



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO  
NACIONAL  
UNIDAD SALTILLO

**Extracción por solventes:  
Concentración del litio de salmueras  
obtenidas por electroósmosis**

Tesis que presenta:

**IQM Ricardo Agustín Sánchez Mancera**

Para obtener el grado de Maestro en Ciencias  
en la Especialidad de  
**Ingeniería Metalúrgica**

**Director de Tesis:**

Dr. Roberto Pérez Garibay

# Dedicatoria

Para mi mamá y mi querida hermana.  
Y con especial cariño a mi papá.

*“Lo más valioso que hay en la vida no es el oro ni el conocimiento.  
Son las **personas** con quienes pasamos nuestro **tiempo**.”*

# Agradecimientos

A mi Dios, por siempre bendecirme y permitirme prosperar en el desierto:

תודה רבה

A todas las maravillosas personas (familia, amigos y algo más) que me han apoyado y esperado desde casa, quienes me motivan e inspiran a nunca dejar de avanzar, y de quienes aprendí a luchar; a todos quienes me formaron en mi amada Facultad de Química, a quienes recuerdo con una sonrisa y con un búho de plata en el pecho; y a aquellos a quienes he conocido en esta aventura en suelo coahuilense, y de quienes también yo estoy más que orgulloso.

Al **Dr. Roberto Pérez Garibay** por todo su apoyo y lecciones, tanto académicas y profesionales, como personales.

Al laboratorio de **Metalurgia Extractiva II**, por hacer del lugar de trabajo un lugar menos y pesado y más memorable.

A todo el personal del **CINVESTAV - Unidad Saltillo** sin el cual no se podrían realizar ninguna de estas actividades.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por la beca otorgada que me permitió la realización de este posgrado.

---

## Resumen

En años recientes, el litio ha pasado a ser un material estratégico de gran importancia debido a su uso en baterías. Dado el crecimiento del sector tecnológico y el impulso de la transición hacia vehículos eléctricos, la demanda global de litio está en aumento, y esta es una tendencia que se espera que continúe por los próximos 30 años.

A pesar de que México tiene grandes reservas de litio, actualmente no cuenta con operaciones de extracción de este metal. En parte, esto se debe a que estas reservas se encuentran en forma de arcillas y no resulta viable procesarlas por los métodos tradicionales de concentración por evaporación. Además, esta técnica es lenta y requiere de grandes cantidades de agua, lo cual dificulta aún más su implementación considerando la actual situación de sequía por la que atraviesa el país. Bajo este contexto, la técnica de extracción por solventes es una alternativa prometedora de menor consumo hídrico y energético.

En este trabajo se evalúan tres extractantes disponibles comercialmente (DEHPA, Cyanex 272 y P507) en la concentración de litio a partir de soluciones de bajo contenido de este metal. Para ello, se realizaron extracciones de una sola etapa, tanto con solución sintética como con solución real obtenida mediante el procesamiento por electroósmosis de arcillas con litio procedentes de Fresnillo, Zacatecas.

Durante las pruebas de extracción, se confirmó que los tres extractantes reaccionan preferentemente con el litio que con el potasio. También se notó la formación de una tercera fase al operar en rangos de pH alcalinos; sin embargo, se encontró que la adición de sales ( $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) es una medida efectiva para evitar la formación de esta tercera fase y se propuso un posible mecanismo para explicar este fenómeno.

Adicionalmente, se determinaron las condiciones óptimas para la concentración de litio a partir de soluciones con baja concentración de este metal. Bajo estas condiciones, usando P507 se alcanzó un porcentaje de extracción de litio del 74 % y se logró triplicar la concentración inicialmente presente en solución.

Finalmente, se propuso un método de regresión para la obtención de las constantes de equilibrio de las reacciones de extracción ( $K_{ex}$ ) y de acidez de los extractantes ( $K_a$ ). Los valores de  $pK_a$  obtenidos por este método coinciden razonablemente con los reportados en la literatura. A su vez, la máxima extracción teórica predicha por las constantes de equilibrio obtenidas por regresión coincide con las obtenidas experimentalmente a las condiciones óptimas.

---

## Abstract

In recent years, lithium has become a strategic material of great importance due to its widespread use in batteries. Given the growth of the technological sector and the encouraged transition towards electric vehicles, global lithium demand is rising, and it is expected to do so for the next 30 years.

Although Mexico has important deposits of this metal, there are currently no lithium extraction operations in the country. Part of the reason behind this is that these reserves are clays not suited for processing through the traditional method of *evaporative concentration*. What's more, this technique is slow and requires lots of water. This makes the implementation of this technique problematic as extreme drought conditions persist in the north of the country. Under this context, solvent extraction is a promising energy and water-efficient alternative for lithium concentration.

The present work evaluates the performance of three commercially available extractants (namely DEHPA, Cyanex 272 and P507) in the concentration of lithium from solutions with low content of this metal. Single-stage extractions were performed in separatory funnels using both synthetic and real solution obtained by electroosmotic processing of lithium-bearing clays from Fresnillo, Zacatecas.

During the extraction tests it was confirmed that all three extractants reacted preferably with lithium than with potassium. Third phase formation was observed when alkaline solution was fed to the extraction process. However, salt addition (KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) proved to be an effective measure for suppressing third phase formation, and a possible mechanism for this phenomenon was proposed.

Optimum conditions for lithium concentration from low-metal content solutions were also determined. Lithium extraction reached 74% and lithium concentration was tripled under these optimal conditions with P507.

Finally, a regression method to obtain both the extraction equilibrium ( $K_{ex}$ ) and the extractant's dissociation constants ( $K_a$ ) was proposed. The  $pK_a$  values obtained by this method are in good agreement with those reported in the literature, and the theoretical maximum extraction predicted by the regressed equilibrium constants is also in accordance with the experimental results obtained under the optimal conditions.

# Tabla de contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Usos y propiedades del litio . . . . .	1
1.2. Yacimientos de litio . . . . .	4
1.3. Situación del litio en México . . . . .	8
<b>2. Antecedentes</b>	<b>11</b>
2.1. Procesos actuales de extracción de litio . . . . .	11
2.1.1. Extracción del litio de sus minerales y arcillas . . . . .	12
2.1.2. Extracción del litio a partir de salares . . . . .	15
2.1.3. Recuperación de litio por reciclaje . . . . .	17
2.2. La extracción por solventes (SX) . . . . .	18
2.2.1. Principios generales . . . . .	19
2.2.2. Extracción por solventes de litio . . . . .	25
2.3. La doble capa electroquímica . . . . .	27
2.3.1. Modelo de Helmholtz . . . . .	27
2.3.2. Modelo de Gouy–Chapman . . . . .	28
2.3.3. Modelo de Stern . . . . .	30
2.3.4. El potencial zeta ( $\zeta$ ) . . . . .	31
2.4. El fenómeno de electroósmosis . . . . .	33
<b>3. Justificación</b>	<b>37</b>
<b>4. Objetivos</b>	<b>41</b>
4.1. Objetivo general . . . . .	41
4.2. Objetivos particulares . . . . .	41

---

<b>5. Metodología experimental</b>	<b>42</b>
5.1. Material y equipo . . . . .	42
5.1.1. Reactivos . . . . .	42
5.1.2. Equipos . . . . .	42
5.2. Pruebas preliminares con solución sintética . . . . .	43
5.3. Pruebas de extracción . . . . .	44
5.3.1. Adiciones de KCl . . . . .	45
5.3.2. Tiempos de mezclado y reposo . . . . .	46
5.3.3. Efecto del pH . . . . .	46
5.3.4. Efecto del reúso de la fase orgánica . . . . .	47
5.3.5. Efecto del filtrado de la solución real . . . . .	47
5.4. Pruebas de despojo . . . . .	47
<b>6. Resultados y discusión</b>	<b>49</b>
6.1. Pruebas preliminares con solución sintética . . . . .	49
6.1.1. Tiempos de separación de las fases acuosa y orgánica . . . . .	49
6.1.2. pH de equilibrio . . . . .	52
6.1.3. Extracción y recuperación de Li y K . . . . .	54
6.2. Pruebas con solución real . . . . .	57
6.2.1. Etapa de extracción . . . . .	57
6.2.2. Etapa de despojo . . . . .	67
6.3. Concentración de litio bajo las condiciones óptimas . . . . .	69
6.4. Obtención de las constantes de equilibrio . . . . .	71
<b>7. Conclusiones</b>	<b>78</b>
<b>8. Trabajo futuro</b>	<b>80</b>
<b>Apéndices</b>	<b>83</b>
<b>A. Preparación de la solución sintética</b>	<b>84</b>
<b>B. Obtención de la solución real por electroósmosis</b>	<b>87</b>
<b>C. Balances de materia durante la extracción por solventes</b>	<b>90</b>
<b>D. Conductividad de la solución obtenida por electroósmosis y equivalencia</b>	

---

<b>KCl – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>93</b>
<b>E. Relación entre el volumen de las microgotas de fase orgánica y su rapidez de flotación</b>	<b>96</b>
<b>F. Diferencia entre el pH de las soluciones sintética y real</b>	<b>98</b>
<b>G. Modelo de intercambio de partícula para problemas pH - SX</b>	<b>102</b>
G.1. Método general . . . . .	105
G.2. Ejemplo de la aplicación del coeficiente de especiación . . . . .	107
<b>Referencias</b>	<b>109</b>

# Índice de figuras

1.1. Capacidad térmica específica ( $C_p$ ) de los metales según su número atómico. . . . .	2
1.2. Isla de Utö en el archipiélago de Estocolmo, Suecia. . . . .	2
1.3. Proporción de los usos actuales del litio (USGS, 2022). . . . .	4
1.4. Zona conocida como el triángulo del litio. . . . .	5
1.5. Depósitos de litio en Australia (Lorna, 2019). . . . .	5
1.6. Distribución de los yacimientos más importantes de litio en China (Wang et al., 2020). . . . .	6
1.7. Mapa del proyecto en el valle Clayton, Nevada (Cypress, 2021). . . . .	7
2.1. Diagrama de las rutas de extracción (ácida, alcalina y por cloración) del litio a partir de sus principales minerales. . . . .	13
2.2. Proceso actual de concentración por evaporación con repercusiones potencialmente severas a los mantos acuíferos. Adaptado de Flexer et al. (2018). . . . .	16
2.3. Esquema de un mezclador – sedimentador industrial para extracción por solventes. Adaptado de Free (2013). . . . .	19
2.4. Esquemas de corrientes de la fase acuosa (flechas sólidas) y de la fase orgánica (flechas punteadas) en etapas sucesivas de extracción por solventes. . . . .	22
2.5. Curva típica de la concentración en el orgánico para dos metales en función del pH en extracción por solventes. Adaptado de Free (2013). . . . .	24
2.6. Modelo de capacitor de placas paralelas de Helmholtz. . . . .	28
2.7. Modelo de capa difusa de Gouy–Chapman. Se esquematiza el perfil de potencial $\psi$ . . . . .	29
2.8. Modelo de la doble capa electroquímica de Stern. . . . .	31
2.9. Esquema de la doble capa electroquímica y dependencia del potencial con la distancia a la superficie cargada. . . . .	32

---

2.10. Ejemplo de una dependencia típica del potencial $\zeta$ con el pH. Se indica el punto isoeléctrico y las zonas de estabilidad del coloide. . . . .	33
2.11. Manifestación macroscópica del fenómeno de electroósmosis. . . . .	34
2.12. Esquema de (a) el mecanismo microscópico del fenómeno de electroósmosis y (b) el perfil de velocidad ( $\vec{v}$ ) desarrollado en el seno del fluido a través del microporo. Se muestra la fuerza de atracción electrostática ( $\vec{F}_E$ ) que experimenta el catión debido al potencial aplicado. . . . .	34
3.1. Proyección de la demanda de litio para vehículos eléctricos bajo los escenarios de políticas actuales (STEP) y de políticas de desarrollo sustentable (SD) (Xu et al., 2020). . . . .	38
3.2. Balanza comercial del litio en México (Dirección General de Desarrollo Minero, 2021). . . . .	39
3.3. Monitor de sequía en México al 15 de junio de 2021 (CONAGUA, 2021). . .	40
5.1. Esquema de extracción de una sola etapa. . . . .	44
5.2. Esquema del procedimiento general para las pruebas de extracción. . . . .	45
5.3. Esquema del procedimiento general para las pruebas de despojo. La fase orgánica su puso en contacto con solución despojante fresca tres veces. . . .	48
6.1. Tiempo de separación de fases (por inspección visual) tras la etapa de extracción con solución sintética. . . . .	50
6.2. Comparación entre los embudos con P507 (a) 5 h después de la extracción y (b) 10 h después del despojo. . . . .	50
6.3. Orgánico después de 2 h del lavado con HCl. Se muestra el keroseno sin mezclar a la izquierda para comparación. . . . .	51
6.4. Facilidad cualitativa de separación, donde 1 y 5 son el peor y el mejor comportamiento observado, respectivamente. . . . .	51
6.5. pH de equilibrio de la fase acuosa tras la etapa de extracción con solución sintética. . . . .	52
6.6. Efecto del pH inicial de la solución de despojo en el pH de equilibrio de la fase acuosa tras la etapa de despojo con solución sintética. Se emplea una escala de color para los valores de pH inicial de la solución de despojo cercanos a 4. . . . .	53
6.7. Porcentajes de (a) extracción y (b) despojo de litio y potasio de la solución sintética con los extractantes DEHPA, Cyanex 272 y P507. . . . .	55

---

6.8. Efecto de la adición de KCl a 100 mL de solución real (pH 10) sobre el tiempo de separación de las fases. Los símbolos semi-llenos corresponden a las pruebas con K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	59
6.9. Curva hipotética del potencial zeta ( $\zeta$ ) de las microgotas en función del pH. Se esquematiza la carga superficial y la fuerza ( $F$ ) de repulsión o atracción. .	60
6.10. Efecto de la adición de KCl a la solución madre (pH 10) sobre la extracción de litio. Los símbolos semi-llenos corresponden a las pruebas con K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . .	61
6.11. Efecto de los tiempos de (a) mezclado y (b) reposo tras la separación de fases sobre la extracción de litio al usar 4 g de KCl por cada 100 mL de solución real a pH 10. . . . .	62
6.12. Patrón de difracción de rayos-X del precipitado blanco obtenido por electroósmosis. . . . .	63
6.13. Tiempo de separación de fases (por inspección visual) tras la etapa de extracción con solución real obtenida por electroósmosis. . . . .	64
6.14. Tiempo de separación de las fases en función del pH de equilibrio alcanzado en la etapa de extracción. Se muestra en columnas los valores promedio para cada extractante. . . . .	65
6.15. Porcentaje de extracción de litio en función del pH (a) inicial y (b) de equilibrio de la fase acuosa. . . . .	65
6.16. Efecto del número de lavados de la fase orgánica sobre (a) el pH de equilibrio tras la extracción y (b) la extracción de litio. . . . .	66
6.17. Efecto de la concentración de HCl durante el despojo sobre (a) el tiempo de separación de las fases y (b) el pH de equilibrio de la fase acuosa. . . . .	68
6.18. Efecto del número de etapas de despojo sobre (a) el porcentaje acumulado de litio liberado y (b) la concentración de litio alcanzada en la fase acuosa. . . .	70
6.19. Ajuste de la Ecuación 6.17 para la determinación de la constante de equilibrio con DEHPA. Se indica el valor del $pK_a$ teórico del extractante con la línea vertical. . . . .	75
6.20. Ajuste de la Ecuación 6.17 para la determinación de la constante de equilibrio con Cyanex 272. Se indica el valor del $pK_a$ teórico del extractante con la línea vertical. . . . .	75
6.21. Ajuste de la Ecuación 6.17 para la determinación de la constante de equilibrio con P507. Se indica el valor del $pK_a$ teórico del extractante con la línea vertical. .	76

---

A.1. Diagramas de Pourbaix obtenidos en HSC para los sistemas metal (Li, K, Ca y Mg) – Cl – H <sub>2</sub> O a 40°C. . . . .	86
B.1. Esquema de la celda de electroósmosis. . . . .	88
C.1. Esquema de las entradas y salidas de materia durante la extracción por solventes. . . . .	92
D.1. Conductividad eléctrica ( $\kappa$ ) de la solución madre obtenida por electroósmosis a pH 10 con distintas adiciones de KCl. Se muestra el equivalente de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> determinado por tres criterios distintos. . . . .	95
E.1. Esquema de las fuerzas que actúan en una microgota que asciende. La línea punteada representa el perfil de velocidad del fluido ( $v_f$ ). . . . .	97
F.1. Esquema del mecanismo de acidificación debido a la presencia de más iones en solución. . . . .	101
G.1. Ejemplo de curva de extracción condicional – pH utilizando el coeficiente de especiación $\alpha_{A(H)}$ . . . . .	109

# Índice de tablas

1.1. Producción global de litio y reservas estimadas en toneladas de 2019 y 2020. Se excluye la producción de Estados Unidos (USGS, 2021). . . . .	7
1.2. Reservas de litio según <i>Bacanora Lithium</i> en Sonora (Reyes Tépach, 2022). .	10
1.3. Reservas de litio inferidas por <i>Silver Valley Metals</i> en Zacatecas (Silver Valley Metals, 2021). . . . .	10
2.1. Principales menas de litio (Tran & Luong, 2015). . . . .	12
2.2. Ventajas y desventajas de distintos procesos de reciclaje de baterías de ion litio (Meng et al., 2021). . . . .	18
2.3. Valores seleccionados de $pK_a$ para algunos cationes metálicos (Free, 2013). .	25
5.1. Fórmula y estructura de los extractantes empleados. . . . .	43
6.1. Recuperaciones de litio experimentales y estimada hipotéticamente a las mejores condiciones con los extractantes DEHPA, Cyanex 272 y P507. . . . .	56
6.2. Comparación del porcentaje de litio extraído entre las pruebas realizadas con solución sintética y con solución real. . . . .	66
6.3. Condiciones óptimas de operación para la concentración de litio mediante la técnica de extracción por solventes. . . . .	71
6.4. Valores de las constantes de acidez en keroseno reportadas y obtenidas por regresión para los extractantes DEHPA, Cyanex 272 y P507. . . . .	76
6.5. Valores de las constantes de equilibrio obtenidas por regresión para los extractantes DEHPA, Cyanex 272 y P507. . . . .	76
B.1. Composición obtenida por ICP-AES del agua antes de la etapa de electroósmosis.	89
B.2. Composición obtenida por ICP-AES de la solución madre obtenida por electroósmosis. . . . .	89

---

F.1. Variación de especies para el caso hipotético en el que sólo se tiene al litio en solución. . . . .	98
F.2. Variación de especies del litio para el caso hipotético en el que se tuviera iones litio y sodio en solución. . . . .	99
F.3. Variación de especies del sodio para el caso hipotético en el que se tuviera iones litio y sodio en solución. . . . .	99
G.1. Variación de especies para la reacción de extracción de la especie A. . . . .	103
G.2. Relación entre el el parámetro $f$ y el porcentaje de extracción alcanzado. . .	104

# Nomenclatura

## Símbolos

$C$	Concentración	$P$	Presión
$C_p$	Capacidad térmica específica	$r$	Radio
$D$	Coefficiente de distribución	$S$	Factor de separación
$E$	Campo eléctrico	$T$	Temperatura
$e$	Carga fundamental	$t$	Tiempo
$F$	Fuerza	$t_{mez}$	Tiempo de mezclado
$g$	Aceleración de la gravedad	$t_{rep}$	Tiempo de reposo
$I$	Fuerza iónica	$V$	Volumen
$K$	Constante de equilibrio	$v$	Velocidad
$K_B$	Constante de Boltzmann	$z$	Carga iónica
$M$	Masa molar	$\%D$	Porcentaje de despojo
$m$	Masa	$\%E$	Porcentaje de extracción
$N_A$	Número de Avogadro	$\%R$	Porcentaje de recuperación

## Griego

$\alpha$	Coefficiente de especiación	$\eta$	Cantidad de sustancia
$\beta$	Constante global de formación	$\kappa$	Conductividad eléctrica
$\delta$	Distancia	$\mu$	Viscosidad dinámica
$\varepsilon$	Permitividad absoluta	$\nu$	Coefficiente estequiométrico
$\varepsilon_0$	Permitividad del vacío	$\rho$	Densidad
$\varepsilon_r$	Permitividad relativa	$\sigma$	Densidad de carga superficial
$\zeta$	Potencial zeta	$\psi$	Potencial eléctrico

---

## Abreviaturas

AA	Espectroscopía de absorción atómica
AP	Acuoso empobrecido
AR	Acuoso enriquecido
BA	Acetato de butilo
DIBK	Di-isobutil cetona
DEHPA	Ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico
DRX	Difracción de Rayos-X
EA	Acetato de etilo
EDL	Doble capa electroquímica (Electrochemical Double Layer)
Gt	Giga toneladas
HBTA	Benzoil-trifluoroacetona
HTTA	Tenoil-trifluoroacetona
ICP-AES	Espectroscopía de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente
MEHPA	Ácido mono-(2-etil-hexil) fosfórico
MIBK	Metil-isobutilcetona
PWR	Reactor de agua a presión (Pressurized Water Reactor)
ppm	Partes por millón
SD	Solución de despojo
SHE	Electrodo estándar de hidrógeno (Standard Hydrogen Electrode)
SM	Solución madre
SR	Solución real
SS	Solución sintética
TBP	Tri-butilfosfato
TOPO	Óxido de tri-n-octilfosfina
TRPO	Óxido de trialquil-fosfina

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Usos y propiedades del litio

El litio es un metal grisáceo, químicamente reactivo y de bajo punto de fusión ( $180.5^{\circ}\text{C}$ ) que ocupa el tercer lugar en la tabla periódica y que es conocido como *el más ligero de todos los metales*. Tiene dos isótopos estables que se encuentran de forma natural: el  ${}^6\text{Li}$  y  ${}^7\text{Li}$ , con abundancias relativas de 7.59 % y 92.41 %, respectivamente (de Groot, 2009). Como se puede apreciar en la Figura 1.1, el litio posee la mayor capacidad térmica específica (a condiciones terrestres) de entre los elementos sólidos, por lo cual se llega a emplear en aplicaciones de transferencia de calor siempre y cuando se vea justificado su manejo especial, ya que es corrosivo (Haynes, 2016).

A pesar de que la petalita ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ) fue descrita en la isla sueca de Utö (Figura 1.2), en el archipiélago de Estocolmo por el naturalista brasileño José Bonifácio de Andrada e Silva en 1790, el descubrimiento del litio en 1817 se le atribuye a Johan August Arfvedson, quien dedujo que la llama roja producida al hacer arder muestras de este mineral se debía a una nueva versión “más ligera” de sodio. Dado que este nuevo álcali se descubrió a partir de un mineral, y no de material vegetal como fue el caso para otros metales alcalinos, fue el propio Jöns Jakob Berzelius quien acuñó el nombre de *litio* (proveniente del griego *lithos* que significa piedra). Sin embargo, no se pudo aislar este elemento por electrólisis sino hasta 1821, por William Brande y Humphrey Davy; y no fue sino hasta 1855 que Robert Bunsen y Augustus Matthiessen lograron obtener litio en cantidades importantes a partir del cloruro de litio ( $\text{LiCl}$ ) fundido (Royal Society of Chemistry, 2021).

## 1.1. USOS Y PROPIEDADES DEL LITIO

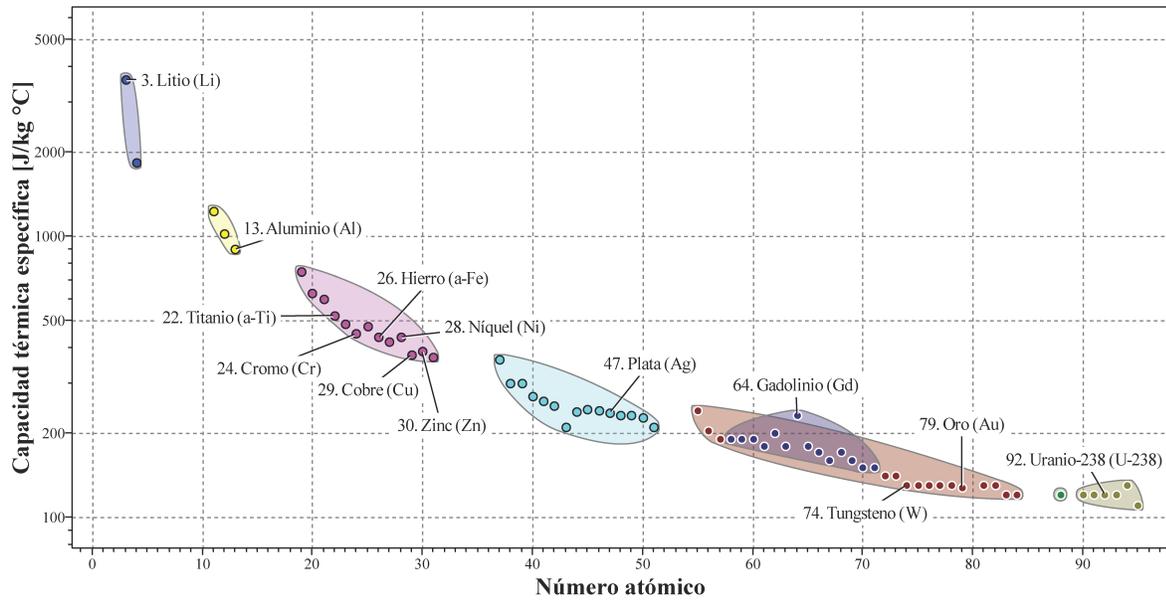


Figura 1.1: Capacidad térmica específica ( $C_p$ ) de los metales según su número atómico.

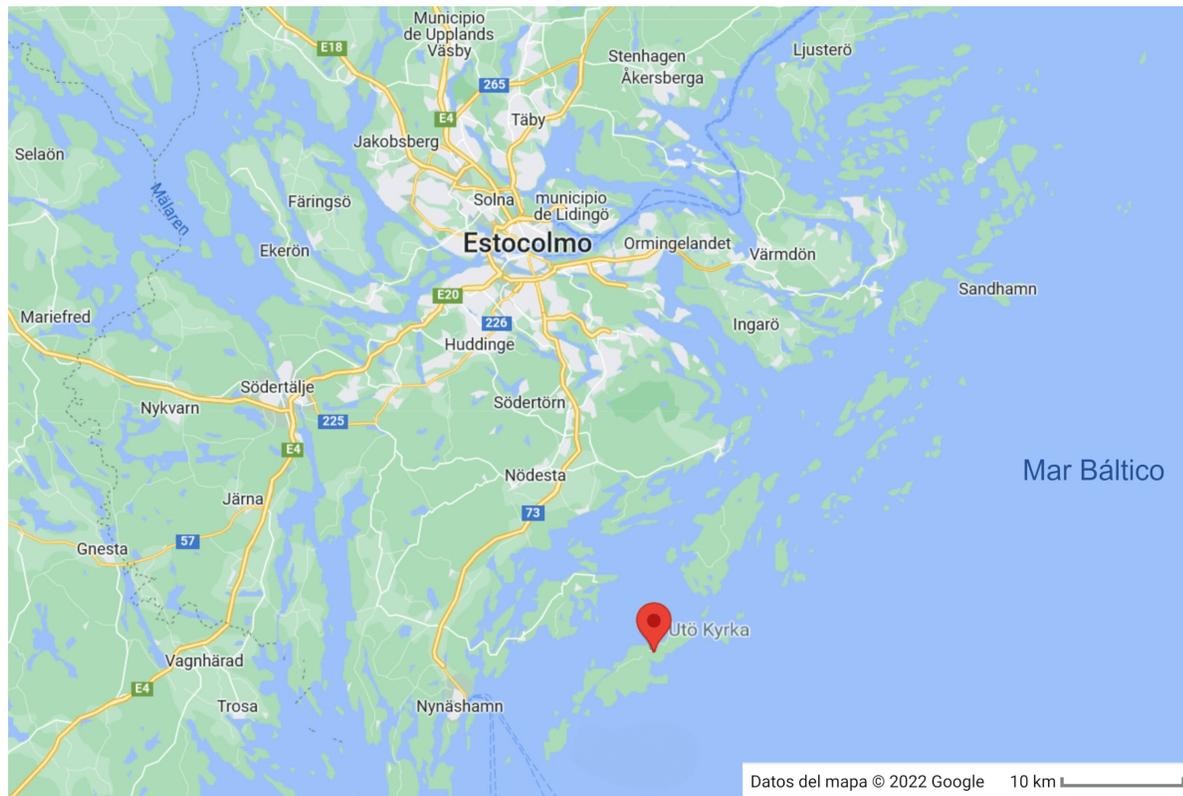


Figura 1.2: Isla de Utö en el archipiélago de Estocolmo, Suecia.

En 1958, William S. Harris examinó la solubilidad del litio en varios electrolitos no acuosos (como ésteres cíclicos y sales fundidas) y observó que se formaba una capa pasiva capaz de prevenir una reacción química directa entre el litio y el electrolito, pero permitiendo el transporte iónico. Esto impulsó el estudio de las baterías de litio. Tanto por su baja densidad ( $0.534 \text{ g cm}^{-3}$  a  $20^\circ\text{C}$ ), como por su capacidad de almacenamiento de carga ( $3860 \text{ mA h g}^{-1}$ ) y su potencial estándar de reducción ( $-3.04 \text{ V vs. SHE}^1$ ), se le identificó rápidamente como un material prometedor para su uso en baterías, permitiendo comercializar baterías de ion-litio de  $3 \text{ V}$  desde finales de la década de los 60's (Reddy et al., 2020).

Actualmente se cataloga al litio como metal estratégico por su importante papel en el desarrollo de baterías, lo que llega a representar cerca del 74 % del total de su uso (USGS, 2022). Tal es la importancia del litio en esta área, que el premio Nobel de Química de 2019 correspondió a los desarrolladores de las baterías de litio John B. Goodenough (quien con sus 97 años pasó a ser la persona de edad más avanzada en recibir un premio Nobel), Akira Yoshino y M. Stanley Whittingham. Durante la entrega, el secretario general de la Real Academia de Ciencias de Suecia, Goran K. Hansson, hizo alusión a la omnipresencia del litio en la evolución hacia un mundo “cada vez más interconectado, inalámbrico y sustentable” (Corbella, 2019).

Sin embargo, como se muestra en la Figura 1.3, el uso del litio no se limita solamente a baterías. Este elemento también es utilizado como lubricante de uso general en forma de estearato ( $\text{LiO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ ), como aditivo en vidrios para proporcionar resistencia a altas temperaturas, como fundente en la colada continua, en forma de cloruro ( $\text{LiCl}$ ) y bromuro ( $\text{LiBr}$ ) higroscópicos para tratamiento de aire y sistemas de secado industriales (Haynes, 2016), como recubrimiento de algunas jeringas para retardar la coagulación de sangre (Jackson, 2017), como fundente y refuerzo para prótesis dentales en forma de disilicato ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) (Saint-Jean, 2014), como carbonato ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) para el tratamiento del desorden bipolar introducido por John Cade en 1949 (Baldessarini et al., 2021), en forma de hidruros para el tentativo almacenamiento en estado sólido de hidrógeno para celdas de combustible por su baja densidad (Al et al., 2020) e, incluso, en la industria nuclear como hidróxido ( $\text{LiOH}$ ) para regular el pH en los reactores PWR<sup>2</sup> (debido a que el litio presenta relativa transparencia a los neutrones), además de ser también un componente básico para la preparación de las membranas de intercambio iónico utilizadas en las plantas de tratamiento de agua de enfriamiento de los reactores (World Nuclear Association, 2017).

---

<sup>1</sup>Electrodo Estándar de Hidrógeno, por sus siglas en inglés.

<sup>2</sup>Reactor de agua a presión, por sus siglas en inglés.

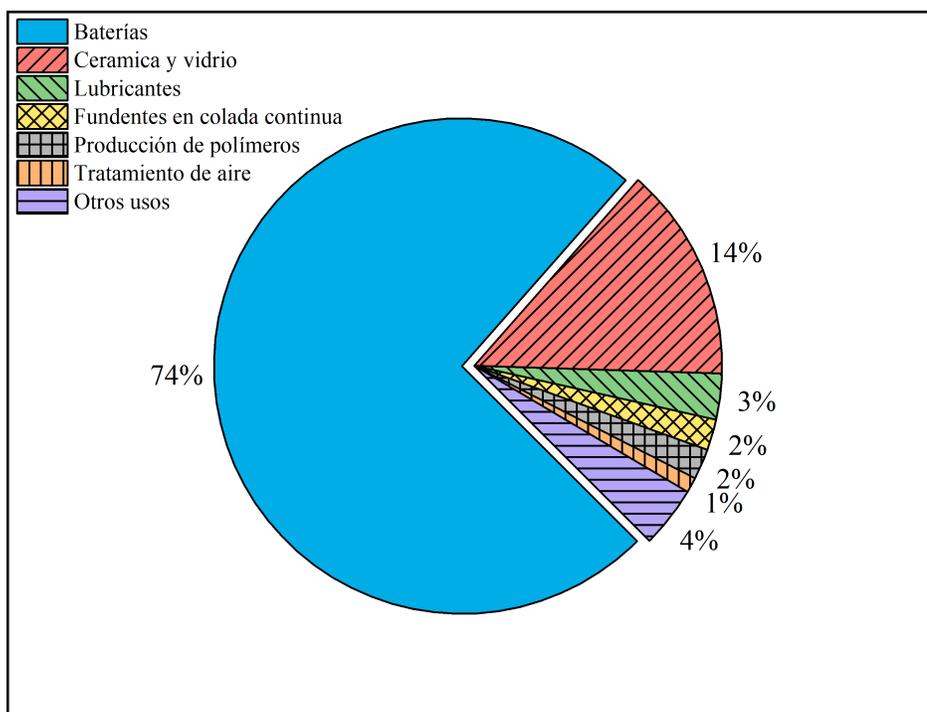


Figura 1.3: Proporción de los usos actuales del litio (USGS, 2022).

## 1.2. Yacimientos de litio

De todo el litio disponible mundialmente (cerca del 0.01 % en peso de la corteza terrestre), más del 70 % se encuentra en lo que se conoce como *el triángulo del litio*, una región de los Andes que incluye a Argentina, Chile y Bolivia y que se muestra en la Figura 1.4. De acuerdo con el informe de enero 2021 del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS), se han identificado reservas que ascienden a los 86 millones de toneladas, y Argentina ha desplazado a Chile como el segundo país con mayor cantidad de litio explotable mientras que Bolivia se mantiene en primer lugar (USGS, 2021).

Si bien el triángulo del litio es famoso por sus reservas en forma de salares, es conveniente mencionar que hay depósitos de litio (particularmente pegmatitas, que son rocas ígneas con tamaño de grano superior a los 20 mm) en Australia, China y Canadá. Tal como se muestra en la Figura 1.5, Australia posee grandes reservas de pegmatita, especialmente en su región occidental. Los depósitos de mayor importancia incluyen a Greenbushes, que es la operación de espodumena más grande del mundo, el monte Marion, Earl Grey, Pilgangoora y Wodgina.

## 1.2. YACIMIENTOS DE LITIO



Figura 1.4: Zona conocida como el triángulo del litio.

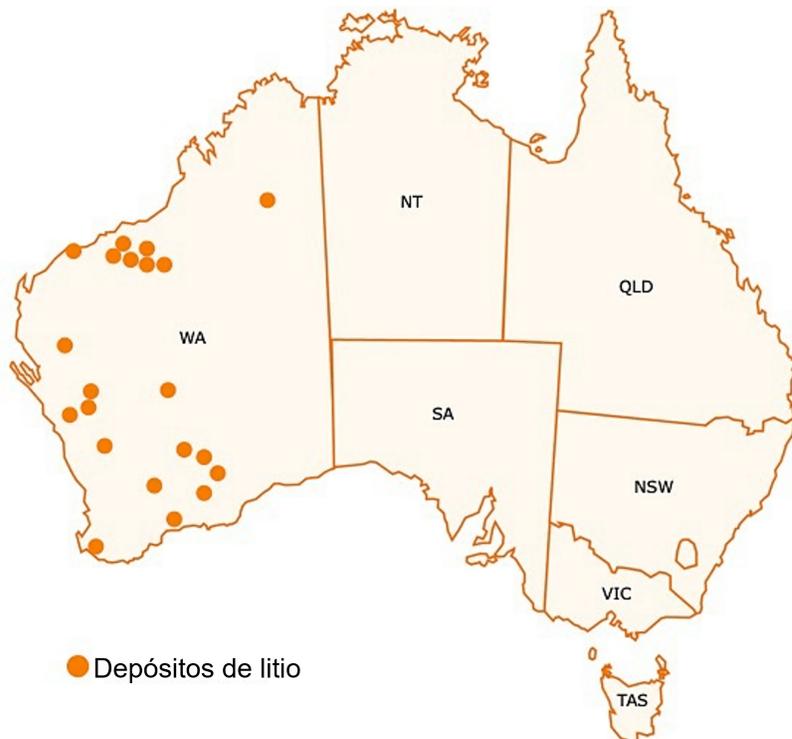


Figura 1.5: Depósitos de litio en Australia (Lorna, 2019).

## 1.2. YACIMIENTOS DE LITIO

En el caso de Canadá, es en Quebec donde se encuentran las mayores reservas de litio y se espera que, en un futuro cercano, comience la producción de dos operaciones mineras: el proyecto Whabouchi (a cargo de *Nemaska Lithium*) y el proyecto de litio de Quebec (de *North American Lithium*) (Ibarra-Gutiérrez et al., 2021). Mientras tanto, entre 2016 y 2019, China reportó el aumento de sus reservas de  $\text{Li}_2\text{O}$  en más de dos millones de toneladas como resultado de sus programas de investigación clave y desarrollo nacional (Wang et al., 2020). Los yacimientos descubiertos más importantes en China se presentan en la Figura 1.6.

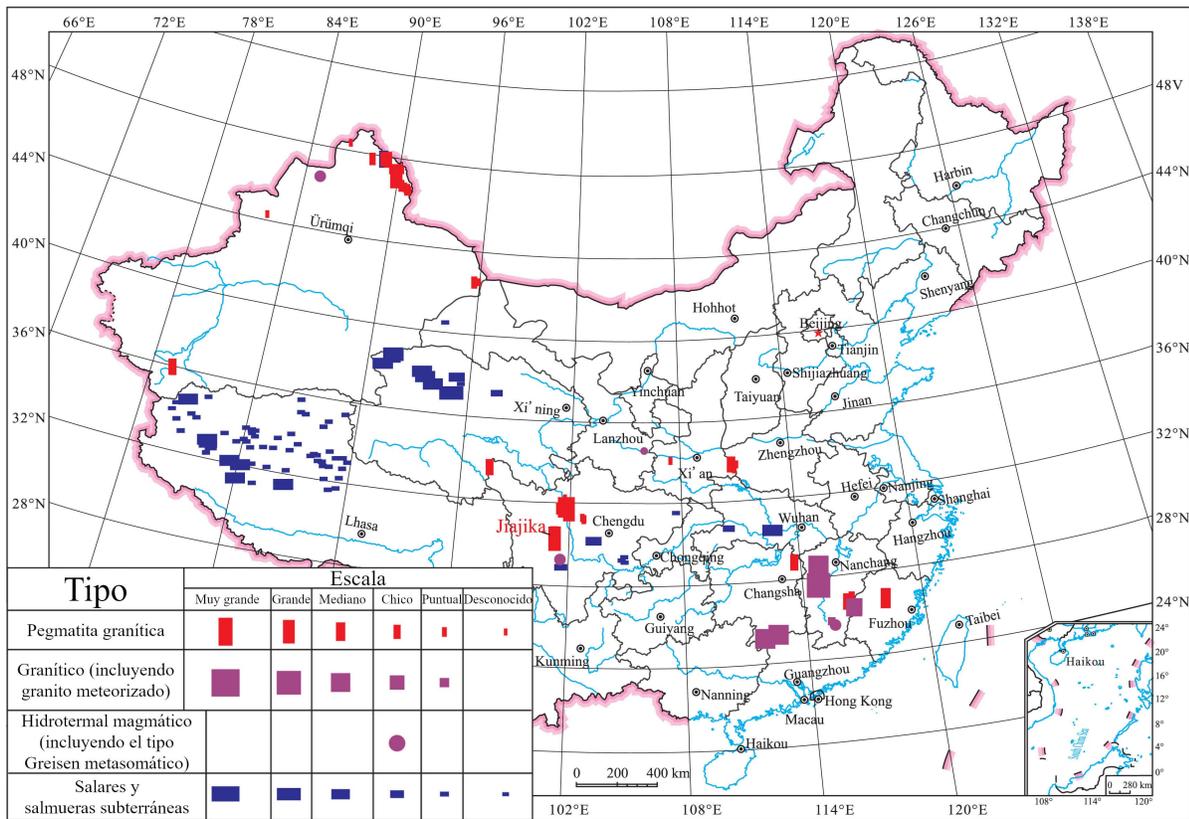


Figura 1.6: Distribución de los yacimientos más importantes de litio en China (Wang et al., 2020).

En los Estados Unidos, sin embargo, la única operación de litio se da en la mina de *Albemarle's Silver Peak*, Nevada (Figura 1.7). Ahí, el litio se obtiene a partir de salmueras y se ha operado de forma continua desde 1966 a cargo de la empresa *Cypress Development Corp.* Esta misma empresa posee una extensión de  $22.62 \text{ km}^2$  destinados al proyecto del valle Clayton, mismo que se encuentra en fase piloto y el cual pretende extraer litio a partir de sedimentos de arcillas de montmorillonita con recuperaciones superiores al 85 % (Cypress, 2021).

## 1.2. YACIMIENTOS DE LITIO

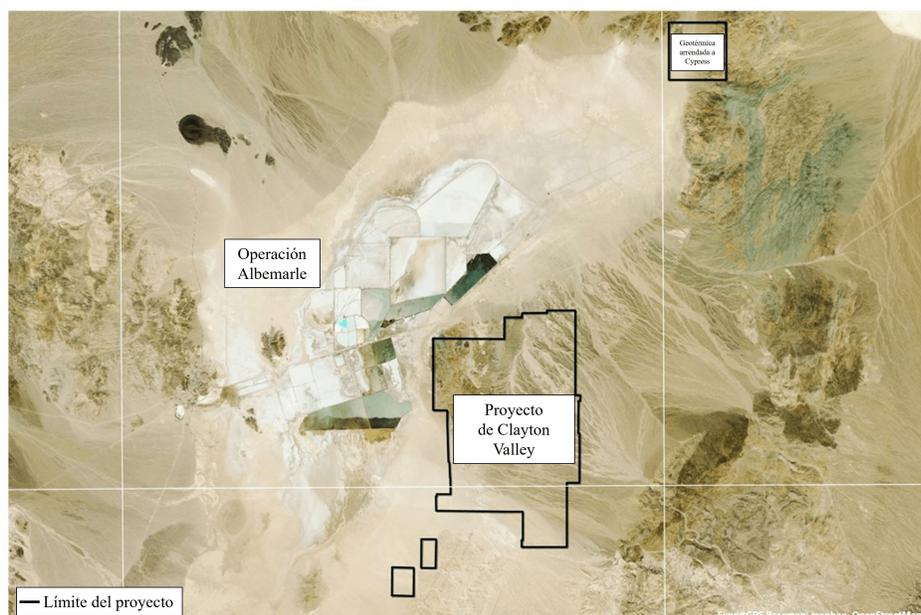


Figura 1.7: Mapa del proyecto en el valle Clayton, Nevada (Cypress, 2021).

La Tabla 1.1 muestra la producción global de litio de 2019 y 2020 (excluyendo la de Estados Unidos por razones de privacidad). Como se puede apreciar, la mayor parte de la producción (más del 95 % se le atribuye a cinco operaciones mineras en Australia, cuatro operaciones de salmueras (dos en Argentina y dos en Chile), y dos operaciones de salmuera y una minera en China.

Tabla 1.1: Producción global de litio y reservas estimadas en toneladas de 2019 y 2020. Se excluye la producción de Estados Unidos (USGS, 2021).

País	2019	2020	Reservas
Argentina	6300	6200	1 900 000
Australia	45 000	40 000	4 700 000
Brasil	2400	1900	95 000
Canadá	200	–	530 000
Chile	19 300	18 000	9 200 000
China	10 800	14 000	1 500 000
Estados Unidos	–	–	750 000
Portugal	900	900	60 000
Zimbabwwe	1200	1200	220 000
Otros	–	–	2 100 000
<b>Total (redondeado)</b>	<b>86 000</b>	<b>82 000</b>	<b>21 000 000</b>

## 1.3. Situación del litio en México

Desde finales de la década de 1980 se inició el *Proyecto Litio*, que pretendía investigar la disponibilidad de ese metal en territorio mexicano. Se puso especial atención en los estados de Oaxaca, Sonora y Puebla, pero el proyecto fue cancelado a finales de la década de 1990, y no fue sino hasta 2008 que la iniciativa privada retomó la exploración de litio en Baja California, San Luis Potosí y Zacatecas (Reyes Tépac, 2022).

En 2010 hubo dos proyectos de exploración particularmente importantes:

1. Uno en Baja California, a cargo de la empresa estadounidense *Pan American Lithium*, que estudió una salmuera residual cerca de la planta geotérmica de Cerro Prieto (propiedad de CFE), al sureste de Mexicali y
2. Otro a cargo de la empresa mexicana-española *Litiomex S.A. de C.V.*, en la parte occidental del estado de San Luis Potosí, cerca del altiplano semidesértico de la zona limítrofe con el estado de Zacatecas (particularmente, dentro de los municipios de Salinas, Santo Domingo y Villa de Ramos). Se estimó que existían recursos del orden de 8 millones de toneladas en depósitos arcillosos de sales de litio y potasio.

Como resultado de esta etapa de exploración, se hallaron reservas de litio suficientes (9 049 100 toneladas) para llevar a México al top 20 de países con recursos de litio hasta ocupar el 10° lugar en 2020, tan sólo por debajo de Alemania (con 14 372 100 toneladas) y por encima de República Checa (con 6 919 900 toneladas). Sin embargo, las reservas reportadas en 2020 son las mismas que las reportadas en 2018, lo que pone en evidencia el estancamiento de la etapa de exploración.

Para 2020, se había identificado 116 ubicaciones con potencial de contener litio. Sin embargo, algunas de estas zonas son áreas naturales protegidas, otras ya están asignadas a operaciones mineras y otras tantas representan potencial de perjudicar a comunidades locales. Las 82 regiones restantes se distribuyen a lo largo de una banda que comprende zonas del norte, centro norte, centro sur y sur sureste del territorio mexicano (Reyes Tépac, 2022; USGS, s.f.). En particular, son de especial interés cuatro estados que, además, coinciden con los estudios que se llevaron a cabo entre los años de 1980 y 1990:

1. Sonora, con 13 localidades con yacimientos de litio en roca dura, además de las ya mencionadas para el proyecto de *Sonora Lithium*.

### 1.3. SITUACIÓN DEL LITIO EN MÉXICO

---

2. Zacatecas, con cuatro localidades con salmueras de litio. La concentración varía entre región, pero se encuentra entre las 222 y 440 ppm. Esta concentración es superior a la normal<sup>3</sup>, que va de 0.001 a 0.2 ppm.
3. San Luis Potosí, con ocho localidades con salmueras de litio. En dos de estas zonas se ha reportado concentraciones de 333 y 450 ppm.
4. Puebla, con otras ocho localidades con litio, principalmente en sedimentos arcillosos (con concentraciones que van de 258 a 446 ppm), pero también tanto en agua superficial, como en salmueras.

Según el Sistema Integral sobre Economía Minera (SINEM), para el mismo año (2020) había 31 concesiones para exploración de litio, de las cuales 16 pertenecían a empresas canadienses y, el resto, a empresas de origen canadiense-australiano, canadiense-británico, estadounidense-mexicano y mexicano-español (Reyes Tépatch, 2022).

A pesar de esto, y de acuerdo con el reporte de la Dirección General de Desarrollo Minero publicado por la Secretaría de Economía en enero de 2021, México no cuenta con yacimientos de litio en explotación más allá de tres proyectos en etapa de exploración en Baja California, Zacatecas y Sonora (Dirección General de Desarrollo Minero, 2021).

En Baja California se tiene el proyecto del Salar del Diablo, por *One World Lithium*, que tiene tres concesiones en trámite por 73 500 hectáreas. El proyecto comenzó en 2019 perforando dos pozos de 595 y 647 m de profundidad y tomando un total de 20 muestras de agua para análisis, pero se suspendió temporalmente al no detectar contenidos de litio que hicieran rentable la operación ( $< 0.5$  ppm en todos los casos) y ser amenazados por los ejidatarios locales. En 2021, el proyecto se reanudó con dos nuevos pozos (con un total de siete muestreos de agua), de los cuales uno se abandonó por inestabilidad del terreno y, nuevamente, se volvió a detectar litio, pero no en cantidades importantes (One World Lithium, 2022).

En Sonora, *Bacanora Lithium*, también llamada *Sonora Lithium*, posee nueve concesiones vigentes por 15 000 hectáreas (y una concesión en trámite por 87 000 hectáreas), con las cuales esperaba producir 17 500 toneladas de carbonato de litio equivalente<sup>4</sup> para 2021 y luego aumentarlo a 35 000 toneladas anuales (Fox, 2009; Reyes Tépatch, 2022).

---

<sup>3</sup>Chile tiene una de las mejores concentraciones del mundo, con 140 ppm.

<sup>4</sup>Como el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es el precursor de la mayoría de los productos comerciales de litio, se suele expresar la cantidad de este compuesto que se puede producir a partir de determinada fuente de litio como *carbonato de litio equivalente*.

### 1.3. SITUACIÓN DEL LITIO EN MÉXICO

---

Aunque actualmente hay una planta de beneficio en construcción de *Bacanora Lithium*, se espera que ésta comience a operar en 2023. Como lo resume la Tabla 1.2, los estudios estiman un potencial de 559 millones de toneladas de recursos inferidos con una ley de 0.30 % Li, con depósitos lo suficientemente cercanos a la superficie como para ser explotados por métodos a cielo abierto.

Tabla 1.2: Reservas de litio según *Bacanora Lithium* en Sonora (Reyes Tépac, 2022).

Recursos	Toneladas métricas	Concentración [%]	Contenido de litio [ton]
Medidos	103 000 000	0.348	358 440
Indicados	188 000 000	0.312	586 560
Inferidos	268 000 000	0.265	710 200
Totales	559 000 000	–	1 665 200

El proyecto se ubica a aproximadamente 180 km al norte de Hermosillo, en el municipio de Bacadéhuachi y es el único en fase de producción. En el área de estudio se han identificado dos *horizontes* o capas de arcillas. El horizonte superior tiene un espesor promedio de 28 m y contiene principalmente hectorita con litio en el rango de 41 a 6200 ppm, mientras que el horizonte inferior tiene un espesor promedio de 27 m y arcillas ílíticas con un rango de 38 a 10 000 ppm de litio (Dirección General de Desarrollo Minero, 2021).

En Zacatecas se encuentra lo que era la empresa *Organimax*. Esta empresa de poco capital generalmente operaba con pérdidas y generaba sus ingresos a través de la especulación de valores antes de ser adquirida por *Silver Valley Metals*, a quien se traspasaron cuatro de las concesiones originalmente otorgadas a *Litio Mex* por 22 100 hectáreas y 15 salares. De acuerdo con datos de la propia empresa, y como se presenta en la Tabla 1.3, se infieren un total de 120 millones de toneladas de litio y potasio en tres de estos salares (Silver Valley Metals, 2021).

Tabla 1.3: Reservas de litio inferidas por *Silver Valley Metals* en Zacatecas (Silver Valley Metals, 2021).

Salar	Toneladas métricas	Concentración de litio [ppm]
Caligüey	15 000 000	373
La Salada	20 000 000	880
Santa Clara	85 000 000	264

# Capítulo 2

## Antecedentes

### 2.1. Procesos actuales de extracción de litio

El litio se encuentra en pequeñas cantidades en casi todas las rocas ígneas y en una multitud de minerales que, principalmente, se dividen en fosfatos y aluminosilicatos complejos (de los cuales se presentan los más importantes a nivel industrial en la Tabla 2.1). Además, también se encuentra en el agua de muchos lagos, mares y océanos en concentraciones que van desde las 0.18 ppm en agua de mar, hasta algunos cientos y, en casos excepcionales, más de 1000 ppm en salares (Meng et al., 2021).

Las dos fuentes más importantes de las cuales se extrae el litio son la espodumena y las sales cloradas que se obtienen a partir de salmueras (ya sean naturales o asociadas a pozos petrolíferos y campos geotérmicos). Adicionalmente, en fechas recientes se ha impulsado la recuperación de litio a partir de baterías gastadas como fuente secundaria. Meng et al. (2021), Meshram et al. (2014) y Tran & Luong (2015) ofrecen una amplia descripción de los procesos típicos de extracción de litio a partir de estas fuentes. A continuación, se ofrece una revisión general de los procesos más extendidos que estos autores detallan.

El litio se comercializa como varios compuestos, dependiendo del proceso de extracción empleado y del uso final al que se le destinará. Los compuestos mayor presencia en el mercado son el carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , con 60 %) y su hidróxido ( $\text{LiOH}$ , con 23 %). Otras formas en las que se encuentra comercialmente al litio son en estado metálico (5 %), como butil-litio ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , 4 %) y como cloruro ( $\text{LiCl}$ , 3 %) (Meng et al., 2021).

Tabla 2.1: Principales menas de litio (Tran &amp; Luong, 2015).

Fuente	Fórmula	
Mineral	Espodumena	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$
	Lepidolita	$\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$
	Zinnwaldita	$\text{KLiFeAl}(\text{AlSi})_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$
	Ambligonita	$(\text{Li}, \text{Na})\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{F}, \text{OH})$
	Petalita	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$
	Trifilita	$\text{LiFePO}_4$
Arcillas	Hectorita	$\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Montmorillonita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$
	Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$

### 2.1.1. Extracción del litio de sus minerales y arcillas

Las fuentes minerales constituyen un 25 % de las reservas globales de litio, siendo la espodumena la de mayor explotación (con el 90 % de la producción de carbonato de litio equivalente). En 2012, el 70 % de la producción a partir de fuentes sólidas se le atribuye a la empresa *Talison Lithium Ltd.*, dueña del mayor yacimiento de minerales de litio que se encuentra en la mina de Greenbushes, al oeste de Australia; mientras que *Bikita Minerals (Pvt.) Ltd.* en Zimbabue y otras empresas chinas como *Sichuan Tianqui Lithium Industries Inc.*, representaron un 10 – 15 % del mercado (Tran & Luong, 2015).

Después de las etapas clásicas de conminución y concentración (hasta un aproximado de 6 % en peso de  $\text{Li}_2\text{O}$ ), el concentrado de espodumena se calcina a una temperatura entre 1040 y 1100 °C para transformar la  $\alpha$  – espodumena (estructura monoclinica,  $\rho = 3.184 \text{ g cm}^{-3}$ ) en  $\beta$  – espodumena (estructura tetragonal,  $\rho = 2.374 \text{ g cm}^{-3}$ ), que es menos resistente al ataque químico (Dessemond et al., 2019). Este pretratamiento no es necesario al procesar otros concentrados, como los de lepidolita o zinnwaldita. A partir de este punto, los procesos de extracción se separan y suelen caer en una de tres categorías: la ruta ácida, la ruta alcalina y procesos de cloración (Meng et al., 2021). Estas rutas de procesamiento se esquematizan en la Figura 2.1.

- **Ruta ácida.** En esta ruta, el concentrado de  $\beta$  – espodumena se calienta a 250 °C con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado para obtener  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  soluble, de acuerdo con la Ecuación 2.1. Este sulfato se disuelve con agua, mientras que el exceso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se neutraliza con  $\text{CaCO}_3$ . Los sólidos se eliminan mediante filtración y se remueven las impurezas de Mg, Ca,

## 2.1. PROCESOS ACTUALES DE EXTRACCIÓN DE LITIO

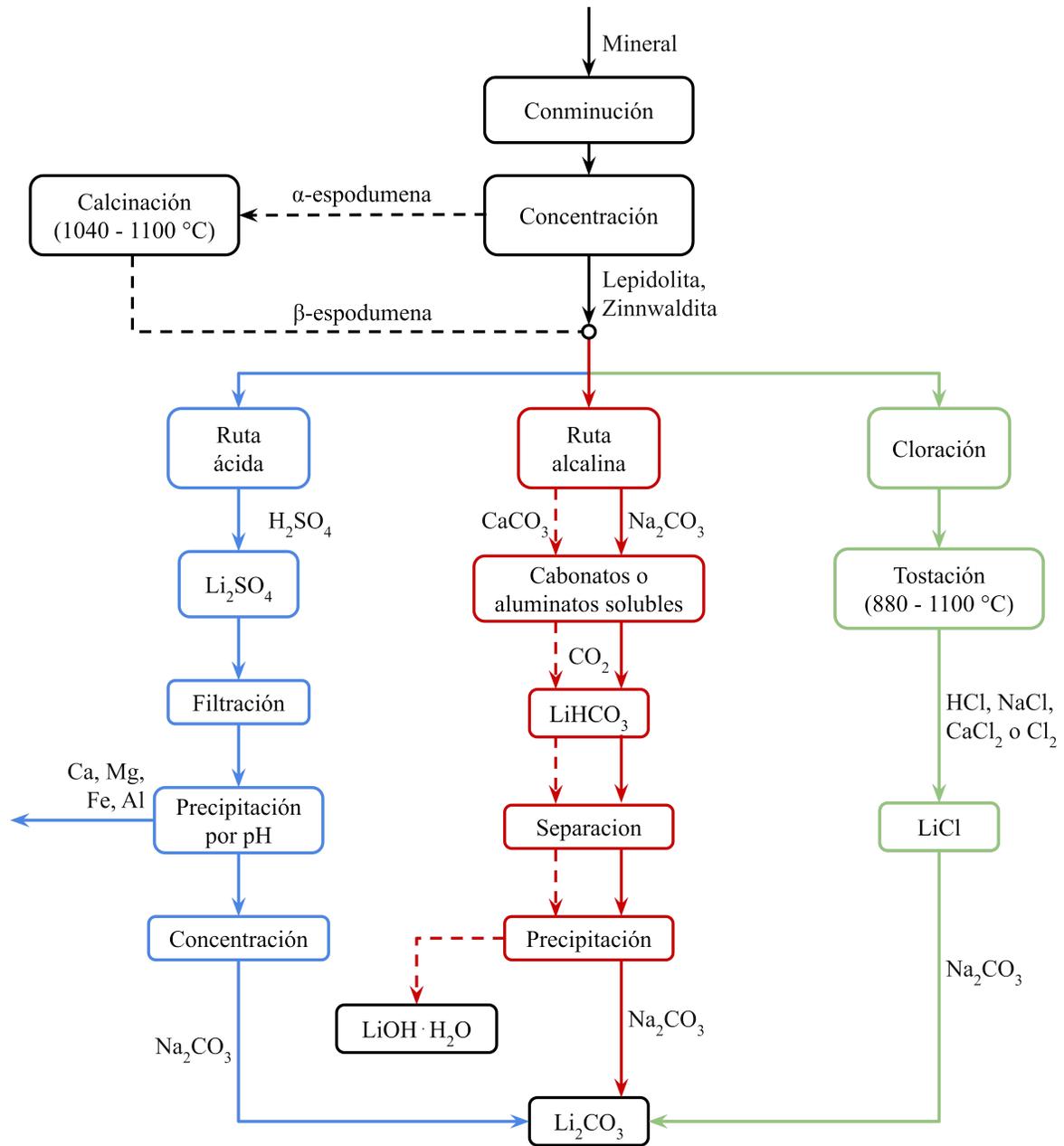
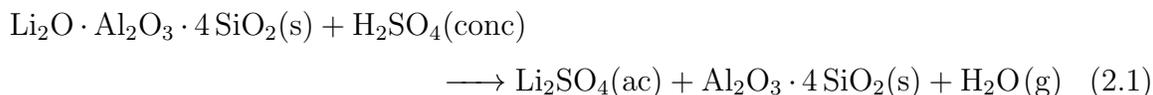


Figura 2.1: Diagrama de las rutas de extracción (ácida, alcalina y por cloración) del litio a partir de sus principales minerales.

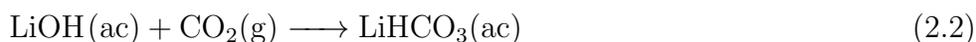
## 2.1. PROCESOS ACTUALES DE EXTRACCIÓN DE LITIO

---

Fe y Al, mediante precipitación por control del pH y adiciones de CaO. La solución resultante se concentra, ya sea por intercambio iónico o evaporación, hasta obtener una concentración de litio de 5 a 14 g L<sup>-1</sup>. Posteriormente se añade Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 90 – 100 °C para precipitar el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y, finalmente, el carbonato se centrifuga, se lava y se seca para su distribución.



*Nemaska Lithium Inc.* (Quebec) desarrolló un proceso de tostado ácido que es el único en producir LiOH directamente a partir del Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. En este proceso, una vez se tiene la solución de sulfato de litio, se usa un módulo de electrodiálisis de doble membrana en el cual se genera OH<sup>-</sup> en el cátodo y se trata la solución por evaporación. De esta forma, se obtienen cristales de LiOH · H<sub>2</sub>O o, alternativamente, si se hace pasar CO<sub>2</sub>, se obtiene el carbonato de litio de acuerdo con las Ecuaciones 2.2 y 2.3.



Recientemente, y para reducir el consumo energético de la conversión a β – espodumena, se ha propuesto lixiviar el litio directamente de la α – espodumena con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HF a una temperatura entre 50 y 125 °C y agitando por 3 h, precipitándose el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> al añadir Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Si bien esta ruta ha alcanzado recuperaciones del 96 %, el HF es corrosivo y tóxico, lo que dificulta la implementación de esta ruta (Meng et al., 2021).

- **Ruta alcalina.** En esta ruta, el concentrado de β – espodumena o lepidolita se hace reaccionar con caliza (CaCO<sub>3</sub>) o ceniza de soda (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) para convertir los silicatos de litio en carbonatos o aluminatos solubles. La solución resultante se trata entonces con CO<sub>2</sub> para obtener una solución de bicarbonato de litio que se somete a algún proceso de separación líquido – sólido y así eliminar los residuos de sal o roca. Finalmente, la solución se evapora a ~ 90 °C para precipitar, ya sea Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> si se empleó el carbonato de sodio o bien, LiOH · H<sub>2</sub>O si se usó caliza. El rendimiento de este proceso se encuentra entre 85 y 90 %.

La planta de *Galaxy Resources* en China hace uso de este proceso, produciendo unas 17 000 ton de carbonato de litio anualmente (Meng et al., 2021; Meshram et al., 2014).

- **Proceso de cloración.** En esta ruta, el concentrado se somete a una tostación entre 880 y 1100 °C en presencia de especies cloradas (HCl, NaCl, CaCl<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>) con el objetivo de convertir la mayor cantidad posible de litio a LiCl soluble y purificarlo posteriormente. El uso de mezclas de CaCl<sub>2</sub> y NaCl aumenta el rendimiento del proceso debido a que se reduce el punto de fusión y se mejora la fluidez de las sales fundidas.

La lepidolita puede tratarse con HCl a menor temperatura (935 °C) y con mayor rendimiento (~ 100 %) que la espodumena, que requiere 2.5 h a 1000 °C para obtener un 58 % de rendimiento al usar Cl<sub>2</sub> (Meshram et al., 2014). Esta ruta de extracción también se ha aplicado a la hectorita presente en arcillas (0.3 – 0.65 % Li), usando para ello HCl y carbonato de calcio a 750 °C. En cualquier caso, la mayor parte del litio reacciona para formar LiCl soluble al cual se añade Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para precipitar el Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Meng et al., 2021).

Aunque en mucho menor proporción debido a su mayor dificultad de procesamiento, las arcillas de litio que suelen explotarse son la montmorillonita y la hectorita. En 1988, la Agencia de Minas de los Estados Unidos realizó un estudio extenso sobre la recuperación de litio a partir de las arcillas que se encontraban en Nevada. Se probaron distintos métodos (sin éxito) como la tostación a 800 °C con mezclas de KCl–CaCO<sub>3</sub> y la sulfatación directa de las arcillas con SO<sub>2</sub>.

Sin embargo, una ruta actual para la recuperación de litio a partir de arcillas comienza con una tostación entre 700 y 1000 °C con diversos aditivos como SO<sub>2</sub>, HCl anhidro, yeso, caliza y dolomita. Luego, se pasa a la etapa de lixiviación que puede ser con agua a 80 – 95 °C. Por lo general se obtiene el litio en forma de carbonato, con recuperaciones máximas que van desde el 70 hasta el 92 % (Tran & Luong, 2015).

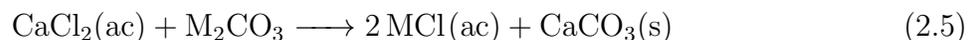
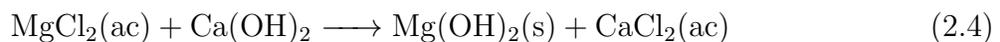
### 2.1.2. Extracción del litio a partir de salares

A pesar de que se estima que la cantidad total de litio en agua marina es del orden de 230 Gt, la fuente más importante de litio a nivel mundial es la recuperación a partir de salmueras. De forma continental, los más importantes son el salar de Atacama en Chile, el salar del Hombre Muerto en Argentina y el salar de Uyuni en Bolivia, aunque éste último aún no ha sido explotado comercialmente (Samar, 2020; USGS, 2022).

Aunque la química de cada salar es distinta dependiendo de su ubicación geográfica, el proceso general que se sigue es similar. El método tradicional consiste en la extracción por bombeo

## 2.1. PROCESOS ACTUALES DE EXTRACCIÓN DE LITIO

de una salmuera en estanques poco profundos para, posteriormente, dejar evaporar el agua de forma natural mediante la acción del sol y del viento. Al aumentar la concentración de iones en la salmuera, se propicia la precipitación de sus sales que generalmente siguen el orden halita (NaCl) → sylvita (KCl) → sylvinita (KCl·NaCl) → sales de magnesio y otras especies. Conforme continúa este proceso de concentración y precipitación, se va bombeando la salmuera de estanque en estanque y, una vez que se alcanza una concentración de litio de alrededor del 6 %, se remueve el magnesio con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  y el calcio por adición de carbonato de litio o de sodio (Reacciones 2.4 y 2.5):



donde M puede ser Li o Na. Otros contaminantes menos susceptibles por precipitar, como el boro, se eliminan mediante extracción por solventes o resinas de intercambio iónico antes de precipitar el litio con carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). La Figura 2.2 ilustra este proceso general de concentración de litio a partir de sales por evaporación.

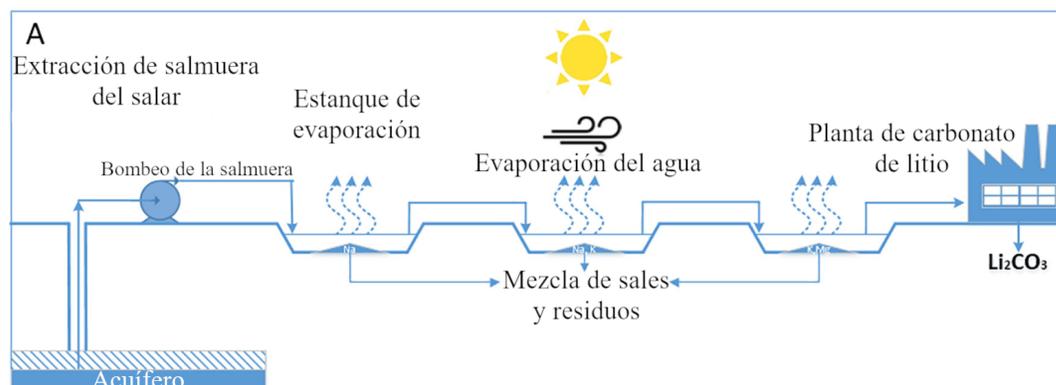


Figura 2.2: Proceso actual de concentración por evaporación con repercusiones potencialmente severas a los mantos acuíferos. Adaptado de Flexer et al. (2018).

El proceso de concentración por evaporación es lento, llegando a tomar entre uno y dos años y, aunque resulta ser de 30 a 50 % más barato que la producción a partir de fuentes sólidas, sigue suponiendo un enorme consumo energético y de recursos hídricos. Considerando una recuperación del 70 % y una concentración inicial de  $700 \text{ ppm}_{\text{Li}}$ , el consumo estimado de agua por tonelada de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es de  $383.5 \text{ m}^3$  de agua, lo que supone un estrés hídrico importante a los mantos acuíferos y a las poblaciones rurales cercanas a los sitios de explotación (Flexer et al., 2018; Meng et al., 2021; Meshram et al., 2014).

### 2.1.3. Recuperación de litio por reciclaje

La baja ley en los yacimientos de minerales de litio, la baja concentración de este metal presente en aguas oceánicas y el alto consumo energético e hídrico asociados al procesamiento de salares han impulsado una fuerte búsqueda por procesos que permitan recuperar el litio de fuentes secundarias. Por ejemplo, China representa el 50 % del consumo mundial de litio y, sin embargo, el 86.5 % de su consumo se abastece de importación. La necesidad por brindar una mayor seguridad a su cadena de suministro e impulsar su crecimiento económico ha motivado el desarrollo de procesos de obtención de litio a partir de reciclaje en este país (Qiao et al., 2021).

La mayor fuente de litio disponible para su reciclado son las baterías de ion litio. Una vez que la capacidad de estas baterías cae por debajo del 80 % de su capacidad nominal, se considera que ya no cumplen con la normativa aplicable a los vehículos eléctricos y, en consecuencia, son desechadas. La concentración de litio en estas baterías desechadas llega a ser de entre 3 y 7 %, lo cual es mucho mayor que la concentración de este metal en sus fuentes naturales. Mientras que se requieren alrededor de 250 ton de espodumena, o 750 ton de salmuera para extraer 1 ton de litio, son necesarias apenas 28 ton de baterías de ion litio desechadas para obtener la misma cantidad del metal (Meshram et al., 2014; Qiao et al., 2021).

La investigación más reciente del reciclado de baterías de ion litio se ha enfocado en tres vías principales, cuyas ventajas y desventajas se presentan en la Tabla 2.2:

- **Síntesis directa.** También llamada re-funcionalización. En este proceso, se desmantelan y catalogan las baterías. Los elementos activos del cátodo son re-sintetizados en una solución de hidróxido de litio a  $\sim 200$  °C.
- **Biolixiviación.** Se ha propuesto la biolixiviación de las baterías y el uso de sulfuro de hidrógeno biogénico<sup>5</sup> para promover la precipitación y recuperación de metales en diversas soluciones de desecho. Sin embargo, hay escasez de literatura en estas técnicas aplicadas específicamente en su uso con baterías de ion litio.
- **Biosorción.** Se usa carbón activado con varios pretratamientos que aumentan su afinidad hacia el Co, Ni y Mn (que son los principales contaminantes de las baterías de ion litio). De esta forma se obtiene una solución concentrada a partir de la cual se obtiene el litio por medio de precipitación.

---

<sup>5</sup>De *bio*, vida y *génesis*, origen. Es decir, producido por organismos vivos.

## 2.2. LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES (SX)

---

Tabla 2.2: Ventajas y desventajas de distintos procesos de reciclaje de baterías de ion litio (Meng et al., 2021).

Proceso	Ventajas	Desventajas
Síntesis directa	Ruta corta, bajo consumo energético y con alta recuperación.	No se asegura que el desempeño a largo plazo sea igual al de los materiales recién fabricados.
Biolixivación	Bajo costo, ecológico y de bajo consumo de reactivos.	Es lento y no es adecuado para la composición polimetálica de las baterías de ion litio.
Bisorción	Bajo costo con alta eficiencia. El biosorbente se regenera.	Demasiado lento y con poca selectividad. Los microorganismos son sensibles a la temperatura y pH.

Sin embargo, en la práctica casi todos los procesos de reciclado de baterías incluyen una etapa de beneficio mecánico, tratamiento pirometalúrgico y recuperación hidrometalúrgica. En la planta de reciclaje de *Sony* en Japón, las baterías se calcinan a 1000 °C para quemar los plásticos de la carcasa y el electrolito orgánico. Después, se hacen pasar por una etapa de separación mecánica para remover Fe, Cu y Al. El residuo se compone principalmente de cobalto, litio y carbono, y se procesa por vía hidrometalúrgica. Finalmente, el litio recuperado se incorpora al proceso de producción de baterías (Meng et al., 2021).

El proceso *Toxco* en Canadá (ahora *Retriev Technologies*) comienza con la inmersión de baterías desechadas en nitrógeno líquido (−196 °C) para eliminar su reactividad y fragilizar las carcasas de plástico. Posteriormente se trituran las baterías en un molino con salmuera cáustica para neutralizar la acidez y disolver el litio en forma de LiCl y Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, mientras que el H<sub>2</sub> generado en esta etapa y algunos compuestos orgánicos se queman en la superficie del baño. Se continúa con la separación de los metales (Co, Mn, Ni, Cu, Fe) hasta tener una solución con el litio remanente al cual se añade salmuera de litio y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> para precipitar Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Meng et al., 2021; Meshram et al., 2014).

## 2.2. La extracción por solventes (SX)

La extracción por solventes es una técnica de separación líquido – líquido que se basa en la diferencia de solubilidad de una especie entre dos fases inmiscibles entre sí. Uno de los pioneros en observar este fenómeno fue Peligot, al estudiar en 1842 la transferencia de nitrato de uranilo de una fase acuosa a un disolvente orgánico. Posteriormente, en 1872, Berthelot

## 2.2. LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES (SX)

---

y Jungfleisch introdujeron el término *factor de distribución* al estudiar el reparto de varias sustancias entre agua y disulfuro de carbono o éter (Rydberg et al., 2004).

Una de las primeras aplicaciones de la técnica fue la recuperación y purificación de uranio en 1942, por la comisión de energía atómica de EE. UU. (Shamsuddin, 2016), y con la llegada de extractantes con mayores eficiencias y selectividades, se adoptó esta técnica en numerosos procesos de purificación y extracción de metales.

A nivel industrial, usualmente esta operación se lleva a cabo en equipos mezcladores – sedimentadores como el de la Figura 2.3. El mezclador no es más que un contenedor en el que se generan pequeñas gotas de una de las fases en la otra debido a la agitación turbulenta. La mezcla entonces se hace pasar a un tanque largo, en el cual ambas fases separan por diferencia de densidad para procesarse por separado. Se dice que la fase orgánica enriquecida de M se encuentra *cargada* o *preñada*, mientras que a la fase acuosa empobrecida se le llama *refinado*.

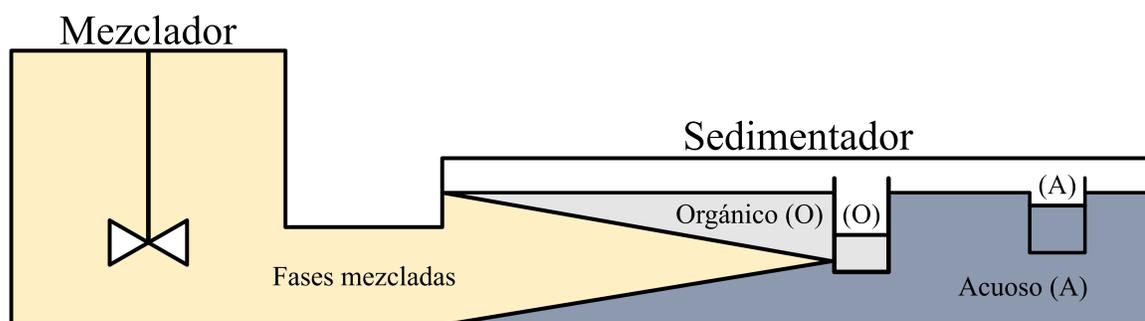


Figura 2.3: Esquema de un mezclador – sedimentador industrial para extracción por solventes. Adaptado de Free (2013).

### 2.2.1. Principios generales

La técnica consiste en mezclar una fase acuosa con un soluto de interés (por ejemplo, un metal M) y una segunda fase (típicamente orgánica) con un *extractante*. La selección del extractante se basará en la afinidad y selectividad de éste por la especie de interés, así como de su facilidad de separación de la fase acuosa, volatilidad e inflamabilidad, toxicidad, disponibilidad y costo. Pasado un cierto tiempo, y debido a la inmiscibilidad de las fases, éstas se separan y se recolectan por separado.

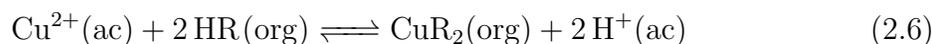
## 2.2. LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES (SX)

---

Algunos de los mecanismos más importantes de la extracción por solventes se enumeran a continuación:

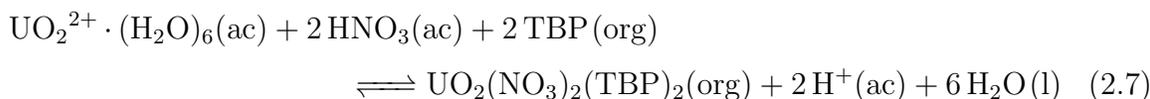
- **Intercambio iónico.** El metal pasa a la fase orgánica por la reacción con el extractante (extracción reactiva), mismo que puede catalogarse como de intercambio aniónico o catiónico y ser ácido o básico. Los extractantes ácidos suelen ser carboxilatos, sulfonatos o fosfatos con carga negativa, y el intercambio se da entre los protones ácidos del extractante y los cationes metálicos en solución acuosa. Los extractantes básicos casi siempre son aminas que poseen carga positiva (generalmente por un exceso de protones) y esto atrae a los iones  $\text{OH}^-$  y otros aniones en solución (Free, 2013).

Un ejemplo de este mecanismo es la extracción de cobre con LIX 63, catalogado como de intercambio catiónico:



- **Sustitución de la esfera de solvatación.** Los extractantes con grupos donadores de electrones (cetonas, éteres, ésteres, alcoholes, etc.) son capaces de sustituir la esfera de solvatación del metal de interés, formando entonces un complejo eléctricamente neutro con mayor afinidad por la fase orgánica.

Un ejemplo de este mecanismo se da en la extracción de uranio con tri-butilfosfato (TBP), un extractante hidrofóbico y fuerte donador de electrones:



- **Formación de complejos.** Los extractantes que operan por coordinación suelen ser muy selectivos debido al impedimento estérico<sup>6</sup> que limita la extracción a un pequeño grupo de iones con tamaños similares. Este tipo de extractantes suelen tener pares electrónicos disponibles en átomos de nitrógeno u oxígeno, y el arreglo entre estos átomos puede diseñarse para acomodar sólo a ciertos metales.

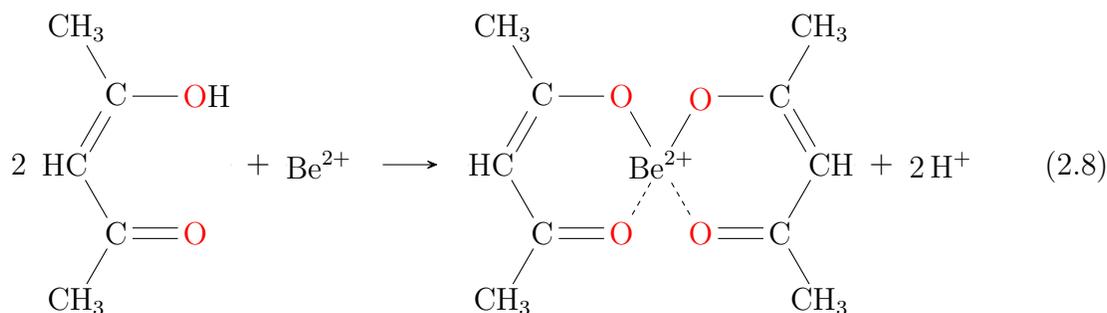
Un ejemplo es la extracción de berilio con acetil acetona en su forma enólica (Sham-suddin, 2016):

---

<sup>6</sup>Restricción en la reactividad de una molécula debida a la posición y estructura de los átomos que la conforman.

## 2.2. LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES (SX)

---



Al momento del mezclado, el metal M (inicialmente presente en sólo uno de los disolventes) se distribuye entre ambas fases. Al equilibrio, se establece un *coeficiente de distribución* ( $D$ ) que se define como la razón entre la concentración total analítica del soluto en la fase orgánica contra la fase acuosa:

$$D_M = \frac{\sum[M]_{\text{org}}}{\sum[M]_{\text{ac}}} \quad (2.9)$$

donde  $[M]$  representa la concentración del metal en la fase correspondiente.

Es también habitual (sobre todo en la aplicación industrial) expresar la eficiencia de la operación mediante el porcentaje de extracción ( $\%E$ ) que se define en la Ecuación 2.10 y se relaciona con el coeficiente de distribución mediante la Ecuación 2.11:

$$\%E = 100 \cdot \frac{\eta_{\text{org}}}{\eta_{\text{ac}}} \quad (2.10)$$

$$\%E = 100 \cdot \left( \frac{D}{1 + D} \right) \quad (2.11)$$

donde  $\eta$  representa la cantidad de la especie de interés (en mol) presente en las fases orgánica y acuosa. Como se puede inferir de la Ecuación 2.11, la eficiencia de la extracción depende del valor del coeficiente de distribución. Dado que siempre se busca tener la mayor eficiencia posible, rara vez se realizan extracciones de una sola etapa o en una única operación. Existen tres formas de conectar los flujos entre las etapas sucesivas de operación en la extracción por solventes, mismas que se muestran en la Figura 2.4:

- Corriente paralela.** En este esquema, ambas fases fluyen entre etapas con la misma dirección. Este tipo de flujo no supone ningún aumento en la extracción ya que, si se alcanza el equilibrio en la primera etapa, cuando las dos corrientes separadas entren a la segunda etapa, seguirán en equilibrio (es decir, no hay ninguna diferencia entre el orgánico cargado 1 y el orgánico cargado 2).

## 2.2. LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES (SX)

- Corriente cruzada.** En este esquema, el refinado siempre se mezcla con fase orgánica fresca. Esta es la forma típica de laboratorio de llevar a cabo la extracción por solventes, usando embudos de separación. Aunque ofrece una elevada extracción, no se emplea a gran escala debido a que, por cada etapa, se deben combinar los volúmenes de orgánico cargado, dando lugar a un gran volumen de baja concentración.

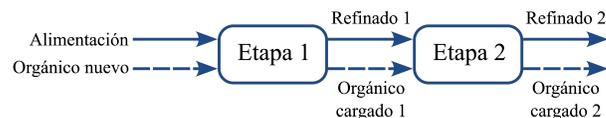
Para este tipo de extracciones sucesivas, la concentración de M en la fase acuosa tras  $n$  número de extracciones (manteniendo la misma relación de volúmenes de fase acuosa y orgánica) puede obtenerse mediante la Ecuación 2.12:

$$[M_n]_{ac} = [M_0]_{ac} \left( \frac{1}{1 + D_M \cdot \frac{V_{org}}{V_{ac}}} \right)^n \quad (2.12)$$

donde  $[M_0]$  y  $[M_n]$  representan la concentración inicial y final en la fase acuosa tras la etapa  $n$ , respectivamente; y  $V_{org}$  y  $V_{ac}$  son los volúmenes de las fases orgánica y acuosa.

- Contraflujo.** Este es el esquema usado industrialmente, dado que se maximiza a la diferencia de concentración entre las fases (que es la fuerza motriz para la distribución de las especies al orgánico) a la vez que mantiene constante el volumen de cada una de ellas.

a) Corriente paralela



b) Corriente cruzada



c) Contracorriente

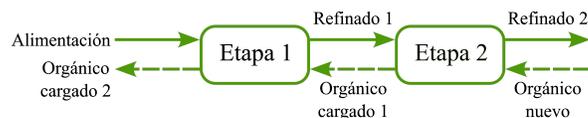
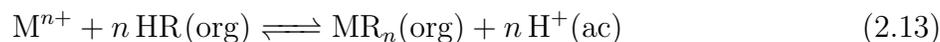


Figura 2.4: Esquemas de corrientes de la fase acuosa (flechas sólidas) y de la fase orgánica (flechas punteadas) en etapas sucesivas de extracción por solventes.

## 2.2. LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES (SX)

---

Algunos factores que influyen en la extracción son la naturaleza de los iones presentes, la presencia de agentes oxidantes o reductores y la relación de volúmenes entre fases, entre otros. En particular, el pH juega un papel importante al momento de elegir bajo qué condición se lleva a cabo, tanto la extracción selectiva del metal de interés, como su liberación en la etapa de *despojo*. Para poner esto en evidencia, se propone una reacción de extracción típica en la Ecuación 2.13:



La expresión de la constante de equilibrio aparente para esta reacción es:

$$K_C = \frac{[\text{MR}_n]_{\text{org}} \cdot [\text{H}^+]_{\text{ac}}^n}{[\text{M}^{n+}]_{\text{ac}} \cdot [\text{HR}]_{\text{org}}^n} \quad (2.14)$$

Aplicando la definición del coeficiente de distribución, y asumiendo que las especies  $\text{MR}_n$  y  $\text{M}^+$  son la únicas formas en las que se encuentra el metal M:

$$D_M = \frac{[\text{MR}_n]_{\text{org}}}{[\text{M}^{n+}]_{\text{ac}}} \quad (2.15)$$

Obteniéndose:

$$K_C = D_M \cdot \frac{[\text{H}^+]_{\text{ac}}^n}{[\text{HR}]_{\text{org}}^n} \quad (2.16)$$

Aplicando logaritmos y despejando:

$$\log D_M = \log K_C + n \log [\text{HR}]_{\text{org}} + n\text{pH} \quad (2.17)$$

donde se considera que  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ .

En la Ecuación 2.17 se pone en evidencia que el coeficiente de distribución depende del pH incluso en los casos más sencillos en los que no se consideran equilibrios simultáneos del metal o del extractante.

Esta dependencia con el pH cobra mayor importancia al considerar que es común que existan otros metales presentes como impurezas durante la extracción por solventes. Para un valor dado de pH, si los coeficientes de distribución entre dos especies ( $i, j$ ) son distintos, entonces se puede separar a ambas especies de forma selectiva. Para evaluar este grado de separación, se emplea el factor  $S$ :

$$S_j^i = \frac{D_i}{D_j} \quad (2.18)$$

## 2.2. LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES (SX)

cuyo valor se espera que sea, o bien muy pequeño ( $D_i \ll D_j$ ), o bien lo mayor posible a 1 ( $D_i \gg D_j$ ). Debido a que los coeficientes de distribución dependen del pH, también el factor de separación será función de la acidez del medio.

Esto da lugar a curvas de extracción como las de la Figura 2.5 en la que, por ejemplo, se podría separar selectivamente al metal 1 en valores ácidos de pH (alrededor de 1.5 — 2), mientras que a  $\text{pH} > 5$  se extraen ambos metales.

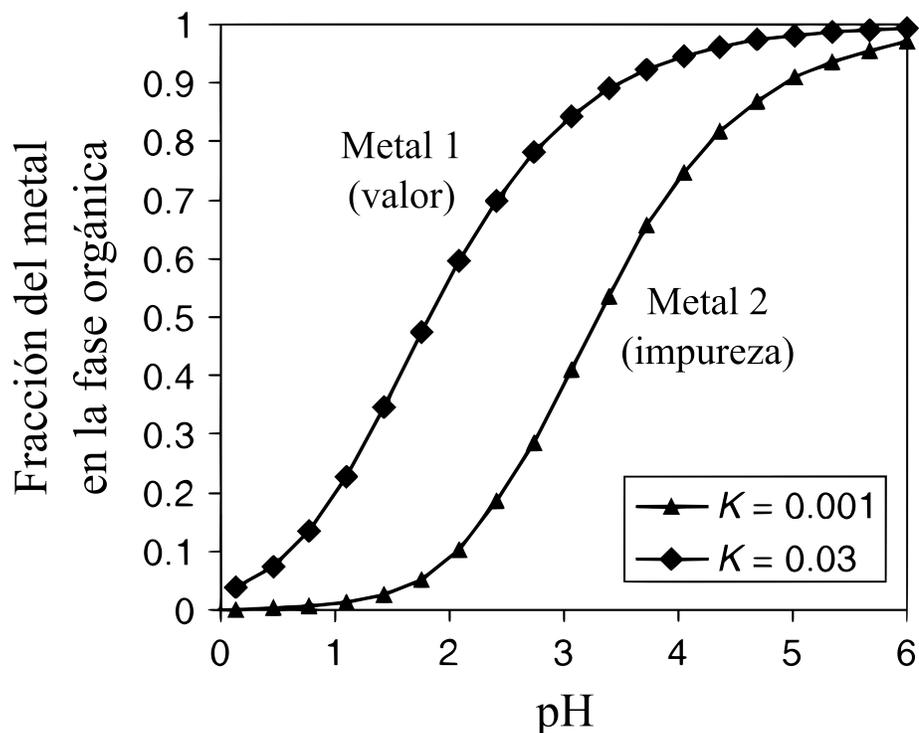
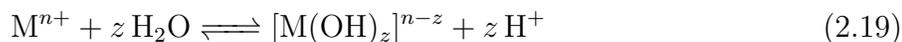


Figura 2.5: Curva típica de la concentración en el orgánico para dos metales en función del pH en extracción por solventes. Adaptado de Free (2013).

Por lo general, los metales con bajos pH de hidrólisis (Ecuación 2.19) suelen extraerse en rangos ácidos de pH, si bien con extractantes quelantes esta tendencia no es tan obvia. La Tabla 2.3 presenta algunos valores de  $\text{p}K_a$  para algunos cationes metálicos comúnmente procesados por extracción por solventes. Así, el  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\text{p}K_a = 2.2$ ) se extraería selectivamente a un pH mucho menor que, por ejemplo, el  $\text{Ni}^{2+}$  (con  $\text{p}K_a = 10.6$ ).



## 2.2. LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES (SX)

---

Tabla 2.3: Valores seleccionados de  $pK_a$  para algunos cationes metálicos (Free, 2013).

Ion	$pK_a$	Ion	$pK_a$
Fe <sup>3+</sup>	2.2	Zn <sup>2+</sup>	8.8
Cr <sup>3+</sup>	3.8	Fe <sup>2+</sup>	9.5
Al <sup>3+</sup>	7.8	Ni <sup>2+</sup>	10.6
Cu <sup>2+</sup>	6.8	Mg <sup>2+</sup>	11.4
Pb <sup>2+</sup>	7.8	Ca <sup>2+</sup>	12.6

### 2.2.2. Extracción por solventes de litio

El estudio de la extracción de litio por medio de extracción por solventes no es nuevo; sin embargo, debido a la gran cantidad de combinaciones solución – extractante/eluyente – modificadores posibles, es necesaria una gran labor experimental para evaluar la eficiencia de extracción y la selectividad entre el litio y las impurezas de cada medio de reacción propuesto. Algunos de los sistemas estudiados para la extracción, separación y recuperación de litio se mencionan a continuación.

En 2015, Pranolo et al. (2015) se estudió al sistema LIX54–Cyanex 923 en ShellSol D70 como eluyente para la separación de litio y sodio, obteniéndose un factor de separación  $S_{Na}^{Li} = 1560$  a pH 11. Shuya et al. (2020) estudiaron al Versatic 10 en la separación de litio a partir de lixiviado de baterías de ion litio de desecho. El Versatic 10 logró extraer al Ni y Co con mayor selectividad que al Mn y casi sin reaccionar con el litio, dejándolo en solución para su precipitación con Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Otros sistemas de extracción de litio incluyen al HBTA–TOPO (Zhang et al., 2017), al HTTA–TOPO (Zhang et al., 2019), el éter benzo–15–corona–5 (Sun et al., 2020) y, más recientemente, líquidos iónicos (C. Shi et al., 2020; Yang et al., 2019; Zante et al., 2020).

Uno de los trabajos más valiosos en el tema es el de H. f. Li et al. (2019), en el que ofrecen una comparativa entre varios extractantes orgánicos (BA, DIBK, EA, MIBK, N523, TBP) y su capacidad de extracción de litio usando FeCl<sub>3</sub> como co-extractante. Los dos mejores porcentajes de extracción se obtuvieron con N523 y TBP (> 75%), pero estos mismos extractantes también presentaron los tiempos de separación más altos, además de presentar la formación de tercera fase.

Dado que la gran mayoría de los salares en China presentan un alta proporción Mg/Li, muchos de los esfuerzos en este país están enfocados a la extracción selectiva de estos metales, y uno

## 2.2. LA EXTRACCIÓN POR SOLVENTES (SX)

---

de los extractantes con mejores resultados en este campo es el TBP con  $\text{FeCl}_3$  como co-extractante, lo que ha provocado que sea, por mucho, uno de los extractantes más estudiados para la recuperación de litio.

En 2016 se estudió la extracción de litio de salares con altos contenidos de Mg y presencia de boratos con el sistema TBP–MIBK– $\text{FeCl}_3$ , y se descubrió que la presencia de boro (específicamente como  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ ) favorece la extracción de litio (Xiang et al., 2016). Zhou et al. (2020) estudiaron al TBP– $\text{FeCl}_3$  en dietil succinato como eluyente, reportando una extracción consistente entre 53 y 65 % y un factor de separación  $S_{\text{Mg}}^{\text{Li}} = 350$ .

El uso de  $\text{FeCl}_3$  como co-extractante se debe a su contribución en el aumento de la extracción de litio y de la selectividad Li/Mg del TBP. Cui et al. (2021) recientemente proporcionaron evidencia del mecanismo de extracción con TBP y de la formación del complejo  $[\text{Li}(\text{TBP})_n(\text{H}_2\text{O})_m]^+ [\text{FeCl}_4]^-$ , con  $n = 1, 2, 3$  y  $m = 0, 1$ . Sin embargo, debido a la naturaleza corrosiva del  $\text{FeCl}_3$ , se ha propuesto sustituirlo por otros cloruros metálicos ( $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CrCl}_3$ ) resultando ser el más prometedor el  $\text{CuCl}_2$  (H.-f. Li et al., 2020). Z. Li y Binnemans (2021) estudiaron la selectividad por el litio y el magnesio del TBP y del Cyanex 923 en presencia de  $\text{FeCl}_3$ . Su estudio reveló la baja selectividad hacia el litio por parte del Cyanex 923, reforzando aún más la posición del TBP como el extractante por excelencia de litio en presencia de magnesio.

En lo que respecta a los extractantes de este trabajo, Hano et al. (1992) ya mencionan como antecedentes la extracción de litio de agua del mar Muerto con solventes orgánicos (n-hexanol, 2-etilhexanol, MIBK). Sin embargo, esta propuesta tuvo baja recuperación y, por tanto, en su trabajo proponen una extracción reactiva con los ácidos organofosforados MEHPA y DEHPA, estudiando a su vez el efecto sinérgico de la adición de TBP. En su estudio, comparan el comportamiento de una solución sintética con el de aguas termales de la prefectura de Oita, Japón, y concluyen que el proceso de separación es posible, pero que la presencia de iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  son perjudiciales para la extracción del litio.

Por esto mismo, otros trabajos con DEHPA lo mencionan no como un extractante para la recuperación de litio, sino como un medio para separar el calcio y el magnesio de las soluciones donde está presente y así poder procesarlo por separado (D. Shi et al., 2020). Sin embargo, un estudio de particular interés es el de Song et al. (2020). En él, se estudia la extracción de lixiviado de fosfato de litio usando DEHPA a distintos grados de saponificación con TBP y TRPO en keroseno, alcanzando alrededor de 80 % de extracción.

## 2.3. LA DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

---

Los estudios con Cyanex 272 incluyen el del efecto sinérgico entre Cyanex 272 y PC-88A (Zhao et al., 2011), entre Cyanex 272 y TBP en keroseno (Lu et al., 2021) y entre Cyanex 272 y DEHPA (Mahmoudi et al., 2022) en licores de lixiviado ácido de baterías de desecho para la recuperación de los materiales catódicos, como Mn, Li y Co. Sin embargo, en estos tres casos se encontró que la extracción procedía en el orden  $Mn > Co \gg Li$ . De forma similar, Vasilyev et al. (2019) desarrollaron un modelo para la separación del Li, Ni y Co presente en lixiviados de baterías de desecho en el que se encontró que el Cyanex 272 extrae preferentemente al níquel y al cobalto, dejando al litio en el refinado.

Finalmente, no hay demasiada literatura sobre extracción de litio con P507, salvo el reciente trabajo de Su et al. (2020), en el que se estudió el sistema TBP–P507–FeCl<sub>3</sub> en salmueras con alto contenido de Mg. Este trabajo pretende brindar información relevante sobre la extracción por solventes de litio a partir de soluciones alcalinas obtenidas de arcillas del noroeste mexicano, en las cuales no se espera tener altos contenidos de Mg (por lo que, en consecuencia, el uso de TBP no está justificado) ni metales típicos de materiales catódicos para baterías de ion litio (como Co, Mn y Ni).

## 2.3. La doble capa electroquímica

Cuando se sumerge un material en un disolvente polar como el agua, éste adquiere casi siempre una carga eléctrica en su superficie. El origen de esta carga puede ser, o bien una ligera disolución del material (como ocurre con los metales), o bien, la ionización de los grupos funcionales en la superficie expuesta, como la deprotonación de grupos –OH o la protonación de aminas –NH<sub>2</sub> (Albrecht et al., 2013).

La carga superficial de un material inmerso en solución influye en la distribución de los iones próximos a la superficie, atrayendo iones de carga opuesta (llamados *contraiones*) y repeliendo iones de carga similar (*coiones*). La estructura que forman las capas de iones ha dado lugar a varios modelos que tratan de explicarla, pero los tres más representativos son el modelo de Helmholtz, el de Gouy–Chapman y el de Stern (Chang, 2016).

### 2.3.1. Modelo de Helmholtz

En 1879, Helmholtz propuso que la doble capa podía modelarse como un capacitor de placas paralelas como el de la Figura 2.6, en donde el potencial ( $\psi$ ) entre las placas cae de forma lineal. La superficie del material y la capa de contraiones constituyen las dos placas del

## 2.3. LA DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

---

capacitor, y están separadas por una distancia  $\delta$  de aproximadamente un radio iónico.

El modelo de Helmholtz ofreció una primera explicación para los fenómenos electrocinéticos en los que se observaba, por ejemplo, el movimiento de una solución al aplicar un campo eléctrico. Helmholtz argumentaba que este movimiento se debía a que, al aplicar una diferencia de potencial, la partícula con carga superficial y la capa de contraiones se separaban y se dirigían al electrodo con carga contraria correspondiente.

El problema con esta explicación es que se demostró que la capa de líquido que se mueve *junto con* la partícula cargada es más gruesa que la predicha por Helmholtz. Como esta capa de líquido cuenta con la presencia de contraiones dentro de ella, la doble capa en su totalidad es neutra y, por consiguiente, no debería verse afectada por un campo eléctrico externo, contrario a la evidencia experimental.

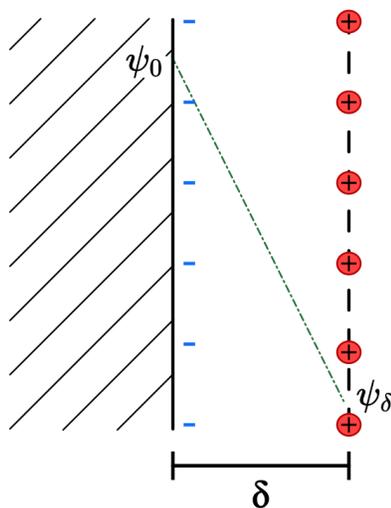


Figura 2.6: Modelo de capacitor de placas paralelas de Helmholtz.

### 2.3.2. Modelo de Gouy–Chapman

Aunque la carga eléctrica en una superficie metálica puede asumirse con bastante validez como plana, tal no es el caso para un electrolito en solución. Además de las fuerzas eléctricas, la distribución de los contraiones también está sujeta al movimiento aleatorio causado por efecto de la temperatura. Gouy (1910) y Chapman (1913) tomaron esto en consideración y, en consecuencia, desarrollaron de forma independiente la idea de una capa difusa en vez de la disposición de contraiones en paralelo de Helmholtz (Hunter, 1981b).

### 2.3. LA DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

---

En su modelo (esquemático en la Figura 2.7), Gouy y Chapman hacen las siguientes suposiciones:

- La superficie es plana, infinita y con distribución de carga uniforme.
- Los iones de la doble capa se tratan como cargas puntuales cuya disposición sigue la distribución de Boltzmann.
- El disolvente se trata como un medio continuo que influye en la doble capa únicamente por medio de su constante dieléctrica.

De esta forma, existe un gradiente de la concentración de los contraiones, cuyo máximo se da cerca de la superficie y que desciende de forma exponencial hasta alcanzar la concentración del electrolito en el seno de la solución. Como se mencionó al discutir el modelo de Helmholtz, ya era bien sabido que existe una capa de líquido que se mueve junto con una partícula cargada al aplicar un potencial. La interfase entre esta capa móvil de líquido y el seno del fluido se conoce como el plano de deslizamiento, y se define al potencial entre este plano y la solución como el potencial zeta ( $\zeta$ ).

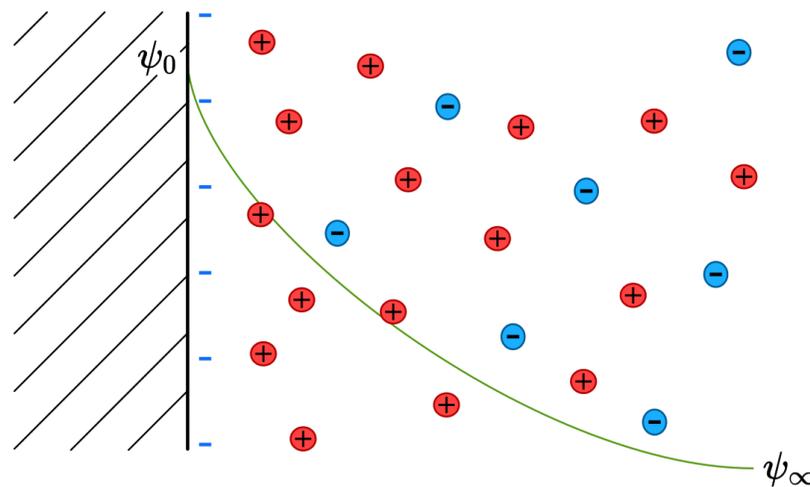


Figura 2.7: Modelo de capa difusa de Gouy–Chapman. Se esquematiza el perfil de potencial  $\psi$ .

A condiciones de bajo potencial, el tratamiento matemático del modelo predice que la densidad de carga eléctrica superficial ( $\sigma_0$ ) está dada por:

$$\sigma_0 = \frac{\epsilon\psi_0}{\kappa} \quad (2.20)$$

con

$$\kappa = \sqrt{\frac{2e^2 N_A C_z^2}{\varepsilon K_B T}} \quad (2.21)$$

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del disolvente,  $\psi_0$  es el potencial en la superficie,  $e$  es la carga fundamental,  $N_A$  es el número de Avogadro,  $C_z$  es la concentración del electrolito,  $K_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  es la temperatura.

El término  $1/\kappa$  suele considerarse como el espesor de la capa difusa. A partir de la Ecuación 2.21, se puede observar que aumentar la concentración de los iones reduce este espesor  $1/\kappa$ , comprimiendo la doble capa. Esto provoca también una caída más abrupta en el potencial (para mantener la diferencia entre  $\psi_0$  y  $\psi_\infty$ ) y, en consecuencia, el valor del potencial  $\zeta$  también disminuye.

El modelo de Gouy–Chapman es una mejora a la explicación dada por Helmholtz y permite distinguir entre el potencial termodinámico ( $\psi$ ) y el electrocinético ( $\zeta$ ), pero introduce a su vez nuevos conflictos con la evidencia experimental. Por ejemplo, el modelo predice siempre un valor de potencial  $\zeta$  del mismo signo que el de la superficie  $\psi_0$ , pero en algunos casos se ha observado que el potencial aumenta junto con la concentración de iones y con signo opuesto al de la superficie cargada (Chang, 2016).

### 2.3.3. Modelo de Stern

El modelo de Gouy–Chapman se basa en dos suposiciones que, como destacó Stern (1924), pierden validez en la región más próxima a la superficie. Estas suposiciones son (1) considerar a los iones como cargas puntuales y (2) tratar al disolvente como un medio continuo con constante dieléctrica constante. Stern argumentó que, en realidad, el tamaño de los iones limita la máxima concentración que alcanzan en la superficie cargada y la distancia mínima a la que pueden acercarse a ella, mientras que un potencial eléctrico elevado (del orden de  $\sim 106 \text{ V m}^{-1}$ ) debería inducir algún tipo de reordenamiento en los dipolos del disolvente, especialmente si el disolvente es agua (Hunter, 1981b).

El modelo de Stern se ilustra en la Figura 2.8. En él, se propone una estructura de la doble capa dividida en dos regiones: una capa interna o *compacta* (llamada capa de Stern) y una capa externa difusa. Estas dos capas se encuentran separadas por un plano imaginario, conocido como plano de Stern, a lo largo del cual se encuentran alineados los contraiones adsorbidos a la superficie cargada de la partícula (Albrecht et al., 2013; Chang, 2016).

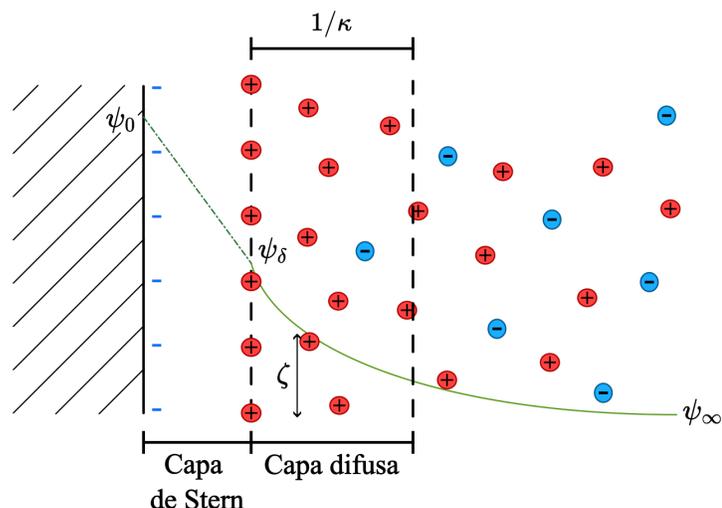


Figura 2.8: Modelo de la doble capa electroquímica de Stern.

Dentro de la capa de Stern, el potencial varía de forma lineal con la distancia a la superficie cargada, tal como lo hacía en el modelo de Helmholtz y, en la capa difusa, el potencial sigue la caída exponencial del modelo de Gouy–Chapman.

Al aplicar un campo eléctrico, además de los iones en la capa de Stern, es probable que una capa de líquido de la capa difusa se mueva junto con la partícula. Por esta razón, si bien la ubicación exacta del plano de corte es desconocida, se puede asumir que se encuentra ligeramente más alejado de la superficie que el plano de Stern y que el potencial  $\zeta$  es mínimamente menor a  $\psi_\delta$  (Chang, 2016).

El modelo de Stern no sólo permite explicar la estructura de la doble capa, sino que también resuelve algunas de las inconsistencias de los modelos pasados con las observaciones experimentales, especialmente al tener en cuenta la adsorción de iones a la superficie. Si existe adsorción específica de contraiones en la superficie, es posible invertir la carga en la capa de Stern, permitiendo que los potenciales  $\psi_0$  y  $\psi_\delta$  tengan signo contrario. Similarmente, la adsorción de coiones permitiría tener un escenario en el cual los potenciales  $\psi_0$  y  $\psi_\delta$  posean el mismo signo, pero donde este último sea mayor en magnitud.

### 2.3.4. El potencial zeta ( $\zeta$ )

Como se puede inferir de la estructura de la doble capa electroquímica (ver Figura 2.9), cuando una partícula cargada que está inmersa en una solución se mueve por causa de la

### 2.3. LA DOBLE CAPA ELECTROQUÍMICA

aplicación de un campo eléctrico, no todos los iones presentan la misma movilidad. Únicamente los iones a una distancia característica  $\delta_\zeta$  de la superficie de la partícula se moverán con ella, y el plano que se forma a esta distancia característica se denomina plano de corte (Albrecht et al., 2013).

En la sección 2.3.2, se definió al potencial  $\zeta$  como la diferencia de potencial entre el plano de corte (o plano de deslizamiento) y el seno de la solución. Este potencial está relacionado con la carga superficial de las partículas inmersas en solución que, en la gran mayoría de los casos, tiene signo negativa. Por ejemplo, Bardeen (1936) calculó con métodos de mecánica de ondas que los electrones tienden a sobresalir ligeramente de las superficies metálicas, formando una capa de carga negativa que es neutralizada por una capa positiva similar justo por debajo de la superficie (Hunter, 1981b).

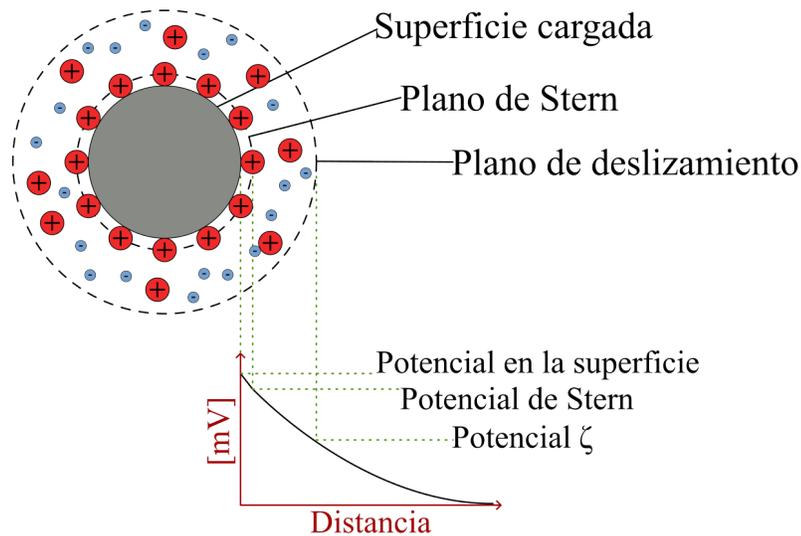


Figura 2.9: Esquema de la doble capa electroquímica y dependencia del potencial con la distancia a la superficie cargada.

El potencial  $\zeta$  es una magnitud medible que también se relaciona con la estabilidad de partículas de tamaño micrométrico en suspensión (coloides). De acuerdo con la teoría DLVO (por Deryaguin–Landau, 1941 y Verwey–Overbeek, 1948), independientemente del signo, la carga superficial y el traslape de la doble capa entre partículas originará una fuerza de repulsión electrostática entre ellas (Hunter, 1981a). Conforme esta carga superficial disminuye, la fuerza de repulsión también lo hace, y por efecto de las fuerzas de dispersión de London<sup>7</sup>,

<sup>7</sup>Estas fuerzas de atracción se originan por la polarización aleatoria e instantánea de una molécula que, a su vez, incita la polarización de otra molécula cercana.

## 2.4. EL FENÓMENO DE ELECTROÓSMOSIS

---

se promueve la aglomeración de las partículas. Por regla general, un potencial  $\zeta$  con valor absoluto de 30 mV o mayor implica que las partículas no se agregarán para formar flóculos y, en consecuencia, se dice que el coloide es estable (Chang, 2016).

Uno de los parámetros con mayor influencia en el potencial  $\zeta$  es el pH. Un punto de particular interés es el llamado *punto isoeléctrico*, en el cual el potencial  $\zeta$  de las partículas es cero (ver Figura 2.10) y es donde se esperaría tener la mayor aglomeración de partículas (Hunter, 1981a). Esto vuelve a la medición del potencial  $\zeta$  un indicador muy utilizado en aplicaciones como purificación de agua por coagulación, flotación de minerales y estabilidad de suspensiones en las industrias farmacéutica y de alimentos, por mencionar sólo algunas.

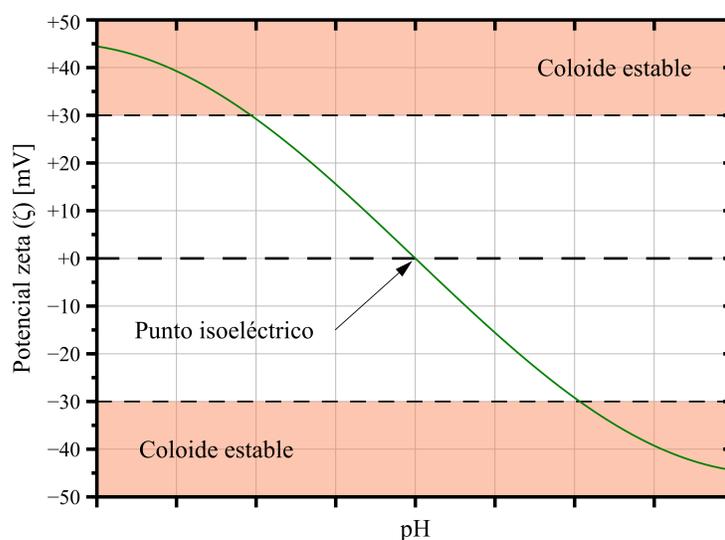


Figura 2.10: Ejemplo de una dependencia típica del potencial  $\zeta$  con el pH. Se indica el punto isoeléctrico y las zonas de estabilidad del coloide.

## 2.4. El fenómeno de electroósmosis

La electroósmosis es el fenómeno por el cual se observa el movimiento de un líquido a través de un capilar o un micro canal al aplicar un potencial eléctrico. A nivel macroscópico, este movimiento se manifiesta como la transferencia de líquido entre dos cámaras separadas entre sí por medio de una membrana porosa semipermeable al existir una diferencia de potencial (Figura 2.11). La velocidad de este movimiento aumenta de forma lineal con el potencial aplicado y depende, tanto del material del cual se compone la pared del micro canal, como de la naturaleza de la solución que está en contacto con las paredes de éste (Kirby, 2010).

## 2.4. EL FENÓMENO DE ELECTROÓSMOSIS

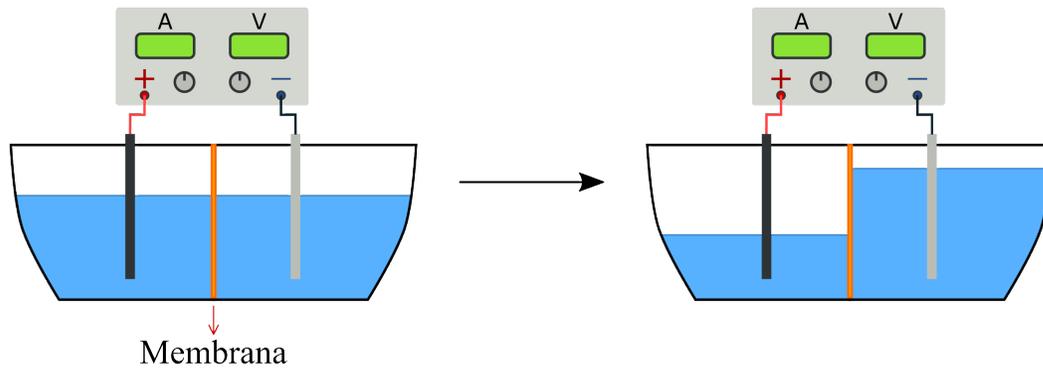


Figura 2.11: Manifestación macroscópica del fenómeno de electroósmosis.

Como se esquematiza en la Figura 2.12a, el medio poroso puede considerarse como una colección de capilares o micro canales (Chang, 2016) y, dependiendo del material de este medio poroso y de la solución con la que está en contacto, se forma una doble capa electroquímica en la que existe la adsorción de iones. Al aplicar un potencial eléctrico, estos iones comenzarán a migrar hacia el electrodo de carga opuesta y arrastrarán consigo a las moléculas de agua en su esfera de solvatación (Albrecht et al., 2013). Por transferencia de momentum, entonces, se desarrolla un perfil de velocidades como el que se presenta en la Figura 2.12b.

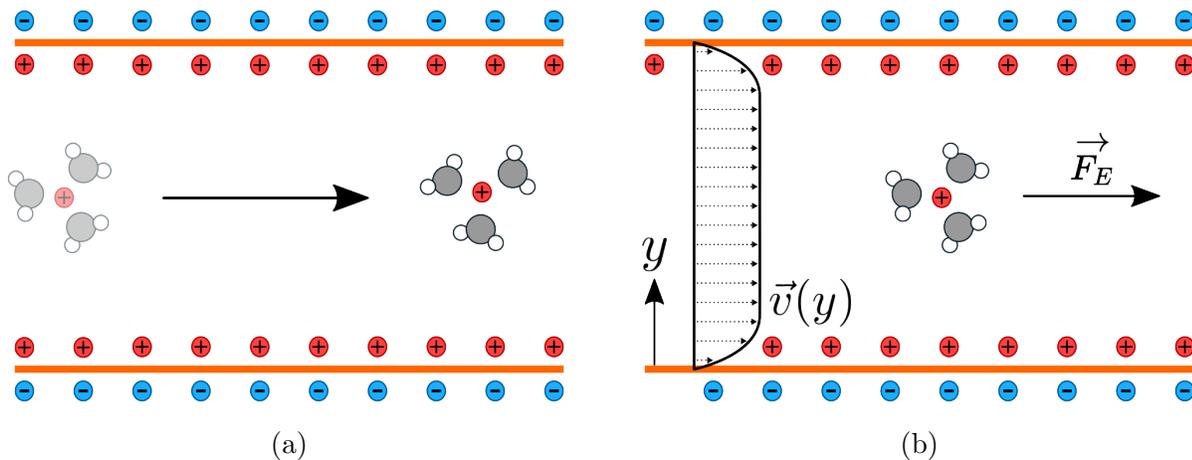


Figura 2.12: Esquema de (a) el mecanismo microscópico del fenómeno de electroósmosis y (b) el perfil de velocidad ( $\vec{v}$ ) desarrollado en el seno del fluido a través del microporo. Se muestra la fuerza de atracción electrostática ( $\vec{F}_E$ ) que experimenta el catión debido al potencial aplicado.

## 2.4. EL FENÓMENO DE ELECTROÓSMOSIS

---

Determinar la velocidad del fluido depende de la región que se estudie, ya sea dentro de la región de la doble capa electroquímica ( $v_{EDL}$ ) o en el seno del fluido ( $v_{\infty}$ ). En ambos casos, en el planteamiento del problema se parte de la ecuación de Navier–Stokes (Albrecht et al., 2013):

$$\rho_f \left( \frac{\partial}{\partial t} \vec{v} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = -\nabla P + \mu \nabla^2 \vec{v} + \vec{F} \quad (2.22)$$

donde  $\rho_f$  es la densidad del fluido,  $t$  es el tiempo,  $v$  es la velocidad,  $P$  es la presión,  $\mu$  es la viscosidad dinámica del fluido y  $F$  es un término de fuerzas que, en este caso, está dada por la aplicación del campo eléctrico:

$$\vec{F} = \rho_E \cdot E \quad (2.23)$$

donde  $\rho_E$  es la densidad de carga y  $E$  es el campo eléctrico aplicado. Para la determinación del perfil de velocidad en la región de la doble capa electroquímica se hacen las siguientes suposiciones:

- Se trabaja en coordenadas rectangulares
- El flujo es unidimensional en dirección  $x$  ( $v_y, v_z = 0$ )
- Se tiene un flujo en estado estacionario ( $\frac{\partial}{\partial t} \vec{v} = 0$ )
- El flujo es isobárico ( $\nabla P = 0$ )
- La velocidad sólo depende de la distancia con la pared del microporo ( $v = v(y)$ )

Estas consideraciones simplifican la Ecuación 2.22 a:

$$0 = \mu \nabla^2 \vec{v} + \rho_E \cdot E \quad (2.24)$$

Junto con la distribución de Boltzmann (para determinar el perfil de concentración de los iones en la doble capa (Atkins & de Paula, 2009; Levine, 2008)), la ecuación de Poisson permite obtener la variación del potencial a lo largo de la doble capa:

$$\rho_E = -\varepsilon \nabla^2 \psi \quad (2.25)$$

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica (o permitividad absoluta) del medio y está dada por el producto de la permitividad relativa ( $\varepsilon_r$ ) y la del vacío ( $\varepsilon_0$ ), mientras que  $\psi$  es el potencial local.

## 2.4. EL FENÓMENO DE ELECTROÓSMOSIS

---

Así, combinando las Ecuaciones 2.24 y 2.25 se obtiene la siguiente ecuación diferencial:

$$\varepsilon E \left( \frac{d^2}{dy^2} \psi \right) = \mu \left( \frac{d^2}{dy^2} v \right) \quad (2.26)$$

Resolviendo la Ecuación 2.26 se llega a:

$$v = \frac{\varepsilon E}{\mu} \psi + C_1 y + C_2 \quad (2.27)$$

que, con la condición de no-deslizamiento ( $v|_{y=0} = 0$ ) y considerando que en el seno del fluido la velocidad alcanza un máximo ( $(\frac{d}{dy} v)|_{y=\infty} = 0$ ) y el potencial es cero ( $\psi|_{y=\infty} = 0$ ), se llega a la solución de la Ecuación 2.28:

$$v_{EDL} = \frac{\varepsilon E}{\mu} (\psi - \psi_0) \quad (2.28)$$

donde se asume que  $\psi_0$  es el potencial en la superficie.

Sin embargo, la doble capa electroquímica es despreciable frente al radio del microporo y entonces, para la región fuera de esta doble capa, se resuelve la ecuación de Navier–Stokes de forma distinta. Debido a que, en el seno del fluido la carga neta es cero, el término  $F = \rho_E \cdot E$  desaparece (Albrecht et al., 2013) y la solución final está dada por la Ecuación 2.29:

$$v_\infty = \frac{\varepsilon \psi_0}{\mu} E \quad (2.29)$$

## Capítulo 3

### Justificación

A partir de los datos de la Tabla 1.1, se puede apreciar una caída de aproximadamente 5 % en la producción mundial de litio (de 86 000 toneladas en 2019 a tan sólo 82 000 en 2020). En parte, esta caída en la producción se le atribuye al impacto de la pandemia causada por el virus SARS-CoV-2 sobre la demanda de este metal durante la primera mitad del 2020. Sin embargo, para la segunda mitad del mismo año, la demanda de litio tuvo una ligera recuperación gracias al fuerte crecimiento del mercado de las baterías (USGS, 2021). Esta era una tendencia que se esperaba que se mantuviera y que, en efecto, se mantuvo. Para 2021, la producción mundial de litio (excluyendo la producción de EE. UU.) fue de 100 000 toneladas, es decir, un 21 % más que en 2020; similarmente, se estima que la demanda de litio fue de 93 000 toneladas, lo que representa un aumento del 33 % respecto a los valores de 2020 (USGS, 2022).

Parte de la razón detrás del incremento en la demanda de litio corresponde al esfuerzo internacional por controlar las emisiones de carbono y frenar las consecuencias del cambio climático. Por ejemplo, para cumplir con las metas del Acuerdo de París<sup>8</sup>, la Unión Europea estima necesitar que, por lo menos, un 30 % del mercado de vehículos sea de cero emisiones para 2030, ya que este sector es uno de los de mayor crecimiento y uno de los que más contribuye al cambio climático (Pehlken et al., 2017).

Por su parte, se espera que China complete la transición de vehículos de combustión interna a vehículos eléctricos para 2050. Esta transición forma parte de su estrategia para garanti-

---

<sup>8</sup>El Acuerdo de París es un tratado internacional cuyo objetivo es limitar el aumento de la temperatura promedio global por debajo de los 2 °C, en comparación con los niveles preindustriales.

---

zar una seguridad energética que le permita continuar con su actual ritmo de desarrollo y crecimiento, sobre todo después de que su dependencia hacia el crudo extranjero se viera incrementada (de un 53.9% en 2010 a 70.9% en 2018) (Qiao et al., 2021).

Mientras tanto, el gobierno de EE. UU. también busca lograr una economía de cero emisiones netas para el año 2050 y, de paso, generar “millones de trabajos de clase media bien pagados”. Como muestra de compromiso, Joe Biden anunció la reintegración de EE. UU. al Acuerdo de París (The White House, 2021), después de que Donald Trump anunciara la retirada oficial americana del mismo en 2017 (McGrath, 2020).

En cualquier caso, es evidente que la demanda de litio se encuentra al alza. En 2020, Xu et al. realizaron un estudio para estimar la demanda a futuro de materiales clave destinados a la manufactura de baterías para uso automovilístico contemplando dos escenarios: uno en el cual se mantienen las políticas medioambientales actuales (STEP) y otro en el que se implementan medidas de desarrollo sustentable más agresivas (SD). En su trabajo estiman que, para el 2050, la demanda de litio se multiplique entre 18 y 20 veces con respecto al valor de la demanda del 2020, muy por encima de los niveles recientes de producción, tal como lo ilustra la Figura 3.1 (Xu et al., 2020).

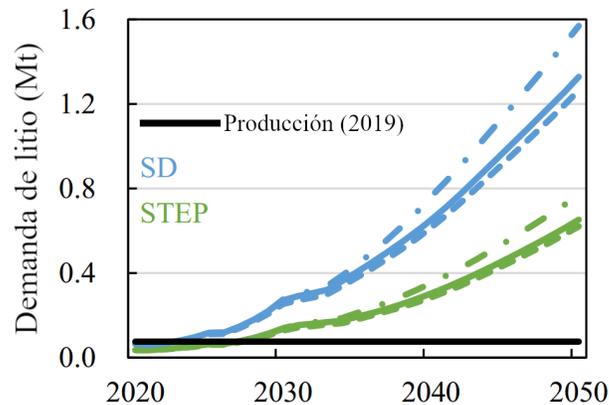


Figura 3.1: Proyección de la demanda de litio para vehículos eléctricos bajo los escenarios de políticas actuales (STEP) y de políticas de desarrollo sustentable (SD) (Xu et al., 2020).

Sin embargo, y como se mencionó previamente en la sección 1.3, en México no existen operaciones plenamente establecidas que se dediquen a la producción de litio. Esto no sólo representa un segmento de mercado que no está siendo aprovechado, sino que también supone una fuga económica a nivel nacional. De acuerdo con la Secretaría de Economía mexicana, el mercado nacional reportó en 2018 la exportación de 36 toneladas de litio, con un valor

por 652 mil dólares, mientras que las importaciones (mayoritariamente a Chile en 78% y Eslovenia en 21%) fueron de 195 toneladas por 3.8 millones de dólares. Al final del ejercicio, se contabilizaron pérdidas brutas por 3.1 millones de dólares, y esta es una tendencia que, tal como lo muestra la Figura 3.2, parece ir en aumento (Dirección General de Desarrollo Minero, 2021; Reyes Tépatch, 2022).

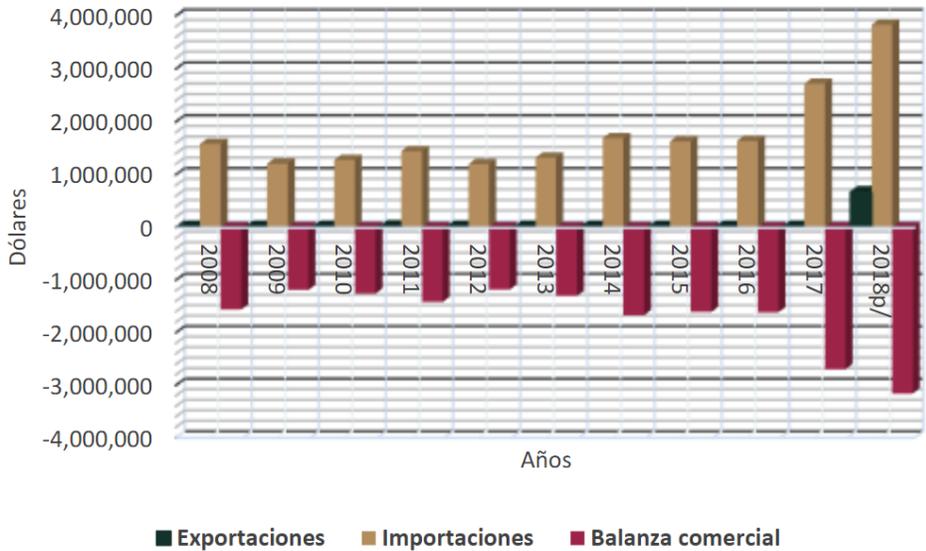


Figura 3.2: Balanza comercial del litio en México (Dirección General de Desarrollo Minero, 2021).

Si se considera también que las regiones donde se encuentran los depósitos de arcillas de litio son poco aptas para la agricultura, resulta entonces de particular interés poder aprovechar al litio como recurso estratégico. Sin embargo, a pesar de que existe la demanda, la oportunidad de mercado y la disponibilidad del recurso, existe cierta reserva respecto a su explotación, debido a que la extracción de litio a partir de salares ya ha provocado conflictos por la escasez de agua y daños a la salud en las comunidades rurales de los tres países que conforman el *triángulo del litio*: Argentina, Bolivia y Chile.

Quizá el caso más extremo sea el del salar de Uyuni, Bolivia, en el que las protestas por parte de la comunidad de Potosí terminaron por frenar los planes conjuntos, entre el gobierno boliviano y la firma alemana *ACI Systems*, para la construcción de una nueva planta de producción de litio en noviembre de 2019 (Gonzalez, 2021; Samar, 2020), aunque se sabe de problemas similares tanto en el salar de Atacama, en Chile, como en el salar del Hombre Muerto en Argentina.

Es por esto mismo que existen razones para pensar que en México pueden desarrollarse condiciones de presión hídrica y conflictos sociales similares a las de América del sur, sobre todo porque se tiene como antecedente la sequía que afectó recientemente a gran parte del noroeste del país (Figura 3.3), región que cuenta, ya de por sí, con alrededor de cinco mil concesiones mineras que requieren grandes cantidades de agua (Olvera, 2020).

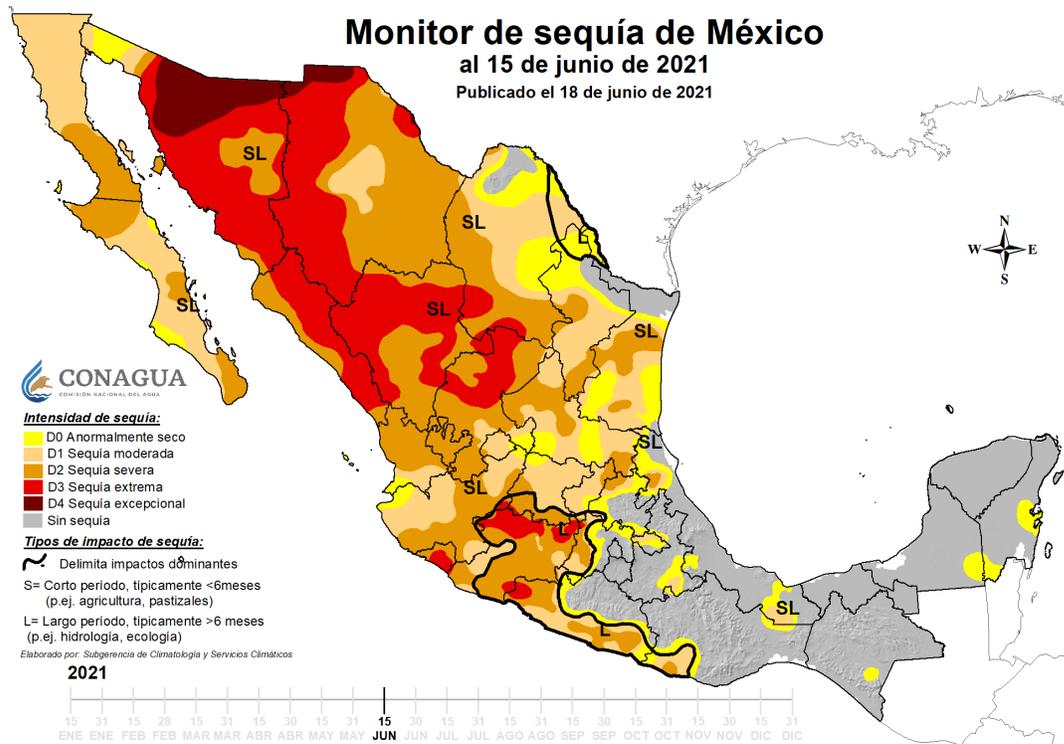


Figura 3.3: Monitor de sequía en México al 15 de junio de 2021 (CONAGUA, 2021).

La técnica de extracción por solventes es una alternativa para concentrar el litio en las salmueras que requiere de menor demanda energética que el método de concentración por evaporación tradicional y que, además, permite recircular el agua y los reactivos. Por todo lo anterior, así como por la posibilidad que ofrece esta técnica de concentrar el litio a partir de soluciones muy diluidas y de hacerlo con un menor impacto ambiental, es que se perfila a la extracción por solventes como una solución tecnológica viable para aprovechar los recursos de litio disponibles en el noroeste mexicano.

# Capítulo 4

## Objetivos

### 4.1. Objetivo general

Determinar las condiciones y los parámetros de operación óptimos para la extracción por solventes del litio presente en soluciones acuosas, obtenidas por electroósmosis, a partir de arcillas provenientes de la zona norte de México.

### 4.2. Objetivos particulares

- Realizar pruebas preliminares de extracción y despojo con solución sintética.
- Producir solución madre con litio a partir del procesamiento por electroósmosis de las arcillas.
- Evaluar la efectividad de tres extractantes comercialmente disponibles en la extracción por solventes del litio empleando solución sintética y solución real.
- Evaluar el efecto de las variables operacionales del proceso de extracción por solventes.
- Evaluar la eficiencia de la adición de KCl en la reducción del tiempo de separación de las fases acuosa y orgánica al trabajar en rangos de pH alcalino.
- Determinar las condiciones óptimas para las etapas de extracción del litio presente en la solución real y su despojo con HCl.

# Capítulo 5

## Metodología experimental

### 5.1. Material y equipo

#### 5.1.1. Reactivos

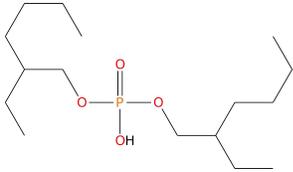
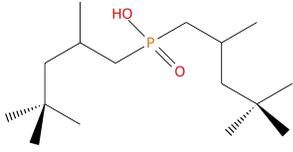
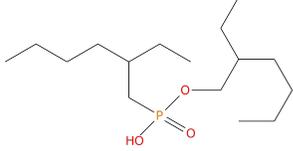
Para la preparación de solución sintética se empleó agua destilada tipo II (ASTM D1193-99), hidróxido de litio monohidratado ( $\geq 98\%$ ), hidróxido de sodio ( $\geq 97.0\%$ ) e hidróxido de potasio ( $\geq 85.0\%$ ). En la preparación de la fase orgánica se utilizó keroseno y los tres extractantes estudiados: DEHPA, Cyanex 272 y P507. Algunos datos sobre estos reactivos se presentan en la Tabla 5.1. Para la etapa de electroósmosis se usó agua de la llave y arcillas provenientes del salar La Salada, ubicado en el municipio de Fresnillo, Zacatecas. Durante el resto de la experimentación, se empleó agua desionizada, cloruro de potasio ( $\geq 99.0\%$ ), sulfato de potasio ( $\geq 99.0\%$ ) y ácido clorhídrico concentrado.

#### 5.1.2. Equipos

Para los análisis por espectroscopía de absorción atómica (AA) se empleó un espectrómetro *Varian SpectraAA 220FS*, mismo que se encuentra en el laboratorio temático de metalurgia extractiva II. Por su parte, los análisis por ICP-AES se realizaron con un espectrómetro *PerkinElmer Optima 8300* y, los de Difracción de Rayos-X (DRX), con un difractor *Bruker D8 ADVANCE*. Estas dos técnicas de análisis se llevaron a cabo en los laboratorios de Análisis Químico de la Unidad Saltillo del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV).

## 5.2. PRUEBAS PRELIMINARES CON SOLUCIÓN SINTÉTICA

Tabla 5.1: Fórmula y estructura de los extractantes empleados.

Extractante	Fórmula	Estructura
DEHPA	Ácido di-(2-etilhexil) fosfórico	
Cyanex 272	Ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico	
P507	2-etilhexil (2-etilhexil) fosfonato	

## 5.2. Pruebas preliminares con solución sintética

Debido a la contingencia sanitaria causada por la enfermedad de COVID-19, en un principio se trabajó de forma remota empleando solución sintética (21 ppm Li, 1531 ppm K, pH = 13.01). La metodología de preparación de esta solución se detalla en el Apéndice A. Por su parte, la fase orgánica se preparó con cada uno de los extractantes estudiados diluyéndolos al 10 % vol. con keroseno.

Las extracciones exploratorias de una sola etapa<sup>9</sup> se llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ). Antes de cada prueba se ajustó el pH inicial de la solución sintética con HCl 2.0 M. Posteriormente, se añadieron 25 mL de la solución sintética y 25 mL de fase orgánica a un embudo de separación de 250 mL y se agitó vigorosamente de forma manual por 3 minutos. Una vez agitada la mezcla de la fase orgánica y fase acuosa con litio se formó una emulsión, la cual se dejó reposar para determinar, por inspección visual, el tiempo que tomaba la separación de fases (i.e. el volver a tener una clara distinción entre las fases acuosa y orgánica).

Para la etapa de despojo del litio de la fase orgánica se procedió de forma similar, manteniendo el orgánico cargado en el embudo y añadiendo 25 mL de HCl a distintas concentraciones antes de agitar el embudo (también por 3 minutos) y esperar a la separación de fases.

<sup>9</sup>Esto es, mezclar una sola vez la solución acuosa con la fase orgánica.

### 5.3. PRUEBAS DE EXTRACCIÓN

Durante todas las pruebas, después de la respectiva separación de fases tanto en la etapa de extracción como en la de despojo, se recuperó la fase acuosa para su posterior análisis mediante espectroscopía de absorción atómica (con el fin de cuantificar la disminución en la concentración de litio como se detalla en el Apéndice C) y se midió el pH de esta fase con un potenciómetro *Orion Research SA210* con electrodo de Ag/AgCl previamente calibrado con estándares de pH 4.01 y 7.00. Por otra parte, la fase orgánica se lavó tres veces con HCl 0.1 M al final de cada prueba, empleando una relación de volúmenes orgánico a HCl de 6:1. El procedimiento general de extracción - despojo se ilustra en la Figura 5.1.

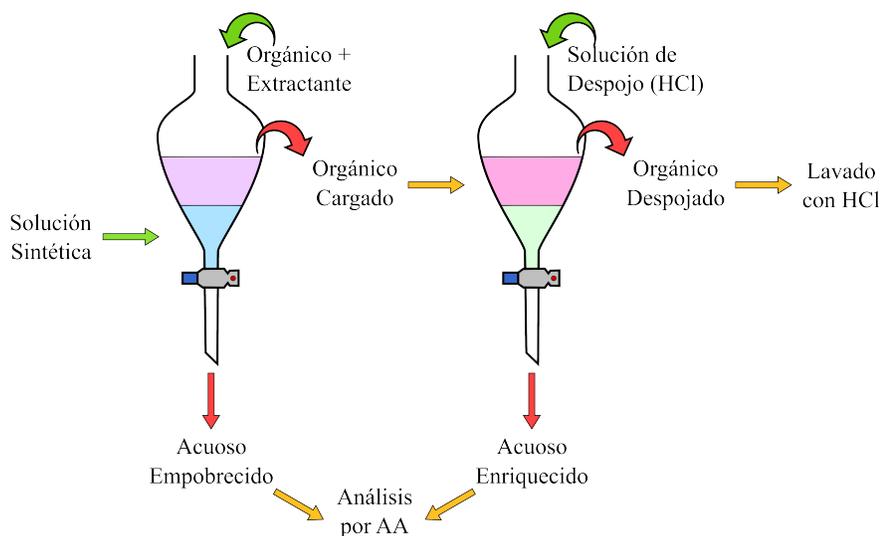


Figura 5.1: Esquema de extracción de una sola etapa.

### 5.3. Pruebas de extracción

Después de las pruebas preliminares, se procedió a evaluar distintos parámetros de operación de la etapa de extracción, con la finalidad de maximizar el porcentaje de litio extraído por la fase orgánica. Para estas pruebas se empleó solución real a pH 13.04 obtenida por un proceso de electroósmosis, mismo que se discute en el Apéndice B.

En todos los casos, las extracciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente ( $23 \pm 1^\circ\text{C}$ ) en embudos de separación de 125 mL, añadiendo 25 mL de solución real obtenida por electroósmosis con bajas concentraciones de litio ( $\sim 8$  ppm) y 25 mL de fase orgánica (con una concentración de 10% vol. de extractante). El pH inicial de la solución real se ajustó con ácido concentrado (HCl, 4.0 M), a fin de minimizar el efecto de dilución.

### 5.3. PRUEBAS DE EXTRACCIÓN

---

Al igual que con las pruebas preliminares, la mezcla de fase orgánica y fase acuosa se agitó de forma manual y, posteriormente, la emulsión recién formada se dejó reposar para determinar el tiempo que tomaba la separación de fases. Al término de la separación, se recolectó la fase acuosa, tanto para su análisis por espectroscopía de absorción atómica, como para la medición de pH con un potenciómetro *WTW pH 325* con electrodo de Ag/AgCl (previamente calibrado con buffers de pH de 4.01 y 10.00), mientras que la fase orgánica se recuperó para su posterior lavado con HCl, a fin de reutilizarse.

Es importante aclarar que el objetivo de este lavado de la fase orgánica no fue el mismo que para la etapa de despojo. En este caso, lo que se pretendía era simplemente dejar reutilizable a la fase orgánica, y no recuperar el litio de esta fase para su posterior cuantificación. La metodología general de las pruebas de extracción se presenta en la Figura 5.2.

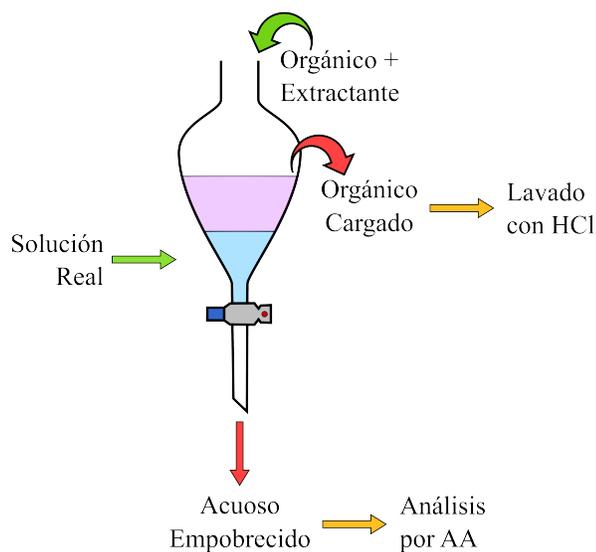


Figura 5.2: Esquema del procedimiento general para las pruebas de extracción.

#### 5.3.1. Adiciones de KCl

Es importante mencionar que, durante el tiempo de separación de las fases orgánica y acuosa, bajo ciertas condiciones de operación ocurrirían fenómenos irregulares. Estos fenómenos incluyen el que las fases no se separaran o que se formaran tres fases en lugar de dos fases inmiscibles.

### 5.3. PRUEBAS DE EXTRACCIÓN

---

Tanto para tratar de inhibir la formación de una tercera fase al trabajar en rangos de pH alcalino, como para intentar disminuir el tiempo de separación de las fases, se realizaron pruebas añadiendo a la solución real KCl (0 – 20.0 g), o bien K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (10.5 g) por cada 100 mL de solución. La elección de esta masa de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se debe a que se ubica aproximadamente a la mitad del intervalo de masa estudiado de KCl (0 a 20 g).

Estas extracciones se llevaron a cabo ajustando el pH inicial de la solución real a 10.0 y agitando la mezcla de orgánico y solución real por 3 minutos, dejando reposar los embudos por 30 minutos tras la separación de las fases. Una vez que se observó que la presencia de KCl en la solución real resulta benéfica para el proceso de extracción, las pruebas posteriores se hicieron consistentemente con 4 g de KCl por cada 100 mL de solución real.

#### 5.3.2. Tiempos de mezclado y reposo

Pudiendo trabajar ya con un rango más amplio de pH inicial, se procedió a determinar el tiempo de agitación ( $t_{mez}$ ) necesario para alcanzar el equilibrio químico durante la extracción y el tiempo de reposo ( $t_{rep}$ ) necesario para la separación de las fases, cuando se trabaja con una solución real con pH de 10.

Se evaluó el efecto sobre el porcentaje de extracción de litio:

1. Tanto de seis tiempos de mezclado (15, 30, 60, 120, 180 y 300 s), manteniendo constante el tiempo de reposo (20 min)
2. Como de cinco tiempos de reposo una vez finalizada la separación de las fases (0, 5, 15, 20 y 60 min), manteniendo constante el tiempo de mezclado (125 s).

#### 5.3.3. Efecto del pH

Dado que uno de los parámetros de operación más importantes para el proceso de extracción por solventes es el pH, tanto inicial como de equilibrio, se realizaron pruebas partiendo de distintos valores iniciales de pH de la solución real (8, 9, 10, 11, 12 y 13), a fin de determinar un valor de operación óptimo. El tiempo de agitación de estas pruebas fue de 120 s para el caso del DEHPA y P507, y de 180 s para el caso del Cyanex 272, mientras que el tiempo de reposo fue de 5 minutos en todos los casos. Es importante aclarar que la diferencia de tiempos de mezclado se debe a que con DEHPA y P507 se requería de menos tiempo para alcanzar el equilibrio químico.

### 5.3.4. Efecto del reúso de la fase orgánica

Debido a que uno de los grandes atractivos de la técnica de extracción por solventes es la capacidad de reciclar los reactivos, se estudió el impacto del reúso de la fase orgánica sobre la extracción de litio. Para ello, después de cada prueba (y antes de reutilizarlo) se realizó el lavado de orgánico tres veces seguidas con HCl 1.0 M, agitando en cada ocasión por 3 minutos y empleando una relación de volúmenes orgánico a HCl de 75:10 para, de este modo, determinar si había degradación de esta fase por el contacto con el ácido.

### 5.3.5. Efecto del filtrado de la solución real

Resulta importante mencionar que como subproducto de la etapa de electroósmosis, además de la solución real con litio, se observó la formación de un precipitado blanco. Este precipitado se recuperó filtrando la solución real con papel filtro *Whatman #2* (tamaño de poro de 8  $\mu\text{m}$ ) y se disolvió con HCl 0.1 M para, seguidamente, analizarlo por espectroscopía de absorción atómica y determinar su contenido de litio.

Adicionalmente, se evaluó el impacto de la presencia de este precipitado sobre el porcentaje de extracción de litio por la fase orgánica a lo largo de la realización de las pruebas.

## 5.4. Pruebas de despojo

Una vez encontradas las condiciones óptimas para la extracción de litio por la fase orgánica, se determinó el efecto de la concentración de HCl en la solución acuosa despojante y del número de etapas de despojo del litio. Cabe recordar que el volumen de la solución acuosa despojante debe ser menor que el volumen de la solución madre sometida a extracción. De esta forma, suponiendo que durante la etapa de extracción se extrajo todo el litio de la solución madre y que durante el despojo se liberó todo el litio de la fase orgánica, la solución despojante tendrá una mayor concentración de litio que la solución madre.

Para la realización de estas pruebas, se disolvieron 8.0 g de KCl en 200 mL de solución real previamente filtrada. Estos 200 mL de solución real se mezclaron (sin ajuste de pH) con 200 mL de fase orgánica en un embudo de separación de 500 mL y se agitó la mezcla por 6 minutos en el caso del DEHPA y P507, y por 10 minutos en el caso del Cyanex 272. Acto seguido, se dejó reposar el sistema por 20 minutos al finalizar la separación de las fases, recuperando para su análisis a la fase acuosa empobrecida.

## 5.4. PRUEBAS DE DESPOJO

Posteriormente, se dividieron los 200 mL de orgánico cargado en cuatro porciones de 50 mL, a fin de evaluar cuatro concentraciones de ácido distintas (0.5, 1.0, 2.0 y 4.0 M). Cada porción de 50 mL de orgánico se mezcló con 10 mL de HCl en embudos de separación de 125 mL, repitiendo este procedimiento un total de tres veces y recolectando en cada ocasión a la fase acuosa enriquecida de litio para su respectivo análisis por espectrometría de absorción atómica. El esquema general de este procedimiento se ilustra en la Figura 5.3.

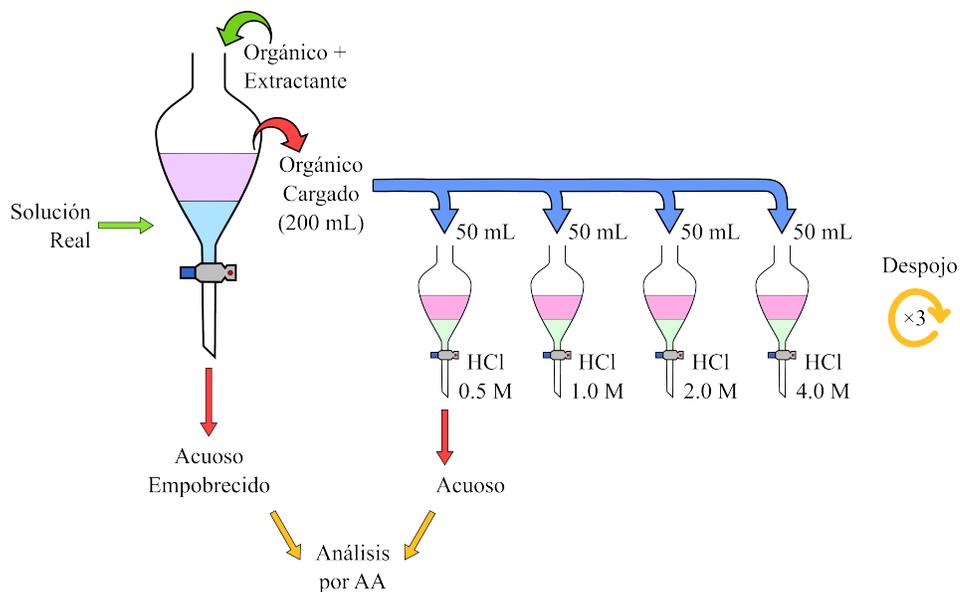


Figura 5.3: Esquema del procedimiento general para las pruebas de despojo. La fase orgánica su puso en contacto con solución despojante fresca tres veces.

# Capítulo 6

## Resultados y discusión

### 6.1. Pruebas preliminares con solución sintética

#### 6.1.1. Tiempos de separación de las fases acuosa y orgánica

La Figura 6.1 muestra el tiempo que tomó la separación de fases después de agitar la mezcla acuosa-orgánica en función del pH al cual se alimentó la solución sintética. Como se puede apreciar, este tiempo aumentó conforme se trabajó a valores de pH inicial más alcalinos, valores a los cuales también se observó la formación de una espuma (que llenó en su totalidad el volumen de los embudos de separación) y la formación de una emulsión blanca.

La formación de esta emulsión resultó ser un inconveniente a nivel de operación, ya que, si bien se tenía una separación visible de “fases” después de agitar los embudos, el sistema tardaba horas en volver a su estado inicial (i.e. con una fase acuosa *clara* y una fase orgánica de color *púrpura*). Además, las soluciones acuosas recuperadas eran turbias y de aspecto lechoso.

Un claro ejemplo de esto último es el que se presenta en la Figura 6.2a y que fue el único caso en que se observó una separación completa de fases en menos de 24 h. A su vez, y a pesar de que en general los tiempos de separación fueron menores (del orden de minutos), al trabajar con valores de pH iniciales mayores a 9 se siguió teniendo la formación de espuma y de una tercera fase durante las etapas de despojo y de lavado con HCl, de forma que el orgánico continuó separándose lentamente tras su recolección, tal como se muestra en las Figuras 6.2b y 6.3.

## 6.1. PRUEBAS PRELIMINARES CON SOLUCIÓN SINTÉTICA

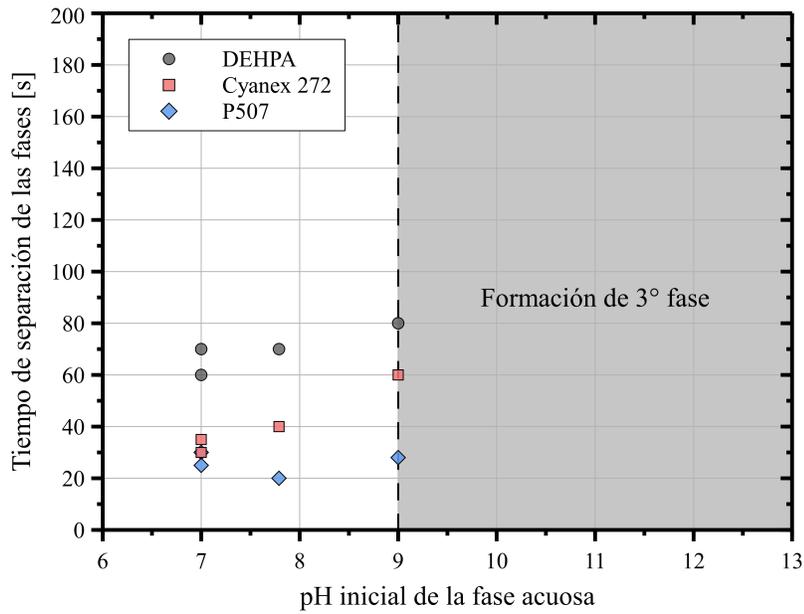


Figura 6.1: Tiempo de separación de fases (por inspección visual) tras la etapa de extracción con solución sintética.

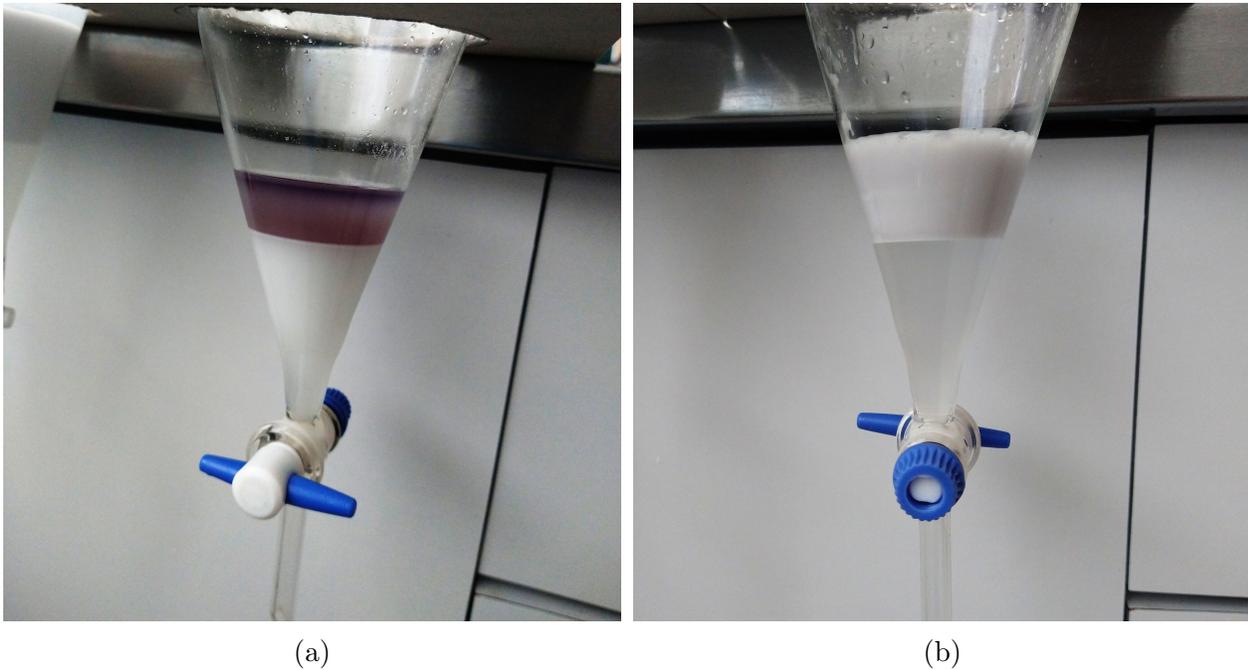


Figura 6.2: Comparación entre los embudos con P507 (a) 5 h después de la extracción y (b) 10 h después del despojo.

## 6.1. PRUEBAS PRELIMINARES CON SOLUCIÓN SINTÉTICA



Figura 6.3: Orgánico después de 2 h del lavado con HCl. Se muestra el keroseno sin mezclar a la izquierda para comparación.

Muchos de estos problemas (tales como la formación de espuma y de emulsión), desaparecieron al reducir el pH inicial de la solución sintética. Con esto en mente, se le asignó una calificación de escala arbitraria a cada extractante en virtud del tiempo de separación, así como la presencia de espuma, formación de tercera fase y claridad de la fase acuosa tras la separación, a fin de cuantificar de alguna manera estas observaciones para su futura referencia. Esta calificación cualitativa es la que se presenta en la Figura 6.4.

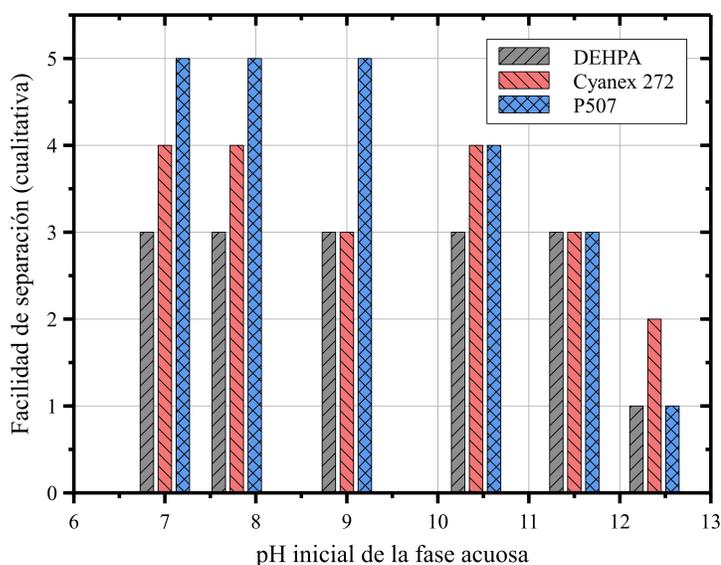


Figura 6.4: Facilidad cualitativa de separación, donde 1 y 5 son el peor y el mejor comportamiento observado, respectivamente.

### 6.1.2. pH de equilibrio

De acuerdo con la Ecuación 6.1, la tendencia esperada para un extractante de intercambio catiónico, como es el caso de los extractantes estudiados, es que el pH de la fase acuosa disminuya tras la etapa de extracción (lo cual, efectivamente, se observa en la Figura 6.5). Asimismo, en la etapa de despojo, se espera que el pH de equilibrio sea mayor al pH inicial de la solución despojante.

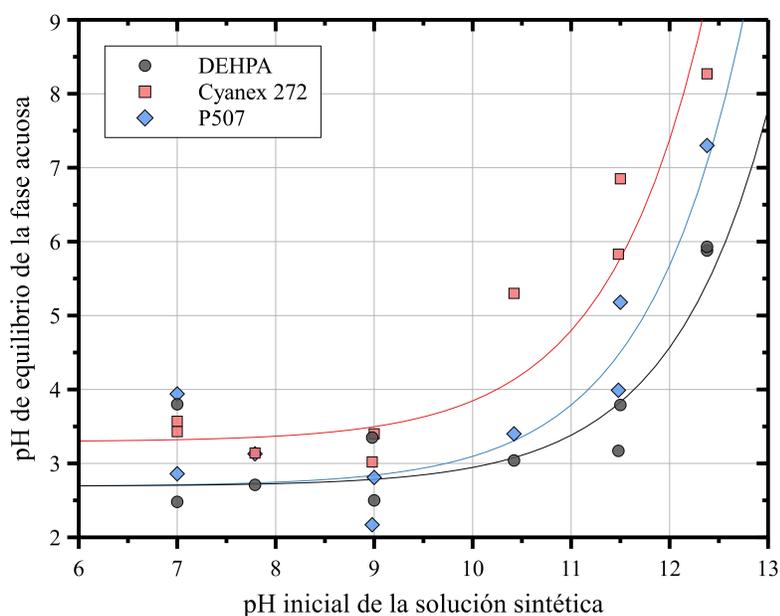
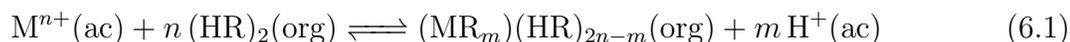


Figura 6.5: pH de equilibrio de la fase acuosa tras la etapa de extracción con solución sintética.

Dado que se mantuvieron constantes el resto de variables (como lo son la concentración de extractante, la relación de volúmenes de fases acuosa y orgánica, los tiempos de agitación y de reposo, etc.), resulta evidente la influencia que tiene la acidez inicial de la solución sintética sobre el pH de equilibrio alcanzado durante la etapa de extracción. Por otra parte, el pH de equilibrio alcanzado tras el despojo depende, tanto de la acidez inicial de la solución sintética (que influye en la proporción de extractante protonado (HR) y en la proporción de extractante que reacciona con el metal), como de la acidez inicial de la solución de despojo (que proporciona las condiciones iniciales para la reacción inversa a la dada por la Ecuación 6.1).

## 6.1. PRUEBAS PRELIMINARES CON SOLUCIÓN SINTÉTICA

En la Figura 6.6 se muestra el pH de equilibrio de la fase acuosa tras la etapa de despojo en función del pH inicial de la solución despojante, donde se emplea una escala de color que ayuda a identificar el pH inicial al cual se encontraba la solución sintética. En ella, se puede notar que, particularmente cuando se parte de solución de despojo con pH menor a 3, la mayoría de los puntos experimentales se ubican sobre de la línea punteada con pendiente unitaria (donde el pH de equilibrio corresponde al pH inicial).

La razón de esto es que, en estos casos, el cambio en la concentración de  $H^+$  debido al intercambio catiónico probablemente sea despreciable frente a la concentración de protones inicialmente presentes en el ácido. Por el contrario, al usar ácido con un pH inicial más alto (cercano a 4, en estos casos), se tiene menor concentración inicial de protones y, tanto el intercambio catiónico protón-metal como la acidez inicial de la solución sintética, comienzan a tener más influencia sobre el pH de equilibrio. Como se discute más adelante, esto sugiere que, para la etapa de despojo con esta solución sintética de baja concentración de litio, debe emplearse ácido cuyo pH inicial sea menor a, por lo menos, 4.0.

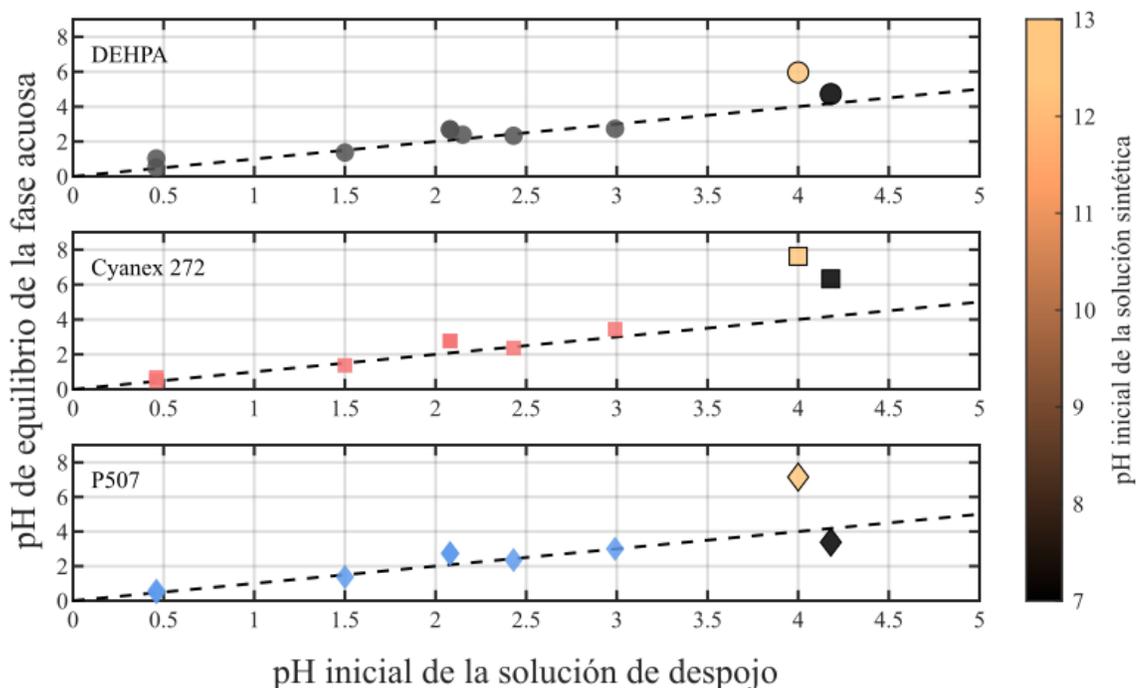


Figura 6.6: Efecto del pH inicial de la solución de despojo en el pH de equilibrio de la fase acuosa tras la etapa de despojo con solución sintética. Se emplea una escala de color para los valores de pH inicial de la solución de despojo cercanos a 4.

### 6.1.3. Extracción y recuperación de Li y K

En la Figura 6.7 se presenta el porcentaje de extracción ( $\eta_{\text{org}}/\eta_{\text{ac}}$ ) y de despojo ( $\eta_{\text{ac}}/\eta_{\text{org}}$ ) de litio y potasio en función del pH de equilibrio de la fase acuosa, donde  $\eta$  representa los moles del metal de interés en las fases acuosa (ac) y orgánica (org). En mayor o menor medida, los tres extractantes mostraron un comportamiento similar:

- La extracción de litio es mayor conforme aumenta el pH de equilibrio de la fase acuosa.
- Hay mayor selectividad por parte del extractante hacia el litio que hacia el potasio.
- El despojo de litio del orgánico cargado disminuye a mayores valores de pH de equilibrio.
- El despojo de potasio del orgánico cargado es reducida y virtualmente constante en el intervalo de acidez estudiado.

Debido a que los extractantes son ácidos organofosforados que operan por intercambio catiónico, es posible que un bajo pH (ergo, una alta concentración de  $\text{H}^+$ ) inhiba el intercambio con los iones monovalentes ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) en solución. De forma análoga, en el extremo de nula concentración de protones, el intercambio sería únicamente con estos iones monovalentes y el porcentaje de extracción será mayor, por lo que durante la extracción resulta atractivo trabajar en rangos de pH alcalinos, a reserva de que sean demasiado altos y promuevan la formación de una tercera fase.

Similarmente, durante el despojo, al aumentar la acidez (y por tanto la concentración de protones), se promueve el intercambio de los extractantes con dichos protones, liberando a los metales de interés hacia la fase acuosa. Los resultados presentados en la Figura 6.7b muestran que, efectivamente, la liberación del litio es menor al aumentar el pH, si bien con el potasio no ocurre de esta forma. Este efecto es, sin embargo, deseable para esta etapa del proceso, ya que el objetivo es despojar la mayor cantidad de litio posible y con la mayor pureza posible.

Con los tres extractantes estudiados, el porcentaje de despojo comienza a aumentar importantemente a valores de pH por debajo de 3.0 y, como se mencionó anteriormente, para alcanzar estos valores de pH de equilibrio en el despojo se tienen dos opciones:

1. Utilizar una solución acuosa con HCl cuyo pH inicial sea menor a 4.0, o
2. Como sugiere la Figura 6.6, alimentar a la etapa de extracción solución sintética más ácida, so pena de reducir el rendimiento de la etapa de extracción.

## 6.1. PRUEBAS PRELIMINARES CON SOLUCIÓN SINTÉTICA

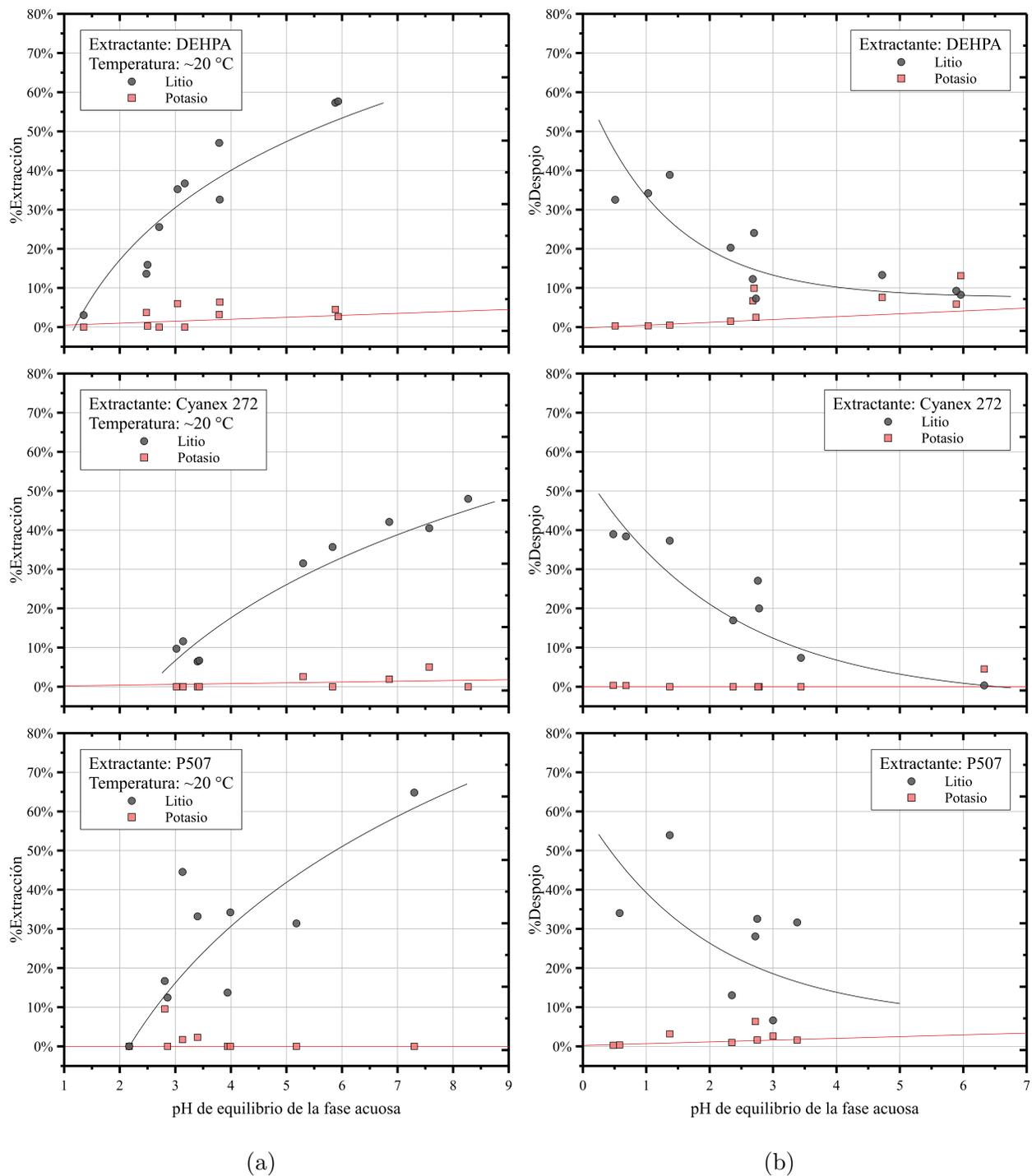


Figura 6.7: Porcentajes de (a) extracción y (b) despojo de litio y potasio de la solución sintética con los extractantes DEHPA, Cyanex 272 y P507.

## 6.1. PRUEBAS PRELIMINARES CON SOLUCIÓN SINTÉTICA

En cualquier caso, el objetivo del presente estudio consiste en maximizar el porcentaje de recuperación global de litio ( $\%R$ ), que está dado por la Ecuación 6.2:

$$\%R = 100 \cdot \frac{\eta_{AR}}{\eta_{SS}} \quad (6.2)$$

donde  $\eta$  representa los moles en solución del acuoso enriquecido (AR) y en la solución sintética (SS).

De acuerdo con lo mostrado en la Figura 6.7, el control del pH en ambas etapas permitiría maximizar la cantidad de litio que se puede extraer, despojar y recuperar por etapa. La Tabla 6.1 muestra los valores más altos de extracción, despojo y recuperación para el litio obtenidos experimentalmente, así como un estimado hipotético de cuál sería esta recuperación global si fuera posible controlar el pH a las condiciones más favorables. Se omite reportar los resultados para el potasio dados sus bajos porcentajes de recuperación, siendo el máximo (usando DEHPA como extractante) de 0.8%.

Tabla 6.1: Recuperaciones de litio experimentales y estimada hipotéticamente a las mejores condiciones con los extractantes DEHPA, Cyanex 272 y P507.

Extractante	No. de prueba	%Extracción	%Despojo	%Recuperación global
DEHPA	2	57.7	8.3	4.8
	23	47.0	38.9	18.3
	(Hipotética)	57.7	38.9	22.4
Cyanex 272	4	48.0	0.3	0.1
	27	31.5	39.0	12.3
	(Hipotética)	48.0	39.0	18.7
P507	3	64.8	7.1	4.6
	25	31.4	53.9	16.9
	(Hipotética)	64.8	53.9	34.9

La Tabla 6.1 muestra que, en principio, con un buen control de pH en cada etapa del proceso (es decir, realizando la etapa de extracción a valores de pH alcalinos y el despojo a valores de pH ácidos) es posible obtener mejores recuperaciones que podrían pasar inadvertidas si sólo se evaluara la recuperación global de cada prueba individual. Por ejemplo, a pesar de que la recuperación global de la prueba 2 con DEHPA es baja (4.8%), la eficiencia de la etapa de extracción es buena (57.7%) y podrían concentrarse los esfuerzos en optimizar la etapa de despojo.

Estos valores representan la piedra angular para las primeras propuestas operatorias del proceso, el cual, a nivel industrial, puede ser fácilmente regulado por medio de un sistema de control en lazo cerrado<sup>10</sup>.

## 6.2. Pruebas con solución real

### 6.2.1. Etapa de extracción

Inevitablemente, la composición de la solución real obtenida por electroósmosis es distinta a la de la solución sintética, por lo que se llevaron a cabo una serie de pruebas para corroborar que el comportamiento de ambas soluciones en la etapa de extracción por solventes, a las mismas condiciones de operación, fuera comparable.

Si bien se siguió teniendo el problema de la formación de una tercera fase al trabajar con valores de pH alcalinos, se pudo apreciar que, aún al alimentar la solución real tal cual se obtuvo de la etapa de electroósmosis (es decir, con pH de 13.04), se comenzaba a notar cambios en la mezcla de fases acuosa y orgánica en cuestión de minutos y no en cuestión de horas, como sucedió con la solución sintética. Dado que estas pruebas se realizaron bajo las mismas condiciones de operación, salvo la composición de las soluciones que se alimentaron, se infirió que estos cambios se debían al efecto del tipo y concentración de iones presentes en dichas soluciones. Por esta razón se decidió explorar entonces la adición intencional de sal a la solución real.

#### Adiciones de KCl a la solución real

De acuerdo con la literatura, cuando se forma una emulsión durante el proceso de extracción por solventes, ésta puede ser catalogada como *continua en el acuoso*, *continua en el orgánico* o de *doble fase* (Malhotra & Riggs, 1986; Sole, 2008):

- Se dice que una emulsión es *continua en el acuoso* cuando hay microgotas de fase orgánica dispersas en la fase acuosa; se distinguen por ser conductoras eléctricas y por presentar una fase orgánica con aspecto limpio, claro y sin rastros de fase acuosa. Conforme este tipo de emulsiones ascienden por el recipiente, se pueden apreciar pequeñas gotas de fase orgánica en la interfase.

---

<sup>10</sup>Modalidad en la que existe una retroalimentación del valor de salida del sistema y, con base en ello, se modifica el valor de entrada con el objetivo de llevar al sistema al valor deseado.

## 6.2. PRUEBAS CON SOLUCIÓN REAL

---

- Similarmente, las emulsiones *continuas en el orgánico* son aquellas en que la dispersión es de gotas de fase acuosa en la matriz de fase orgánica. Este tipo de emulsiones no son conductoras y, cuando se separan, se suele ver una especie de red que se *rompe* mientras asciende desde el fondo del recipiente hacia la interfase, resultando en una fase acuosa clara.
- Las emulsiones de *doble fase* presentan características intermedias a las continuas en el acuoso y en el orgánico.

Como se aprecia en la Figura 6.2a, la fase acuosa obtenida después de agitar la mezcla de solución sintética y fase orgánica coincide con la descripción de una emulsión continua en el acuoso (es decir, con una fase acuosa de aspecto turbio y lechoso y una fase orgánica limpia). El hecho de que este tipo de emulsiones presente conductividad eléctrica fue el principal motivo por el que se decidió probar la adición de sal a la solución real con el fin de inhibir la formación de la tercera fase. La conductividad de la solución real a distintas adiciones de KCl de incluye en el Apéndice D.

Se eligió usar sales de potasio debido que los extractantes estudiados reaccionan preferentemente con el litio que con el potasio (tal como se evidenció en las pruebas preliminares con solución sintética); y se escogió específicamente adicionar el KCl porque el potasio ya estaba presente en la solución real, mientras que el cloruro se añadía durante el ajuste del pH. A fin de comparar el efecto de otro tipo de aniones, también se exploró el efecto de la adición de  $K_2SO_4$ .

La Figura 6.8 muestra el efecto que tuvo la adición de estas dos sales a solución real con pH 10 sobre el tiempo de separación de las fases acuosa y orgánica. Como se puede notar, ambas adiciones resultaron benéficas para reducir los tiempos de separación de fases e inhibir la formación de espuma y de una tercera fase, incluso al trabajar en rangos de pH alcalinos. Sin embargo, al añadir 0.2 g de KCl por cada 100 mL de solución real, se volvió a tener la formación de tercera fase.

El mecanismo que se propone para explicar la reducción del tiempo de separación de fases, debido a la adición de sales, involucra al potencial zeta ( $\zeta$ ) de las microgotas de fase orgánica que se producen durante la agitación del sistema. Si bien el estudio del mecanismo propuesto escapa al alcance de este trabajo de investigación, éste se describe a continuación para su evaluación como futuro tema de estudio.

Antes de explicar el mecanismo propuesto, es oportuno recordar brevemente el fenómeno

## 6.2. PRUEBAS CON SOLUCIÓN REAL

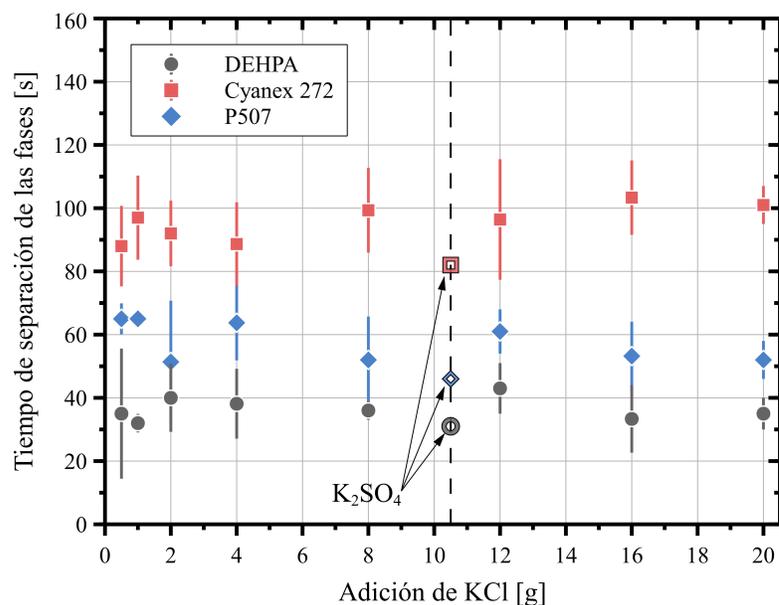


Figura 6.8: Efecto de la adición de KCl a 100 mL de solución real (pH 10) sobre el tiempo de separación de las fases. Los símbolos semi-llenos corresponden a las pruebas con  $K_2SO_4$ .

de la formación de la doble capa eléctrica en partículas, ya que este fenómeno es similar al que ocurre con las microgotas en una solución acuosa. Como se mencionó anteriormente, en la mayoría de los casos, las partículas en suspensión acuosa adquieren una carga eléctrica negativa, atrayendo hacia su superficie iones de carga opuesta (contraiones) arreglados en un envoltorio compacto. Estos contraiones, a su vez, atraerán iones de carga opuesta en un acomodo más difuso, generando así la doble capa electroquímica.

Se propone, entonces, que las microgotas de fase orgánica adquieren también una carga superficial negativa. Al tener estas microgotas una fuerte carga superficial, existirá una fuerza de repulsión entre ellas, lo que retarda (e incluso puede llegar a evitar) su coalescencia, crecimiento, velocidad de flotación y consecuente separación de las microgotas de fase acuosa y orgánica.

Sin embargo, al añadir un electrolito (como lo es el KCl), tanto los iones positivos como los negativos, son capaces de neutralizar la carga superficial de las microgotas de fase orgánica, reduciendo la fuerza de repulsión y favoreciendo la coalescencia y formación de gotas de mayor volumen que flotan más rápidamente<sup>11</sup>, formando las dos capas inmiscibles de fase acuosa y orgánica.

<sup>11</sup>La razón por la que gotas de orgánico de mayor tamaño flotan más rápidamente está dada por la ley de Stokes y se discute en el Apéndice E.

## 6.2. PRUEBAS CON SOLUCIÓN REAL

El mecanismo anteriormente propuesto también permite explicar la dependencia del tiempo de separación de las fases con el pH. Como se mostró en la Figura 6.1, el tiempo de separación aumentó a valores de pH alcalinos, valores a los cuales se tiene mayor presencia de iones  $\text{OH}^-$  en solución y cuya carga negativa acentúa la repulsión entre microgotas de la fase orgánica, generando así una suspensión coloidal. Si se parte de un pH alcalino, al disminuir el pH se incrementa la concentración de iones  $\text{H}^+$  que, a su vez, neutralizarían la carga superficial negativa de las microgotas y favorecerían separaciones más rápidas entre las fases. Sin embargo, al continuar disminuyendo el pH, y si se pasara a valores de potencial zeta positivos, la concentración de protones podría propiciar nuevamente la fuerza de repulsión entre las microgotas. La Figura 6.9 esquematiza la curva hipotética de potencial zeta de estas microgotas en función del pH.

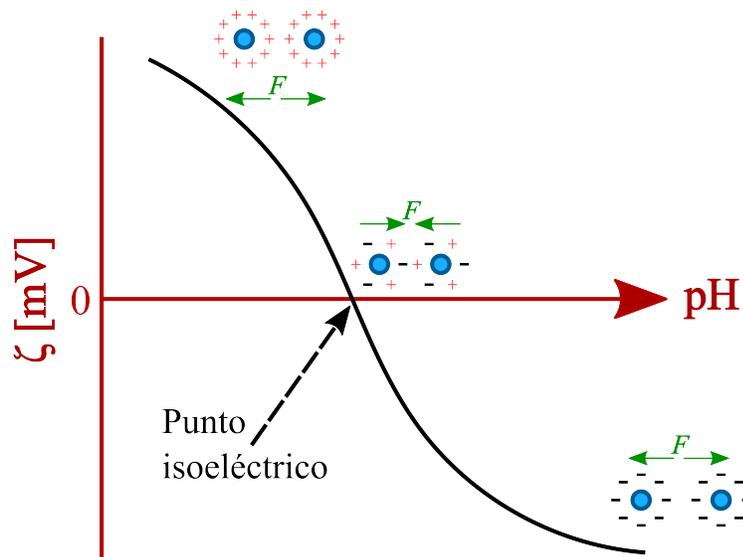


Figura 6.9: Curva hipotética del potencial zeta ( $\zeta$ ) de las microgotas en función del pH. Se esquematiza la carga superficial y la fuerza ( $F$ ) de repulsión o atracción.

Por otra parte, el efecto de las adiciones de  $\text{KCl}$  y  $\text{K}_2\text{SO}_4$  a la solución real a pH 10 sobre el porcentaje de extracción de litio se muestra en la Figura 6.10. En ella, se puede observar que:

- La adición de  $\text{KCl}$  tiende a reducir el porcentaje de extracción de litio y
- La presencia de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  también resulta perjudicial, pero con mayor intensidad, al proceso de extracción de litio.

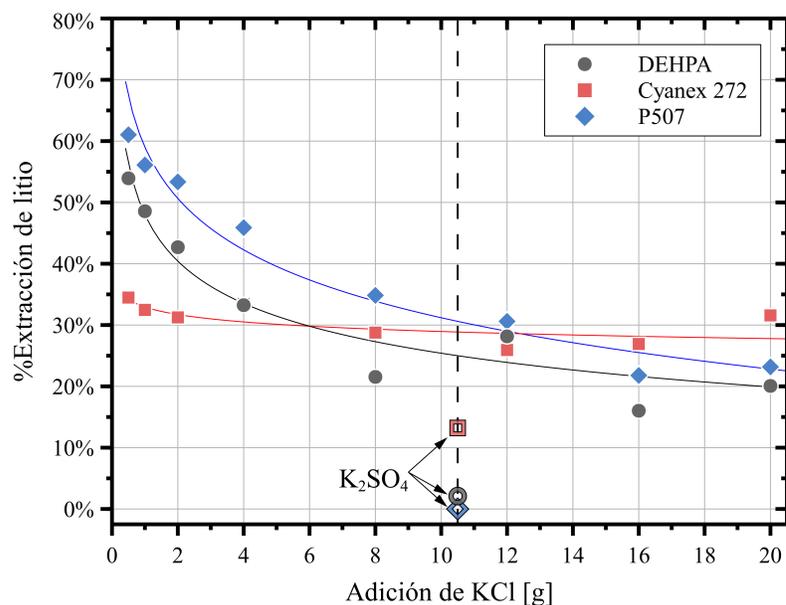


Figura 6.10: Efecto de la adición de KCl a la solución madre (pH 10) sobre la extracción de litio. Los símbolos semi-llenos corresponden a las pruebas con  $K_2SO_4$ .

El primer punto puede atribuirse a que, a mayor contenido de potasio, el extractante puede reaccionar con este elemento en mayor proporción, dejando menor cantidad de extractante que reaccione con el litio. Por otra parte, el segundo punto parece estar más relacionado a la influencia química del sulfato en el sistema. Ya que 10.5 g de  $K_2SO_4$  representan apenas 4.72 g de potasio (mientras que, por ejemplo, 20 g de KCl aportan 10.49 g de este elemento) se descarta que la disminución tan abrupta de extracción de litio sea ocasionada por el exceso de potasio. Sin embargo, queda pendiente como posible trabajo futuro la evaluación de distintos tipos de sales y su impacto sobre la extracción de litio.

### Efecto del tiempo de agitación y de reposo en la eficiencia de extracción de litio

La Figura 6.11 muestra el impacto del tiempo de mezclado y de reposo sobre la extracción de litio durante el proceso de extracción por solventes. En ella se aprecia que agitar por más de 60 s con DEHPA y P507, y por más de 120 s con Cyanex 272, no incrementa la extracción de litio. De forma similar, dejar reposar los embudos más allá del tiempo que toma separar a las fases tampoco supone un incremento en la extracción. Estos resultados permiten:

1. Reducir los tiempos de agitación y reposo para pruebas posteriores y

## 6.2. PRUEBAS CON SOLUCIÓN REAL

2. Asegurar que los tiempos de mezclado (3 min) y de reposo ( $\sim 30$  min) utilizados en las pruebas con solución sintética son suficientes para alcanzar el equilibrio, validando los resultados de dichas pruebas.

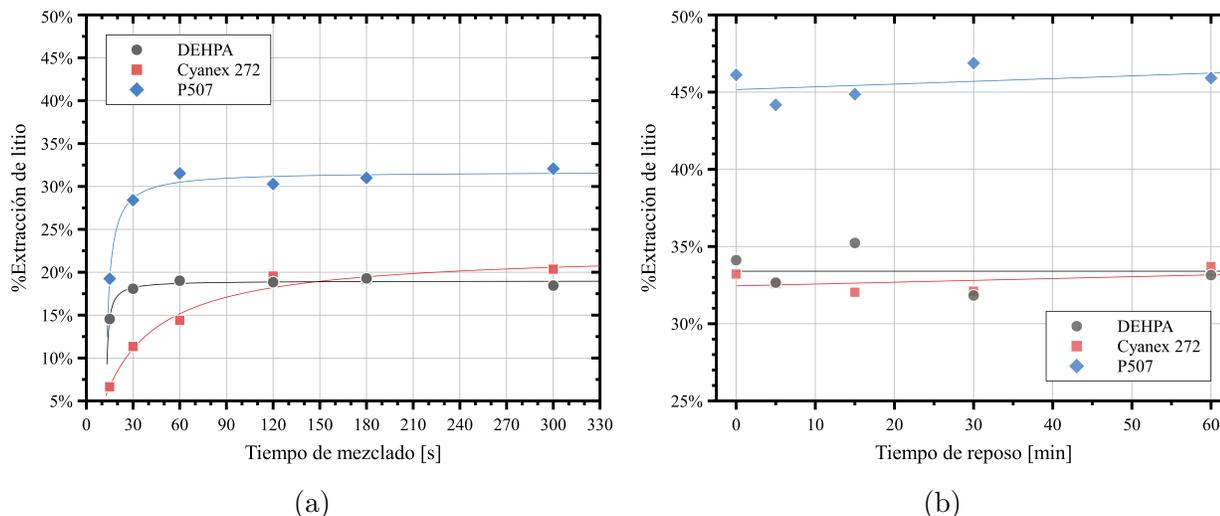


Figura 6.11: Efecto de los tiempos de (a) mezclado y (b) reposo tras la separación de fases sobre la extracción de litio al usar 4 g de KCl por cada 100 mL de solución real a pH 10.

### Filtrado de la solución real

Es oportuno recordar que durante la obtención de la solución real con litio por electroósmosis se observó un precipitado blanco en la sección catódica. En un inicio, se planteó la posibilidad de que éste fuera algún precipitado de litio (como  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  o  $\text{LiOH}$ ). Sin embargo, el análisis químico por absorción atómica reveló que el contenido de litio obtenido de este sólido era despreciable ( $< 0.01\%$  en peso). Se sospechó que este precipitado blanco fuera carbonato de calcio y/o de magnesio, por lo que se analizó por difracción de rayos-X (DRX). El difractograma obtenido se presenta en la Figura 6.12 y confirma la presencia de  $\text{CaCO}_3$ .

El conocimiento de la composición del precipitado blanco es importante porque, como se podrá notar, al comparar los porcentajes de extracción reportados en la Figura 6.11, existe un aumento de aproximadamente 13 – 15% en la extracción de litio reportada en la Figura 6.11b. Esto se debe a que esta figura se obtuvo trabajando con solución madre filtrada para remover el precipitado (mientras que la Figura 6.11a se obtuvo con solución sin filtrar) y, por consiguiente, sin carbonato que se disolviera durante el ajuste del pH.

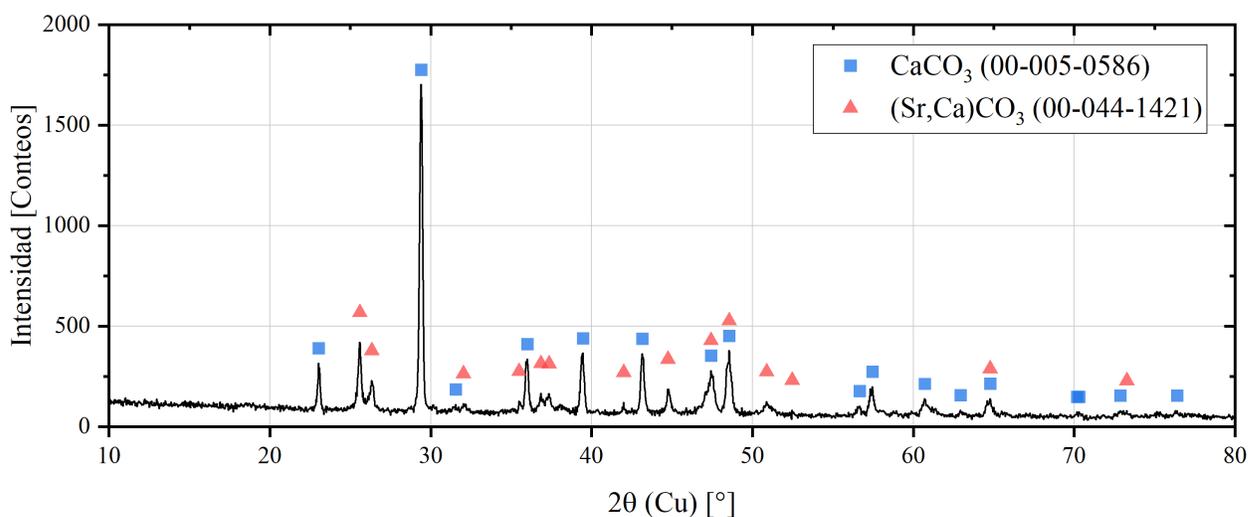


Figura 6.12: Patrón de difracción de rayos-X del precipitado blanco obtenido por electroósmosis.

El filtrado y remoción de  $\text{Ca}^{2+}$  es benéfica al proceso de extracción por solventes ya que se ha reportado que, en el caso del DEHPA (y probablemente con otros ácidos organofosforados, como lo son el Cyanex 272 y el P507), la secuencia de extracción procede en el orden  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  (Hano et al., 1992; D. Shi et al., 2020), por lo que se considera tanto al  $\text{Ca}^{2+}$  como al  $\text{Mg}^{2+}$  como impurezas que afectan fuertemente a la extracción del litio.

### Efecto del pH

De forma análoga a como se procedió con la solución sintética, la Figura 6.13 muestra los tiempos de separación de las fases en la etapa de extracción en función del pH al cual se alimentó la solución real al proceso de extracción por solventes. La tendencia del tiempo de separación con el pH inicial de la solución real es la misma que la que se observó con la solución sintética: las fases demoran más tiempo en separarse conforme aumenta el pH.

De acuerdo con la densidad promedio de los extractantes, la tendencia que se esperaría es que el Cyanex 272 (con  $\rho = 0.92 \text{ g cm}^{-3}$ ) fuera el de separación más rápida (al tener la mayor diferencia de densidades con la fase acuosa), seguido por el P507 ( $\rho = 0.95 \text{ g cm}^{-3}$ ) y finalmente, pero con nula o mínima diferencia, el DEHPA ( $\rho = 0.96 \text{ g cm}^{-3}$ ). Sin embargo, y a diferencia de lo observado en la Figura 6.1, el extractante con el menor tiempo de separación en todo el rango de acidez estudiado fue el DEHPA.

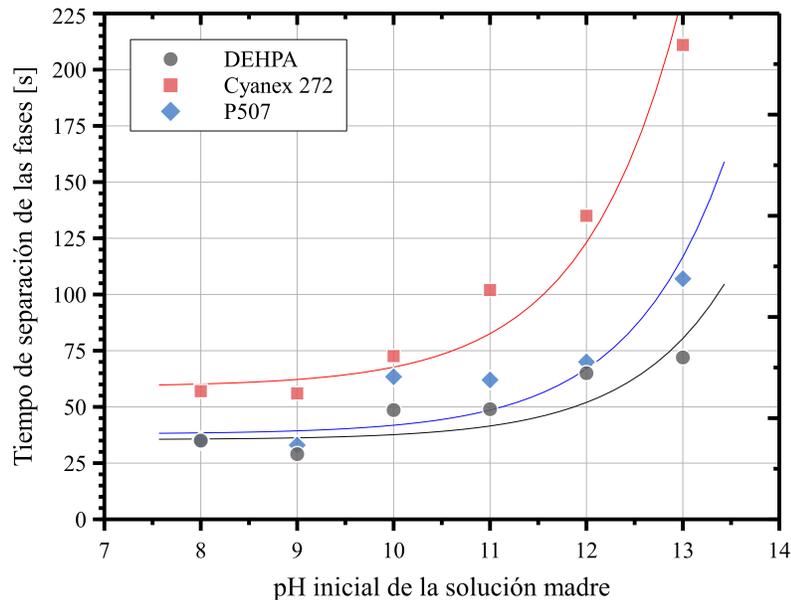


Figura 6.13: Tiempo de separación de fases (por inspección visual) tras la etapa de extracción con solución real obtenida por electroósmosis.

Es probable que esto se deba a que la rapidez con que separan las fases depende no sólo de la densidad de cada fase, sino también del volumen de las microgotas de fase orgánica (ver Apéndice E) y que el extractante que se haya visto más beneficiado por la adición de iones a la solución madre (en cuanto a tiempos de separación se refiere) haya sido el DEHPA. Esto, a su vez, sería dependiente tanto de la adición de un electrolito a la solución madre como del pH de la fase acuosa (según el mecanismo propuesto en la sección 6.2.1). Como lo muestra la Figura 6.14, la tendencia en el tiempo de separación de fases (Cyanex 272 > P507 > DEHPA) se repite con el pH de equilibrio, lo que permite reforzar la idea de que la presencia de protones ayuda a neutralizar la carga superficial de las microgotas de fase orgánica, acelerando la separación de las fases.

La Figura 6.15 muestra el porcentaje de litio extraído hacia la fase orgánica en función del pH de la fase acuosa. Al igual que con la solución sintética, la extracción de litio fue mayor conforme se aumentó el pH inicial al cual se alimentó la solución real. Además, al poder alimentar la solución real a valores de pH más alcalinos, se pudo alcanzar una extracción de más del 50 % en una sola etapa con DEHPA y P507. Comparada con la Figura 6.7a, las curvas de la Figura 6.15b presentan un desplazamiento hacia la derecha y un pronunciamiento de la pendiente en la extracción. Esta diferencia se ejemplifica con los datos de la Tabla 6.2.

## 6.2. PRUEBAS CON SOLUCIÓN REAL

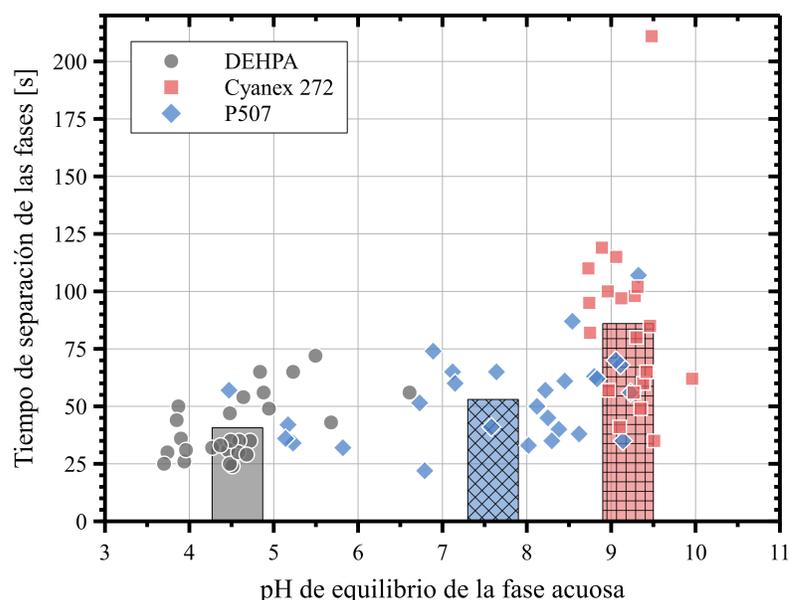


Figura 6.14: Tiempo de separación de las fases en función del pH de equilibrio alcanzado en la etapa de extracción. Se muestra en columnas los valores promedio para cada extractante.

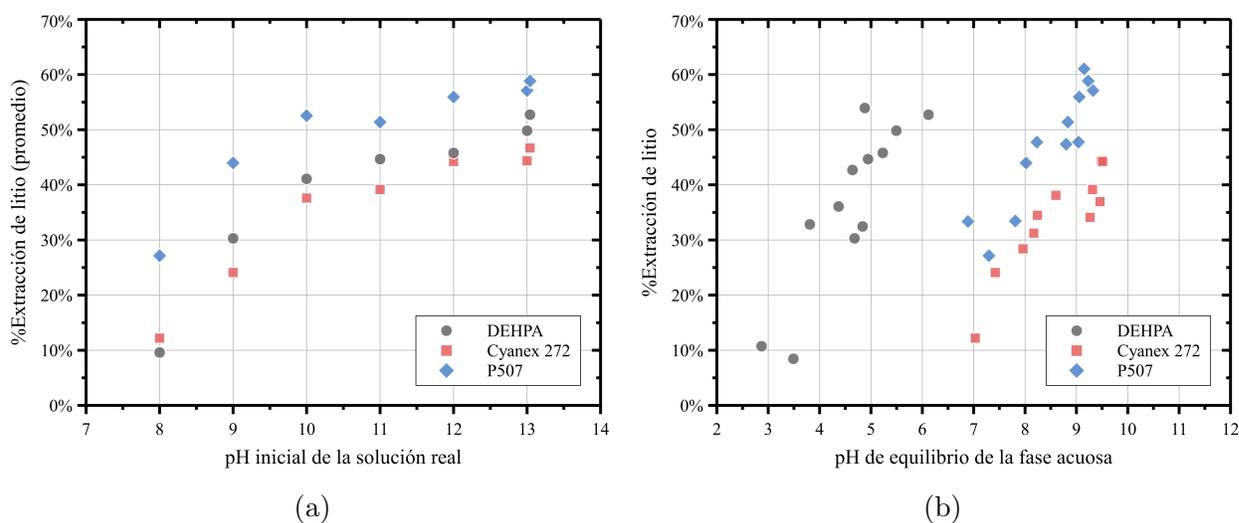


Figura 6.15: Porcentaje de extracción de litio en función del pH (a) inicial y (b) de equilibrio de la fase acuosa.

Es posible que, al haber más iones presentes en la solución real, se reduzca la concentración de equilibrio del extractante libre. De acuerdo, entonces, con la reacción de extracción dada por la Ecuación 6.1, para un mismo valor de pH el equilibrio se desplazará hacia los reactivos, resultando en una menor extracción de litio. Se hace un ejercicio de este razonamiento en el

## 6.2. PRUEBAS CON SOLUCIÓN REAL

### Apéndice F.

Tabla 6.2: Comparación del porcentaje de litio extraído entre las pruebas realizadas con solución sintética y con solución real.

Extractante	pH de extracción de 30 %		pH de extracción de 50 %	
	Solución sintética	Solución real	Solución sintética	Solución real
DEHPA	3.0	4.0	5.5	5.5
Cyanex 272	5.5	8.0	9.0	10.5*
P507	4.0	7.5	6.0	9.0

\* Valor estimado

### Lavado y reúso de la fase orgánica

La Figura 6.16 muestra que, tras los distintos lavados con HCl a lo largo del periodo de experimentación, no parece haber degradación de la fase orgánica, ya que consistentemente se obtuvieron valores de pH de equilibrio y porcentajes de extracción similares. La excepción a esta tendencia es, por supuesto, el incremento en la extracción de litio en la Figura 6.16b a partir del cuarto lavado en que, como se mencionó con anterioridad, se filtró la solución real antes de las pruebas de extracción, removiendo el calcio de la solución madre y permitiendo que reaccionara mayor cantidad de extractante con el litio.

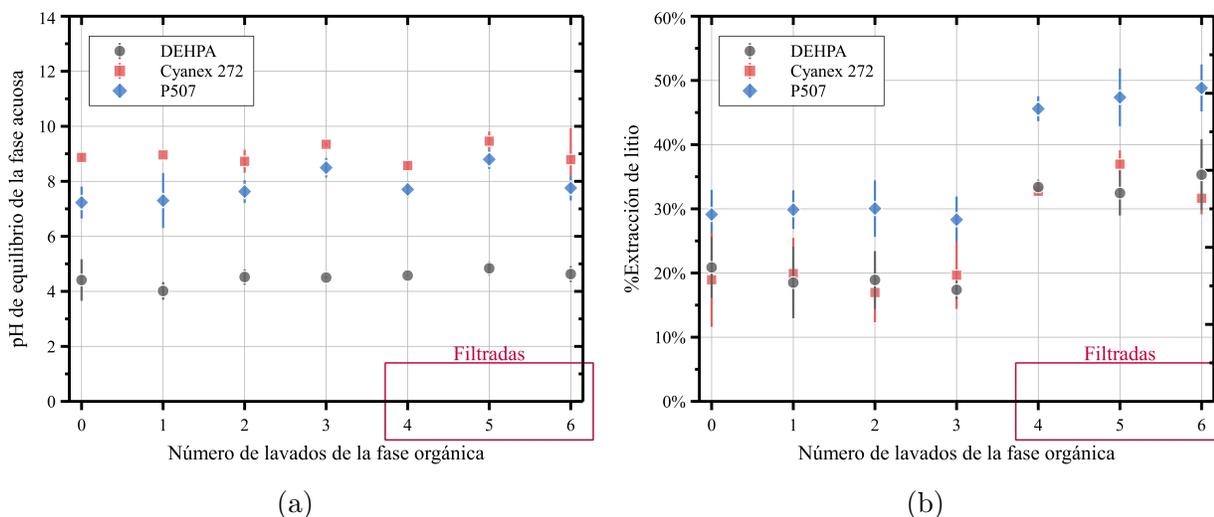


Figura 6.16: Efecto del número de lavados de la fase orgánica sobre (a) el pH de equilibrio tras la extracción y (b) la extracción de litio.

### 6.2.2. Etapa de despojo

La extracción de litio a partir de 200 mL de solución real con el pH alcalino ( $\sim 13$ ) y natural del proceso (i.e. sin ajuste de pH), añadiendo 4 g de KCl por cada 100 mL de solución real, y 200 mL de fase orgánica con 10 % vol. de extractante fue de:

- 59.41 % al usar DEHPA,
- 55.31 % al usar Cyanex 272 y
- 61.36 % al usar P507.

#### Efecto de la concentración de HCl en la solución despojante

La Figura 6.17a muestra el efecto de la concentración de la solución de despojo (HCl) sobre el tiempo de separación de las fases. Como se puede apreciar, este tiempo se reduce conforme se usa ácido con mayor concentración (es decir, menor pH). Además, en todos los casos y con los tres extractantes, se tiende a converger a un valor mínimo de separación de las fases (alrededor de 20 s). Similarmente, el pH de equilibrio de la fase acuosa alcanzado después de esta etapa en función de la concentración de HCl se presenta en la Figura 6.17b, en la cual también se aprecia la tendencia del pH de equilibrio por converger a un valor de, aproximadamente, 1.0.

La reducción del tiempo de separación de las fases es más notoria al realizar el despojo por segunda ocasión consecutiva usando HCl 0.5 M, y esto puede explicarse con las tendencias en el pH de equilibrio de la Figura 6.17b. Con los tres extractantes, el pH de equilibrio al realizar el despojo con ácido 0.5 M es relativamente alto, y no es sino hasta la segunda vez que éste se ve reducido a, aproximadamente, 2.

Esta tendencia sigue estando de acuerdo con el mecanismo propuesto en la sección 6.2.1, donde se propone que la mayor presencia de protones neutraliza con mayor facilidad la carga superficial negativa de las microgotas de fase orgánica y esto permite su crecimiento y separación de la fase acuosa en tiempos más cortos.

#### Determinación del número de etapas sucesivas de despojo

El porcentaje de despojo acumulado de litio se presenta en la Figura 6.18a. Lo que se puede notar en esta figura es que, al emplear HCl 0.5 M, se requiere de dos etapas sucesivas para liberar al menos el 60 % del litio presente en la fase orgánica.

## 6.2. PRUEBAS CON SOLUCIÓN REAL

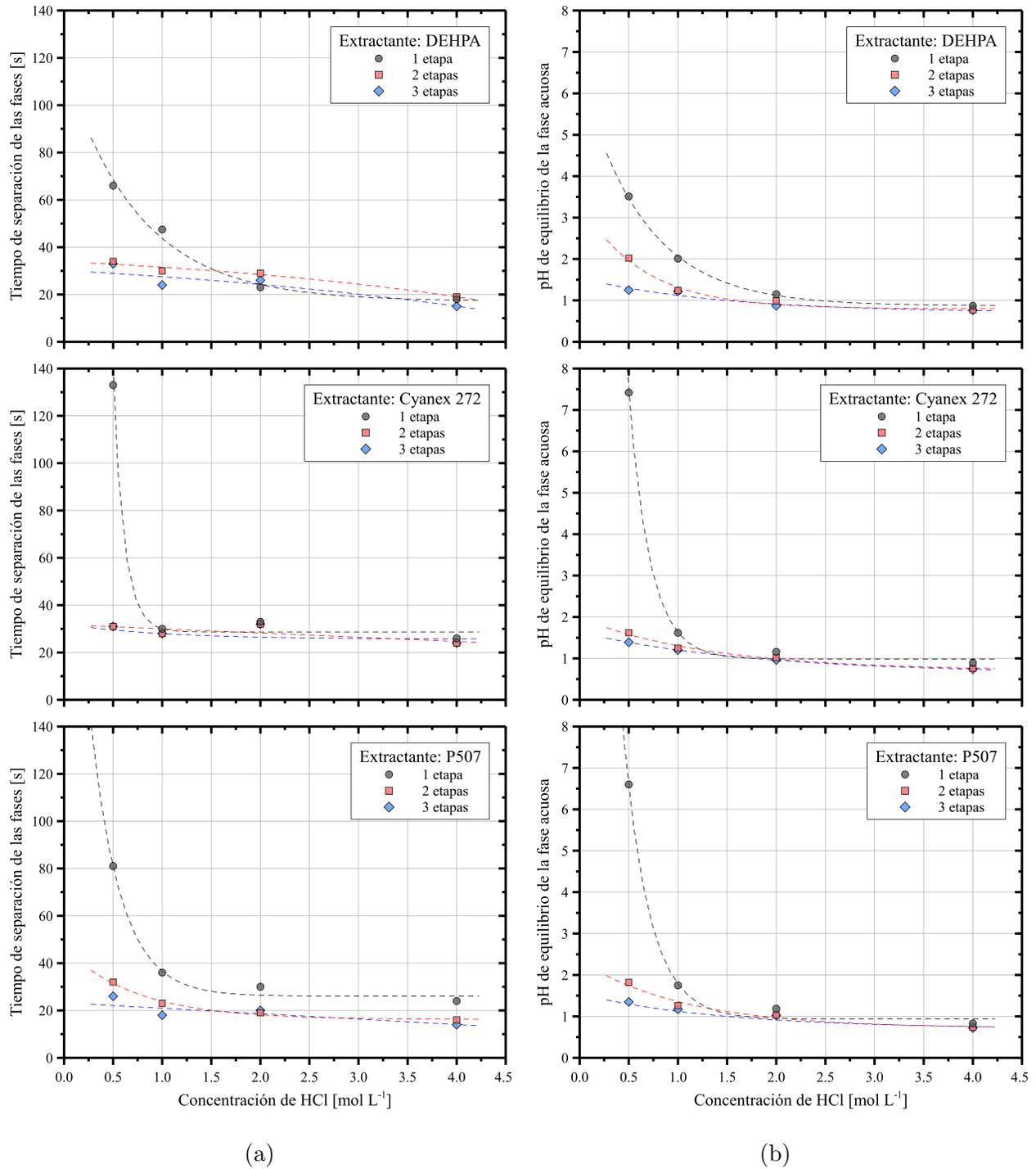


Figura 6.17: Efecto de la concentración de HCl durante el despojo sobre (a) el tiempo de separación de las fases y (b) el pH de equilibrio de la fase acuosa.

### 6.3. CONCENTRACIÓN DE LITIO BAJO LAS CONDICIONES ÓPTIMAS

---

Esto mismo puede lograrse en una sola etapa utilizando mayor concentración de ácido en cuyo caso, además, una segunda etapa no supone un aumento significativo en el despojo de litio.

La razón de esto radica en el pH de equilibrio que se alcanza en función de la concentración de ácido y número de etapas de despojo. Como se mostró en la Figura 6.17b, se requieren dos etapas para reducir el pH de equilibrio a menos de 2 si se utiliza HCl 0.5 M mientras que, con ácido más concentrado se obtienen valores incluso menores a 2 desde la primera etapa y que apenas se modifican con la segunda y tercera etapa de despojo.

Podría pensarse que resulta equivalente (o incluso conveniente) realizar el despojo con mayor número de etapas y con HCl 0.5 M a usar ácido más concentrado (ya sea por cuestiones de seguridad o de costos), pero no es el caso. Debido a que en cada etapa se emplea un volumen nuevo de ácido, al combinar estos volúmenes para obtener la solución final (enriquecida de litio) se da un efecto de dilución, tal como lo muestra el conjunto de Figuras 6.18b. Es por ello que la concentración de litio disminuye conforme se realizan más etapas de despojo. La excepción a esto último son los casos en los que se empleó HCl 0.5 M, ya que el porcentaje de litio acumulado de la segunda etapa logró contrarrestar la dilución y, aun así, apenas se logró mantener la concentración inicial de litio presente en la solución madre ( $\sim 8$  ppm).

Recordando que uno de los objetivos del despojo es obtener una mayor concentración de litio a la de la solución madre, se concluye que, con los tres extractantes estudiados, es suficiente una sola etapa de despojo utilizando para ello HCl 1.0 M.

### 6.3. Concentración de litio bajo las condiciones óptimas

La Tabla 6.3 presenta las condiciones de operación identificadas como *óptimas* bajo las cuales se procesó la solución real para incrementar su contenido de litio mediante la técnica de extracción por solventes. En esta prueba, el porcentaje de extracción alcanzado fue de 74.0 %, mientras que el porcentaje de despojo y la respectiva recuperación fueron de 86.1 % y 63.7 %. Por su parte, la concentración de litio en la solución real fue de 8.14 ppm y se logró obtener 25.91 ppm en el licor cargado, lo que implica una concentración de litio de más del triple (3.18), mientras que la concentración de potasio final fue de 1318.197 ppm.

### 6.3. CONCENTRACIÓN DE LITIO BAJO LAS CONDICIONES ÓPTIMAS

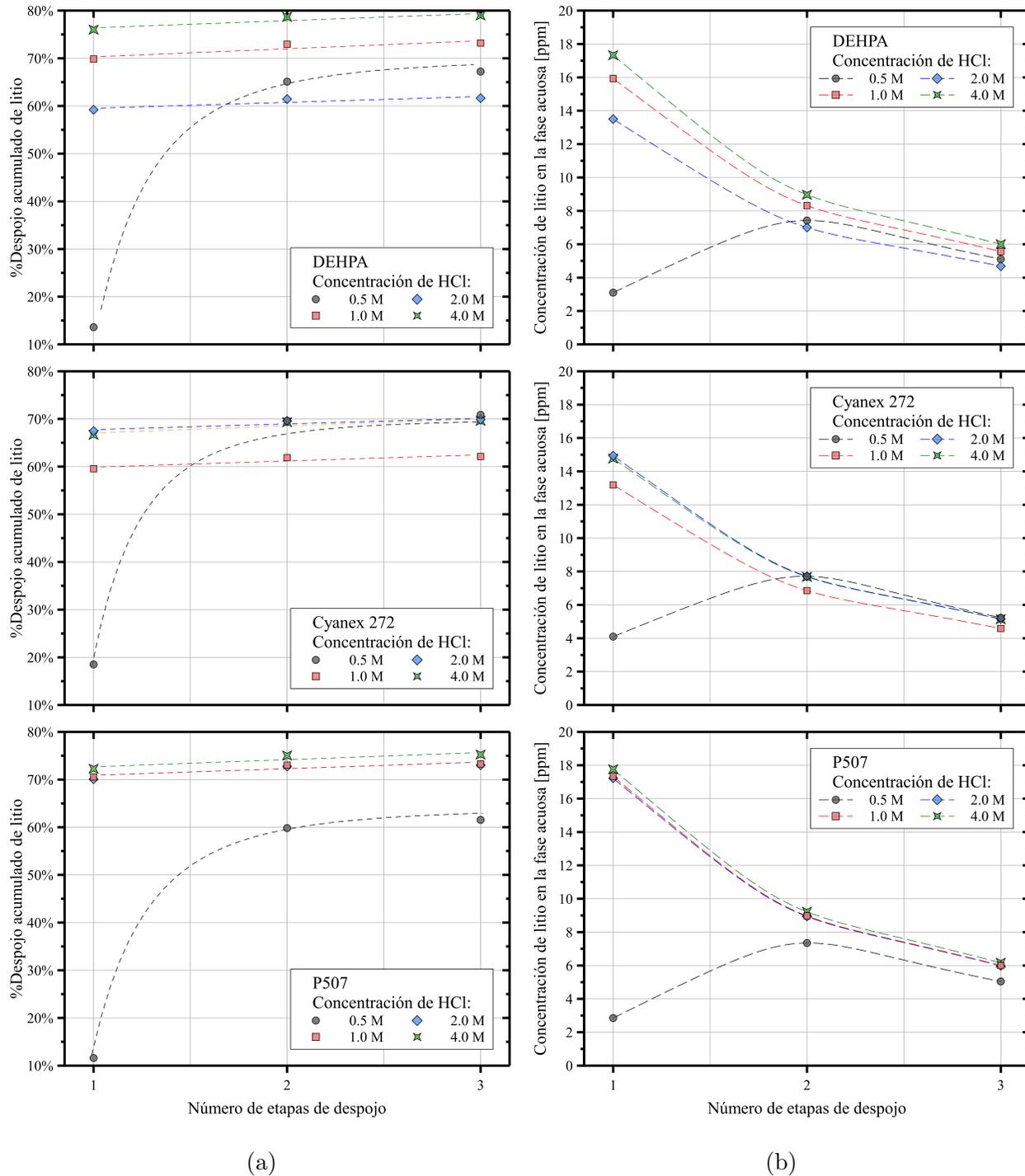


Figura 6.18: Efecto del número de etapas de despojo sobre (a) el porcentaje acumulado de litio liberado y (b) la concentración de litio alcanzada en la fase acuosa.

## 6.4. OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

---

Tabla 6.3: Condiciones óptimas de operación para la concentración de litio mediante la técnica de extracción por solventes.

Parámetro	Valor	Parámetro	Valor
Extractante	P507	Rel. de volúmenes (extracción)	1:1
Concentración de extractante	10 % vol.	Rel. de volúmenes (despojo)	5:1
Eluyente	Keroseno	Tiempo de agitación (extracción y despojo)	120 s
pH inicial	13.40	Tiempo de reposo (extracción y despojo)	5 min
Adición de KCl	0.5 g / 100 mL	Concentración de HCl durante el despojo	1.0 M
Filtrado de la solución madre	Sí	Número de etapas durante el despojo	1

### 6.4. Obtención de las constantes de equilibrio

Con los resultados del pH de equilibrio de la fase acuosa y del porcentaje de extracción obtenidos con la solución sintética, se determinó la constante de equilibrio aparente ( $K_{ex}$ ) para la reacción de extracción del litio. Se utilizaron los resultados obtenidos con la solución sintética y no los registrados con la solución real obtenida por electroósmosis por dos razones:

1. La solución sintética no estaba contaminada con  $\text{Ca}^{2+}$  y
2. La concentración de iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  era menor a la de la solución real.

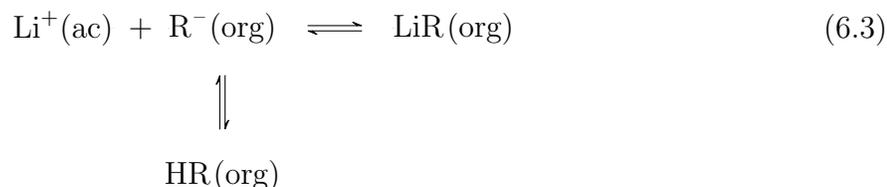
Estas dos consideraciones permiten asegurar que la constante de equilibrio corresponde a la reacción con el litio y no con estos otros metales.

El presente desarrollo se basa en el modelo de intercambio de partícula aplicado a sistemas pH – SX, mismo que se discute con mayor detalle en el Apéndice G.

#### 6.4. OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

---

Se propone entonces el esquema de reacción de la Ecuación 6.3, en el que la reacción principal es la extracción de litio y se tiene un equilibrio simultáneo debido a las propiedades ácido-base del extractante:



Además, se puede reducir el esquema de reacción en una ecuación que considere a la especie generalizada  $\text{R}'$  que contenga la información de la especiación del extractante como sigue:



La expresión de la constante de equilibrio aparente para una reacción, en término de la concentración de cada una de las especies involucradas, está dada por el producto:

$$K_C = \prod_i^n [i]^{\nu_i} \quad (6.5)$$

donde  $[i]$  es la concentración de la especie  $i$  y  $\nu$  es el coeficiente estequiométrico, cuyo signo incluye la información sobre si la especie  $i$  se encuentra como reactivo ( $\nu < 0$ ) o como producto ( $\nu > 0$ ) de la reacción. Por tanto, las expresiones de las constantes de extracción para la reacción principal del esquema 6.3 y de la Reacción 6.4 son las siguientes:

$$K_{ex} = \frac{[\text{LiR}]_{\text{org}}}{[\text{Li}^+]_{\text{ac}} \cdot [\text{R}^-]_{\text{org}}} \quad (6.6)$$

y

$$K'_{ex} = \frac{[\text{LiR}]_{\text{org}}}{[\text{Li}^+]_{\text{ac}} \cdot [\text{R}']} \quad (6.7)$$

La concentración condicional del extractante  $[\text{R}']$  se puede expresar en términos del alfa de especiación  $\alpha_{\text{R}(\text{H})}$ :

$$[\text{R}'] = [\text{R}^-] \alpha_{\text{R}(\text{H})} \quad (6.8)$$

donde esta alfa de especiación contiene información sobre el grado al cual el extractante se encuentra protonado a distintos valores de pH y, para este caso en particular, queda expresada de acuerdo con la Ecuación 6.9:

$$\alpha_{\text{R}(\text{H})} = 1 + 10^{(\text{p}K_a - \text{pH})} \quad (6.9)$$

#### 6.4. OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

---

donde  $Ka$  es la constante de disociación del extractante y  $pKa = -\log Ka$ . Sustituyendo las Ecuaciones 6.6 y 6.8 en la Ecuación 6.7:

$$K'_{ex} = \frac{K_{ex}}{\alpha_{R(H)}} \quad (6.10)$$

Para cuantificar el progreso de la reacción de extracción, se define un parámetro adimensional de operación analítica  $f$  como sigue:

$$f = \frac{\eta_x}{\eta_0} \quad (6.11)$$

donde  $\eta_x$  y  $\eta_0$  son la cantidad de sustancia (en mol) extraída e inicial, respectivamente. Este parámetro  $f$  abarca el intervalo  $0 \leq f < 1$  y es equivalente a la fracción de litio extraída. De esta forma, siendo  $C_0$  la concentración inicial de litio presente en la fase acuosa que se alimenta al proceso de extracción por solventes, la concentración de litio que reacciona con el extractante, pasando a la fase orgánica, se puede expresar como:

$$[\text{LiR}]_{\text{org}} = \frac{fC_0V_{\text{ac}}}{V_{\text{org}}} \quad (6.12)$$

donde  $V_{\text{ac}}$  y  $V_{\text{org}}$  son los volúmenes de fase acuosa y orgánica, respectivamente.

Mientras tanto, la concentración de litio remanente en la fase acuosa al equilibrio es de:

$$[\text{Li}^+]_{\text{ac}} = \frac{C_0V_{\text{ac}}(1-f)}{V_{\text{ac}}} \quad (6.13)$$

Sustituyendo las expresiones 6.12 y 6.13 en la Ecuación 6.7, se obtiene que:

$$\begin{aligned} K'_{ex} &= \frac{\left(\frac{fC_0V_{\text{ac}}}{V_{\text{org}}}\right)}{\left(\frac{C_0V_{\text{ac}}(1-f)}{V_{\text{ac}}}\right) \cdot [\text{R}']} \\ &= \frac{1}{[\text{R}']} \left(\frac{f}{1-f}\right) \left(\frac{V_{\text{ac}}}{V_{\text{org}}}\right) \end{aligned} \quad (6.14)$$

Combinando las Ecuaciones 6.10 y 6.14:

$$\frac{K_{ex}}{\alpha_{R(H)}} = \frac{1}{[\text{R}']} \left(\frac{f}{1-f}\right) \left(\frac{V_{\text{ac}}}{V_{\text{org}}}\right) \quad (6.15)$$

#### 6.4. OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

---

En este momento, se absorbe el término  $[R']$  en una pseudo-constante de equilibrio<sup>12</sup>  $K_{ex}^* = K_{ex} \cdot [R']$ . Aplicando logaritmos y reordenando:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_{ex}^* - \log(\alpha_{R(H)}) - p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) \quad (6.16)$$

Se hace el recordatorio de que  $p(x) = -\log(x)$ . Debido a que en todas las pruebas se empleó el mismo volumen de fase acuosa y de fase orgánica, el término  $p\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right) = 0$ , por lo que se elimina este término y se inserta la definición de  $\alpha_{R(H)}$  de la Ecuación 6.9 para obtener la Ecuación 6.17, que fue la ecuación empleada para la determinación de la constante de equilibrio de extracción:

$$\log\left(\frac{f}{1-f}\right) = \log K_{ex}^* - \log(1 + 10^{(pKa-pH)}) \quad (6.17)$$

Graficando el pH de equilibrio en el eje de las abscisas y el término  $\log\left(\frac{f}{1-f}\right)$  en el eje de las ordenadas se puede realizar la regresión de la Ecuación 6.17 para encontrar los valores de  $\log K_{ex}^*$  y  $pKa$ . Esto mismo fue lo que se hizo, empleando para ello la paquetería de MATLAB R2022a (específicamente, con el método de mínimos cuadrados no lineales de la herramienta de ajuste *Curve Fitting Toolbox*, en su versión 3.7). Estas gráficas se presentan en las Figuras 6.19, 6.20 y 6.21, mientras que los valores obtenidos para el  $pKa$  y  $K_{ex}^*$  de cada extractante se resumen en las Tablas 6.4 y 6.5, respectivamente.

Como se puede apreciar con los datos de la Tabla 6.4, los valores de  $pKa$  obtenidos mediante la regresión coinciden con los valores reportados en la literatura con un error relativo de menos del 10% en el caso del DEHPA y P507. Si bien el error relativo con el Cyanex 272 es relativamente alto (15.23%), es importante mencionar que los valores de  $pKa$  reportados tienen una discrepancia de cerca de más de 2 unidades de pH. Mientras que Qi (2018) reporta un valor de  $pKa$  de 6.37, Omelchuk et al. (2017) reportan un  $pKa$  de 3.73. Comparado con este último valor, por ejemplo, el error relativo con Cyanex 272 disminuye a 10.5%. Esto último no sucede en el caso del DEHPA, en cuyo caso los valores reportados tanto por Qi como por Omelchuk, et. al. son más cercanos, de 3.32 y 2.75, respectivamente.

---

<sup>12</sup>La justificación de este paso se discute más adelante.

#### 6.4. OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

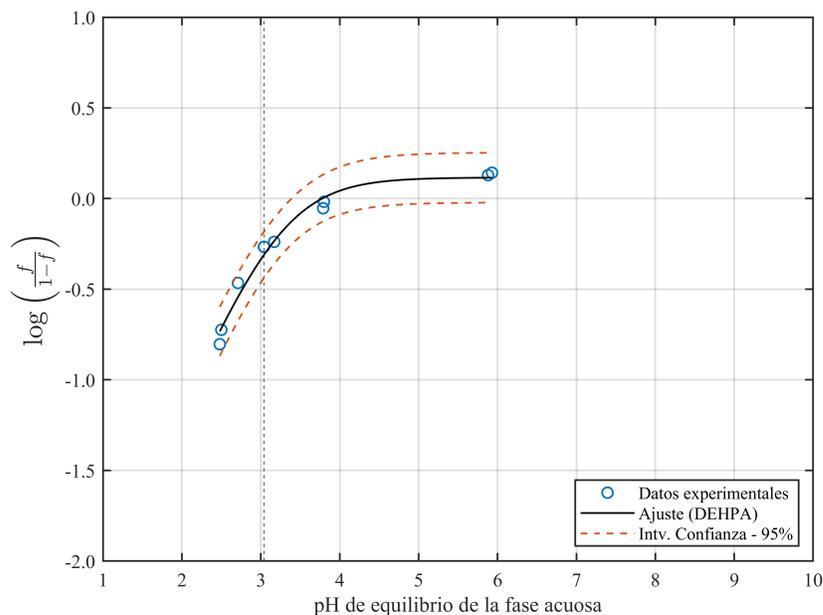


Figura 6.19: Ajuste de la Ecuación 6.17 para la determinación de la constante de equilibrio con DEHPA. Se indica el valor del  $pK_a$  teórico del extractante con la línea vertical.

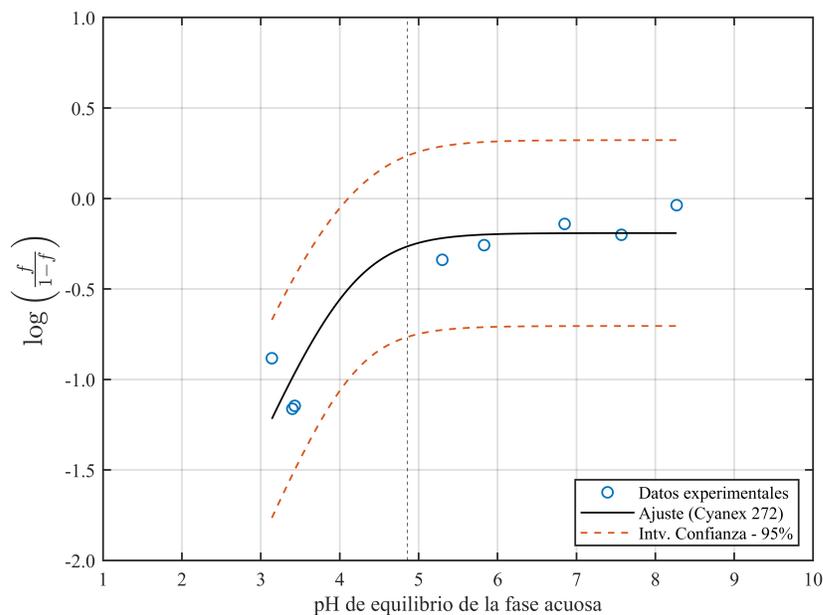


Figura 6.20: Ajuste de la Ecuación 6.17 para la determinación de la constante de equilibrio con Cyanex 272. Se indica el valor del  $pK_a$  teórico del extractante con la línea vertical.

#### 6.4. OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

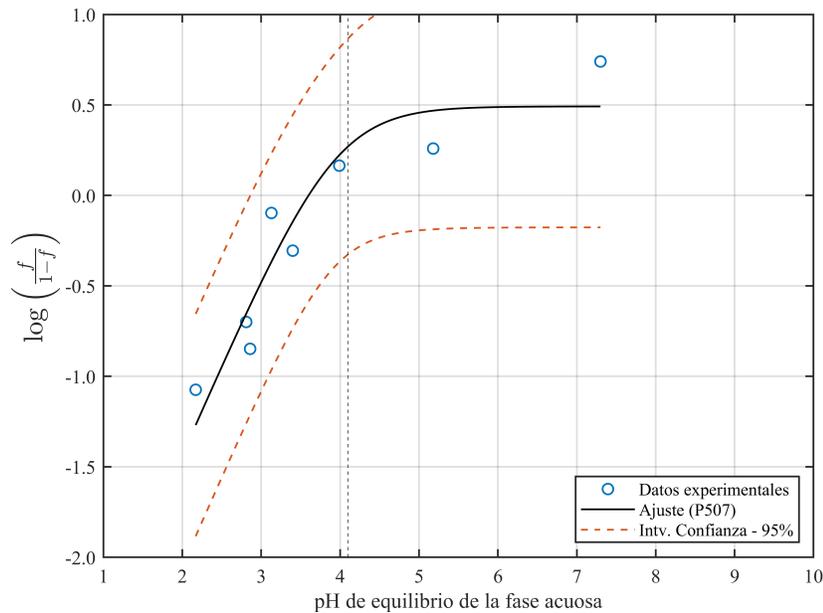


Figura 6.21: Ajuste de la Ecuación 6.17 para la determinación de la constante de equilibrio con P507. Se indica el valor del  $pK_a$  teórico del extractante con la línea vertical.

Tabla 6.4: Valores de las constantes de acidez en keroseno reportadas y obtenidas por regresión para los extractantes DEHPA, Cyanex 272 y P507.

Extractante	$pK_a$ promedio (teórico)	$pK_a$ (experimental)	Error
DEHPA	3.04 <sup>a,b</sup>	3.26	7.24 %
Cyanex 272	4.86 <sup>a,b,c</sup>	4.12	15.23 %
P507	4.10 <sup>b</sup>	3.92	4.39 %

<sup>a</sup> Qi (2018)

<sup>b</sup> Omelchuk et al. (2017)

<sup>c</sup> Zhao et al. (2011)

Tabla 6.5: Valores de las constantes de equilibrio obtenidas por regresión para los extractantes DEHPA, Cyanex 272 y P507.

Extractante	$\log K_{ex}^*  _{[HR(org)]_0=10\%vol}$	Máxima extracción teórica
DEHPA	0.1160	56.6 %
Cyanex 272	-0.1910	39.2 %
P507	0.4918	75.6 %

## 6.4. OBTENCIÓN DE LAS CONSTANTES DE EQUILIBRIO

---

La concordancia de los valores de  $pK_a$  encontrados y reportados permite tener cierta confianza en el método de regresión. La suposición más fuerte de este desarrollo, sin embargo, es la absorción del término  $[R']$  dentro de la constante de extracción. La decisión de este paso, además de simplificar la Ecuación 6.15 lo suficiente para su manejo, se atribuye a la inclusión de la información de la especiación del extractante R, de forma que esta pseudo-constante  $K_{ex}^*$  absorba toda la complejidad del sistema R – H<sup>+</sup> – keroseno, incluyendo sus equilibrios ácido–base, de dimerización y de reparto.

Biswas et al. (2003) estudiaron las propiedades de adsorción interfacial del DEHPA en un sistema n-hexano/NaHSO<sub>4</sub> 1.0 M, así como la distribución, disociación y dimerización de este extractante. En su trabajo, se argumenta que la porción –POOH de la molécula de DEHPA se aproxima a la interfase, atrae al catión metálico y, cuando reacciona con este último, el complejo se torna menos activo y regresa al seno de la fase orgánica. Esto implica que la pseudo-constante  $K_{ex}^*$  sea función principalmente de la concentración inicial de extractante ( $K_{ex}^* = K_{ex} \cdot f([HR(org)]_0)$ ) y que, en consecuencia, sea aconsejable especificar la concentración inicial de extractante a la cual se obtuvo.

Sin embargo, de esta forma, se tiene una constante de equilibrio cuya utilidad radica en la predicción de la extracción a partir de las condiciones iniciales (que suelen ser sobre las cuales se tiene poder de decisión) y del pH de equilibrio (que puede monitorearse y controlarse).

Conocer el valor de  $\log K_{ex}^*$  permite calcular una extracción máxima teórica en el extremo en el cual  $pH \gg pK_a$  (rango en el que se tiene al extractante desprotonado y disponible para reaccionar con el litio). Los porcentajes máximos de extracción coinciden con la mayoría de las pruebas realizadas en este trabajo. Por ejemplo, la extracción máxima teórica es similar a la que se reporta en la Figura 6.10 en el extremo de mínima adición de KCl ( $\sim 60, 47$  y  $70\%$  para el DEHPA, Cyanex 272 y P507, respectivamente). Similarmente, en el caso del DEHPA y Cyanex 272, los porcentajes de extracción de las Figuras 6.15 y 6.16b ( $\sim 55$  y  $45\%$ , respectivamente) también coinciden con este máximo estimado y, finalmente, con P507 la extracción que se obtuvo en la prueba de concentración de litio de la sección 6.3 ( $74.0\%$ ), es similar a la extracción máxima teórica reportada en la Tabla 6.5.

# Capítulo 7

## Conclusiones

- Se logró producir una solución alcalina ( $\text{pH} \approx 13$ ) con litio ( $\sim 8.43$  ppm) y potasio (1394 ppm) a partir del procesado por electroósmosis de las arcillas.
- Durante el proceso de electroósmosis, se obtuvo un precipitado blanco que se identificó como  $\text{CaCO}_3$  y cuya remoción mediante filtrado fue benéfica al proceso extracción de litio.
- Los tres extractantes estudiados (DEHPA, Cyanex 272 y P507) extraen de forma selectiva al litio por sobre el potasio en un rango de pH de 7 a 13.
- El tiempo de separación de las fases acuosa y orgánica, así como el porcentaje de extracción de litio, incrementa junto con el pH de la solución acuosa que se alimenta al proceso de extracción por solventes.
- Se tuvo la formación de una tercera fase al trabajar en rangos de pH alcalinos. Sin embargo, la adición de al menos, 0.5 g de KCl por cada 100 mL de solución real fue una medida eficaz para evitar este fenómeno y así aprovechar la mejor extracción de litio al operar en este rango de pH.
- La adición de 10.5 g de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  por cada 100 mL de solución real también evitó la formación de la tercera fase, pero redujo de forma notable el porcentaje de extracción de litio.

- 
- Se propuso un mecanismo que explica la reducción del tiempo de separación de las fases acuosa y orgánica debido a la adición de sales a la solución que se alimenta al proceso de extracción por solventes. Este mecanismo propone que las microgotas de fase orgánica que se generan durante la agitación adquieren una carga superficial negativa (dando lugar a fuerzas de repulsión entre ellas) y que la adición de un electrolito contribuye a la neutralización de esta carga superficial. Al reducirse la carga superficial y las fuerzas de repulsión entre las microgotas, éstas pueden coalescer y flotar con mayor facilidad, derivando en un menor tiempo de separación entre las fases acuosa y orgánica.
  - La fase orgánica no mostró indicios de haber sido degradada debido al contacto con el ácido durante su lavado con HCl 1.0 M, a fin de reutilizarse.
  - Se determinó que, para la etapa de despojo, es suficiente una sola etapa con HCl 1.0 M.
  - De entre los tres extractantes estudiados, el más indicado para la extracción de litio fue el P507, con el que se alcanzó una extracción del 74.0%. Se logró, además, concentrar tres veces el litio inicialmente presente en la solución real (de  $\sim 8.43$  a 25.91 ppm) manteniendo una concentración de 1318 ppm de potasio.
  - Se propuso un método de regresión para la obtención de las constantes de equilibrio de las reacciones de extracción de litio ( $K_{ex}$ ) y las constantes de acidez de los extractantes ( $K_a$ ) basado en el modelo de intercambio de partícula y los coeficientes de especiación  $\alpha$ . Los valores de  $\log K_{ex}$  obtenidos con este método para cada uno de los extractantes estudiados (DEHPA, Cyanex 272 y P507) son de 0.1160,  $-0.1910$  y 0.4918, respectivamente. A su vez, los valores de  $pK_a$  encontrados (3.26, 4.12 y 3.92) coinciden con los reportados en la literatura.

# Capítulo 8

## Trabajo futuro

El presente trabajo involucró el estudio de diversos fenómenos, de los cuales algunos quedan como interrogantes de interés y que, en aras de mejorar la comprensión teórica actual y la ejecución de la técnica de extracción por solventes, resultan ser propuestas atractivas para temas de investigación futuros.

Un ejemplo de estos fenómenos es el de la Figura 6.8, en la que se evidenció que la adición de sales a la solución que se procesa mediante extracción por solventes fue una medida efectiva para acelerar el tiempo de separación de las fases después de agitar la mezcla de acuoso y orgánico. Si bien se probó la adición de dos sales (KCl, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), se estudió un rango importante (0 – 20 g/100 mL) con sólo una de ellas (KCl). Esto abre la posibilidad de evaluar la eficacia de otras sales con características distintas, tales como la presencia de cationes polivalentes, un distinto grado de disociación electrolítica, distintas estequiometrías, así como el estudio de las densidades de carga iónica y tipo de anión.

Se mencionó también, que la disminución del tiempo de separación de las fases no se presentó en todos los casos ni exclusivamente con la presencia de iones adicionales en la solución real, sino que también existe cierta dependencia de este tiempo de separación con el pH (inicial y de equilibrio) de la fase acuosa. Por ejemplo, la formación de la tercera fase se presentó tanto con la solución sintética ( $\kappa = 1109 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) como con solución real a pH 10 y 0.2 g<sub>KCl</sub>/100 mL ( $\kappa \sim 38.4 \text{ mS cm}^{-1}$ ), mientras que se evitó la formación de esta tercera fase al usar solución obtenida por electroósmosis a pH 10 con tan solo 0.5 g<sub>KCl</sub>/100 mL ( $\kappa \sim 42.5 \text{ mS cm}^{-1}$ ) e, inclusive, a pH 13 y sin ninguna adición de sal ( $\kappa \sim 41.7 \text{ mS cm}^{-1}$ ).

---

Como se ha planteado a lo largo del presente trabajo, es posible que la formación de la tercera fase esté relacionada con la conductividad eléctrica de la solución acuosa, por lo que también se plantea como posible tema de estudio la determinación de la relación entre el tiempo de separación de las fases con la conductividad eléctrica y la acidez de la fase acuosa.

Siguiendo de cerca esta línea de investigación, queda pendiente también la comprobación o refutación del mecanismo mencionado en la sección 6.2.1, en el cual se propone que las microgotas de fase orgánica poseen una carga superficial negativa y que esta carga superficial es suficientemente alta como para evitar la aglomeración, coalescencia, crecimiento, y separación de estas microgotas de la fase acuosa.

Para comprobar este mecanismo, se debe primero demostrar que:

1. Las microgotas de fase orgánica efectivamente poseen una carga superficial negativa,
2. Que esta carga es suficiente para representar una fuerza de repulsión importante entre ellas y
3. Que la adición de iones o disminución del pH neutraliza la carga superficial de las microgotas, reduciendo las fuerzas de repulsión entre ellas y permitiendo la formación de microgotas de mayor tamaño.

Este trabajo incluiría la medición del potencial zeta ( $\zeta$ ) de las microgotas de fase orgánica, debiendo para ello diseñarse algún tipo de dispositivo adecuado para ello.

Otra oportunidad de investigación reside en la etapa de liberación (despojo) del litio presente en la fase orgánica a la fase acuosa, en principio, enriqueciéndola de este elemento. En este trabajo se realizó el despojo con HCl por dos razones principales:

1. El HCl es uno de los ácidos más empleados para el despojo en la técnica de extracción por solventes, ya que resulta efectivo, económico y es de alta disponibilidad y
2. Dado que se realizó el ajuste de pH con este ácido, ya se contaba con la presencia de iones  $\text{Cl}^-$  y se evitó el uso de otro ácido con el fin de no contaminar con más especies iónicas al sistema.

Como se notó en la prueba de extracción por solventes con adición de  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , es probable que la presencia del anión sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) desplace el equilibrio de la reacción de extracción hacia el punto en el que el litio se encuentra libre y no con el extractante, por lo que se plantea la posibilidad de que, con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), se logren obtener mayores porcentajes de

---

despojo y una mayor recuperación global. Además, al recircular la solución sin litio (despojada) para su reúso en la etapa de electroósmosis, el anión sulfato sería bloqueado gracias a la membrana de intercambio catiónico, evitando su presencia en el sistema durante la etapa de extracción. Queda, por supuesto, pendiente la corroboración de esta hipótesis, como ya se mencionó, en trabajos futuros.

Finalmente, se planteó un método de regresión para la determinación de la constante de equilibrio a partir de una ecuación química simplificada y generalizada. Una de las principales suposiciones requeridas para el método es que la pseudo-constante de extracción  $K_{ex}^*$  obtenida contiene la información de especiación ácido-base, dimerización y reparto entre fases del extractante.

De ser esto cierto, y de acuerdo con la Ecuación 6.16, la variación de la relación de volúmenes debería desplazar las curvas de extracción  $\log\left(\frac{f}{1-f}\right)$  vs. pH verticalmente, manteniendo el mismo valor de pKa obtenido por regresión. Además, el valor de  $K_{ex}^*$  debería mantenerse para una dada concentración inicial de extractante<sup>13</sup>. Por tanto, se propone realizar pruebas de extracción con diferentes valores de relación de volúmenes de fase acuosa y orgánica, así como de distintas concentraciones iniciales de extractante, para evaluar la validez de las suposiciones hechas en la derivación de la Ecuación 6.16.

---

<sup>13</sup>Para una mejor comprensión de este tema, se recomienda revisar la sección 6.4 del capítulo de resultados.

# Apéndices

# Apéndice A

## Preparación de la solución sintética

Para simular la solución obtenida en la etapa de electroósmosis, se preparó la solución sintética con las siguientes características:

- $[\text{Li}^+] = 3.602 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (25 ppm)
- $[\text{K}^+] = 3.325 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  (1300 ppm)
- $\text{pH} = 13$

Esta solución se preparó a partir de hidróxido de litio monohidratado ( $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), hidróxido de potasio (KOH) e hidróxido de sodio (NaOH). Para obtener un volumen ( $V$ ) de 700 mL (24 pruebas  $\times$  25 mL + 100 mL), se pesó una masa  $m$  de hidróxido de litio monohidratado (pureza de  $\sim 100\%$ ) de:

$$\begin{aligned} m_{\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}} &= [\text{Li}^+] \cdot V \cdot M_{\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}} \\ &= 0.106 \text{ g} \end{aligned}$$

donde  $M$  representa a la masa molar de cada especie.

De hidróxido de potasio al 85.54 % (con 1.31 %  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), la masa requerida fue de:

$$\begin{aligned} m_{\text{KOH}} &= [\text{K}^+] \cdot V \cdot \left( \frac{0.8554}{M_{\text{KOH}}} + \frac{2 \times 0.0131}{M_{\text{K}_2\text{CO}_3}} \right)^{-1} \\ &= 1.508 \text{ g} \end{aligned}$$

---

A pH 13, la concentración total de iones hidroxilo es de:

$$\begin{aligned}[\text{OH}^-]_{\text{T}} &= 10^{\text{pH}-14} \\ &= 0.1 \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

Las especies que aportan iones  $\text{OH}^-$  a la solución son los hidróxidos de litio, sodio y potasio, mismos que se disocian completamente y que presentan una estequiometría 1:1 con el  $\text{OH}^-$ , de manera que:

$$[\text{OH}^-]_{\text{T}} = [\text{LiOH}] + [\text{NaOH}] + [\text{KOH}]$$

Y, por consiguiente:

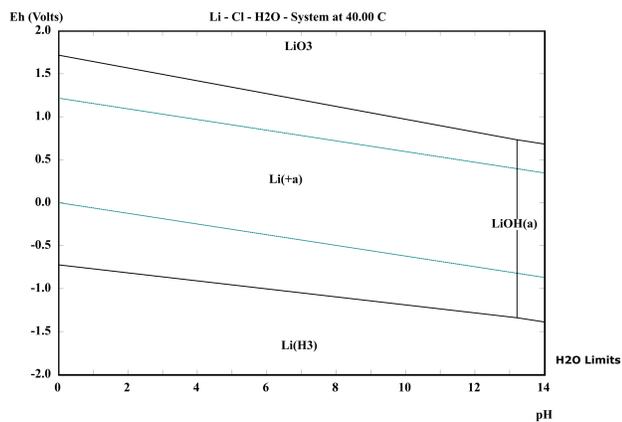
$$\begin{aligned}[\text{NaOH}] &= [\text{OH}^-]_{\text{T}} - [\text{Li}^+] - \left( 0.8554 \cdot \frac{m_{\text{KOH}}}{M_{\text{KOH}} \cdot V} \right) \\ &= 6.356 \text{ mol L}^{-1}\end{aligned}$$

Por lo que la adición de NaOH (al  $\sim 100\%$ , según certificado) requerida fue de:

$$\begin{aligned}m_{\text{NaOH}} &= [\text{NaOH}] \cdot V \cdot M_{\text{NaOH}} \\ &= 1.779 \text{ g}\end{aligned}$$

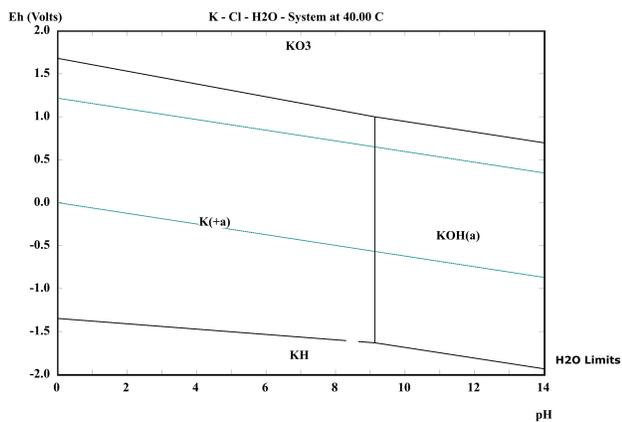
La solución acuosa resultante contenía 21 ppm de litio y 1531 ppm de potasio, mientras que el pH medido y la conductividad eléctrica fueron de 13.01 y 1109  $\text{mS cm}^{-1}$ , respectivamente.

En la Figura A.1 se presentan los diagramas de Pourbaix para Li, K, Ca y Mg a las concentraciones y temperatura típica a la cual se obtiene la solución madre tras la etapa de electroósmosis. En ella se puede observar que tanto el litio como el potasio permanecen solubles en todo el rango de pH, mientras que el calcio y el magnesio precipitan al pH de la solución ( $\sim 13$ ). Esto justifica el haber preparado la solución sintética, empleando únicamente los hidróxidos de litio y potasio.



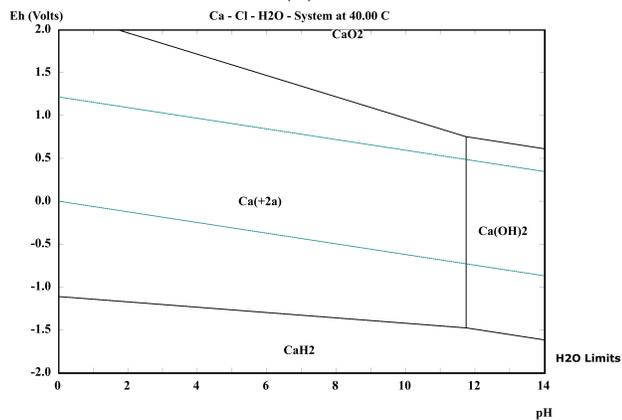
ELEMENTS	Molality	Pressure
Li	3.602E-03	1.000E+00
Cl	5.000E-01	1.000E+00

(a) Li



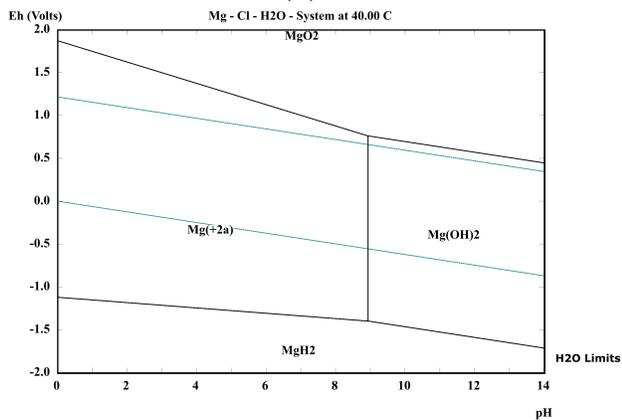
ELEMENTS	Molality	Pressure
K	3.325E-02	1.000E+00
Cl	5.000E-01	1.000E+00

(b) K



ELEMENTS	Molality	Pressure
Ca	1.000E-02	1.000E+00
Cl	5.000E-01	1.000E+00

(c) Ca



ELEMENTS	Molality	Pressure
Mg	1.000E-02	1.000E+00
Cl	5.000E-01	1.000E+00

(d) Mg

Figura A.1: Diagramas de Pourbaix obtenidos en HSC para los sistemas metal (Li, K, Ca y Mg) – Cl – H<sub>2</sub>O a 40 °C.

## Apéndice B

# Obtención de la solución real por electroósmosis

Para la obtención de solución real, se utilizó una celda de electroósmosis cuyo esquema se presenta en la Figura B.1. La celda consiste en dos compartimientos (uno anódico y uno catódico) separados por una membrana selectivamente permeable a cationes. En el lado anódico, se añadió pulpa con 30% en peso de arcillas y, en el lado catódico, 5 L de agua de la llave, tratando de mantener el mismo nivel en ambas secciones.

Se emplearon también una placa de grafito tipo B de  $25 \times 25$  cm como ánodo y una placa de acero estructural de  $27 \times 21.5$  cm como cátodo, mismas que se colocaron de forma tal que cada una tuviera un área de contacto sumergida de  $300 \text{ cm}^2$  por lado. Debido a que, con el tiempo, el nivel de pulpa disminuía a la par de que el nivel de catolito<sup>14</sup> aumentaba, se ajustaron periódicamente estos niveles alimentando pulpa y removiendo catolito para evitar desbordamientos.

Previo a la etapa de electroósmosis, el agua de la llave contaba con una conductividad eléctrica de  $794 \mu\text{S cm}^{-1}$  y, tras aproximadamente 30 horas de procesamiento, se obtuvieron cerca de 5 L de solución con pH de 13.04 y conductividad de  $41.5 \text{ mS cm}^{-1}$ .

---

<sup>14</sup>Solución acuosa presente en el compartimiento catódico, al cual se da la migración de iones de carga positiva ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , etc.).

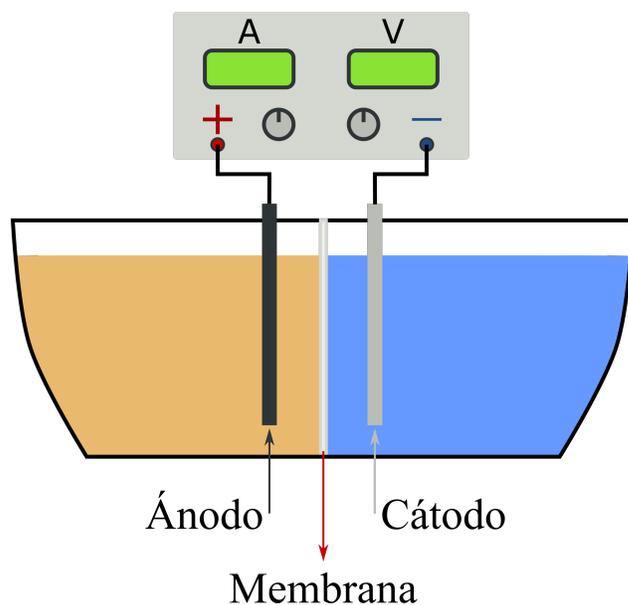


Figura B.1: Esquema de la celda de electroósmosis.

El análisis químico de la solución madre obtenida por electroósmosis, tanto por espectroscopía de absorción atómica como por ICP-AES, reveló que la concentración de litio fue de 8.04 y 8.82 ppm, respectivamente. Por su parte, para el potasio se reportan 1482 y 1306 ppm por las mismas técnicas. Las composiciones del agua antes y después de esta etapa de electroósmosis se presentan en las Tablas B.1 y B.2 respectivamente.

En ellas, se puede observar que hay un enriquecimiento importante de sodio (de 11.14 a 2478 ppm) y de potasio en solución (de 1.21 a 1306 ppm), contrario al caso del calcio y del magnesio. Esto último resulta benéfico al proceso de extracción por solventes, ya que se ha reportado que los iones divalentes, como lo son el  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  pueden contaminar la solución madre, al presentar mayor afinidad que el litio, por parte del DEHPA y el MEHPA (Hano et al., 1992) y, probablemente, hacia otros ácidos organofosforados, como lo son el Cyanex 272 y el P507.

<sup>15</sup>El potasio se analiza por espectroscopía de absorción atómica (AA).

Tabla B.1: Composición obtenida por ICP-AES del agua antes de la etapa de electroósmosis.

Elemento	Concentración [ppm]	Elemento	Concentración [ppm]
Ca	125.4	K <sup>15</sup>	1.210
S	66.62	Al	0.090
Mg	33.31	Pb	0.008
Na	11.14	Mn	<0.025
Si	3.430	Fe	<0.020

Tabla B.2: Composición obtenida por ICP-AES de la solución madre obtenida por electroósmosis.

Elemento	Concentración [ppm]	Elemento	Concentración [ppm]
Na	2478	Cu	0.10
K	1306	P	<2.00
S	22.80	Ca	<2.00
Li	8.82	Al	<1.00
Mo	6.46	Mg	<0.60
Si	5.02	Mn	<0.50
Pb	1.20	Fe	<0.40
Ba	0.66	Be	<0.40
Ti	0.46	As	<0.40

# Apéndice C

## Balances de materia durante la extracción por solventes

El esquema de la Figura C.1 ilustra las entradas (en verde) y salidas (en rojo) de materia a las dos etapas de la extracción por solventes. Debido a que resulta mucho más fácil el analizar la composición de fases acuosas en el equipo de absorción atómica (evitando también el posible ataque por parte del eluyente al equipo), fueron la solución madre (SM), el acuoso empobrecido (AP) y el acuoso enriquecido (AR) las soluciones sometidas a análisis químico por esta técnica, siendo necesario un balance de materia para determinar el contenido de metal de las fases orgánicas. La ecuación general de balance es:

$$\sum E + G = \sum S + Ac \quad (C.1)$$

donde  $E, G, S$  y  $Ac$  representan las entradas, la generación (mejor llamada *transformación*), las salidas y la acumulación, respectivamente. Dado que, fundamentalmente, un metal  $M$  no sufre transformación (es decir, el litio permanece como litio a lo largo del proceso) la generación es cero ( $G = 0$ ). Por otra parte, al operar en estado estable, la acumulación también es nula ( $Ac = 0$ ). De esta forma, el balance general queda como sigue:

$$\sum E = \sum S \quad (C.2)$$

Durante la etapa de extracción, la única entrada de metal es la solución madre (ya sea sintética o real), mientras que, a la salida, el metal queda distribuido entre la fase acuosa y

---

orgánica. Puesto esto en notación del balance:

$$\eta_{SM}^M = \eta_{AP}^M + \eta_{OC}^M \quad (C.3)$$

donde  $\eta^M$  es la cantidad de metal M (no confundir M con alguna potencia) en cada una de las fases (cuyas abreviaturas, se recuerda, se presentan en la Figura C.1). Las lecturas del equipo de absorción atómica reportan concentración, por lo que se puede determinar el contenido de metal en el orgánico cargado (OC) si se conocen los volúmenes utilizados durante el proceso (que es, efectivamente, el caso), obteniéndose:

$$[M]_{SM} \cdot V_{SM} = [M]_{AP} \cdot V_{AP} + \eta_{OC}^M \quad (C.4)$$

$$\eta_{OC}^M = [M]_{SM} \cdot V_{SM} - [M]_{AP} \cdot V_{AP} \quad (C.5)$$

donde  $[M]$  representa la concentración del metal M en la solución correspondiente. Al ser inmiscibles las fases acuosa y orgánica y tenerse un sistema sin más entradas, el volumen de solución madre alimentada es el mismo volumen de solución acuosa empobrecida que se obtiene a la salida ( $V_{SM} = V_{AP}$ ), por lo que se puede simplificar el balance a:

$$\eta_{OC}^M = V_{SM} ([M]_{SM} - [M]_{AP}) \quad (C.6)$$

del cual se puede determinar el contenido de M en el orgánico cargado.

Análogamente, durante la etapa de despojo, la única entrada de metal al sistema es esta fase orgánica, dado que la solución de despojo es simplemente ácido clorhídrico (HCl). El metal M entonces, de nuevo será repartido entre las dos fases, de forma que:

$$\eta_{OC}^M = \eta_{AR}^M + \eta_{OD}^M \quad (C.7)$$

Como ya se conoce el valor de  $\eta_{OC}^M$  y se determina experimentalmente la concentración de M en el acuoso enriquecido (AR):

$$\eta_{OD}^M = \eta_{OC}^M - [M]_{AR} \cdot V_{AR} \quad (C.8)$$

De esta forma se conoce la distribución de cada metal analizado a lo largo de las pruebas realizadas.

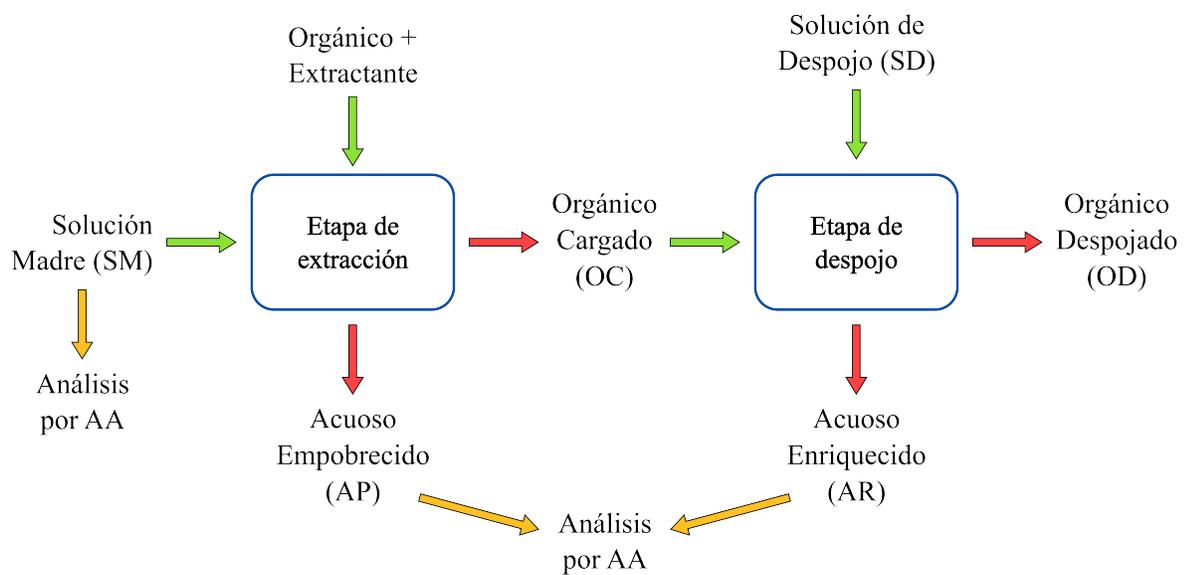


Figura C.1: Esquema de las entradas y salidas de materia durante la extracción por solventes.

# Apéndice D

## Conductividad de la solución obtenida por electroósmosis y equivalencia KCl – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

En la Figura D.1 se muestra la conductividad de la solución obtenida por electroósmosis a pH 10 y con distintas adiciones de KCl. También se muestra la adición de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (~10.5 g/100 mL). A fin de comparar mejor el efecto de añadir cloruro o sulfato, se probó determinar, de tres formas distintas, una masa de KCl equivalente, es decir, la masa necesaria de KCl para obtener la misma conductividad eléctrica que se midió al añadir el K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 1. Equivalencia por fuerza iónica.

A 20 °C, la solubilidad del sulfato de potasio (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) es de aproximadamente 10.456 g por cada 100 mL de agua (Krumgalz, 2018). Asumiendo un cambio despreciable de volumen, la concentración  $C$  de una solución saturada de esta sal es de:

$$\begin{aligned} C_{\text{sat}} &= \frac{\eta}{V} = \frac{10.456 \text{ g}_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{100 \text{ mL}} \cdot \left( \frac{1 \text{ mol}_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{174.259 \text{ g}_{\text{K}_2\text{SO}_4}} \right) \\ &= 0.6 \text{ mol} \end{aligned}$$

La fuerza iónica ( $I$ ) se define por la Ecuación D.1:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i^N C_i \cdot z_i^2 \tag{D.1}$$

donde  $C$  y  $z$  son la concentración y carga de cada ion presente en la solución. Por tanto, y como el sulfato de potasio se disocia de acuerdo con la reacción  $\text{K}_2\text{SO}_4(\text{s}) \longrightarrow 2\text{K}^+(\text{ac}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{ac})$ , la fuerza iónica correspondiente una solución saturada de esta sal es de:

$$\begin{aligned} I_{\text{K}_2\text{SO}_4} &= \frac{1}{2} (2C_{\text{sat}}(+1)^2 + C_{\text{sat}}(-2)^2) \\ &= 1.8 \text{ mol} \end{aligned}$$

Despejando la Ecuación D.1 para encontrar la concentración de KCl necesaria para obtener la misma fuerza iónica, considerando que la disociación del cloruro de potasio procede de acuerdo con la reacción  $\text{KCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{K}^+(\text{ac}) + \text{Cl}^-(\text{ac})$ :

$$\begin{aligned} C_{\text{KCl}} ((+1)^2 + (-1)^2) &= 2I_{\text{K}_2\text{SO}_4} \\ \therefore C_{\text{KCl}} &= I_{\text{K}_2\text{SO}_4} \end{aligned}$$

Y, entonces, la masa necesaria de KCl es:

$$\begin{aligned} m_{\text{KCl}} &= C_{\text{KCl}} \cdot V \cdot \left( \frac{74.551 \text{ g}_{\text{KCl}}}{1 \text{ mol}_{\text{KCl}}} \right) \\ &= 13.42 \text{ g}_{\text{KCl}} \end{aligned}$$

## 2. Equivalencia por cantidad de iones.

La disolución de 10.456 g de sulfato de potasio equivale a la formación de la siguiente cantidad ( $\eta$ ) de iones:

$$\begin{aligned} \eta &= 10.456 \text{ g}_{\text{K}_2\text{SO}_4} \left( \frac{1 \text{ mol}_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{174.259 \text{ g}_{\text{K}_2\text{SO}_4}} \right) \left( \frac{2 \text{ mol}_{\text{K}^+} + 1 \text{ mol}_{\text{SO}_4^{2-}}}{1 \text{ mol}_{\text{K}_2\text{SO}_4}} \right) \\ &= 0.18 \text{ mol} \end{aligned}$$

El equivalente de KCl necesario para obtener la misma cantidad de iones es de:

$$\begin{aligned} m_{\text{KCl}} &= \eta \cdot \left( \frac{1 \text{ mol}_{\text{KCl}}}{1 \text{ mol}_{\text{K}^+} + 1 \text{ mol}_{\text{Cl}^-}} \right) \left( \frac{74.551 \text{ g}_{\text{KCl}}}{1 \text{ mol}_{\text{KCl}}} \right) \\ &= 6.71 \text{ g}_{\text{KCl}} \end{aligned}$$

### 3. Equivalencia por el producto (cantidad de iones $\times$ carga del iones).

Finalmente, la disolución de 10.456 g de sulfato de potasio equivale a la formación del siguiente producto (cantidad de iones  $\times$  carga):

$$10.456 \text{ g}_{\text{K}_2\text{SO}_4} \cdot \left( \frac{1 \text{ mol}_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{174.259 \text{ g}_{\text{K}_2\text{SO}_4}} \right) \left( \frac{2 \text{ mol}_{\text{K}^+} \cdot | + 1| + 1 \text{ mol}_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot | - 1|}{1 \text{ mol}_{\text{K}_2\text{SO}_4}} \right) = 0.24 \text{ mol}$$

Por lo que, el equivalente de KCl necesario para el mismo valor es de:

$$\begin{aligned} m_{\text{KCl}} &= 0.24 \text{ mol} \cdot \left( \frac{1 \text{ mol}_{\text{KCl}}}{1 \text{ mol}_{\text{K}^+} \cdot | + 1| + 1 \text{ mol}_{\text{Cl}^-} \cdot | - 1|} \right) \left( \frac{74.551 \text{ g}_{\text{KCl}}}{1 \text{ mol}_{\text{KCl}}} \right) \\ &= 9.95 \text{ g}_{\text{KCl}} \end{aligned}$$

Como se puede ver en la Figura D.1, graficando los datos experimentales de la conductividad de soluciones con distintos contenidos de KCl, se concluye que, mediante la cantidad de iones, se puede estimar un equivalente de a KCl para comparar mejor su efecto, que es lo que dicta la teoría de conductividad molar para electrolitos fuertes, como el KCl y  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

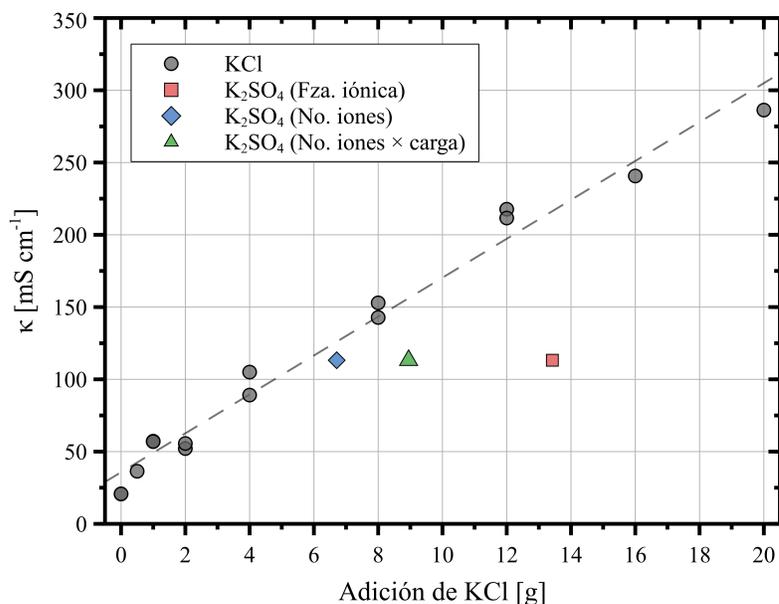


Figura D.1: Conductividad eléctrica ( $\kappa$ ) de la solución madre obtenida por electroósmosis a pH 10 con distintas adiciones de KCl. Se muestra el equivalente de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  determinado por tres criterios distintos.

## Apéndice E

# Relación entre el volumen de las microgotas de fase orgánica y su rapidez de flotación

Las microgotas de fase orgánica que ascienden después de agitar la mezcla de extractante y solución madre se pueden modelar como esferas rígidas que se encuentran estáticas e inmersas en un fluido en movimiento alrededor de ellas. Si la velocidad con la que se desplaza el fluido (que es equivalente a la velocidad con la que flota una de estas microgotas) es lo suficientemente baja, entonces se tiene una condición de flujo laminar (con número de Reynolds  $Re < 0.1$ ). Si, además, se considera que el fluido en el que están inmersas las microgotas es Newtoniano, que se tiene un flujo isotérmico y si se trabaja en estado estacionario, el problema se convierte en lo que se conoce como *flujo reptante alrededor de una esfera*. Este problema cuenta ya con una solución analítica (Poirier & Geiger, 2016), y puede usarse la Ley de Stokes para determinar la velocidad terminal del fluido (o el de la microgota).

Como se ilustra en la Figura E.1, cada una de las microgotas de fase orgánica está sujeta a tres fuerzas:

1. Una fuerza boyante ( $F_s$ ), dada por el volumen de fluido desplazado por la microgota,
2. La fuerza asociada a su peso ( $F_w$ ) y
3. La fuerza de fricción ( $F_k$ ) entre la superficie de la microgota y el fluido en movimiento.

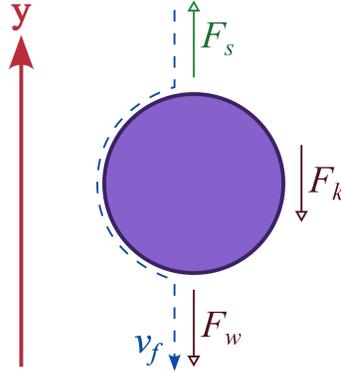


Figura E.1: Esquema de las fuerzas que actúan en una microgota que asciende. La línea punteada representa el perfil de velocidad del fluido ( $v_f$ ).

Estas fuerzas están dadas por las Ecuaciones E.1, E.2 y E.3:

$$F_s = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho_{ac} \cdot (-\vec{g}) \quad (\text{E.1})$$

$$F_w = \frac{4\pi}{3} r^3 \rho_{org} \cdot \vec{g} \quad (\text{E.2})$$

$$F_k = 6\pi\mu r(-\vec{v}_t) \quad (\text{E.3})$$

Donde  $r$  es el radio de la microgota,  $\rho$  es la densidad de las fases acuosa (ac) y orgánica (org),  $g$  es la aceleración de gravedad,  $\mu$  es la viscosidad del fluido en el cual está inmersa la microgota y  $v_t$  es la velocidad terminal que alcanza esta microgota. En estado estacionario, la suma de estas fuerzas es cero, por lo que:

$$\sum F = \left( \frac{4\pi}{3} r^3 \rho_{ac} \cdot g \right) - \left( \frac{4\pi}{3} r^3 \rho_{org} \cdot g \right) - (6\pi\mu r \vec{v}_t) = 0 \quad (\text{E.4})$$

Nótese que en la Ecuación E.4 ya se considera el signo por la dirección del vector  $\vec{g}$  respecto al sistema de referencia de la Figura E.1. Despejando de esta ecuación la velocidad terminal ( $\vec{v}_t$ ), y reordenando, se llega a la Ecuación E.5:

$$\vec{v}_t = \frac{2gr^2}{9\mu} (\rho_{ac} - \rho_{org}) \quad (\text{E.5})$$

Dado que tanto el valor escalar de la aceleración de la gravedad ( $g$ ), como el radio, la viscosidad y las densidades son todos valores positivos, y como la densidad de la fase orgánica es menor a la de la fase acuosa ( $\rho_{org} < \rho_{ac}$ ), la velocidad terminal es positiva (esto es, la microgota flota) y será mayor conforme el radio  $r$  de las microgotas aumente.

# Apéndice F

## Diferencia entre el pH de las soluciones sintética y real

Las diferencias entre el pH al cual se tiene una dada extracción de litio con las soluciones sintética y real pueden explicarse en términos del principio de acción de masas. Para ello, se propone el ejercicio siguiente, en el que se plantean dos composiciones hipotéticas similares a cada una de estas soluciones y se determina el pH al equilibrio de las reacciones de extracción.

### Caso 1: Presencia de iones litio en solución

Se plantea el caso en el que el único ion en solución es el  $\text{Li}^+$ . La Tabla F.1 muestra la variación de especies al tener presente una concentración inicial  $C_{\text{Li}}$  y  $C_{\text{Ex}}$  de litio y extractante, respectivamente.

Tabla F.1: Variación de especies para el caso hipotético en el que sólo se tiene al litio en solución.

	$\text{Li}^+(\text{ac})$	+	$\text{HR}(\text{org})$	$\rightleftharpoons$	$\text{LiR}(\text{org})$	+	$\text{H}^+(\text{ac})$
Inicial	$C_{\text{Li}}$		$C_{\text{Ex}}$		-		-
Cambio	$-fC_{\text{Li}}$		$-fC_{\text{Li}}$		$+fC_{\text{Li}}$		-
Equilibrio	$C_{\text{Li}}(1-f)$		$C_{\text{Ex}} - fC_{\text{Li}}$		$fC_{\text{Li}}$		$10^{-\text{pH}_1}$

La constante de equilibrio ( $K_{ex}^{Li}$ ) para esta reacción se puede expresar como:

$$\begin{aligned}
 K_1^{Li} &= \frac{[\text{LiR(org)}] \cdot [\text{H}^+(\text{ac})]}{[\text{Li}^+(\text{ac})] \cdot [\text{HR(org)}]_1} \\
 &= \frac{(fC_{Li})(10^{-\text{pH}_1})}{C_{Li}(1-f)[\text{HR(org)}]_1} \\
 &= \left( \frac{f}{1-f} \right) \frac{10^{-\text{pH}_1}}{[\text{HR(org)}]_1} \tag{F.1}
 \end{aligned}$$

### Caso 2: presencia de iones litio y sodio en solución

Similarmente, se realiza la tabla de variación de especies para el caso en que se cuenta con una concentración inicial  $C_{Li}$  y  $C_{Na}$  de litio y sodio en las Tablas F.2 y F.3, respectivamente. Nótese que la concentración de extractante libre al equilibrio considera la fracción reaccionada con litio ( $f'_{Li}$ ) y con sodio ( $f'_{Na}$ ).

Tabla F.2: Variación de especies del litio para el caso hipotético en el que se tuviera iones litio y sodio en solución.

	$\text{Li}^+(\text{ac})$	+	$\text{HR}(\text{org})$	$\rightleftharpoons$	$\text{LiR}(\text{org})$	+	$\text{H}^+(\text{ac})$
Inicial	$C_{Li}$		$C_{Ex}$		-		-
Cambio	$-f'_{Li}C_{Li}$		$-f'_{Li}C_{Li}$		$+f'_{Li}C_{Li}$		-
Equilibrio	$C_{Li}(1-f'_{Li})$		$C_{Ex} - f'_{Li}C_{Li} - f'_{Na}C_{Na}$		$f'_{Li}C_{Li}$		$10^{-\text{pH}_2}$

Tabla F.3: Variación de especies del sodio para el caso hipotético en el que se tuviera iones litio y sodio en solución.

	$\text{Na}^+(\text{ac})$	+	$\text{HR}(\text{org})$	$\rightleftharpoons$	$\text{NaR}(\text{org})$	+	$\text{H}^+(\text{ac})$
Inicial	$C_{Na}$		$C_{Ex}$		-		-
Cambio	$-f'_{Na}C_{Na}$		$-f'_{Na}C_{Na}$		$+f'_{Na}C_{Na}$		-
Equilibrio	$C_{Na}(1-f'_{Na})$		$C_{Ex} - f'_{Li}C_{Li} - f'_{Na}C_{Na}$		$f'_{Na}C_{Na}$		$10^{-\text{pH}_2}$

De forma similar a la Ecuación F.1, la constante de equilibrio para la reacción entre el litio y el extractante en este segundo caso está dada por:

$$K_2^{Li} = \left( \frac{f'_{Li}}{1-f'_{Li}} \right) \frac{10^{-\text{pH}_2}}{[\text{HR(org)}]_2} \tag{F.2}$$

---

Como la constante de equilibrio para la reacción entre el litio y el extractante es independiente de las especies presentes ( $K_1^{\text{Li}} = K_2^{\text{Li}}$ ), se igualan las Ecuaciones F.1 y F.2:

$$\left(\frac{f}{1-f}\right) \frac{10^{-\text{pH}_1}}{[\text{HR}(\text{org})]_1} = \left(\frac{f'_{\text{Li}}}{1-f'_{\text{Li}}}\right) \frac{10^{-\text{pH}_2}}{[\text{HR}(\text{org})]_2} \quad (\text{F.3})$$

Como, además, se compara el pH al cual se tiene la misma extracción, las fracciones reaccionadas de litio  $f$  y  $f'_{\text{Li}}$  son iguales, y entonces:

$$\frac{10^{-\text{pH}_1}}{[\text{HR}(\text{org})]_1} = \frac{10^{-\text{pH}_2}}{[\text{HR}(\text{org})]_2} \quad (\text{F.4})$$

Recordando de las tablas de variación de especies que:

$$\begin{aligned} [\text{HR}(\text{org})]_1 &= C_{\text{Ex}} - fC_{\text{Li}} \\ [\text{HR}(\text{org})]_2 &= C_{\text{Ex}} - fC_{\text{Li}} - f'_{\text{Na}}C_{\text{Na}} \end{aligned}$$

entonces:

$$[\text{HR}(\text{org})]_1 \geq [\text{HR}(\text{org})]_2 \quad (\text{F.5})$$

por lo que, para mantener la igualdad de la Ecuación F.4, se requiere que  $\text{pH}_1 \leq \text{pH}_2$ .

Por ejemplo, con los siguientes valores arbitrarios

- $\text{pH}_1 = 5.0$
- $[\text{HR}(\text{org})]_1 = 1.0 \text{ M}$
- $[\text{HR}(\text{org})]_2 = 0.75 \text{ M}$

y resolviendo numéricamente la Ecuación F.4, se obtiene un valor de  $\text{pH}_2 = 5.124939$ .

La Figura F.1 muestra otra forma de entender estas diferencias de pH. En ella, se ilustra que el añadir más iones a la solución provoca una acidificación del medio. En consecuencia, para un dado pH se obtiene una menor extracción o, dicho de otra forma, se requiere un mayor pH para obtener la misma extracción en una solución con mayor contenido de iones (como la solución real) que la que se obtiene con una solución de menor contenido de iones (como lo es la solución sintética).

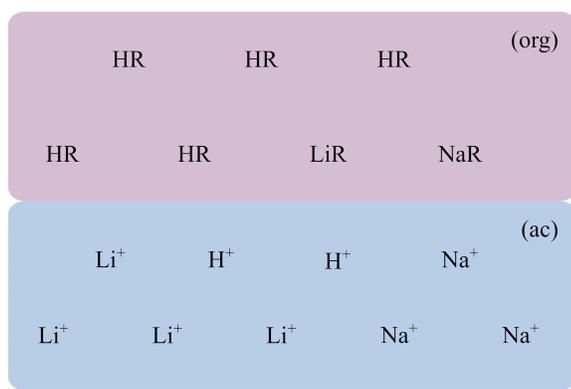
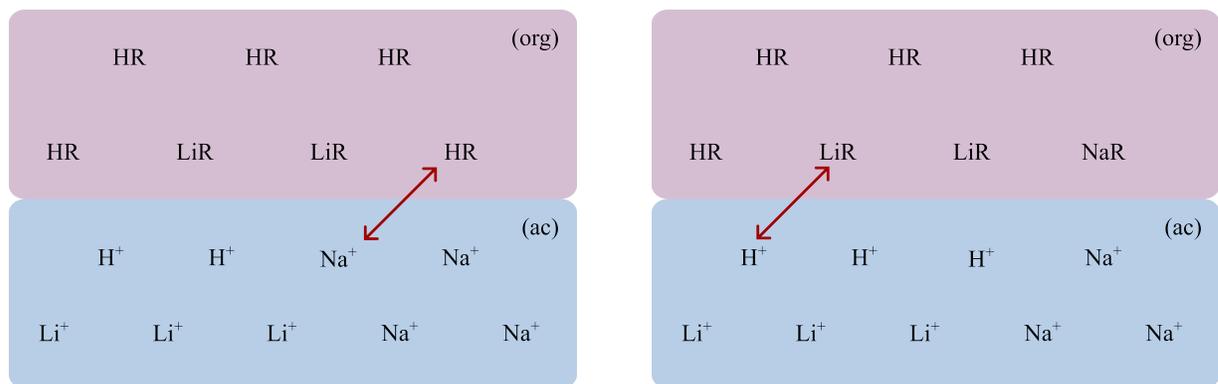
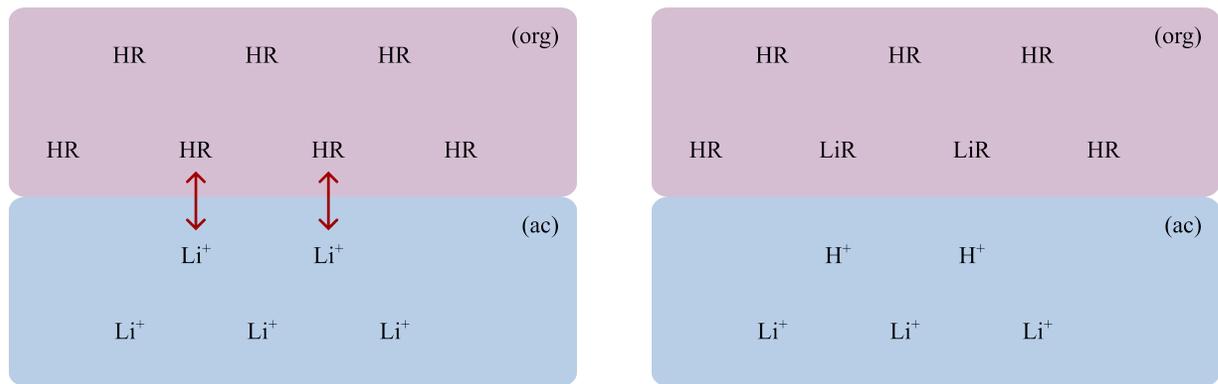


Figura F.1: Esquema del mecanismo de acidificación debido a la presencia de más iones en solución.

## Apéndice G

# Modelo de intercambio de partícula para problemas pH - SX

El desarrollo de diagramas de extracción condicional<sup>16</sup> por solventes se basa en el modelo de intercambio de partícula. En este caso, si bien no es de una partícula, el intercambio puede entenderse como el de la esfera de solvatación de una especie A de un medio acuoso a un medio orgánico mediante la reacción  $A(\text{ac}) \rightleftharpoons A(\text{org})$ . Para esta reacción, se puede definir la constante de reparto o extracción como:

$$K_{ex} = \frac{[A]_{\text{org}}}{[A]_{\text{ac}}} \quad (\text{G.1})$$

Se define, además, el parámetro adimensional de operación analítica  $f$  como:

$$f = \frac{\eta_{\text{org}}}{\eta_0} \quad (\text{G.2})$$

donde  $\eta_{\text{org}}$  representa los moles de A extraídos; y  $\eta_0$ , los moles de A iniciales.

El parámetro  $f$  puede tomar valores de  $0 \leq f < 1$ , y tener un valor de  $f = 1$ , por ejemplo, supondría una extracción del 100%. Para encontrar la razón de A en el orgánico y en la fase acuosa, se construye una tabla de variación de especies:

---

<sup>16</sup>Se dice condicional porque dependerá de las condiciones del medio de reacción (pH, presencia y concentración de ligantes, etc.)

Tabla G.1: Variación de especies para la reacción de extracción de la especie A.

Mol de A	A(ac)	$\rightleftharpoons$	A(org)
Inicial	$C_0 V_{ac}$		-
Cambio	$-f C_0 V_{ac}$		$+f C_0 V_{ac}$
$0 \leq f < 1$	$C_0 V_{ac}(1 - f)$		$f C_0 V_{ac}$

Entonces:

$$\begin{aligned} \frac{\eta_{org}}{\eta_{ac}} &= \frac{f C_0 V_{ac}}{C_0 V_{ac}(1 - f)} \\ &= \frac{f}{1 - f} \end{aligned} \quad (G.3)$$

Y también:

$$\begin{aligned} \frac{\eta_{org}}{\eta_{ac}} &= \frac{V_{org} \cdot [A]_{org}}{V_{ac} \cdot [A]_{ac}} \\ &= \frac{V_{org}}{V_{ac}} \cdot K_{ex} \end{aligned} \quad (G.4)$$

donde [A] representa la concentración de A en la fase correspondiente. Igualando las Ecuaciones G.3 y G.4 se obtiene que:

$$\frac{f}{1 - f} = \frac{V_{org}}{V_{ac}} \cdot K_{ex} \quad (G.5)$$

Aplicando logaritmo a ambos lados de la ecuación:

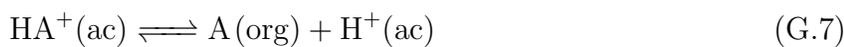
$$\begin{aligned} \log \left( \frac{f}{1 - f} \right) &= \log K_{ex} + \log \left( \frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) \\ &= \log K_{ex} - p \left( \frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) \end{aligned} \quad (G.6)$$

donde se entiende que  $p(x) = -\log(x)$ . El término  $\log \left( \frac{f}{1-f} \right)$  permite tener una idea de la extracción de A que se alcanza, tal como se muestra en la Tabla G.2.

Tabla G.2: Relación entre el el parámetro  $f$  y el porcentaje de extracción alcanzado.

$\log\left(\frac{f}{1-f}\right)$	%Extracción
$\approx -3$	0.10 %
$\approx -2$	1.00 %
$\approx -1$	10.0 %
0	50.0 %
$\approx 1$	90.0 %
$\approx 2$	99.0 %
$\approx 3$	99.9 %

La verdadera utilidad del desarrollo, sin embargo, se halla en reconocer e integrar la información de A cuando éste presenta propiedades ácido-base. Si, por ejemplo, se conociera que la especie A reaccionara de acuerdo con  $A + H^+ \rightleftharpoons HA^+$  con un  $pK_a$  asociado, entonces, y empleando solventes orgánicos inmiscibles y apróticos, se plantea el siguiente equilibrio para cuando  $pH < pK_a$ , que es cuando la especie predominante es  $HA^+$ :



La constante de equilibrio de la Reacción G.7 se puede expresar como:

$$K_{eq} = \frac{[A]_{\text{org}} \cdot [H^+]_{\text{ac}}}{[HA^+]_{\text{ac}}} \quad (\text{G.8})$$

donde las concentraciones de cada especie están dadas por las Ecuaciones G.9, G.10 y G.11:

$$[A]_{\text{org}} = \frac{fC_0V_{\text{ac}}}{V_{\text{org}}} \quad (\text{G.9})$$

$$[H^+]_{\text{ac}} = 10^{-\text{pH}} \quad (\text{G.10})$$

$$[HA^+]_{\text{ac}} = \frac{C_0V_{\text{ac}}(1-f)}{V_{\text{ac}}} \quad (\text{G.11})$$

por lo que, sustituyendo estas expresiones en la Ecuación G.8 y reordenando:

$$K_{ex} = \left(\frac{f}{1-f}\right) (10^{-\text{pH}}) \left(\frac{V_{\text{ac}}}{V_{\text{org}}}\right) \quad (\text{G.12})$$

Aplicando logaritmo a ambos lados de la Ecuación G.12 y reordenando:

$$\begin{aligned}\log\left(\frac{f}{1-f}\right) &= \log K_{ex} + \text{pH} - \log\left(\frac{V_{ac}}{V_{org}}\right) \\ &= \log K_{ex} + \text{pH} + \text{p}\left(\frac{V_{org}}{V_{ac}}\right)\end{aligned}\quad (\text{G.13})$$

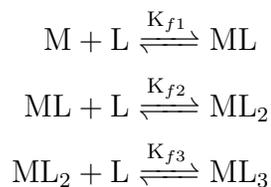
De esta forma, se tienen dos expresiones para los casos en que  $\text{pH} > \text{p}K_a$  (Ecuación G.6) y cuando  $\text{pH} < \text{p}K_a$  (Ecuación G.13).

El desarrollo pasado, si bien es simple, hace una aproximación lineal a cada una de las zonas delimitadas por los valores de  $\text{p}K_a$  que tenga la especie A. Esto significa que se deberá desarrollar una ecuación por cada equilibrio que se tenga en el sistema.

## G.1. Método general

Para poder tener la información completa de toda la especiación de una especie M, se desarrollan los coeficientes de especiación  $\alpha_{M(L)}$  introducidos por Schwarzenbach (Ringbom, 1958), donde se indica 1) la especie de interés (M) y 2) entre paréntesis cuál es la partícula intercambiada (L).

Se propone una especie M tal que puede reaccionar con L de la siguiente forma:



donde  $K_f$  es la constante de formación correspondiente a cada reacción.

Para cada especie, se define entonces la constante de formación global  $\beta^{M/L}$  como:

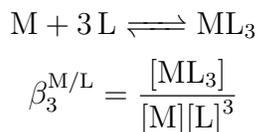
$$\beta_j^{M/L} = \frac{[ML_j]}{[M][L]^j}\quad (\text{G.14})$$

donde el subíndice  $j$  de  $\beta$  indica el número total de partículas L con que reacciona la especie M y que bien podrían representar protones (para problemas ácido-base), complejos, esferas de solvatación e, incluso, electrones para sistemas redox.

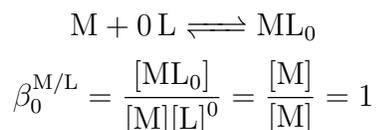
## G.1. MÉTODO GENERAL

---

Por ejemplo, para la formación de la especie  $ML_3$ :



La definición de  $\beta$  de la Ecuación G.14 permite generalizar los  $N$  equilibrios posibles del sistema  $M - L$ , incluyendo el equilibrio tautomérico<sup>17</sup>  $M \rightleftharpoons M$ :



La concentración total o *analítica* de  $M$  sería, entonces:

$$[M]_T = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] \quad (G.15)$$

que puede ser generalizada como la suma de las concentraciones de las  $N = 3$  formas en que  $M$  pueda estar especiada, es decir:

$$[M]_T = \sum_{j=0}^N [ML_j] \quad (G.16)$$

Despejando y sustituyendo  $[ML_j]$  con la Ecuación G.14:

$$[M]_T = \sum_{j=0}^N \left( \beta_j^{M/L} [M][L]^j \right) \quad (G.17)$$

Factorizando  $[M]$ , queda entonces que:

$$[M]_T = [M] \sum_{j=0}^N \left( \beta_j^{M/L} [L]^j \right) \quad (G.18)$$

El segundo término de la Ecuación G.18 es la expresión bajo la cual se define al coeficiente de especiación  $\alpha_{M(L)}$ :

---

<sup>17</sup>Del griego *tauto*, igual y *meros*, parte. Es decir, el equilibrio donde los reactivos y los productos son los mismos.

$$\alpha_{M(L)} = \sum_{j=0}^N \left( \beta_j^{M/L} [L]^j \right) \quad (G.19)$$

por lo que, haciendo la sustitución de esta expresión en la Ecuación G.18:

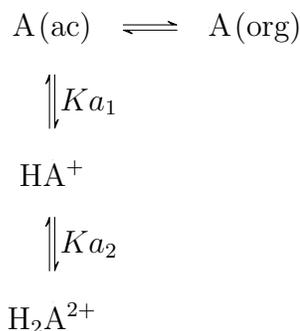
$$[M'] = [M] \cdot \alpha_{M(L)} \quad (G.20)$$

donde se ha usado una comilla para expresar la concentración condicional de M debido a la presencia de L.

La utilidad del coeficiente de especiación  $\alpha_{M(L)}$  es poder resumir en ella el estado de M. Si, por ejemplo, se tuviera un valor de  $\alpha_{M(L)} = 1$ , entonces se tendría a  $[M]$  “libre” en su totalidad ( $[M'] = [M]$ ); por el contrario, mientras mayor sea su valor ( $\alpha_{M(L)} > 1$ ), la concentración total de M es mayor a la de M libre y, por tanto, más comprometido o “reaccionado” se encuentra ( $[M'] > [M]$ ).

## G.2. Ejemplo de la aplicación del coeficiente de especiación

Suponiendo un sistema de reacción con los siguientes equilibrios:



de conocerse los valores de  $pK_{a_1}$  y  $pK_{a_2}$ , se podría resumir la concentración de A,  $HA^+$  y  $H_2A^{2+}$  en una concentración condicional  $[A']$ . De esta forma, se escribe la siguiente reacción generalizada:



## G.2. EJEMPLO DE LA APLICACIÓN DEL COEFICIENTE DE ESPECIACIÓN

---

De acuerdo con la Ecuación G.20, esta concentración condicional está dada por:

$$[A'] = [A] \cdot \alpha_{A(H)} \quad (G.22)$$

donde, por la definición de  $\alpha$  de la Ecuación G.19:

$$\begin{aligned} \alpha_{A(H)} &= \sum_{j=0}^2 \left( \beta_j^{A/H} [H^+]^j \right) \\ &= \left( \beta_0^{A/H} [H^+]^0 \right) + \left( \beta_1^{A/H} [H^+]^1 \right) + \left( \beta_2^{A/H} [H^+]^2 \right) \\ &= 1 + 10^{(pK_{a1} - pH)} + 10^{((pK_{a1} + pK_{a2}) - 2pH)} \end{aligned} \quad (G.23)$$

Escribiendo la expresión de la constante de equilibrio de la reacción dada en la Ecuación G.21:

$$K'_{ex} = \frac{[A]_{org}}{[A']_{ac}} \quad (G.24)$$

Insertando la Ecuación G.22 en la Ecuación G.24:

$$K'_{ex} = \frac{[A]_{org}}{[A] \cdot \alpha_{A(H)}} \quad (G.25)$$

Recordando la definición de  $K_{ex}$  de la Ecuación G.1, se puede hacer la sustitución siguiente:

$$K'_{ex} = \frac{K_{ex}}{\alpha_{A(H)}} \quad (G.26)$$

Además, repitiendo el ejercicio del uso de la tabla de variación de especies con la Ecuación G.24, se llega a que:

$$\begin{aligned} K'_{ex} &= \frac{\left( \frac{fC_0V_{ac}}{V_{org}} \right)}{\left( \frac{C_0V_{ac}(1-f)}{V_{ac}} \right)} \\ &= \left( \frac{f}{1-f} \right) \left( \frac{V_{ac}}{V_{org}} \right) \end{aligned} \quad (G.27)$$

Igualando las Ecuaciones G.26 y G.27:

$$\frac{K_{ex}}{\alpha_{A(H)}} = \left( \frac{f}{1-f} \right) \left( \frac{V_{ac}}{V_{org}} \right) \quad (G.28)$$

## G.2. EJEMPLO DE LA APLICACIÓN DEL COEFICIENTE DE ESPECIACIÓN

Aplicando logaritmos y reordenando, se obtiene, finalmente, el polinomio continuo:

$$\log \left( \frac{f}{1-f} \right) = \log K_{ex} - \log \alpha_{A(H)} + p \left( \frac{V_{org}}{V_{ac}} \right) \quad (G.29)$$

Este polinomio integra toda la información del sistema  $A - H^+$  y, bajo ciertas condiciones, simplifica a expresiones similares a las de las Ecuaciones G.6 y G.13. Por ejemplo, cuando  $pH > pKa_1$ , los dos últimos términos de la Ecuación G.23 se vuelven despreciables, haciendo que  $\alpha_{A(H)} = 1$  y simplificando al polinomio a la Ecuación G.6.

En este ejemplo, si se realizara una extracción por solventes de forma que  $pKa_1 = 9$ ,  $pKa_2 = 4$ ,  $K_{ex} = 20$  y  $V_{ac} = V_{org}$ , se obtendría la curva de extracción de la Figura G.1:

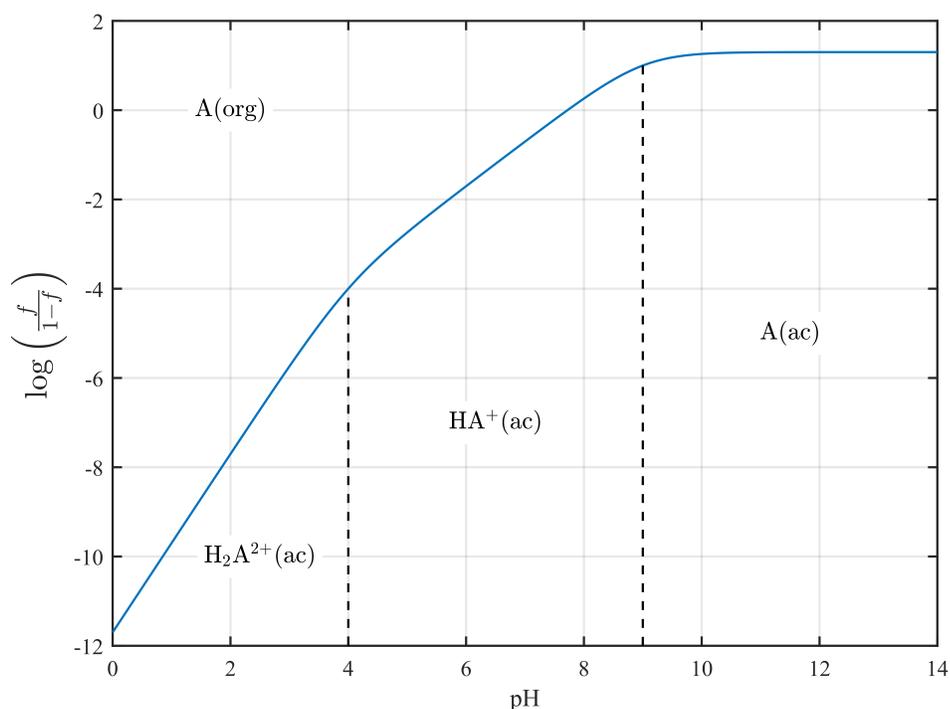


Figura G.1: Ejemplo de curva de extracción condicional – pH utilizando el coeficiente de especiación  $\alpha_{A(H)}$ .

A partir de la Figura G.1, se concluye que la mayor extracción ocurre a valores de pH alcalinos, pero aumentar el pH a más de 10 ya no supone un incremento sustancial en la extracción y, por lo tanto, carece de sentido llevar al sistema a mayores valores de pH.

# Referencias

- Al, S., Yortanlı, M., & Mete, E. (2020). Lithium metal hydrides (Li<sub>2</sub>CaH<sub>4</sub> and Li<sub>2</sub>SrH<sub>4</sub>) for hydrogen storage; mechanical, electronic and optical properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38), 18782-18788. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.037>
- Albrecht, T., Gibb, T., & Nuttall, P. (2013). Ion Transport in Nanopores. *Engineered Nanopores for Bioanalytical Applications: A Volume in Micro and Nano Technologies*, 1-30. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3473-7.00001-7>
- Atkins, P., & de Paula, J. (2009). Simple Mixtures. En *Physical Chemistry* (9.<sup>a</sup> ed., pp. 199-200). W. H. Freeman.
- Baldessarini, R. J., Tondo, L., & Vázquez, G. H. (2021). Commentary: Lithium treatment for bipolar disorder. <https://doi.org/10.1111/bdi.12997>
- Biswas, R. K., Banu, R. A., & Islam, M. N. (2003). Some physico-chemical properties of D2EHPA Part 2. Distribution, dimerization and acid dissociation constants in n-hexane/1 M (Na<sup>+</sup>,H<sup>+</sup>)SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> system, interfacial adsorption and excess properties. *Hydrometallurgy*, 69(1-3), 157-168. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00212-8)
- Chang, Q. (2016). Electrical Properties. *Colloid and Interface Chemistry for Water Quality Control*, 79-136. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809315-3.00007-4>
- CONAGUA. (2021). Monitor de sequía en México. <https://smn.conagua.gob.mx/es/climatologia/monitor-de-sequia/monitor-de-sequia-en-mexico>
- Corbella, J. (2019). Las baterías de móviles y coches eléctricos ganan el Nobel de Química. <https://www.lavanguardia.com/ciencia/20191009/47879717559/premio-nobel-quimica-2019.html>
- Cui, L., Wang, L., Feng, M., Fang, L., Guo, Y., & Cheng, F. (2021). Ion-pair induced solvent extraction of lithium (I) from acidic chloride solutions with tributyl phosphate. *Green Energy and Environment*, 6(4), 607-616. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.05.002>
- Cypress. (2021). Clayton Valley Lithium Project, Nevada. <https://www.cypressdevelopmentcorp.com/projects/nevada/clayton-valley-lithium-project-nevada/>
- de Groot, P. A. (2009). Lithium. En *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques* (p. 225). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51115-7.00002-4>
- Dessemond, C., Lajoie-Leroux, F., Soucy, G., Laroche, N., & Magnan, J. F. (2019). Spodumene: The lithium market, resources and processes. *Minerals*, 9(6). <https://doi.org/10.3390/MIN9060334>
- Dirección General de Desarrollo Minero. (2021). *Perfil de Mercado de Litio* (inf. téc.). Secretaría de Economía. [https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/624816/15Perfil.Litio.2020\\_\\_T\\_.pdf](https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/624816/15Perfil.Litio.2020__T_.pdf)

## REFERENCIAS

---

- Flexer, V., Baspineiro, C. F., & Galli, C. I. (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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.223>
- Fox, D. (2009). *Independent Technical Report 43-101 for Bacanora Minerals Ltd.* (inf. téc.). MineTech International Limited. MineTech International Ltd. <https://www.bacanoralithium.com/pdfs/Bacanora-NI43-101-Report-61-MB.pdf>
- Free, M. L. (2013). *Hydrometallurgy*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781118732465>
- Gonzalez, E. (2021). Explainer: Latin America's Lithium Triangle. <https://www.as-coa.org/articles/explainer-latin-americas-lithium-triangle>
- Hano, T., Matsumoto, M., Ohtake, T., Egashira, N., & Hori, F. (1992). Recovery of lithium from geothermal water by solvent extraction technique. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 10(2), 195-206. <https://doi.org/10.1080/07366299208918100>
- Haynes, W. M. (2016). *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (97.<sup>a</sup> ed.). CRC Press.
- Hunter, R. J. (1981a). Applications of the Zeta Potential. *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications (Colloid Sciences Series)*, 219-257. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-361961-7.50010-9>
- Hunter, R. J. (1981b). Charge and Potential Distribution at Interfaces. En *Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications (Colloid Sciences Series)* (pp. 11-58). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-07389-6>
- Ibarra-Gutiérrez, S., Bouchard, J., Laflamme, M., & Fytas, K. (2021). Project economics of lithium mines in Quebec: A critical review. *Extractive Industries and Society*, 8(4), 100984. <https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.100984>
- Jackson, T. (2017). *The Periodic Table Book. A visual encyclopedia of the elements*. DK.
- Kirby, B. (2010). Electroosmosis. En *Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics* (pp. 131-152). Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511760723>
- Krumgalz, B. S. (2018). Temperature Dependence of Mineral Solubility in Water. Part 2. Alkaline and Alkaline Earth Bromides. *Water. Part I. Alkaline and Alkaline Earth Chlorides Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 47, 23101. <https://doi.org/10.1063/1.5031951>
- Levine, I. (2008). The Debye-Hückel theory of electrolyte solutions. En *Physical Chemistry* (6.<sup>a</sup> ed., pp. 311-313). McGraw-Hill Education.
- Li, H. f., Li, L. j., Ji, L. m., Peng, X. w., & Li, W. (2019). The extraction ability and mechanism in extraction lithium by several organic extractants. *Chemical Physics Letters*, 733. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136668>
- Li, H.-f., Li, L.-j., & Li, W. (2020). Lithium extraction from aqueous solution using different metal chloride as co-extraction reagent. *Chemical Physics Letters*, 754. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2020.137675>
- Li, Z., & Binnemans, K. (2021). Opposite selectivities of tri-n-butyl phosphate and Cyanex 923 in solvent extraction of lithium and magnesium. *AIChE Journal*, 67(7). <https://doi.org/10.1002/aic.17219>
- Lorna, N. (2019). Lithium stocks on the ASX: The Ultimate Guide. <https://smallcaps.com.au/lithium-stocks-asx-ultimate-guide/>
- Lu, J., Stevens, G. W., & Mumford, K. A. (2021). Development of heterogeneous equilibrium model for lithium solvent extraction using organophosphinic acid. *Separation and Purification Technology*, 276. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119307>

## REFERENCIAS

---

- Mahmoudi, S., Babakhani, A., Noori, M., Azizitorghabeh, A., & Rashchi, F. (2022). Synergistic Extraction and Separation of Cobalt and Lithium Using D2EHPA and CYANEX 272. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 39(2), 777-792. <https://doi.org/10.1007/s42461-021-00531-7>
- Malhotra, D., & Riggs, W. F. (1986). *Chemical Reagents in the Mineral Processing Industry*. Society of Mining Engineers.
- McGrath, M. (2020). Climate change: US formally withdraws from Paris agreement - BBC News. <https://www.bbc.com/news/science-environment-54797743>
- Meng, F., McNeice, J., Zadeh, S. S., & Ghahreman, A. (2021). Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 42(2), 123-141. <https://doi.org/10.1080/08827508.2019.1668387>
- Meshram, P., Pandey, B. D., & Mankhand, T. R. (2014). Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>
- Olvera, D. (2020). La explotación del litio acabó el agua de Bolivia. Le sigue México: compañías exploran ya 4 estados. <https://www.sinembargo.mx/23-02-2020/3732248>
- Omelchuk, K., Szczepański, P., Shrotre, A., Haddad, M., & Chagnes, A. (2017). Effects of structural changes of new organophosphorus cationic exchangers on a solvent extraction of cobalt, nickel and manganese from acidic chloride media. *RSC Advances*, 7(10), 5660-5668. <https://doi.org/10.1039/c6ra21695a>
- One World Lithium. (2022). One World Lithium announces drill hole sample results from Salar del Diablo project. [www.oneworldlithium.com](http://www.oneworldlithium.com)
- Pehlken, A., Albach, S., & Vogt, T. (2017). Is there a resource constraint related to lithium ion batteries in cars? *Int J Life Cycle Assess*, 22(1), 40-53. <https://doi.org/10.1007/s11367-015-0925-4>
- Poirier, D. R., & Geiger, G. H. (2016). *Transport Phenomena in Materials Processing*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-48090-9>
- Pranolo, Y., Zhu, Z., & Cheng, C. Y. (2015). Separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 154, 33-39. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.01.009>
- Qi, D. (2018). Extractants Used in Solvent Extraction-Separation of Rare Earths: Extraction Mechanism, Properties, and Features. En *Hydrometallurgy of Rare Earths* (pp. 187-389). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813920-2.00002-7>
- Qiao, D., Wang, G., Gao, T., Wen, B., & Dai, T. (2021). Potential impact of the end-of-life batteries recycling of electric vehicles on lithium demand in China: 2010–2050. *Science of the Total Environment*, 764. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142835>
- Reddy, M. V., Mauger, A., Julien, C. M., Paoletta, A., & Zaghbi, K. (2020). Brief history of early lithium-battery development. *Materials*, 13(8). <https://doi.org/10.3390/MA13081884>
- Reyes Tépac, M. (2022). *Modelo de gobernanza del litio en México SAE-ASS-03-22* (inf. téc.). Subdirección de Análisis Económico. Ciudad de México. <https://www.diputados.gob.mx/sedia/sia/se/SAE-ASS-03-22.pdf>
- Ringbom, A. (1958). The analyst and the inconstant constants. *Journal of Chemical Education*, 35(6), 282. <https://doi.org/10.1021/ed035p282>
- Royal Society of Chemistry. (2021). Lithium. <https://www.rsc.org/periodic-table/element/3/lithium>

## REFERENCIAS

---

- Rydbberg, J., Cox, M., Musikas, C., & Choppin, G. R. (2004). *Solvent extraction principles and practice* (Second Edition.). Marcel Dekker Inc.
- Saint-Jean, S. J. (2014). Dental Glasses and Glass-ceramics. En *Advanced Ceramics for Dentistry* (pp. 255-277). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394619-5.00012-2>
- Samar, A. (2020). The Lithium Triangle: Where Chile, Argentina, and Bolivia Meet. *Harvard International Review*. <https://hir.harvard.edu/lithium-triangle/>
- Shamsuddin, M. (2016). *Physical Chemistry of Metallurgical Processes*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781119078326>
- Shi, C., Li, H., Liu, B., Qin, Y., & Song, G. (2020). Solvent extraction of lithium from aqueous solution using an ammonium ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids*, 304, 112756. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.112756>
- Shi, D., Cui, B., Li, L., Xu, M., Zhang, Y., Peng, X., Zhang, L., Song, F., & Ji, L. (2020). Removal of calcium and magnesium from lithium concentrated solution by solvent extraction method using D2EHPA. *Desalination*, 479. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114306>
- Shuya, L., Yang, C., Xuefeng, C., Wei, S., Yaqing, W., & Yue, Y. (2020). Separation of lithium and transition metals from leachate of spent lithium-ion batteries by solvent extraction method with Versatic 10. *Separation and Purification Technology*, 250. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117258>
- Silver Valley Metals. (2021). Mexico Lithium-Potassium Salars. Project Overview. <https://silvervalleymetals.com/wp-content/themes/SilverValleyMetals/pdf/SilverValleyMetals-MexicoProject-Presentation.pdf>
- Sole, K. C. (2008). Solvent extraction in the hydrometallurgical processing and purification of metals: process design and selected applications. <https://www.researchgate.net/publication/281136739>
- Song, Y., Zhao, Z., & He, L. (2020). Lithium recovery from Li3PO4 leaching liquor: Solvent extraction mechanism of saponified D2EHPA system. *Separation and Purification Technology*, 249. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117161>
- Su, H., Li, Z., Zhang, J., Zhu, Z., Wang, L., & Qi, T. (2020). Recovery of lithium from salt lake brine using a mixed ternary solvent extraction system consisting of TBP, FeCl3 and P507. *Hydrometallurgy*, 197. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105487>
- Sun, Y., Zhu, M., Yao, Y., Wang, H., Tong, B., & Zhao, Z. (2020). A novel approach for the selective extraction of Li+ from the leaching solution of spent lithium-ion batteries using benzo-15-crown-5 ether as extractant. *Separation and Purification Technology*, 237. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116325>
- The White House. (2021). FACT SHEET: President Biden Sets 2030 Greenhouse Gas Pollution Reduction Target. <https://www.whitehouse.gov/briefing-room/statements-releases/2021/04/22/fact-sheet-president-biden-sets-2030-greenhouse-gas-pollution-reduction-target-aimed-at-creating-good-paying-union-jobs-and-securing-u-s-leadership-on-clean-energy-technologies/>
- Tran, T., & Luong, V. T. (2015). Lithium Production Processes. En *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling* (pp. 81-124). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801417-2.00003-7>
- USGS. (2021). *Lithium Statistics and Information* (inf. téc.). U. S. Geological Survey. <https://www.usgs.gov/centers/nmic/lithium-statistics-and-information>

## REFERENCIAS

---

- USGS. (2022). *Lithium Statistics and Information* (inf. téc.). U. S. Geological Survey. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2022/mcs2022-lithium.pdf>
- USGS. (s.f.). *Lithium Statistics and Information — U.S. Geological Survey* (inf. téc.). U. S. Geological Survey. <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/lithium-statistics-and-information>
- Vasilyev, F., Virolainen, S., & Sainio, T. (2019). Numerical simulation of counter-current liquid–liquid extraction for recovering Co, Ni and Li from lithium-ion battery leachates of varying composition. *Separation and Purification Technology*, *210*, 530-540. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.036>
- Wang, D. h., Dai, H. z., Liu, S. b., Wang, C. h., Yu, Y., Dai, J. j., Liu, L. j., Yang, Y. q., & Ma, S. c. (2020). Research and exploration progress on lithium deposits in China. *China Geology*, *3*(1), 137-152. <https://doi.org/10.31035/cg2020018>
- World Nuclear Association. (2017). Lithium - World Nuclear Association. <https://world-nuclear.org/information-library/current-and-future-generation/lithium.aspx>
- Xiang, W., Liang, S., Zhou, Z., Qin, W., & Fei, W. (2016). Extraction of lithium from salt lake brine containing borate anion and high concentration of magnesium. *Hydrometallurgy*, *166*, 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.08.005>
- Xu, C., Dai, Q., Gaines, L., Hu, M., Tukker, A., & Steubing, B. (2020). Future material demand for automotive lithium-based batteries. *Communications Materials*, *1*(1). <https://doi.org/10.1038/s43246-020-00095-x>
- Yang, S., Liu, G., Wang, J., Cui, L., & Chen, Y. (2019). Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with functionalized ionic liquid. *Fluid Phase Equilibria*, *493*, 129-136. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2019.04.015>
- Zante, G., Braun, A., Masmoudi, A., Barillon, R., Trébouet, D., & Boltoeva, M. (2020). Solvent extraction fractionation of manganese, cobalt, nickel and lithium using ionic liquids and deep eutectic solvents. *Minerals Engineering*, *156*, 106512. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2020.106512>
- Zhang, L., Li, L., Shi, D., Li, J., Peng, X., & Nie, F. (2017). Selective extraction of lithium from alkaline brine using HBTA-TOPO synergistic extraction system. *Separation and Purification Technology*, *188*, 167-173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.028>
- Zhang, L., Shi, D., Li, L., Peng, X., Song, F., & Rui, H. (2019). Solvent extraction of lithium from ammoniacal solution using thenoyltrifluoroacetone and neutral ligands. *Journal of Molecular Liquids*, *274*, 746-751. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.041>
- Zhao, J. M., Shen, X. Y., Deng, F. L., Wang, F. C., Wu, Y., & Liu, H. Z. (2011). Synergistic extraction and separation of valuable metals from waste cathodic material of lithium ion batteries using Cyanex272 and PC-88A. *Separation and Purification Technology*, *78*(3), 345-351. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.12.024>
- Zhou, Z., Fan, J., Liu, X., Hu, Y., Wei, X., Hu, Y., Wang, W., & Ren, Z. (2020). Recovery of lithium from salt-lake brines using solvent extraction with TBP as extractant and FeCl<sub>3</sub> as co-extraction agent. *Hydrometallurgy*, *191*. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105244>