



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PURIFICACIÓN DE SOLUCIÓN LIXIVIADA DE LITIO UTILIZANDO RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

I.Q. LUZ MERCEDES OLIVAS DURÁN.

**DIRECTOR: DR. JESÚS LEOBARDO VALENZUELA
GARCÍA.**

Hermosillo, Sonora

Septiembre 2019

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

de la tesis presentada por:

Luz Mercedes Olivas Durán

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

Fecha



Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García
Presidente

Fecha



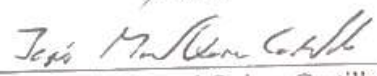
Dr. Martín Antonio Encinas Romero
Secretario

Fecha



Dr. Guillermo del Carmen Tiburcio Munive
Vocal

Fecha



Dr. Jesús Manuel Quiroz Castillo
Sinodal Externo



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ingeniería

Posgrado en Ciencias de la Ingeniería: Ingeniería Química

AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

30 de Agosto de 2019.

por la presente se hace constar que la estudiante: **Luz Mercedes Olivas Durán**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería.


DR. ABRAHAM ROGELIO MARTIN GARCÍA

COORDINADOR

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

POSGRADO EN
CIENCIAS DE
LA INGENIERÍA:
INGENIERÍA QUÍMICA

RESUMEN

Se realizó un estudio a nivel laboratorio para conocer el comportamiento para la adsorción de Litio utilizando resina de intercambio iónica tipo catiónica CAT100E, con soluciones sintéticas en medio alcalino. Las pruebas fueron realizadas en un reactor agitado, en condiciones de operación de temperatura constante 25°C y con un volumen de 250 mL por un periodo de 3 horas. Se evaluaron las variables de pH 11, 11.5 y 12, y distintas concentraciones de Litio (50, 100, 200, 300 mg/L). De manera alterna se trabajó con una columna empacada en donde los flujos fueron de 0.25, 0.5 y 1 mL/min, lo que no representó un variable significativa.

Los resultados mostraron que la adsorción de Litio más favorable fue la de un pH 11.5 con extracción de 92-93.5%. Con esto se puede decir que las resinas para ablandamiento de agua podrían funcionar para adsorción de litio.

ABSTRACT

A laboratory-level study was carried out to determine the behaviour for the adsorption of lithium using cationic exchange resin type CAT100E, with synthetic solutions in alkaline medium. The tests were carried out in a stirred reactor, under constant temperature operating conditions 25 C and with a volume of 250 mL for a period of 3 hours. The variables of pH 11, 11.5 and 12, and different concentrations of lithium (50, 100, 200, 300 mg/L) were evaluated. Alternately it was worked with a packed column where flows were 0.25,0.5 and 1 mL/min, which did not represent a significant variable.

The results showed that the most favorable Lithium adsorption was that of a pH 11.5 with extraction of 92-93.5%. With this it can be said that the resins for water softening could work for lithium adsorption.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABLAS	XI
AGRADECIMIENTOS.....	1
CAPÍTULO 1	2
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	2
1.1 Introducción	2
1.1 Justificación	5
1.2 Objetivo General	5
1.3 Objetivos Específicos.....	5
CAPÍTULO 2.....	6
REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Metalurgia extractiva del litio	6
2.1.1 Recuperación de litio de salmuera	6
2.1.2 Recuperación de litio de mineral/arcillas por hidrometalurgia	8
2.2 Adsorción e intercambio iónico	12

2.2.1	Adsorción	15
2.2.2	Intercambio iónico	16
2.2.3	Modelo de Langmuir	20
2.2.4	Modelo de Freundlich	21
CAPÍTULO 3.....		23
MATERIALES Y MÉTODOS		23
3.1	Metodología.....	25
3.2	Materiales y Equipo	25
3.2.1	Material.....	25
3.2.2	Equipo de laboratorio.....	26
3.2.3	Reactivos	26
3.3	Pruebas de adsorción.....	27
3.3.1	Pruebas de equilibrio	27
3.3.2	Pruebas en batch.....	27
3.3.3	Pruebas en columna.....	29
3.4	Variables del proceso.....	31
CAPÍTULO 4.....		32
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		32
1.4	Adsorción de litio en resina CAT100E.....	32
4.1.1	Pruebas en Batch, Cinética de Adsorción en resina CAT100E	35
4.1.1	Pruebas en columna.....	40

CAPÍTULO 5.....	43
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	43
CAPÍTULO 6.....	45
BIBLIOGRAFÍA	45
ANEXOS	48
Anexo A:.....	48
Anexo B:.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama para producción de litio a partir de salmuera (Outotec, 2016).	7
Figura 2. Proceso de recuperación de litio del mineral que contienen Li (Swain, 2017). 9	
Figura 3. Proceso de recuperación de litio a partir de arcilla con contenidos de Li a través de la cloración (Swain, 2017).	11
Figura 4. Descripción esquemática de los procesos de absorción (a), adsorción (b) e intercambio iónico (c) (Dorfner K., 1990).	12
Figura 5. Diagrama de flujo utilizado para el desarrollo de las pruebas batch.	28
Figura 6. Metodología utilizada para pruebas batch.	28
Figura 7. Diagrama de flujo utilizado para el desarrollo de las pruebas batch.	29
Figura 8. Diagrama para el desarrollo de las pruebas en columna.	30
Figura 9. Efecto de la concentración inicial de Litio para la adsorción en la resina CAT100E. Condiciones: pH= 11, Temperatura=25°C, 5g. de resina CAT100E.	32
Figura 10. Efecto de la concentración inicial de Litio para la adsorción en la resina CAT100E. Condiciones: pH= 11.5, Temperatura=25°C, 5g. de resina CAT100E.	33
Figura 11. Efecto de la concentración inicial de Litio para la adsorción en la resina CAT100E. Condiciones: pH= 12, Temperatura=25°C, 5g. de resina CAT100E.	34
Figura 12. Equilibrio entre Litio en resina vs Litio en solución.	35
Figura 13. a) Isotherma de Freundlich; b) Isotherma de Langmuir para analizar el intercambio iónico de Litio, condiciones de experimentación tiempo de contacto= 3 horas, pH=11.5 y T=25°C.	36
Figura 14. Ajuste de Isotherma de Langmuir condiciones de experimentación tiempo de contacto= 3 horas, pH=11.5 y T=25°C, para determinación de adsorción de litio en resina CAT100E.	38
Figura 15. Ajuste de Isotherma de Freundlich condiciones de experimentación tiempo de contacto= 3 horas, pH=11.5 y T=25°C, para determinación de adsorción de litio en resina CAT100E.	39
Figura 16. Comportamiento inicial y final para la adsorción de litio en la resina CAT100E.	40
Figura 17. Muestra el comportamiento inicial y final para la adsorción de litio en la resina CAT100E.	41

Figura 18. Muestra el comportamiento inicial y final para la adsorción de litio en la resina CAT100E, con una alimentación de flujo de 0.25 mL/min, pH 11.5 y temperatura ambiente 25 °C.	41
Figura 19. Reactor en donde se lleva a cabo la lixiviación.....	53
Figura 20. pH final obtenido después de 8 horas de lixiviación.	54
Figura 21. Filtración para la obtener la solución final.....	54

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Características de las resinas de intercambio iónico empleadas en distintos procesos de aguas (Crittenden et al., 2005).....	14
Tabla 2. Características físicas y químicas de la resina catiónica CAT100E (Aquatrol, 2019).....	24
Tabla 3. Concentraciones utilizadas para la realización de la experimentación.....	25
Tabla 4. Parámetros de los modelos de adsorción de Isoterma de Freundlich e Isoterma de Langmuir y sus coeficientes.	37
Tabla 5.Efecto de la concentración inicial de Litio para la adsorción en la resina CAT100E. Condiciones: pH= 11, Temperatura=25°C, 5g. de resina CAT100E; los resultados gráficos se presentan en la Figura 7.	50
Tabla 6. Efecto de la concentración inicial de Litio para la adsorción en la resina CAT100E. Condiciones: pH= 11.5, Temperatura=25°C, 5g. de resina CAT100E; los resultados gráficos se presentan en la Figura 8.	50
Tabla 7.Efecto de la concentración inicial de Litio para la adsorción en la resina CAT100E. Condiciones: pH= 12, Temperatura=25°C, 5g. de resina CAT100E; los resultados gráficos se presentan en la Figura 9.	51
Tabla 8. Comportamiento inicial y final para la adsorción de litio en la resina CAT100E, 66.5 g de empaque, alimentación de flujo de 1 mL/min, pH 11.5 y temperatura ambiente 25°C.....	51
Tabla 9. Comportamiento inicial y final para la adsorción de litio en la resina CAT100E, 66.5 g de empaque, alimentación de flujo de 0.5 mL/min, pH 11.5 y temperatura ambiente 25°C.....	52
Tabla 10. Comportamiento inicial y final para la adsorción de litio en la resina CAT100E, 66.5 g de empaque, alimentación de flujo de 0.25 mL/min, pH 11.5 y temperatura ambiente 25°C.	52

AGRADECIMIENTOS

A mis padres por su apoyo incondicional, a mis hermanas por esas compañías en las largas noches de estudio y a mi prometido por ser siempre mi gran apoyo.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT, México), a la Universidad de Sonora, en especial al Departamento de Posgrado en Ciencias de la ingeniería: Ingeniería Química, por brindarme las herramientas necesarias para el desarrollo de mi proyecto de maestría.

Gracias a mis sinodales: Dr. Jesús Leobardo Valenzuela, Dr. Martín Antonio Encinas Romero, Dr. Guillermo del Carmen Tiburcio Munive y Dr. Jesús Manuel Quiroz Castillo; por sus atenciones y la buena disposición en el desarrollo de este proyecto.

A mis compañeros de maestría, por esos momentos inolvidables que compartimos.

Mi más sentido agradecimiento al Ing. Leobardo Ledezma Rascón Director de Hidrosistemas del Pacífico S.A. de C.V., por contribuir con materia prima utilizada en este proyecto de investigación.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

En los últimos años, la necesidad de litio ha aumentado considerablemente. Esto es por el hecho de que el litio es un elemento indispensable para la elaboración de baterías de ion litio utilizadas en aplicaciones tecnológicas (sistemas portátiles como celulares, laptops, tabletas electrónicas, automóviles, entre otros), por ello, la rápida tasa de consumo en el mercado es superior al 10% anual y no olvidando su uso actual para la fabricación de productos cerámicos, composiciones de lubricantes, aleaciones metálicas, sistemas de refrigeración y otras áreas como la medicina.

La exploración del litio en el sector minero genera un fuerte debate sobre el potencial y alcance como un mineral clave y estratégico para el futuro en el campo energético, el gran interés de extracción por este mineral (capacidad de almacenamiento de carga energética por más tiempo comparado con las baterías convencionales) lo convierte en un “mineral clave”, para la generación de baterías; en particular en la fabricación de baterías para automóviles electrónicos.

El litio puede obtenerse de diferentes fuentes, tales como yacimientos minerales (principalmente espodumeno $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ y petalita $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) y salmueras naturales con alta concentración de litio (Meshram, Pandey, & Mankhand, 2014). La localización de las salmueras más importantes en términos de calidad y volumen son el “Salar de Uyuni” en Bolivia, el “Salar de Atacama” en Chile y por último el “Salar del Hombre Muerto” al norte de Argentina, en donde este conjunto forma lo que se conoce como “El Triángulo del Litio”, con las reservas de mayor concentrado a nivel mundial.

Por otro lado, México, país reconocido mundialmente por su riqueza en minerales, no cuenta con yacimientos en etapa de explotación de litio; a la fecha en los estados de

Baja California, San Luis Potosí-Zacatecas y Sonora se encuentran en etapa de exploración de tres yacimientos que contienen este mineral (Coordinación General de Minería, 2014).

Ubicando al estado de Sonora como líder en productividad minera de la República Mexicana, siendo el principal productor de cobre, grafito, wollastonita, carbón antracítico y el único productor de molibdeno. Además de producir el 24% del oro del país, es un importante productor de plata, fierro y minerales no metálicos como: barita, silica, yeso, sal y zeolitas. Se encontró que en la región de Bacanora en donde se iniciaron exploraciones dirigidas por US Borax, se confirmaron los altos valores de litio en muestras de las unidades de arcilla en las áreas de concesión Buenavista y La Ventana (Carl G. Verley, P. Geo., Martin F. Vidal, Lic. Geo., Ellen MacNeill, 2012).

El Proyecto Litio de Sonora, ubicado a 180 kilómetros al noreste de Hermosillo, dentro del municipio de Bacadéhuachi, se encontraron rocas volcánicas representadas litológicamente por basalto-andesita, riolita e ignimbrita, así como por dos horizontes de arcilla constituidos básicamente por material volcánico, que desde el punto de vista económico resultan atractivas por sus contenidos de litio (Carl G. Verley, P. Geo., Martin F. Vidal, Lic. Geo., Ellen MacNeill, 2012).

El aumento de la demanda de litio para diversas aplicaciones requiere, por lo tanto, la prospección y procesamiento de todos los recursos viables. Normalmente el litio se extrae de yacimientos minerales por dos procesos: ácido y alcalino, aunque también se intenta la cloración en algunos casos, normalmente se aplican procesos de intercambio iónico para el procesamiento de los licores de lixiviación obtenidos a partir de espodumeno, petalita y parcialmente de zinnwaldita.

La extracción de litio de yacimientos minerales emplea tostación seguido de lixiviación obteniendo Li_2CO_3 de muy alta pureza, mientras que su extracción de salmueras es un proceso de mayor sencillez por involucrar evaporación, precipitación, adsorción e intercambio iónico (D.E., 2004) pero se tiene un grado de pureza menor comparado con el obtenido de yacimientos minerales.

El presente trabajo permitirá desarrollar un método para la etapa de purificación de soluciones de litio, utilizando resinas de intercambio iónico, para obtener soluciones de litio para el uso en baterías.

1.1 Justificación

Por lo mencionado anteriormente, este trabajo busca desarrollar una alternativa en el uso de resinas de intercambio iónico para la etapa de purificación de litio en soluciones de lixiviación.

1.2 Objetivo General

Utilizar resinas de intercambio iónico para la obtención de una solución purificada y concentrada de litio.

1.3 Objetivos Específicos

- Determinación experimental en pruebas batch: efecto del pH y concentración, con las constantes: resina/solución, la velocidad de agitación y temperatura.
- Obtención de isothermas de adsorción Langmuir y Freundlich utilizando la resina Aquatrol CAT100E.
- Determinación experimental de pruebas en columna: velocidad de flujo, con las constantes: relación resina/solución, temperatura y pH para evaluar la concentración de final de solución.

CAPÍTULO 2

REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metalurgia extractiva del litio

El litio puede ser obtenido de diversas fuentes naturales, ejemplo de esto son los minerales como lepidolita, petalita, espodumeno, amblygonita; de arcillas como es la hectorita; salares y depósitos subterráneos como las aguas geotérmicas.

2.1.1 Recuperación de litio de salmuera

La salmuera es de los recursos más importantes para la recuperación de litio, teniendo en cuenta el punto de vista económico y científico, para llevar a cabo este tipo de recuperación es necesario que se tomen en cuenta los siguientes puntos:

- Disponibilidad de la laguna y localización adecuada para la evaporación solar
- Concentración de litio en la salmuera
- Contar con la relación de la tierra alcalina y los metales alcalinos presentes
- Complejidad de la fase química (evaporación, geotérmica, campos petroleros con salmuera)

Durante la evaporación de la salmuera, aproximadamente el 50% de la salmuera natural inicial, queda litio en la salmuera residual. Este fenómeno se ha atribuido a la retención de litio por las sales precipitadas. La salmuera residual está fuertemente cargada con Mg^{2+} en comparación con Na^+ y K^+ , lo que hace que la recuperación de litio de esta salmuera residual sea más difícil (Meshram et al., 2014). La recuperación de litio de la salmuera no sigue ningún esquema general porque cada proceso es específico de

acuerdo con la composición del campo de salmuera. A diferencia de los minerales y la arcilla, una ventaja importante de la salmuera es que ya está disponible en la solución.

Se han descrito varias técnicas para la separación y purificación de litio, recientemente, existen diagramas propuestos para la producción de litio a partir de salmuera y agua de mar. En el proceso propuesto, el intercambio iónico, la extracción líquido-líquido, la adsorción y la electrodiálisis son el importante proceso de hidrometalurgia necesario para concentrar el litio antes de la producción que se ha propuesto.

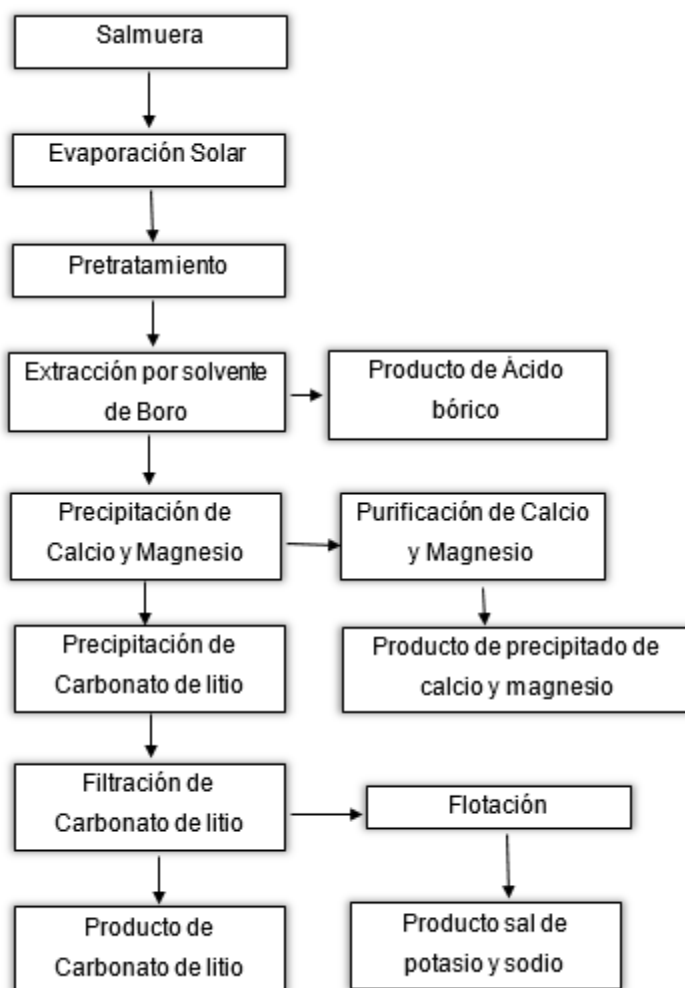


Figura 1. Diagrama para producción de litio a partir de salmuera (Outotec, 2016).

2.1.2 Recuperación de litio de mineral/arcillas por hidrometalurgia

El litio mineral puede ser extraído por dos tipos de procesos: ácido y alcalino, aunque de manera no muy usual también puede ser implementada la cloración (Meshram et al., 2014). El procesamiento de los minerales/concentrado (lepidolita, amblygonita y zinnwaldita) se aplica una digestión ácida con H_2SO_4 para ayudar en la descomposición de la estructura de los silicatos (Jandová, Vu, Belková, Dvořák, & Kondás, 2009).

El proceso comercial de recuperación de litio híbrido a partir de minerales ricos en este mineral se representa de manera esquemática en la Figura 2, en donde la recuperación consiste en el beneficio del mineral (someten a una separación física para producir el concentrado) y aplicación de metalurgia extractiva.

La digestión alcalina es adecuada para la descomposición de espondumeno y lepidolita en gran parte mediante el tratamiento de carbonato de potasio para producir hidróxido de litio. En el proceso alcalino / yeso, el mineral se hace reaccionar con piedra caliza o una mezcla de sulfato de calcio con óxido de calcio y/o hidróxido por calentamiento para convertir el silicato en aluminato de litio soluble del que se obtiene $LiOH$ o Li_2CO_3 . Por lo tanto, la mayoría de los procesos alcalinos implican el calentamiento de minerales de litio con sales alcalinas o en procesos hidrotermales más avanzados por descomposición en soluciones que contienen Na_2CO_3 , $NaOH$, Na_2SO_4 y/u otras sales alcalinas a temperatura y presión elevadas. Se aplican procesos de intercambio iónico para el procesamiento de los licores de lixiviación obtenidos de espodumeno, petalita y en parte de zinnwaldita.

Usualmente en el proceso híbrido después de realizarse la concentración, se somete a calcinación (tostación con piedra caliza y el mineral mezclados en el horno para llegar a alcanzar una temperatura de $750^{\circ}C$) seguido por la lixiviación para disolver el litio en la fase acuosa. Después de la lixiviación, la solución de lixiviación se purifica. Finalmente, Li_2CO_3 se produce a través de carbonatación. La eficiencia de recuperación de litio es por encima del 85%. El método más fácil de recuperación de litio del licor de lixiviación es concentrar la solución antes de la precipitación por carbonatación de Li_2CO_3 con adición de carbonato de sodio.

La reacción química es la siguiente:

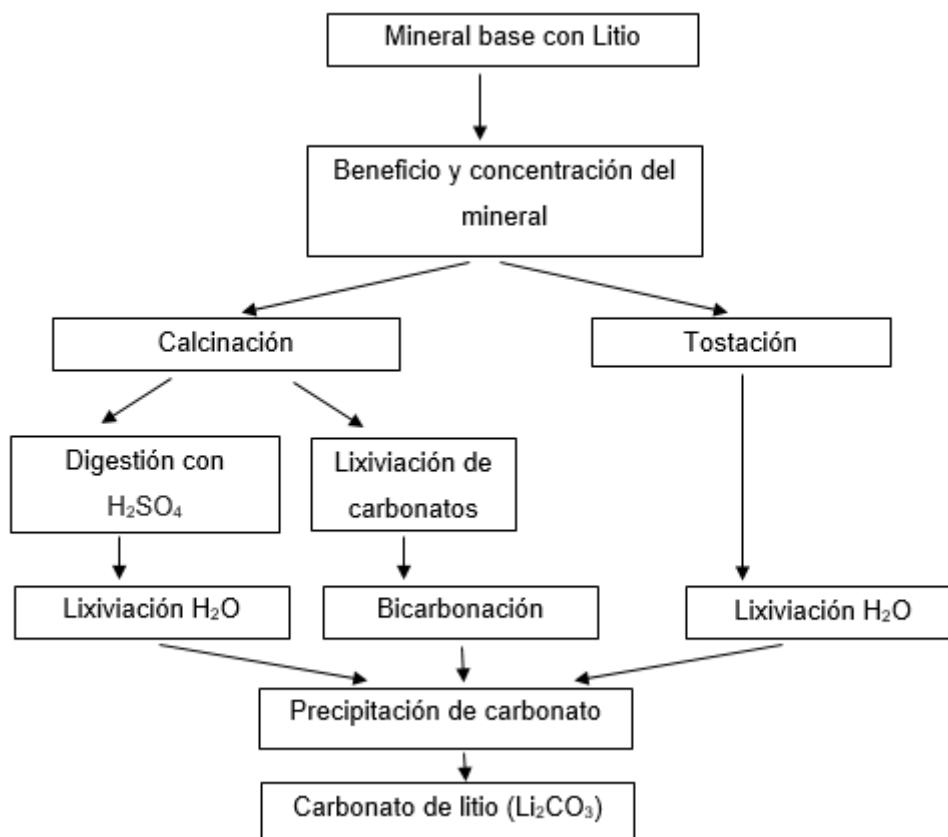
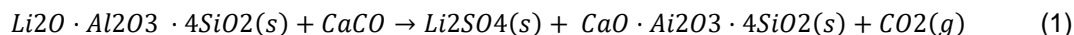


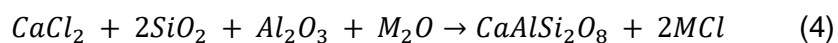
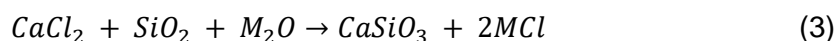
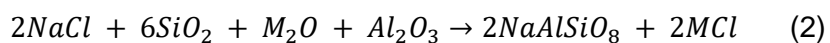
Figura 2. Proceso de recuperación de litio del mineral que contienen Li (Swain, 2017).

En la técnica de cloración como se muestra en la Figura 3, el mineral se mezcla con limonita, se calienta en el rango de temperatura de 880 a 1100 °C en un horno, después de la volatilización, el mineral se lixivia con HCl al 20%. Luego se introduce agua con el HCl, que es necesario para la cloración selectiva de litio y se elimina por cloración los componentes indeseables. Finalmente, el Li_2CO_3 se precipita a través de la carbonatación mediante la adición de carbonato de sodio, que produce hasta un 80%. Después de la precipitación, el Li_2CO_3 precipitado se separó mediante separación sólido-

líquido, seguido de Li_2CO_3 puro recuperado por secado. Décadas antes, el proceso se consideraba no económico debido a:

- El costo energético para volatizar la solución
- El ácido invertido
- Y el costo de la piedra caliza añadida al mineral antes del calentamiento

La cloración de lepidolita con HCl se logra a temperatura más baja (935 °C) dando un alto rendimiento durante la lixiviación en comparación con el tostado de espodumeno. El litio en el espodumeno se convertido a cloruro de litio (LiCl) a una temperatura más alta (1100 °C); mencionando que la recuperación es bastante baja. En el proceso de cloración, cuando el mineral se sinteriza con NH_4Cl y CaCl_2 en un horno a 750 °C, ~ 98% del litio contenido en espodumeno se convierte en cloruro, que puede ser lixiviado con agua. El proceso de cloración con cloruro de calcio y/o cloruro de sodio con lepidolita lo representaron de la siguiente manera:



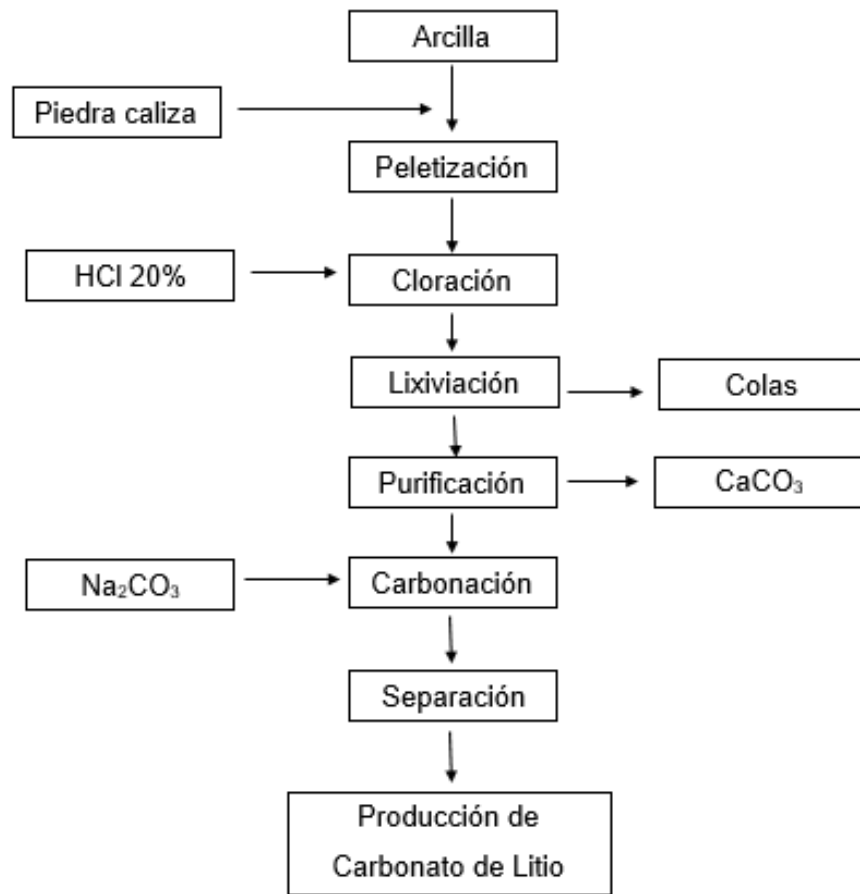


Figura 3. Proceso de recuperación de litio a partir de arcilla con contenidos de Li a través de la cloración (Swain, 2017).

2.2 Adsorción e intercambio iónico

La adsorción y el intercambio iónico comparten tantas características comunes con respecto a la aplicación en procesos de lecho fijo y por lotes, pueden agruparse como sorción para un tratamiento unificado. Estos procesos involucran la transferencia y la distribución de equilibrio resultante de uno o más solutos entre una fase fluida y partículas. La partición de un solo soluto entre las fases fluidas y absorbidas o la selectividad de un sorbente hacia múltiples solutos hace posible separar los solutos de una fase de fluido en masa o entre sí (Levan et al., n.d.).

Puede pensarse que el intercambio iónico se diferencia claramente de la adsorción, ya que en ésta se adsorbe una especie de una disolución sin que ésta sea reemplazada por otra especie presente en el adsorbente. Sin embargo, la diferencia no es tan evidente, puesto que el intercambio iónico viene acompañado de fenómenos de adsorción y desorción. Por su parte, el intercambio iónico podría confundirse con el fenómeno de adsorción cuando el intercambio se da en la superficie de un intercambiador iónico no poroso. De la misma manera, cuando el ion se introduce dentro de la red polimérica de una resina porosa de intercambio iónico podría considerarse como un proceso de absorción ya que los mecanismos y los valores de energía que se dan son los mismos. Sin embargo, en ambos casos, se estaría reduciendo el estudio a un tratamiento fenomenológico. Los tres procesos difieren claramente por los mecanismos de retención de los solutos, como puede observarse en la Figura 4:

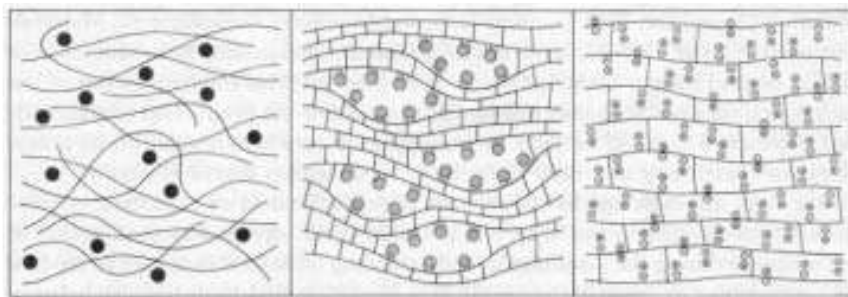


Figura 4. Descripción esquemática de los procesos de absorción (a), adsorción (b) e intercambio iónico (c) (Dorfner K., 1990).

En definitiva, puede definirse el fenómeno de absorción como la penetración de una sustancia dentro del material absorbente según sus propiedades polares, de manera que una sustancia polar será más afín a un absorbente polar y una sustancia apolar lo será a un absorbente apolar. El fenómeno de adsorción se basa en la retención del soluto a través de fuerzas físicas, normalmente de Van der Waals, asociadas con la superficie interna del sólido adsorbente. Por último, en el intercambio iónico, el soluto se retiene mediante la interacción electrostática con los grupos iónicos del intercambiador.

La separación de los componentes de un fluido se puede efectuar al contactarlos con un sólido que tenga una atracción preferencial para algunos de ellos. Tales procesos son cuantitativamente significativos cuando las superficies específicas de los sólidos se miden en cientos de m^2/g . Los materiales adecuados son masas de numerosos poros finos que fueron generados por la expulsión de sustancias volátiles. Los adsorbentes más importantes son carbón activado, preparado por volatilización parcial o combustión de un cuerpo carbonoso, y alúmina activada, gel de sílice y tamices moleculares que se forman por expulsión de vapor de agua de un sólido.

La cantidad de adsorción está limitada por la superficie disponible y el volumen de poros, y también depende de la naturaleza química del fluido y el sólido. La velocidad de adsorción también depende de la cantidad de superficie expuesta, además, de la velocidad de difusión a la superficie externa ya través de los poros del sólido para acceder a la superficie interna que comprende la mayor parte de la superficie. Las velocidades de difusión dependen de la temperatura y las diferencias en la concentración o presiones parciales. Cuanto menor es el tamaño de partícula, mayor es la utilización de la superficie interna, pero también mayor es la caída de presión para el flujo de fluido a granel a través de una masa de las partículas.

Tabla 1. Características de las resinas de intercambio iónico empleadas en distintos procesos de aguas (Crittenden et al., 2005).

<i>Tipo de resina</i>	<i>Reacción fundamental de intercambio iónico</i>	<i>Iones regenerantes (X⁺)</i>	<i>pK</i>	<i>Capacidad de intercambio, meq/L</i>	<i>Iones Eliminados</i>
Catiónica ácido fuerte	$n[\text{RSO}_3^-]\text{X}^+ + \text{M}^{n+} \leftrightarrow [\text{nRSO}_3^-]\text{M}^{n+} + \text{nX}^+$	H ⁺ o Na ⁺	< 0	1.7-2.1	Forma H ⁺ : cualquier catión Forma Na ⁺ : cationes divalentes Cationes divalentes >> cationes monovalentes
Catiónica ácido débil	$n[\text{RCOO}^-]\text{X}^+ + \text{M}^{n+} \leftrightarrow [\text{nRCOO}^-]\text{M}^{n+} + \text{nX}^+$	H ⁺	4 - 5	4-4.5	Forma OH ⁻ : cualquier anión Forma Cl ⁻ : sulfato, nitrato, perclorato
Aniónica base fuerte – Tipo 1	$n[\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{X}^- + \text{A}^{n-} \leftrightarrow [\text{nR}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+]\text{A}^{n-} + \text{nX}^-$	OH ⁻ o Cl ⁻	> 13	1-1.4	Forma OH ⁻ : cualquier anión Forma Cl ⁻ : sulfato, nitrato, perclorato
Aniónica base fuerte – Tipo 2	$n[\text{R}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})\text{N}^+]\text{X}^- + \text{A}^{n-} \leftrightarrow [\text{nR}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH})\text{N}^+]\text{A}^{n-} + \text{nX}^-$	OH ⁻ o Cl ⁻	> 13	2-2.5	Forma OH ⁻ : cualquier anión Forma Cl ⁻ : sulfato, nitrato, perclorato
Aniónica base débil	$[\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{HX} + \text{HA} \leftrightarrow [\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{N}]\text{HA} + \text{HX}$	OH ⁻	5,7 – 7,3	2-3	Aniones divalentes >> aniones monovalentes

X: Cation no metálico; M: Cation metálico; A: anión.

2.2.1 Adsorción

La adsorción puede definirse como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse en la interfase, donde la composición interfacial es diferente al seno del fluido.

El fenómeno de adsorción es de particular relevancia en la ciencia de los coloides y superficies. El proceso de adsorción de átomos y moléculas en la interfase, es una de las principales formas en que la interfase de alta energía puede modificarse para disminuir la energía total del sistema. La adsorción puede ocurrir en cualquier tipo de interfase (Líquido-Gas, Sólido-Gas, Líquido-Sólido) (Treybal, 1990).

La adsorción que ocurre en la interfase líquido-sólido se calcula de la siguiente forma:

$$q_e = V \left(\frac{C_0 - C_e}{M} \right) \quad (5)$$

Donde:

q_e (mol/g) son los moles adsorbidos por gramo de adsorbente, V es el volumen de la solución, C_0 es la concentración inicial de adsorbato, C_e concentración de equilibrio y M es la cantidad adsorbente.

2.2.2 Intercambio iónico

Los procesos de intercambio iónico son los procesos en los que una fase sólida (intercambiador de iones) reacciona en una reacción de doble intercambio cuando entra en contacto con una fase líquida con electrolitos. En realidad, esto no debe considerarse como una verdadera reacción química, ya que implica la redistribución de iones entre dos fases por difusión (Levan et al., n.d.).

En el proceso de intercambio iónico, los iones de carga positiva en algunos casos (cationes) y la carga negativa en otros (aniones) del fluido (generalmente una solución acuosa) reemplazan a los iones de la misma carga inicialmente en el sólido. El intercambiador de iones contiene grupos funcionales unidos permanentemente de tipo de carga opuestos (o, en casos especiales, notablemente los intercambiadores de base débil actúan como si lo hicieran). Las resinas de intercambio catiónico generalmente contienen grupos ácido sulfónico unidos; menos comúnmente, estos grupos son carboxílicos, fosfónicos, fosfínicos, etc. Las resinas aniónicas involucran grupos de amonio cuaternario (fuertemente básico) u otros grupos amino (débilmente básico).

El funcionamiento de los grupos funcionales de las resinas, en donde se intercambian en el caso más sencillo iones H^+ y OH^- , presentes en la solución según sea el tipo de intercambiadores. De ahí que, generalizando todavía más la definición, podemos considerar las resinas intercambiadoras de iones como ácidos o bases orgánicas, de fórmula general $R - H$ y $R - OH$ en donde R , representa una estructura molecular orgánica, originada por condensación o polimerización, que contiene casi siempre cadenas laterales largas.

Si el ion intercambiable en la resina es el H^+ , evidentemente podrá ser sustituido por otros iones de su mismo signo según la siguiente ecuación:



En el segundo caso, se tendría análogamente:



La mayoría de los intercambiadores de iones en uso a gran escala se basan en resinas sintéticas, ya sea preformadas y luego reaccionadas químicamente, como poliestireno, o formadas a partir de monómeros activos (ácidos olefínicos, aminas o fenoles). Las zeolitas naturales fueron los primeros intercambiadores de iones, y las zeolitas naturales y sintéticas están en uso hoy en día.

El intercambio iónico puede considerarse como una reacción reversible que involucra cantidades químicamente equivalentes (Levan et al., n.d.). Un ejemplo común para el intercambio de cationes es la familiar reacción de ablandamiento del agua.

Las características ideales que una resina de intercambio iónico debería tener son (Valcarcel, 1994):

- ✓ Resistencia química y física.
- ✓ Tamaño de partícula controlable y uniforme.
- ✓ Alta capacidad de intercambio.
- ✓ Conservación de la capacidad.
- ✓ Rapidez en alcanzar el equilibrio.
- ✓ Estructura de gel hidrofílico (hinchable).

Es imposible que una resina cumpla con todas las características mencionadas anteriormente; pero debe de tomarse en cuenta cuáles son las características con prioridad para la experimentación que se quiere realizar. Las resinas “tipo gel” poseen gran capacidad de hinchamiento y alcanzan el equilibrio rápidamente y, por otra parte para una mayor efectividad y mayor capacidad se cuenta con las resinas isoporosas.

Enseguida se presentan las propiedades con las que debe de contar una resina de intercambio iónico (Dorfner, K. 1991; Helffrich, F. 1995):

- ✓ *Características físicas*
Color, densidad y tamaño de grano. El color de las perlas depende del grado de entrecruzamiento, del tipo de grupo funcional, pureza de los reactivos de síntesis, retención de disolventes, etc. pudiendo ser desde marrón a blanco. La densidad

oscila entre 1.1 y 1.4 g/ml, según el grado de hidratación de la resina. El tamaño de grano es muy variable, según la utilidad que se le quiera dar.

✓ *Estabilidad*

Diversos factores afectan a la estabilidad: temperatura, corrosión química o resistencia mecánica. La temperatura puede provocar la disminución del grado de entrecruzamiento o de grupos ionogénicos. Por lo que respecta a la corrosión química, las resinas resisten el ataque de ácidos y bases fuertes, así como de agentes redox débiles. Sin embargo, son atacadas por agentes reductores u oxidantes más potentes. Por último, las resinas se ven también dañadas por efectos mecánicos, así ocurre con el deterioro externo de las perlas debido al uso continuo y a la presión a la que son sometidas durante los procesos de aplicación correspondientes.

✓ *Capacidad*

La capacidad de una resina hace referencia al número de grupos ionogénicos por unidad de masa o volumen de intercambiador. Esta propiedad es independiente del tamaño de partícula, de la naturaleza del ion o de las condiciones experimentales.

✓ *Grado de entrecruzamiento*

Depende, en las resinas formadas por polimerización, de la cantidad de DVB presente en la polimerización. Afecta tanto a las propiedades físicas (porosidad, hinchamiento y resistencia mecánica) como a las intercambiadoras (capacidad, selectividad y propiedades cinéticas). Como también se ha comentado, un grado de entrecruzamiento pequeño permite que la resina se pueda hinchar mucho, llegando, incluso, a disolverse. En cambio, un grado de entrecruzamiento elevado proporciona mayor resistencia y solidez a la resina, así como mayor selectividad, baja porosidad y poca capacidad de hinchamiento, lo cual dificultará el movimiento de los iones, siendo más bajas tanto la capacidad como la velocidad de intercambio.

✓ *Hinchamiento (Swelling)*

Las resinas tienden a absorber disolvente del medio en el que están, aumentando su volumen gracias a su estructura de gel elástico. El hinchamiento se debe principalmente a la presión osmótica o diferencia de presión con la disolución

externa creada por la alta concentración iónica interna. Esta presión, que tiende a disminuir la concentración iónica interna tomando disolvente del medio e hinchando la resina, está en equilibrio con las fuerzas de flexibilidad de la resina. Por otra parte, el equilibrio de hinchamiento depende, además, de:

1. La naturaleza del intercambiador: mientras una resina de tipo gel tiende a absorber mucha cantidad de disolvente.
2. La naturaleza del grupo ionogénico: cuanto más disociados están estos grupos y mayor es su tendencia a solvatare mayor, es el hinchamiento-
3. La naturaleza de los iones lábiles: el volumen de la resina aumenta cuanto mayor es el tamaño de los iones hidratados y disminuye al aumentar la carga del ion.
4. El grado de entrecruzamiento: cuanto mayor es el entrecruzamiento, la resina tiene menor capacidad de hinchamiento, puesto que un mayor número de cruces entre las cadenas provoca que la red polimérica sea más rígida.
5. La capacidad o número de grupos ionogénicos: al aumentar la capacidad, aumenta también el hinchamiento, como consecuencia de un mayor gradiente osmótico con la solución externa.
6. La concentración de la disolución externa: consecuentemente a lo indicado anteriormente, la concentración de la disolución externa afecta a la diferencia de concentraciones interna y externa y, por tanto, a la presión osmótica. Este factor es más importante en resinas poco reticuladas.
7. La polaridad del disolvente: las resinas intercambiadoras se hincharán más por disolventes polares que por poco polares, ya que los disolventes polares interaccionan mejor con iones, grupos iónicos y grupos polares de la resina.

2.2.3 Modelo de Langmuir

Se desarrolló originalmente para describir la adsorción en las fases sólido-gas en carbón activado. Este modelo empírico asume adsorción en monocapa (la capa adsorbida es de una molécula de espesor), la adsorción sólo puede ocurrir en un cierto número finito de sitios en la superficie que son idénticos, equivalentes, sin interacción lateral (las moléculas adsorbidas no interaccionan entre sí), incluso en sitios adyacentes (Foo & Hameed, 2010). En su derivación, la isoterma de Langmuir se refiere a que cada molécula posee entalpía constante y energía de activación de sorción (todos los sitios poseer la misma afinidad para el adsorbato).

Puede expresarse de la siguiente forma:

$$q_e = (C_0 - C_f) \cdot \left(\frac{V}{M}\right) \quad (8)$$

Donde q_e es unidad de masa de adsorbato entre la masa del absorbente en el equilibrio(mg/g), C_0 es la concentración inicial de litio en mg/l, C_f es la concentración de litio en el equilibrio en mg/l, V es el volumen de la solución en l, y M es la masa de la resina CAT100E en g.

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

Donde q_e es unidad de masa de adsorbato entre la masa del absorbente en el equilibrio (mg/g), q_{max} y K_L son las constantes de Langmuir, relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y energía de adsorción; C_e es la concentración de litio en el equilibrio en mg/l.

La ecuación en su forma lineal:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \frac{1}{q_{max} b} \frac{1}{C_e} \quad (10)$$

La ecuación anterior es utilizada para hacer el análisis de los datos en equilibrio, graficando $\frac{1}{q_e}$ contra $\frac{1}{C_e}$ obteniendo una recta si dichos datos se ajustan a este modelo. En su formulación, este modelo empírico supone una adsorción en monocapa (la capa adsorbida es una molécula en la contracción), con adsorción solo puede ocurrir en un número finito (fijo) de sitios localizados definidos, que son idénticos y equivalentes, sin interacción lateral ni impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas, incluso en sitios adyacentes. En su derivación, la isoterma de Langmuir se refiere a la adsorción homogénea, en la que cada molécula posee entalpías constantes y energía de activación de la sorción (todos los sitios poseen igual afinidad por el adsorbato), sin transmigración del adsorbato en el plano de la superficie.

Gráficamente, se caracteriza por una meseta, un punto de saturación de equilibrio donde una vez que una molécula ocupa un sitio, no puede tener lugar más adsorción. Además, la teoría de Langmuir ha relacionado la rápida disminución de las fuerzas atractivas intermoleculares con el aumento de la distancia.

2.2.4 Modelo de Freundlich

La isoterma de Freundlich es la relación más antigua conocida que describe la adsorción no ideal y reversible, no se limita a la formación de monocapa. Este modelo empírico se puede aplicar a adsorción de múltiples capas, con una distribución no uniforme de entalpía de adsorción y más afinidad de la superficie heterogénea. En sus inicios se desarrolló para la adsorción de carbón animal, lo que demuestra que la relación del adsorbato en una masa dada de adsorbente para el soluto no fue una constante a diferentes concentraciones de la solución (Foo y Hameed, 2010).

Se puede derivar teóricamente una expresión de este tipo suponiendo que la superficie contiene diferentes tipos de centros de adsorción. Por ésta razón el calor de adsorción no es uniforme en la superficie, Freundlich propuso una relación empírica para la isoterma de la forma:

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad (11)$$

Donde los parámetros son K es la constante de Freundlich y $1/n$ es una constante adimensional menor que 1. Se pueden obtener del ajuste lineal de la expresión en forma logarítmica

$$\ln q_e = \ln K + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \quad (12)$$

La representación de $\ln q_e$ contra $\ln C_e$ permite obtener n de la pendiente y K de la ordenada en el origen.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

En materia de adsorción, se han investigado algunos adsorbentes. Enfocándonos un poco en adsorbentes de bajo costo, se toman en cuenta las resinas de intercambio iónico para ablandamiento de aguas; las cuales por las características que presenta la solución de lixiviación con la se va a trabajar, se tomó la decisión de evaluar la adsorción de litio en este tipo de resina.

La Tabla 2 muestra la composición química y física de la resina de intercambio iónico utilizada durante las pruebas en batch y columna, Aquatrol CAT100E (ver ficha técnica en Anexos A), en donde se evaluó la eficiencia para la adsorción de litio; esta resina catiónica de base fuerte fue evaluada en la experimentación para la adsorción a diferentes pH y concentraciones.

La evaluación de la resina CAT100E se llevó a cabo por a partir de la preparación de soluciones sintéticas (Li, Ca, Mg) por las técnicas de pruebas en batch y pruebas en una columna empacada con parámetros de control de temperatura, pH y concentraciones; con ello se realizaron los ajustes de para análisis de las isothermas de adsorción (Isotherma de Freundlich e Isothermas de Langmuir).

Tabla 2. Características físicas y químicas de la resina catiónica CAT100E (Aquatrol, 2019).

Estructura de matriz polimérica	Poliestireno entrecruzado divinilbenceno
Forma física y apariencia	Amarillentas- Marrón, Ámbar- Amarillentas
Cuenta de cuentas enteras	95% min
Grupos funcionales	R-SO ₃
Forma iónica	Na ⁺
Rango de tamaño	16 - 50 Malla húmeda
Rango de tamaño de partícula estándar	+1.2 mm <5%, - 0.3 mm <1%
Retención de humedad, forma Na ⁺	46-50%
Hinchazón Na ⁺ → H ⁺	8-10%
Gravedad específica, forma de Na ⁺ húmedo	1.27
Capacidad Total de Intercambio, Forma Na ⁺	
Húmedo, volumétrico	1.9 eq/L min.
Seco, peso	4.5 eq/kg min.
Temperatura de funcionamiento, forma de Na ⁺	248°F (120°C)
Estabilidad del rango de pH	0-14

3.1 Metodología

Se prepararon soluciones a diferentes concentraciones iniciales de los metales a tratar (litio, calcio, magnesio), dichas concentraciones se muestran en la siguiente Tabla 3.

Tabla 3. Concentraciones utilizadas para la realización de la experimentación.

[mg/L] Li	[mg/L] Ca	[mg/L] Mg
50	5	2.5
100	10	5
200	20	10
300	30	15

Las soluciones fueron preparadas a partir de estándares para absorción atómica de litio, calcio y magnesio. Para el control del pH (11, 11.5, 12) se utilizó una solución de 5M de NaOH y 10% CH₃COOH, ambos de grado reactivo. El agua utilizada fue desionizada y todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente 25°C.

3.2 Materiales y Equipo

3.2.1 Material

- ✓ Vasos de precipitados (reactor batch)
- ✓ Agitadores magnéticos
- ✓ Probetas
- ✓ Pipetas
- ✓ Cronómetro

3.2.2 Equipo de laboratorio

- ✓ Balanza analítica Haus Adventurer®
- ✓ Espectrofotómetro de absorción atómica Pelkin-Elmer
- ✓ Potenciómetro/Medidor de pH Jenway 3510ph Meter
- ✓ Desionizador thermo scientific

3.2.3 Reactivos

Todos los reactivos utilizados son de grado reactivo, soluciones sintéticas preparadas con agua desionizada.

- ✓ Estándar de Litio (1000 ppm Li) Hycel Reactivos Químicos
- ✓ Estándar de Calcio (1000 ppm Ca) Hycel Reactivos Químicos
- ✓ Estándar de Magnesio (1000 ppm Mg) Hycel Reactivos Químicos
- ✓ Resina catiónica Aquatrol CAT100E
- ✓ Agua desionizada

3.3 Pruebas de adsorción

3.3.1 Pruebas de equilibrio

En estas pruebas se pudo evaluar el efecto de los diferentes parámetros a controlar:

- ✓ pH
- ✓ Concentración inicial de los metales: Li, Ca y Mg

Fue utilizada la resina de intercambio iónico Aquatrol CAT100E, evaluando el intercambio iónico (adsorción) de litio con soluciones sintéticas con presencia de los tres metales Li, Ca y Mg.

3.3.2 Pruebas en batch

Las pruebas se realizaron en un reactor batch (vaso de precipitado con capacidad de 500 mL) con agitación magnética; en donde se puso en contacto la solución 250 mL (distintas concentraciones antes mencionadas) y la resina Aquatrol CAT100E cantidad de 5 gramos, a una velocidad de agitación de 100 rpm y control de temperatura constante a $\approx 25^{\circ}\text{C}$. El tiempo de contacto para estas pruebas fue de 3 horas, en donde cada 30 minutos fue tomada una alícuota de 10 mL la cual fue resguardada en recipientes adecuados para su análisis por espectrometría de absorción atómica, posteriormente se hizo un análisis de los resultados obtenidos para la realización de las isothermas de adsorción (Isotherma de Langmuir ó Isotherma de Freundlich).

Las Figuras 5 y 6 muestran la metodología empleada para el desarrollo de las pruebas en batch.

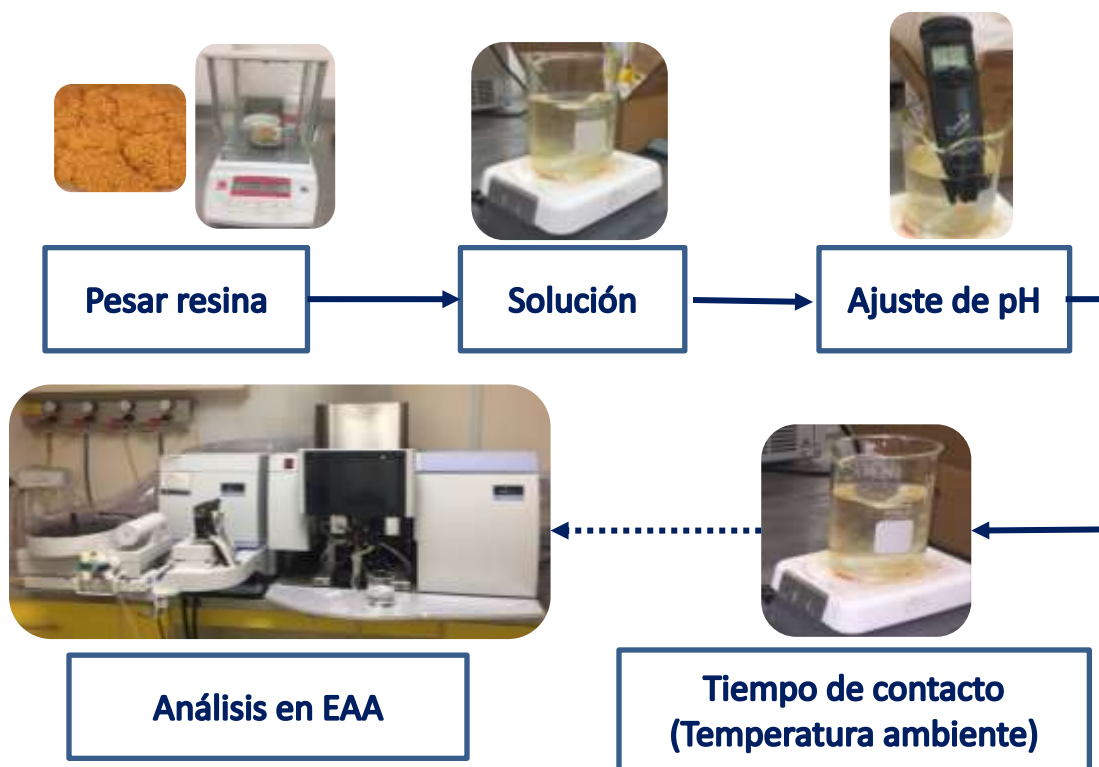


Figura 5. Diagrama de flujo utilizado para el desarrollo de las pruebas batch.



Figura 6. Metodología utilizada para pruebas batch.

3.3.3 Pruebas en columna

Se utilizó una columna empacada, de la marca Kimbie con dimensiones 2.5 x 20 cm de material de vidrio; en la que se colocó la resina para el empaque previamente humectada para evitar canalización a lo largo de la columna \approx 66.5 gramos. Se calibró la bomba peristáltica para controlar los diferentes flujos (flujo descendente) a manejar en las pruebas: 0.25, 0.50 y 1 mL/min. La toma de alícuotas fue de un vaso de precipitados colocado a la salida de la columna empacada en donde caía la solución, esto permitió realizar las pruebas en el equipo de Absorción atómica para saber el contenido metálico presente en la solución de salida de la columna.

Las Figura 7 y 8 muestran la manera en la que fue colocado el equipo para realizar las pruebas en la columna empacada.

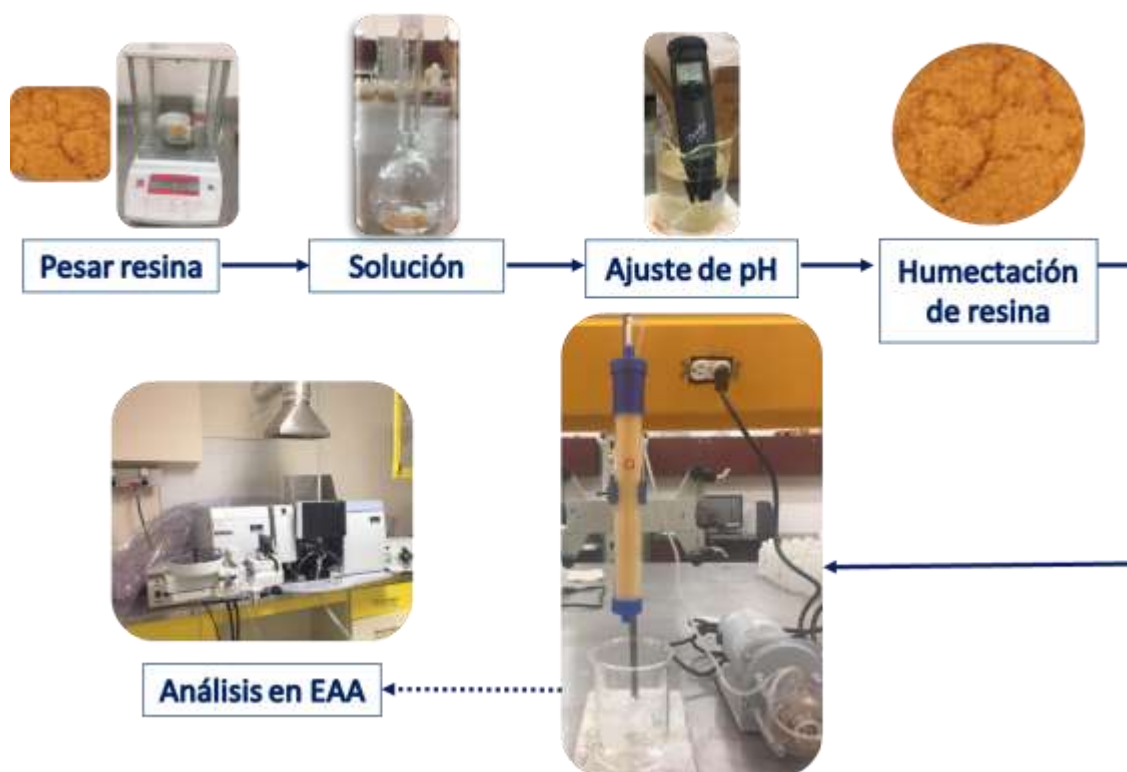


Figura 7. Diagrama de flujo utilizado para el desarrollo de las pruebas batch.



Figura 8. Diagrama para el desarrollo de las pruebas en columna.

3.4 Variables del proceso

Para el desarrollo experimental se tomaron en cuenta las siguientes variables:

- *Velocidad de agitación:* Con pruebas preliminares fueron utilizadas distintas velocidades de agitación 100, 300 y 500 rpm. En donde se determinó que la mejor velocidad a utilizar fue la de 100 rpm, ya que solo se pretendía mantener en suspensión la resina CAT100E.
- *Tiempo de contacto:* Definiendo un tiempo de aproximadamente 3 horas de contacto entre la solución y la resina para llevar la adsorción de litio en la resina, tomando en cuenta que cada 30 minutos se tomaba una muestra para poder determinar el modelo cinético de dicha adsorción.
- *Efecto de la concentración:* Debido a las concentraciones obtenidas en pruebas de lixiviación preliminares del mineral donado por Bacanora Minerals y reportes de dicha empresa, se tomó la decisión de manejar la relación de:

[mg/L] Li	[mg/L] Ca	[mg/L] Mg
50	5	2.5
100	10	5
200	20	10
300	30	15

- *Efecto del pH:* Dadas las condiciones alcalinas del mineral, se tomó la decisión de manejar 11, 11.5 y 12 en pH, los cuales fueron ajustados con hidróxido de sodio 5 M y ácido acético al 10%.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.4 Adsorción de litio en resina CAT100E

Se presentan los resultados experimentales del efecto de cada una de las variables que fueron consideradas para el desarrollo de la experimentación: concentración inicial de litio y los distintos pH aplicados, para la determinación de la adsorción de litio con la resina CAT100E, mostrando los resultados en el apéndice A.

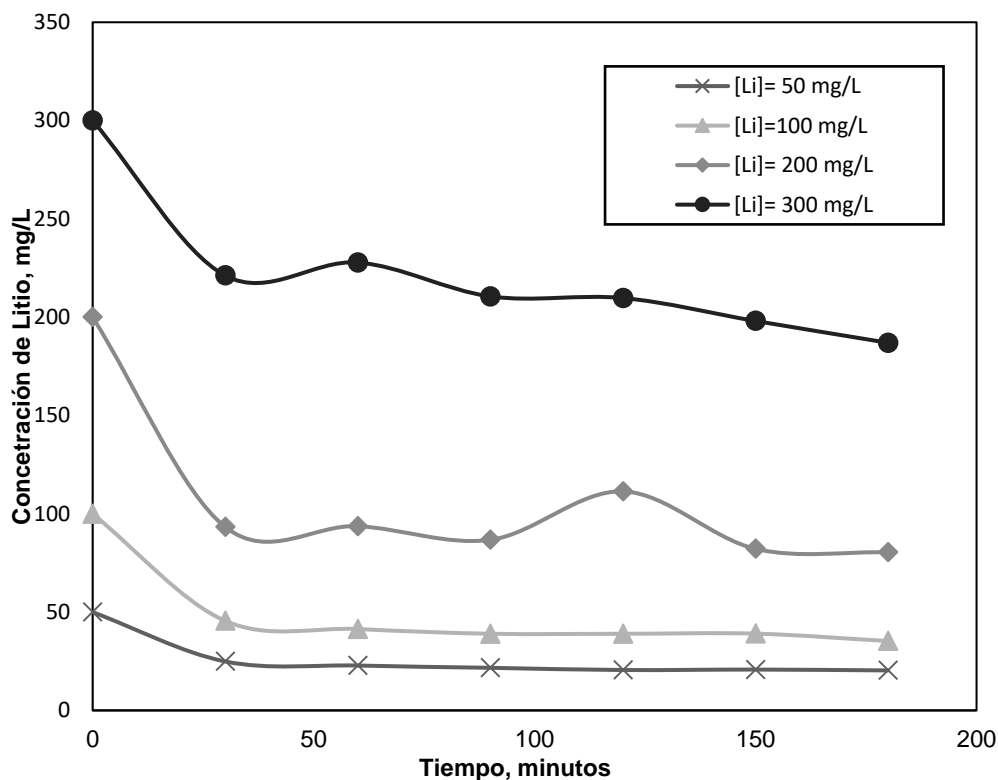


Figura 9. Efecto de la concentración inicial de Litio para la adsorción en la resina CAT100E. Condiciones: pH= 11, Temperatura=25°C, 5g. de resina CAT100E.

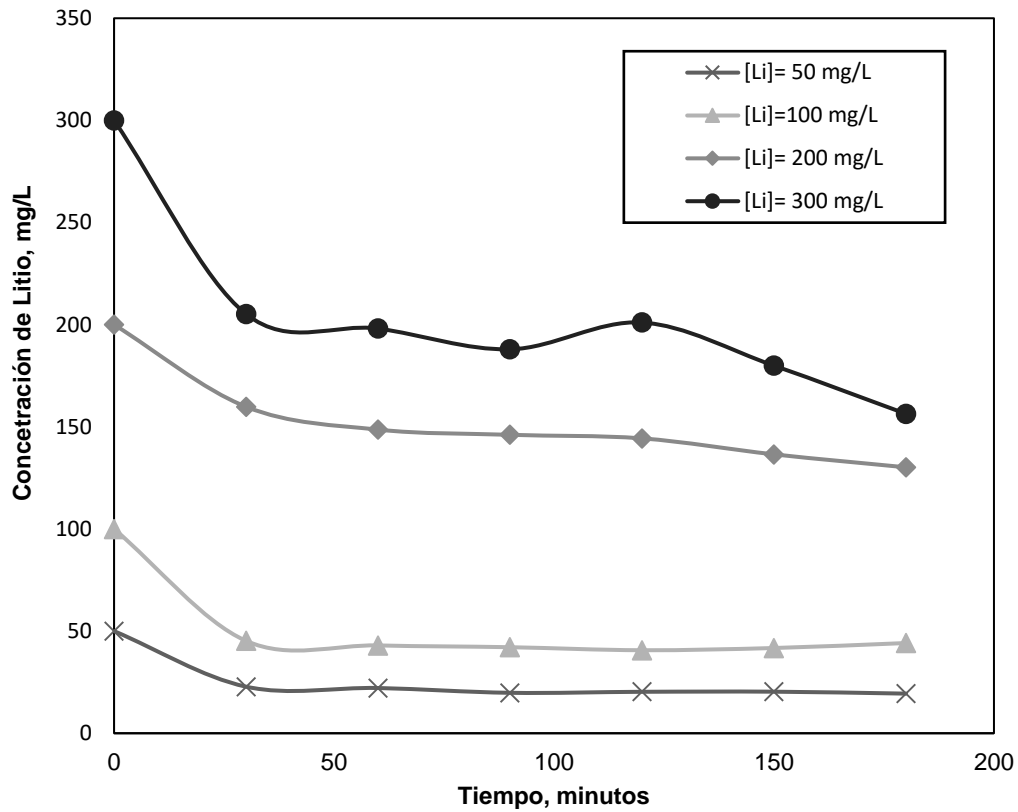


Figura 10. Efecto de la concentración inicial de Litio para la adsorción en la resina CAT100E. Condiciones: pH= 11.5, Temperatura=25°C, 5g. de resina CAT100E.

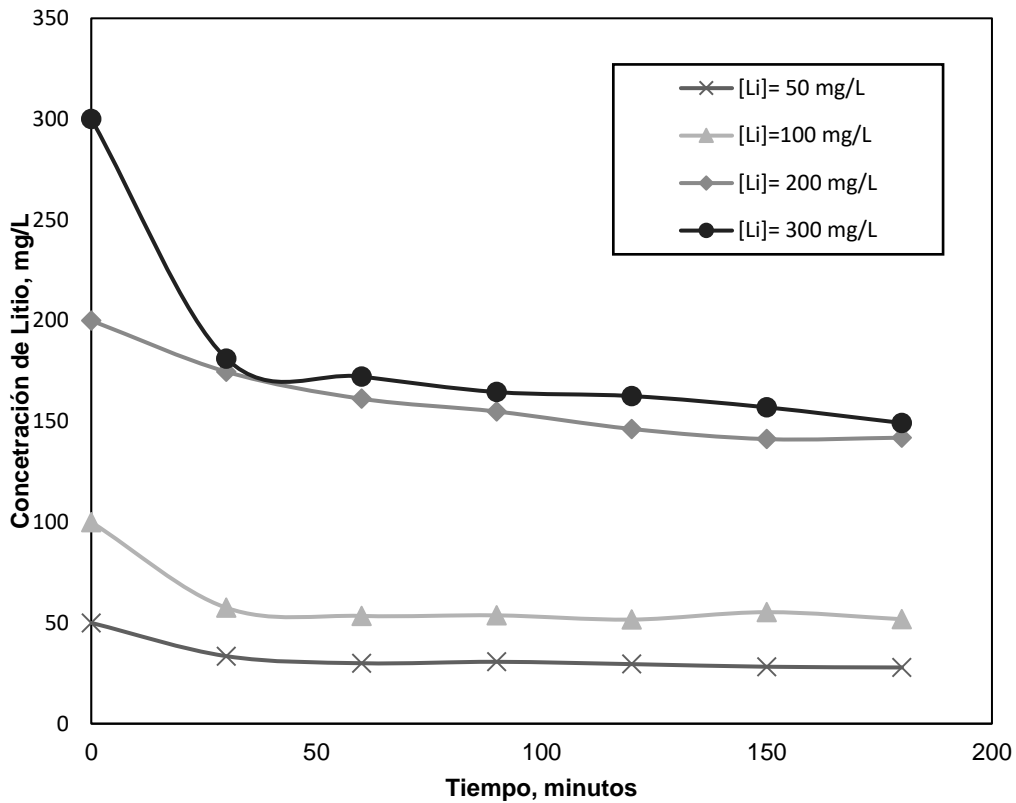


Figura 11. Efecto de la concentración inicial de Litio para la adsorción en la resina CAT100E. Condiciones: pH= 12, Temperatura=25°C, 5g. de resina CAT100E.

En las Figuras 9, 10 y 11; se puede observar que al tiempo de 25 minutos se llega al equilibrio de adsorción en la resina CAT100E.

4.1.1 Pruebas en Batch, Cinética de Adsorción en resina CAT100E

Las pruebas fueron realizadas en un periodo de tiempo de 180 minutos (3 horas), tomando muestra cada 30 minutos, manteniendo el sistema en agitación durante distintos tiempos de contacto para determinar la capacidad de intercambio de la resina CAT100E, se evaluaron los puntos de los distintos equilibrios del experimento, y se procedió a aplicar los modelos de isotermas de Langmuir y Freundlich.

Para determinar la capacidad máxima de intercambio iónico de la resina se estudiaron los modelos de isotermas de adsorción de Langmuir y Freundlich, en la Figura 13 se presenta el equilibrio entre las concentraciones de litio en la fase líquida y sólida, respectivamente. Como puede ser observado, la concentración en ambas fases va en aumento, para un pH= 11.5 es bastante favorable y se alcanza un equilibrio al llegar a la concentración de la fase sólida de 5.19 mg de litio por gramo de resina. En la Figura 12, se nota que cuando es utilizado el pH = 12 las concentraciones de adsorción son tan bajas que no son apreciables en la figura presentada (consultar Anexo A). La Figura 13 se representan los ajustes a los modelos de Freundlich (a) y Langmuir (b) de forma lineal.

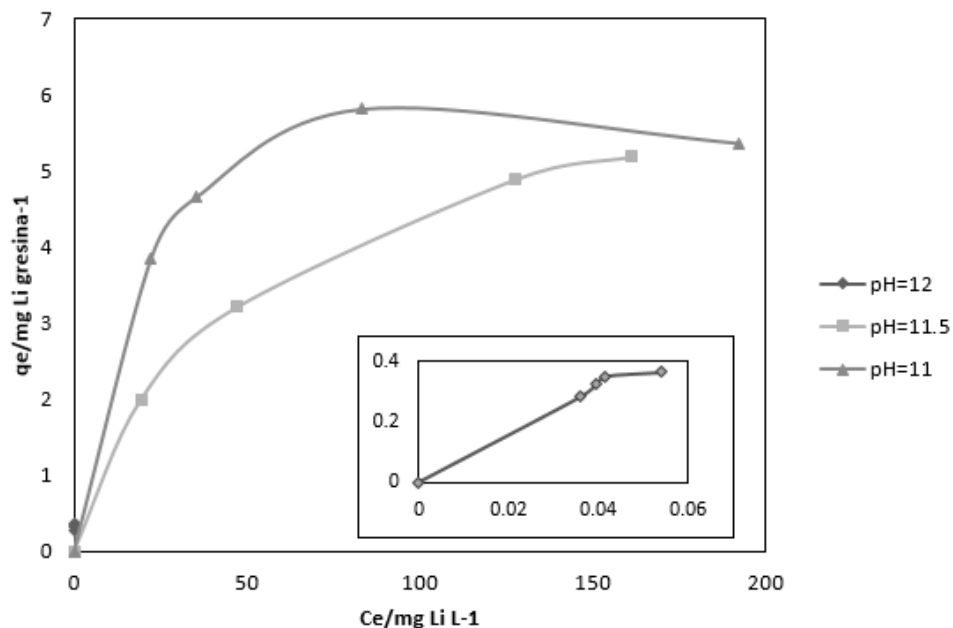


Figura 12. Equilibrio entre Litio en resina vs Litio en solución.

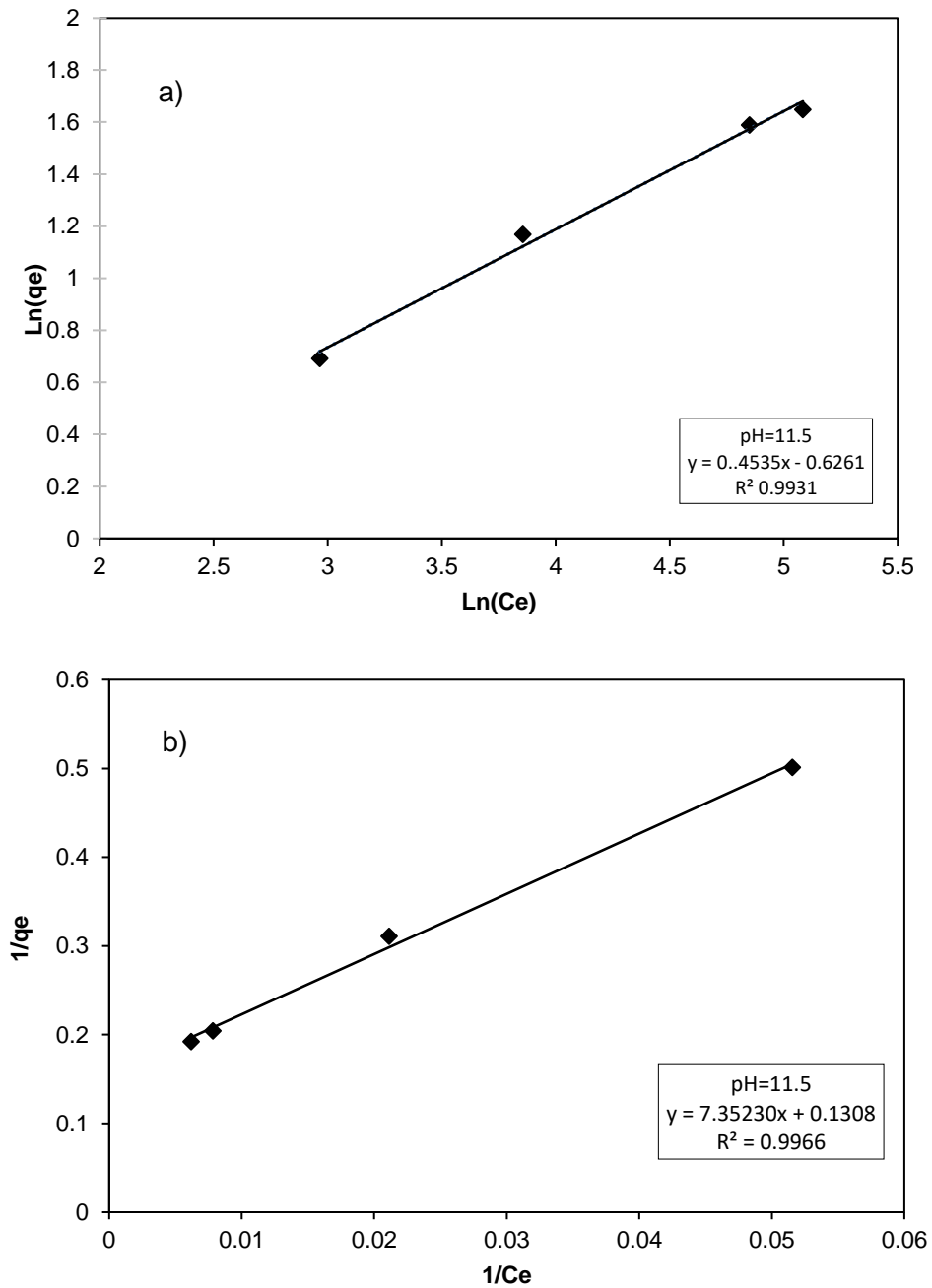


Figura 13. a) Isotherma de Freundlich; b) Isotherma de Langmuir para analizar el intercambio iónico de Litio, condiciones de experimentación tiempo de contacto= 3 horas, $\text{pH}=11.5$ y $T=25^\circ\text{C}$.

Para el modelo de Freundlich la ecuación utilizada fue: $\ln q_e = \ln K_f + 1/n \ln C_e$, cuyo ajuste se muestra ligeramente mayor que en el caso del modelo de Langmuir. Al ajustar con el modelo de Langmuir, Figura 13 b), con el cual, se obtuvo también un buen ajuste, de acuerdo a la ecuación lineal: $1/q_e = 1/q_{max} + 1/(q_{max}K C_e)$ donde q_e representa la concentración del adsorbato en el adsorbente, C_e la concentración en el líquido, ambos en equilibrio y $q_{m\acute{a}x}$ define la máxima capacidad de adsorción del adsorbente; se obtuvo $q_{m\acute{a}x} = 6.451 \text{ mg Litio g resina}^{-1}$, pudiendo concluir que es una adsorción favorable en monocapa.

Tabla 4. Parámetros de los modelos de adsorción de Isoterma de Freundlich e Isoterma de Langmuir y sus coeficientes.

Adsorbente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	b, l/mg	q_{max} , mg/g	R^2	K, mg/g	1/n	R^2
Resina CAT100E	0.1550	1.4512	0.9966	0.0228	0.6720	0.9931

Para la corroborar los datos experimentales (ver Figura 14 y 15), se procedió a realizar los ajustes no lineales de ambos modelos, Langmuir y Freundlich.

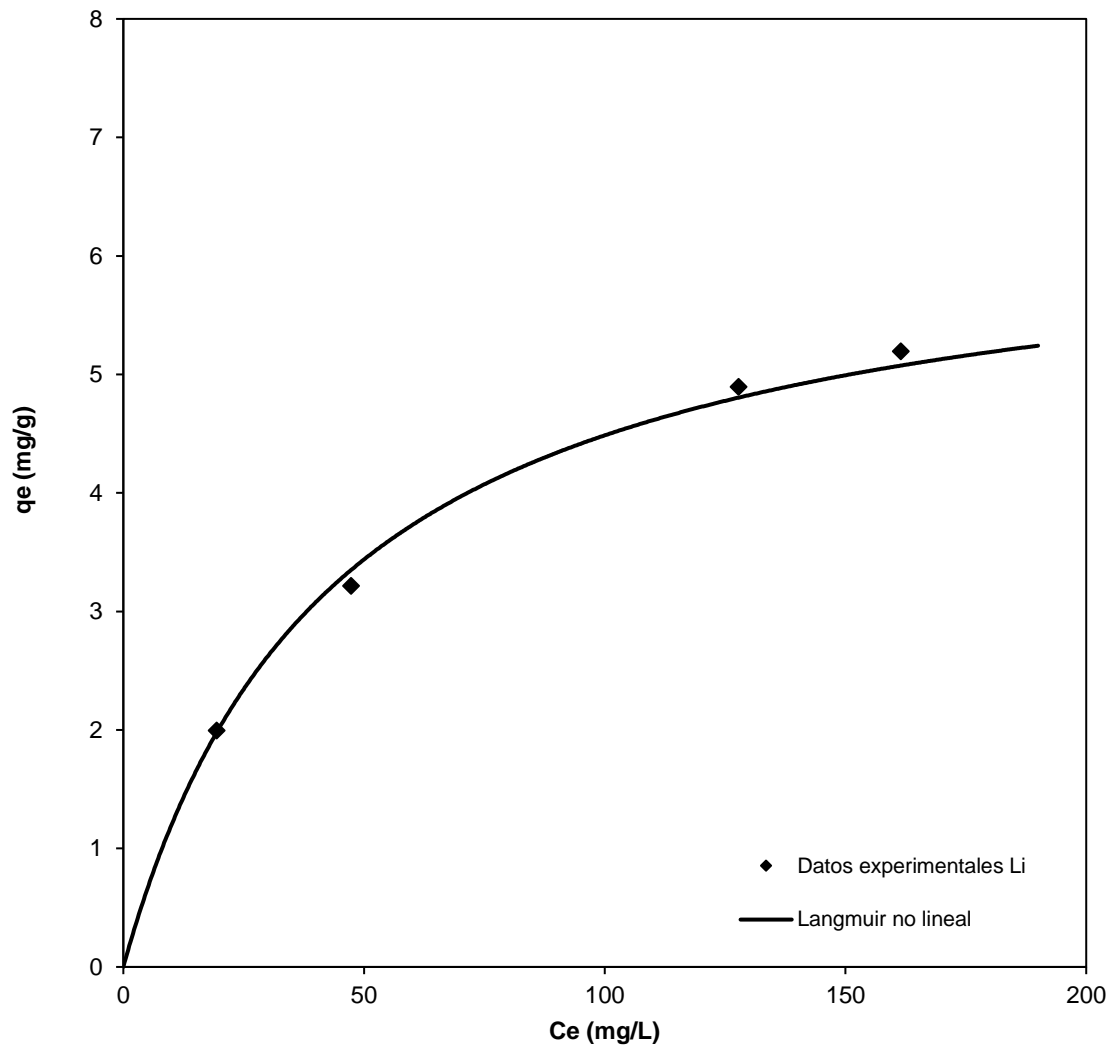


Figura 14. Ajuste de Isoterma de Langmuir condiciones de experimentación tiempo de contacto= 3 horas, pH=11.5 y T=25°C, para determinación de adsorción de litio en resina CAT100E.

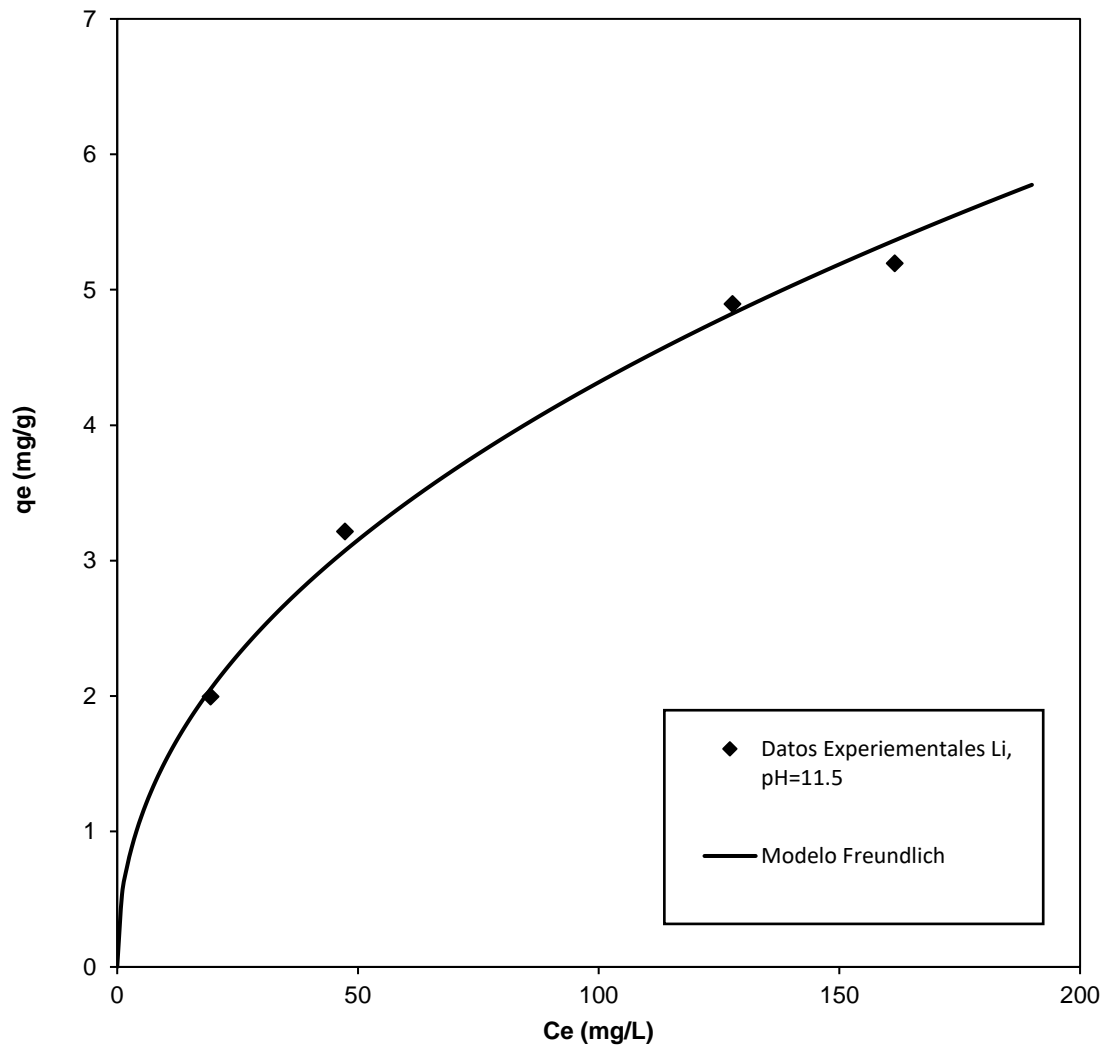


Figura 15. Ajuste de Isotherma de Freundlich condiciones de experimentación tiempo de contacto= 3 horas, pH=11.5 y T=25°C, para determinación de adsorción de litio en resina CAT100E.

En donde se puede apreciar que el modelo que más se ajusta a los datos experimentales es: Langmuir; esto quiere decir que se está realizando una adsorción física y química, por la afinidad que tienen los cationes que se intercambian (Na^+ , Li^+), formando una monocapa en la resina CAT100E.

4.1.1 Pruebas en columna

Las pruebas en columna fueron desarrolladas en una columna empacada con dimensiones de 2.5 cm de diámetro y 20 cm de alto, con aproximadamente 66.5 gramos de resina CAT100E de empaque.

El pH empleado fue de 11.5 (pruebas preliminares en batch determinaron que era el mejor pH para llevarse a cabo la adsorción de litio con esta resina) y temperatura ambiente (aproximadamente 25°C), con flujos de 0.25, 0.5, 1 mL/min; este parámetro de flujo es importante para el proceso de intercambio iónico ya que determina la eficiencia de la columna empacada, es por eso que fue necesario manejar distintos flujos de la solución alimentada en la columna (ver Anexo B).

Los resultados se muestran las siguientes Figuras:

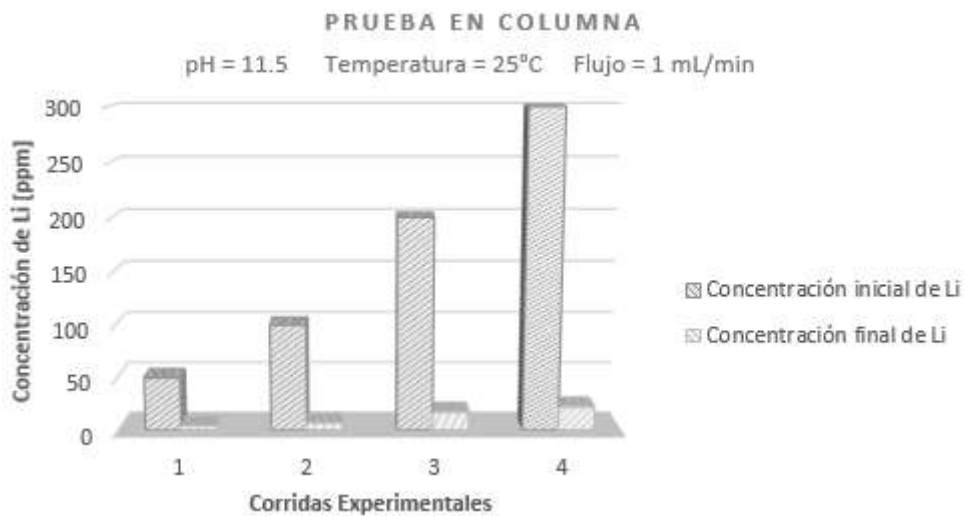


Figura 16. Comportamiento inicial y final para la adsorción de litio en la resina CAT100E.

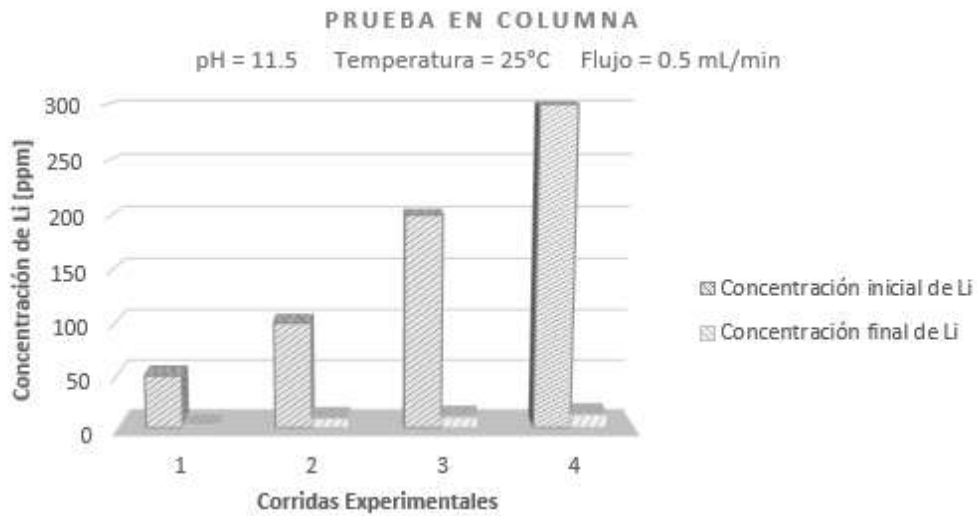


Figura 17. Muestra el comportamiento inicial y final para la adsorción de litio en la resina CAT100E.

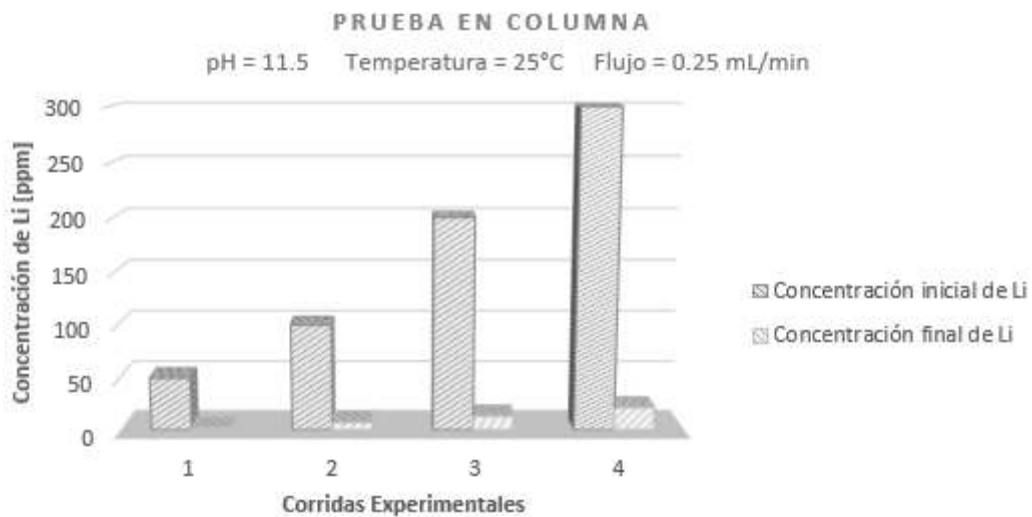


Figura 18. Muestra el comportamiento inicial y final para la adsorción de litio en la resina CAT100E, con una alimentación de flujo de 0.25 mL/min, pH 11.5 y temperatura ambiente 25 °C.

En las Figuras 16, 17 y 18, se puede apreciar que la adsorción de litio en la resina es favorable, con un porcentaje de adsorción de aproximadamente 92.5-93.5, con esto se comprueba que las pruebas con esta columna favorecen para la adsorción de litio en la resina CAT100E. Hay que mencionar que para que se obtuvieran estos resultados fue necesario que la resina catiónica fuera humectada para que los iones pudieran encontrar su camino entre las perlas de resina (evitando canalización) y generar un intercambio iónico lo suficientemente cerca. Por otro lado, los flujos aplicados no indican una variante significativa, ya que se obtuvieron resultados de adsorción muy similares.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En base a los resultados obtenidos de adsorción de litio en la resina CAT100E se puede concluir que:

- Cuando las condiciones de operación son: pH a 11.5, temperatura 25°C y agitación constante se obtiene la mejor adsorción ($q_m = 1.4512$ mg/g) de litio en la resina Aquatrol CAT100E.
- De acuerdo a los resultados presentados se considera que la capacidad de adsorción es aceptable para la recuperación de litio, ya que los resultados se ajustaron a un modelo de Langmuir.
- La resina Aquatrol CAT100E tuvo la ventaja de poder trabajar a pH altos, obteniéndose los mejores resultados a pH=11.5.
- Fue de gran importancia conocer la estructura de las resinas de intercambio iónico por el comportamiento físico y químico, para la influencia en el equilibrio, cinética y características físicas, las cuales influyen al momento de elegir la resina. La característica del lecho fluidizado aprovecha la forma esférica uniforme para evitar la canalización de la solución.
- Con respecto a la columna empacada los diferentes flujos (1, 0.5, 0.25 mL/min) utilizados se obtiene un porcentaje de adsorción de 92-93%.

Recomendaciones

- Evitar el cambio de pH y mantenerlo a 11.5 a una temperatura de 25°C, para obtener la adsorción máxima de litio en la resina CAT100E.
- Realizar la elución de la resina con la finalidad de saber cuántos ciclos de vida tendrá la resina antes mencionada.
- Realizar pruebas con otros tipos de resinas de intercambio iónico selectivas para litio o modificadas, con la finalidad de comparar los resultados obtenidos con esta resina.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

Carl G. Verley, P. Geo., Martin F. Vidal, Lic. Geo., Ellen MacNeill, P. G. G. (2012). Report on the Sonora Lithium Project. Retrieved from https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/5554/pm_litio_2014.pdf

Coordinación General de Minería. (2014). Perfil de mercado del LITIO. Secretaria de Economía, Perfil de, 5–10. Retrieved from https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/5554/pm_litio_2014.pdf

D.E., G. (2004). Handbook of lithium and natural calcium chloride: Their deposits, processing, uses and properties. 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. Retrieved from https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=Ua2SVcUBHZgC&oi=fnd&pg=P2&dq=Handbook+of+lithium+and+natural+calcium+chloride:+Their+deposits,+processing,+uses+and+properties&ots=sau0ox7QRN&sig=G14T153UcXaBfkCpX_kvRk1JUA#v=onepage&q=Handbook of lithium a

Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, 156, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>

Jandová, J., Vu, H. N., Belková, T., Dvořák, P., & Kondás, J. Á. N. (2009). OBTAINING Li₂CO₃ FROM ZINNWALDITE WASTES, 53(2), 108–112.

Levan, M. D., Ph. D., Engineering, C., Yon, C. M., Associate, D., & Plaines, D. (n.d.). Adsorption and Ion Exchange, 16–22.

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. Hydrometallurgy, 150, 192–208.

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012> Review

Swain, B. (2017). Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172, 388–403. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>

Treybal, R. E. (1990). *Operaciones de transferencia de masa*. (McGraw-Hill, Ed.) (2 da). Retrieved from <https://es.slideshare.net/ingbarreto/operaciones-de-transferencia-de-masa-robert-treybal>

Bacanora Minerals Ltd, Prepared by Ausenco Services Pty Ltd Montague Rd South Brisbane Australia; Technical report on the feasibility study for the sonora lithium project, Mexico, Enero 25, 2018.

Carl G. Verley, P. Geo., Martin F. Vidal, Lic. Geo., Ellen MacNeill, P. G. G. (2012). Report on the Sonora Lithium Project. Retrieved from https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/5554/pm_litio_2014.pdf.

Crocker, L., Lien, R. H., & Others. (n.d.). Lithium and its recovery from low-grade Nevada clays.

D.E., G. (2004). *Handbook of lithium and natural calcium chloride: Their deposits, processing, uses and properties*. 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands. Retrieved.

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. *Hydrometallurgy*, 150, 192–208. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012> Review.

Siame, E., & Pascoe, R. D. (2011). Extraction of lithium from micaceous waste from china clay production. *Minerals Engineering*, 24(14), 1595–1602. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.08.013>.

Street, H. (2016). Pfs Technical report technical report on the pre- feasibility study for the sonora lithium project, Mexico April 2016.

- Yan, Q., Li, X., Wang, Z., Wu, X., Wang, J., Guo, H., ... Peng, W. (2012). Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching. *International Journal of Mineral Processing*, 110–111, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2012.03.005>.
- Yi, W. tao, Yan, C. yan, & Ma, P. hua. (2009). Removal of calcium and magnesium from LiHCO₃ solutions for preparation of high-purity Li₂CO₃ by ion-exchange resin. *Desalination*, 249(2), 729–735. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.01.034>.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, 156, 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- Valcarcel, M.; Gómez H, A. *Técnicas Analíticas de Separación*, Revérté, Barcelona 1994.
- Dorfner, K. *Ion exchangers*, Dorfner, K. (ed), Walter der Gruter Publisher, Berlín, 1991, V. 1p.304-342.
- Herlfrich, F. *Ion exchange*, Dove Publications, inc. New York, 1995, p.125-151.
- Kirk-Othmer (1999). *Encyclopedia of Chemical Technology* (5^a ed.) Entrada: “Ion Exchange”. New York: John Wiley and Sons. ISBN: 9780471238966.
- Wawrzkieicz, M. (2013). Removal of C.I. Basic Blue 3 dye by sorption onto cation exchange resin, functionalized and non-functionalized polymeric sorbents from aqueous solutions and wastewaters. *Chemical Engineering Journal* 217:414–425.

ANEXOS

Anexo A:



CAT100E

CATION RESIN



The product has been tested and certified by NSF International against NSF/ANSI Standard 42 for removal of lead and cysts only.

COMPONENT

**Aquatrol CAT100E cation resin**

provides a high purity, premium cation resin designed for the treatment of foods, beverages, potable waters, and water used in the processing of food. Aquatrol CAT100E resin is a high grade resin which complies with the U.S. Food & Drug Administration (USFDA) CFR.21, Title 173.25 for use in the treatment of foods for human consumption.

Aquatrol CAT100E cation resin

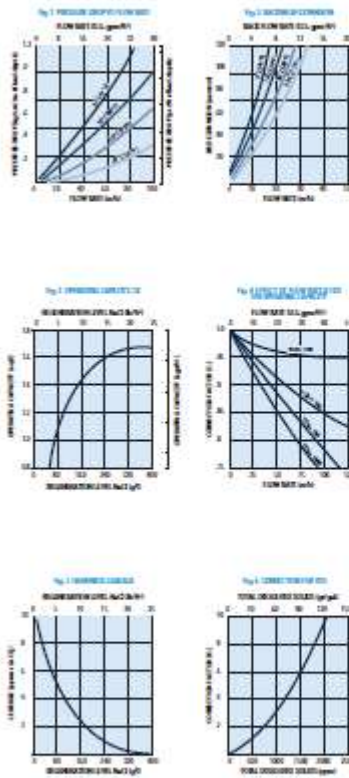
has excellent hydraulic characteristics for optimal flow rate and backwash flow rates. Its high capacity and porosity characteristic provide exceptional kinetic behavior along with good physical, chemical and thermal stability.

Chemical and thermal stability

Aquatrol CAT100E is insoluble in dilute or moderately concentrated acids, alkalis, and in all common solvents. Thermally stable to higher than 248°F (120°C) in alkalis such as, sodium or alkaline earth like calcium and magnesium salt forms.

CAT100E

CATION RESIN



Typical Physical & Chemical Characteristics	
Polymer Matrix Structure	Crosslinked Polystyrene Divinylbenzene
Physical Form and Appearance	Brownish Yellow - Brown, Anionic
Whole Bead Count	155% min.
Functional Groups	B-SO ₃ ⁻
Ionic Form, as shipped	Na ⁺
Screen Size Range - US Standard Screen	16 - 30 mesh, wet
Particle Size Range	+1.2 mm <5%, -0.3 mm <1%
Moisture Retention, Na ⁺ Form	46 - 50%
Swelling Na ⁺ ↔ 41 ⁺	8 - 50%
Specific Gravity, Mold Na ⁺ Form	1.27
Total Exchange Capacity, Na ⁺ Form	
Wet, volumetric	1.9 eq/l min.
Dry, weight	4.5 eq/kg min.
Operating Temperature, Na ⁺ Form	3-80°F (1-20°C)
pH Range Stability, Na ⁺ Form	0 - 14
pH Range Operating, Na ⁺ Form	6 - 10

FLOW RATE OF REGENERATE SOLUTION	CROSSLINK
17.5 - 26.4 gpm (4 - 6 m ³ /hr)	8%
REGENERATE CONTACT TIME	APPLICATION
30 - 60 min	This product is mainly used for softening hard water and preparing pure and high purity water. In addition, it is used in separation and purification of trace elements as well as hydro-metallurgy and pharmaceutical industry.
RESIN FLOW RATE	INTERNATIONAL EQUIVALENTS
44 - 88 gpm (10 - 20 m ³ /hr)	- Ambelex S10 (American)
RESIN TIME	- Clainex SK 1 (Luxem)
30 min	- Densax NCR 55 (Austria)
OPERATING FLOW RATE	- Lewatit S100 (Germany)
44 - 78 gpm (10 - 6 m ³ /hr)	- Puraflex C100, C300 (England)

each batch operation refers to one design using open water. ¹Water refers to U.S. gallon = 3.785 liter.



The product has been tested and certified by NSF International under NSF/ANSI Standard 61 for residential applications in only COMPONENT



1711-01-000-0000-001



Distributed by:

WWW.AQUATROLTECH.COM

Datos Experimentales:

Las siguientes Tablas presentan los resultados experimentales, pruebas de adsorción realizadas en la resina catiónica CAT100E.

Tabla 5. Efecto de la concentración inicial de Litio para la adsorción en la resina CAT100E. Condiciones: pH= 11, Temperatura=25°C, 5g. de resina CAT100E; los resultados gráficos se presentan en la Figura 7.

pH	Tiempo (min)	[Li]=50 mg/L	[Li]=100 mg/L	[Li]=200 mg/L	[Li]=300 mg/L
11	0	50	100	200	300
11	30	24.90	45.55	93.30	221.18
11	60	22.83	41.40	93.70	227.80
11	90	21.68	39.00	86.76	210.55
11	120	20.55	38.98	111.40	209.75
11	150	20.78	39.05	82.18	198.08
11	180	20.35	35.30	80.40	186.98

Tabla 6. Efecto de la concentración inicial de Litio para la adsorción en la resina CAT100E. Condiciones: pH= 11.5, Temperatura=25°C, 5g. de resina CAT100E; los resultados gráficos se presentan en la Figura 8.

pH	Tiempo (min)	[Li]=50 mg/L	[Li]=100 mg/L	[Li]=200 mg/L	[Li]=300 mg/L
11.5	0	50	100	200	300
11.5	30	22.80	45.23	159.82	205.22
11.5	60	22.15	43.00	148.64	198.10
11.5	90	19.80	42.13	146.10	187.95
11.5	120	20.30	40.65	144.34	201.07
11.5	150	20.35	41.73	136.52	179.94
11.5	180	19.40	44.18	130.18	156.37

Tabla 7. Efecto de la concentración inicial de Litio para la adsorción en la resina CAT100E. Condiciones: pH= 12, Temperatura=25°C, 5g. de resina CAT100E; los resultados gráficos se presentan en la Figura 9.

pH	Tiempo (min)	[Li]=50 mg/L	[Li]=100 mg/L	[Li]=200 mg/L	[Li]=300 mg/L
12	0	50	100	200	300
12	30	33.50	57.50	174.62	181.14
12	60	30.00	53.47	161.22	172.26
12	90	30.70	53.75	154.90	164.56
12	120	29.55	51.65	146.24	162.56
12	150	28.25	55.33	141.20	156.96
12	180	27.90	51.83	141.92	149.22

Anexo B:

Las siguientes tablas se presentan los resultados obtenidos en las pruebas en columna de dimensiones de 2.5 cm de diámetro y 20cm de alto, Temperatura de 25°C, masa de empaque de resina CAT100E 66.5 g y distintos flujos de alimentación, los cuales se mencionan en las tablas.

Tabla 8. Comportamiento inicial y final para la adsorción de litio en la resina CAT100E, 66.5 g de empaque, alimentación de flujo de 1 mL/min, pH 11.5 y temperatura ambiente 25°C.

Flujo	pH	Concentración inicial de Li	Concentración final de Li	% Adsorción
1 mL/min	11.5	50	3.885	92.23
		100	6.530	93.47
		200	16.840	91.58
		300	22.080	92.64

Tabla 9. Comportamiento inicial y final para la adsorción de litio en la resina CAT100E, 66.5 g de empaque, alimentación de flujo de 0.5 mL/min, pH 11.5 y temperatura ambiente 25°C.

Flujo	pH	Concentración inicial de Li	Concentración final de Li	% Adsorción
0.5 mL/min	11.5	50	2.605	94.79
		100	4.45	95.55
		200	8.96	95.52
		300	13.17	95.61

Tabla 10. Comportamiento inicial y final para la adsorción de litio en la resina CAT100E, 66.5 g de empaque, alimentación de flujo de 0.25 mL/min, pH 11.5 y temperatura ambiente 25°C.

Flujo	pH	Concentración inicial de Li	Concentración final de Li	% Adsorción
0.25 mL/min	11.5	50	2.18	95.64
		100	7.49	92.51
		200	13.48	93.26
		300	21.74	92.75

Datos de Lixiviación

A continuación, se muestran datos de la lixiviación hecha para el cálculo de Litio presente en el mineral de Bacanora Minerals.

El mineral inicial silicato de litio (espodumeno ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) o lepidolita) fue tostado obteniéndose sulfato de litio (Li_2SO_4) para ser lixiviado con agua.

La muestra se lixivio con las siguientes especificaciones:

- 30% sólido → 49 gr de sulfato de litio
- 70% líquido → 114 ml de agua
- pH inicial: 12 pH final: 12.1
- Temperatura: 25°C
- Tiempo: 8 horas
- Agitación constante

Previa a la lixiviación se ajustó el peachimetro digital con soluciones buffer.



Figura 19. Reactor en donde se lleva a cabo la lixiviación.



Figura 20. pH final obtenido después de 8 horas de lixiviación.



Figura 21. Filtración para la obtener la solución final.

La solución obtenida después de la corrida de lixiviación presenta un aspecto lechoso, el cual tiene que ser separado (S/L) por medio de centrifugación.