) en soluciones sintéticas. Universidad de Guanajuato, p.19.

Vikström, H., Davidsson, S., & Höök, M. (2013). Lithium availability and future production outlooks. *Applied Energy*, 110, 252-266.

Wallace Hall, R. B. (2012). Lithium, a strategic element for energy in the world market, Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México. Publicado el 28 de febrero de 2012. https://www.depfe.unam.mx/p-cientifica/wallace-bruce_2012.pdf

Wang, M., Wang, H., Zhong, Y., Du, B., Zhao, Y., & Wang, M. (2018). Recovery of both magnesium and lithium from high Mg/Li ratio brines using a novel process. *Hydrometallurgy*, 175, 102-108.

Yang Y., Li W., Xu X., Tong G. (2020). Heat dissipation analysis of different flow path for parallel liquid cooling battery thermal management system. *International Journal Energy Research*, 44, 5165–5176.

Ye, Z.-L., Ghyselbrecht, K., Monballiu, A., Pinoy, L., & Meesschaert, B. (2019). Fractionating various nutrient ions for resource recovery from swine wastewater using simultaneous anionic and cationic selective electrodialysis. *Water Research*, 160, 424-434.

Ying, J., Luo, M., Jin, Y., Yu, J. (2020). Selective separation of lithium from high Mg/Li ratio brine using single-stage and multi-stage selective electrodialysis processes. *Desalination*, 492, 114621.

APÉNDICES

Apéndice I. Diagrama de especies de predominio en el sistema

Apéndice II. Participación en congresos

Apéndice I. Diagrama de especies de predominio en el sistema

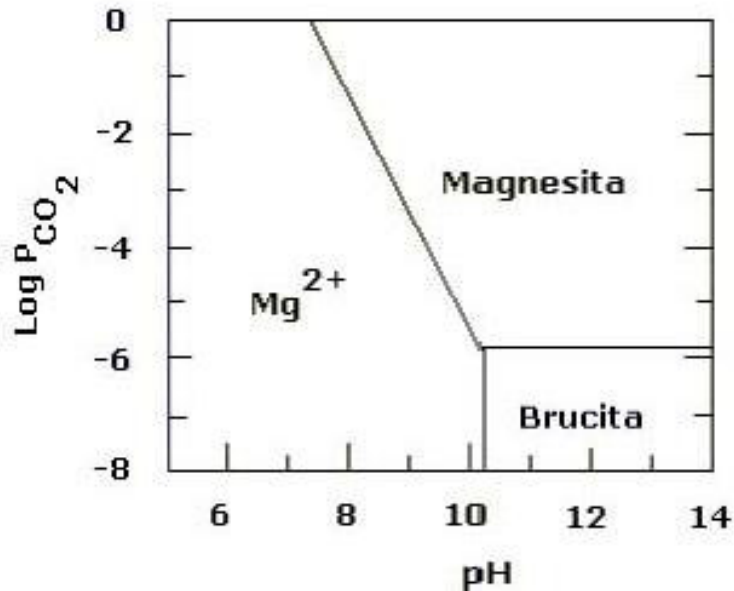


Diagrama de zonas de predominio para el sistema Mg- CO₃-H₂O-CO₂ (g) a 25°C. Fuente: Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico del Agua CIDTA, 2021)

Como resultado de la interacción del agua con las rocas a su paso, los minerales sufren disolución y precipitación que como resultado son sedimentados en el fondo de los lagos, ríos y mares, de ahí que al estudiar estos elementos nos resulte mejor el entendimiento de la composición de las aguas naturales.

En el diagrama se muestran las zonas de predominio para el sistema Ca-Mg calculado a 25°C, donde puede observarse que las diferentes especies de Mg dependen de los cambios de pH y de la concentración. Entre todos los compuestos que podemos encontrar en una muestra de agua corriente, tenemos de entre los más comunes al magnesio, este puede precipitar en agua en forma de: hidróxido, Mg (OH)₂, conocido como brucita, el carbonato, MgCO₃, conocido como magnesita, el carbonato doble de calcio y magnesio, CaMg(CO₃)₂, conocido como dolomita, diversos tipos de carbonatos hidratados, etc. Los valores de sus constantes del producto de solubilidad, a 25°C, ponen de manifiesto su escasa solubilidad en agua.

A continuación, se muestran las reacciones que se presentan en el diagrama de especies antes mencionado:

$\text{MgCO}_3(s) \rightleftharpoons \text{MgCO}_3(\text{aq})^-$	$K_1 = 10^{-4.51}$	(1)
$\text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{MgCO}_3(\text{aq})$	$K_2 = 10^{3.40}$	(2)
$\text{Mg}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{MgHCO}_3^+$	$K_3 = 10^{1.16}$	(3)
$\text{Mg}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{MgOH}^+$	$K_4 = 10^{2.58}$	(4)
$\text{MgOH}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{aq})$	$K_5 = 10^{5.81}$	(5)
$\text{Mg}(\text{OH})_2(s) \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2(\text{aq})$	$K_6 = 10^{-2.67}$	(6)
$\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^-$	$K_7 = 10^{10.33}$	(7)
$\text{H}^+ + \text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	$K_8 = 10^{6.35}$	(8)
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$	$K_9 = 10^{1.47}$	(9)

Como es sabido, prácticamente el magnesio y el calcio se encuentran en todas las aguas naturales, por lo que hay que tener en cuenta el equilibrio de solubilidad de dolomita. Como se aprecia, el equilibrio se establece entre las dos especies iónicas, Ca^{2+} y Mg^{2+} , y dos fases sólidas distintas, calcita y dolomita.

Apéndice II. Participación en congresos



29th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry

18 – 21 April 2021
Online Meeting - Mikulov, Czech Republic

CERTIFICATE OF ATTENDANCE

This is to certify that **Edna Thalia Jasso Olmedo** participated with the **Poster** presentation
entitled

Water Treatment or the Recovery of Lithium by Electrodialysis

(Co-Author: Andrea Lamberti, Lucia Abarado)

in the 29th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry held online from
18 to 21 April 2021.

Kind regards.

Professor Karel Bouzek
Co-chair of the Topical Meeting organizing
committee
29th Topical ISE Meeting
Online Meeting -Mikulov, Czech Republic



UNIVERSIDAD DE
GUANAJUATO



La División de Ingenierías del Campus Guanajuato
de la Universidad de Guanajuato

otorga la presente

CONSTANCIA

a

**Jasso Olmedo Edna Thalía, Alvarado Montalvo Lucía G., Baltazar Vera Juan
Carlos, Caudillo González Martín, Vázquez Rodríguez Guadalupe**

Por su participación con el Poster titulado:

"Aplicación de un sistema de electrodiálisis para la separación de Litio"

En el marco de la 3ra. Semana de Ingenierías de la División de Ingenierías, Campus Guanajuato, llevada a cabo del 5 al 9 de octubre
de 2022

Dr. Gilberto Carreño Aguilera
Director de la División de Ingenierías del Campus Guanajuato

Dra. Anadi Bernal Martínez
Secretaria Académica de la División de Ingenierías
Del Campus Guanajuato



Sociedad Mexicana
de Electroquímica

BUAP



La Sociedad Mexicana de Electroquímica

Otorga la presente

CONSTANCIA

A: **E. T. Jasso Olmedo, G. Vázquez Rodríguez, J. C. Baltazar
Vera, M. Caudillo González, L. G. Alvarado Montalvo**

Por su destacada participación en la modalidad Oral/Virtual,
con el trabajo titulado:

Recuperación de litio mediante un sistema de electrodiálisis

Dentro del XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society, **en modalidad híbrida**, celebrado del 10 al 14 de octubre de 2022 en la Facultad de Ciencias Químicas y Facultad de Ingeniería de la BUAP. Puebla, Pue., México.

Dr. José A. Cabral Miramontes
Presidente del Comité Ejecutivo
SMEQ 2021 - 2023

Dra. Erika Méndez Albores
Presidenta del Comité Organizador
Benemérita Universidad Autónoma de Puebla