



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

EXTRACCIÓN POR SOLVENTES PARA EL ION LITIO A PARTIR DE SOLUCIONES SINTÉTICAS EVALUANDO LOS EXTRACTANTES CYANEX 272 Y CYANEX 936P

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

ING. YEZICA JAZMÍN SOLÍS HERNÁNDEZ

DIRECTOR: DR. JESÚS LEOBARDO VALENZUELA GARCÍA

Hermosillo, Sonora

agosto, 2022

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


APROBACIÓN DEL JURADO

de la tesis presentada por:

Yezica Jazmín Solís Hernández

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

04/08/22
Fecha




Dr. Jesús Leobardo Valenzuela García
Presidente

04/08/22
Fecha



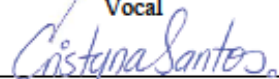
Dra. Patricia Guerrero German
Secretario

04/08/22
Fecha



Dr. Martín Antonio Encinas Romero
Vocal

04/08/22
Fecha



Dra. Paula Cristina Santos Munguía
Sinodal Externo

RESUMEN

Hoy en día la recuperación del ion de litio se ha vuelto una búsqueda constante, por su potencial electroquímico que permite una capacidad de almacenaje de energía para el uso principal de baterías recargables. Sin embargo, la extracción de este mineral requiere de más investigación dado a la asociación con otras especies mineralógicas y su formación geológica en México, por lo cual se requiere el desarrollo de un proceso hidrometalúrgico eficientemente viable para su concentración y purificación. El proceso de extracción por solventes que es de bajo costo y fácil operación, cuenta con una alta eficiencia de separación y recuperación, por lo que se considera como un método favorable para la para recuperar Li (I) de los recursos de litio. Sin embargo, es necesario encontrar un prometedor extractante comercial con bajo costo y alta eficiencia de extracción a partir de las soluciones de lixiviación. Por tal motivo, el objetivo general de la presente investigación es evaluar a los extractantes organofosforados CYANEX 272 y CYANEX 936P para determinar la eficiencia que presentan al extraer selectivamente el ion Li.

Para evaluar la eficiencia de extracción de los extractantes, se realizaron pruebas de extracción por solventes mediante el sistema batch, utilizando soluciones sintéticas que contenían Li, K y Al a diferentes pH y soluciones orgánicas variando la concentración del extractante en un rango de 5 a 10 % v/v. Todas las pruebas se analizaron con base en su selectividad, coeficientes de distribución y porcentaje de extracción, donde resultó el extractante CYANEX 936P tener mayor afinidad al ion litio obteniendo extracciones alrededor del 95%, en contacto de una solución orgánica con el 8% v/v de concentración del extractante y una solución acuosa a un pH de 12, donde se requiere solamente de una etapa de extracción de acuerdo con la elaboración del diagrama McCabe-Thiele.

ABSTRACT

Today the recovery of lithium ion has become a constant search, due to its electrochemical potential that allows an energy storage capacity for the main use of rechargeable batteries. However, the extraction of this mineral requires more research given the association with other mineralogical species and its geological formation in Mexico, which requires the development of an efficiently viable hydrometallurgical process for its concentration and purification. That is why, considering the high separation and recovery efficiency, low cost and easy operation, the solvent extraction process is considered as a favorable method for recovering Li(I) from lithium resources. However, it is necessary to find a promising commercial extractant with low cost and high extraction efficiency from leaching solutions. For this reason, the general objective of this research is to evaluate the organophosphorus extractants CYANEX 272 and CYANEX 936P to determine the efficiency they present when selectively extracting the Li ion.

To evaluate the extraction efficiency of the extractants, solvent extraction tests were carried out using the batch system, using synthetic solutions containing Li, K and Al at different pH and organic solutions varying the concentration of the extractant in a range of 5 to 10 %v/v. All the tests were analyzed based on their selectivity, distribution coefficients and extraction percentage, where the extractant CYANEX 936P turned out to have a higher affinity to lithium ion, obtaining extractions around 95%, in contact with an organic solution with 8% v/ v of concentration of the extractant and an aqueous solution at a pH of 12, where only one extraction step is required according to the development of the McCabe-Thiele diagram.

DEDICATORIA

Dedico este trabajo principalmente a Dios, quien como guía estuvo bendiciéndome y a mi familia por haber sido mi apoyo hasta este momento tan importante de mi formación profesional y mi vida, dándome fuerzas para continuar con mis metas trazadas sin desfallecer.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	III
ABSTRACT	IV
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABLAS	X
CAPÍTULO 1.....	1
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Introducción	1
1.2 Justificación	2
1.3 Objetivo General	2
1.4 Objetivos Específicos	2
CAPÍTULO 2.....	3
ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.....	3
2.1 Panorama actual del litio	3
2.2 Litio.....	3
2.1.1 Propiedades.....	3
2.1.2 Aplicaciones del litio.....	4
2.1.3 Minerales del Litio	5
2.1.4 Principales procesos de extracción de depósitos de litio	6
2.3 Extracción por solventes.....	6
2.1.5 pH de equilibrio	7

2.1.6	Coeficientes de distribución	8
2.1.7	Selectividad	8
2.1.8	Porcentaje de extracción.....	9
2.1.9	Diagrama de McCabe-Thiele	9
2.1.10	Clasificación de solvente.....	11
2.4	Extracción por Solventes con extractantes organofosforosos CYANEX....	14
2.1.11	CYANEX 272	14
2.1.12	CYANEX 936P	14
CAPÍTULO 3.....		15
MATERIALES Y MÉTODOS		15
2.5	Materiales y Equipos	15
2.6	Metodología.....	16
3.1.1	Preparación de Soluciones	17
3.1.2	Procedimiento.....	18
3.1.3	Variables de operación	19
3.1.4	Coeficientes de distribución y selectividad	19
3.1.5	Diagrama McCabe-Thiele	20
CAPÍTULO 4.....		21
RESULTADOS Y DISCUSIÓN		21
4.1	Primer Lote Experimental: Análisis comparativo de los extractantes.....	21
4.1.1	Coeficientes de distribución	21
4.1.2	Selectividad	23
4.1.3	Isotermas de extracción	24
4.2	Segundo Lote Experimental: Estudio de efecto pH con adición de NaOH .	29
4.2.1	Coeficientes de distribución	29

4.2.2 Isotermas de extracción	30
4.3 Tercer Lote Experimental: Evaluación del proceso de extracción por solventes a las mejores condiciones de operación.	32
4.3.1 Efecto tiempo de agitación	32
4.3.2 Efecto de concentración inicial	33
4.3.3 Diagrama de McCabe-Thiele.....	33
CAPÍTULO 5.....	36
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	36
5.1 Conclusiones	36
5.2 Recomendaciones	37
CAPÍTULO 6.....	38
BIBLIOGRAFÍA	38

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Ejemplo de diagrama McCabe-Thiele.	10
Figura 2.	Diagrama de flujo experimental.....	16
Figura 3.	Diagrama de extracción por solventes en un sistema batch.	18
Figura 4.	Isotermas de extracción con CYANEX 272 al 5% (v/v) y una relación ORG/AQ = 1/1.....	25
Figura 5.	Isotermas de extracción con CYANEX 272 al 8 % (v/v) y una relación ORG/AQ 1/1.....	26
Figura 6.	Isotermas de extracción con CYANEX 272 al 10% (v/v) y una relación ORG/AQ 1/1.....	26
Figura 7.	Isotermas de extracción con CYANEX 936P al 5% (v/v) y una relación ORG/AQ 1/1.....	27
Figura 8.	Isotermas de extracción con CYANEX 936P al 8% y una relación ORG/AQ = 1/1.....	28
Figura 9.	Isotermas de extracción con CYANEX 936P al 10% (v/v) y una relación ORG/AQ = 1/1.....	29
Figura 10.	Isotermas de extracción con CYANEX 936P variando su concentración de 8, 10, 12 y 15 % (v/v) y una relación ORG/AQ = 1/1.	31
Figura 11.	Determinación del tiempo de equilibrio de extracción de Li.....	32
Figura 12.	Efecto de la concentración inicial de Li en la extracción.	33
Figura 13.	Isotermas de equilibrio en el sistema.....	34
Figura 14.	Diagrama de McCabe-Thiele de extracción por solventes de litio con CYANEX 936P al 8% con una relación de operación de ORG/AQ = 1.....	35

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades químicas y físicas del Litio.	4
Tabla 2. Aplicaciones y aportaciones del Litio.	4
Tabla 3. Reactivos utilizados	15
Tabla 4. Materiales y equipos utilizados	15
Tabla 5. Contenido de las soluciones sintéticas	17
Tabla 6. Concentraciones iniciales de las soluciones acuosas.....	19
Tabla 7. Coeficiente de distribución utilizando CYANEX 272 variando concentración del extractante y el pH.....	21
Tabla 8. Coeficiente de distribución utilizando CYANEX 936P variando la concentración del extractante y el pH.....	22
Tabla 9. Selectividad del Extractante CYANEX 272 variando la concentración del extractante y el pH.....	23
Tabla 10. Selectividad del Extractante CYANEX 936P variando la concentración del extractante y el pH.....	24
Tabla 11. Coeficientes de distribución al utilizar CYANEX 396P al 8, 10, 12, 15 %.....	30
Tabla 12. Porcentajes de extracción a la mejor condición de pH 12	31

AGRADECIMIENTO

Agradezco principalmente al Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado durante la realización de este proyecto.

Especialmente, deseo agradecer a mi director de tesis *Dr. Jesús L. Valenzuela*, por sus conocimientos invaluable que me brindó para llevar a cabo esta investigación, así como su apoyo y confianza a lo largo de la investigación. De igual manera a mi comité tutorial *Dra. Patricia Guerrero, Dra. Cristina Santos y Dr. Martin Encinas*, por las valiosas contribuciones que hicieron al trabajo final y por el tiempo que dedicaron para revisarlo y sobre todo por la confianza que me dieron.

Agradezco a la empresa SOLVAY por proporcionarme los extractantes para poder realizar las primeras pruebas experimentales y así mismo poder llevar a cabo mi investigación.

Una mención especial para mi amiga la *Dra. Guadalupe Martínez Ballesteros* por cada detalle y momento dedicado para aclarar cualquier tipo de duda que me surgiera, por ser mi apoyo en momentos en los que no podía con el estrés y ansiedad.

Con estas palabras también deseo expresar mi más sincero agradecimiento a *Brenda Mayorquin* y *Dayhana Rodríguez*, por ser ambas mis compañeras y amigas de desvelo en todo lo que llevo la maestría y fuera de ella por la linda y sincera amistad que surgió, de igual forma a mi amigo *Jonathan Grijalba* que fue mi gran apoyo al inicio de esta etapa y quien me motivaba todos los días.

Agradezco a mis compañeros del laboratorio de procesos acuosos; *Raquel, Lizet, Juanito y Eslith* por darme ánimos cada vez que se complicaba algo, por los fines de semana de trabajo largo en el laboratorio, las risas, los consejos y hasta las lágrimas que tuvimos.

A mi mamá *Victoria* que no había día que no estaba al pendiente de mí, apoyándome y presumiéndome por todo lo que estaba logrando, y sobre todo por todo el cariño que me ha dado y el amor de abuela. Asimismo, agradezco infinitamente a mis Hermanas que

con sus palabras me hacían sentir orgullosa de lo que soy y de lo que les puedo enseñar. Ojalá algún día yo me convierta en se fuerza para que puedan seguir avanzando en su camino.

Y finalmente a todos aquellos que me acompañaron y apoyaron directa o indirectamente en esta etapa, aportando a mi formación tanto profesional y como ser humano.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Introducción

El litio, cuenta con propiedades electroquímicas únicas en su alto potencial redox otorgándolo como una de las energías verdes, además ha desempeñado un papel importante en muchas industrias como; las baterías de litio, aleaciones para aviones ligeros, monocristales, polímeros, vidrios, cerámica y productos farmacéuticos (Yang et al., 2019). Con un aumento de la demanda de litio y sus componentes, el precio de los recursos de litio está creciendo significativamente, alcanzado hasta 30 millones de dólares del 2008 al 2020 (Zhou et al., 2011).

Varios estudios muestran que la oferta de litio no podrá satisfacer la demanda en el año 2023 (Swain, 2016). Por lo tanto, se requiere el desarrollo de un proceso eficiente pirometalúrgico e hidrometalúrgico, que se emplee en la recuperación de litio a partir de licores de lixiviaciones ácidas o alcalinas de recursos primarios y/o secundarios (Meshram et al., 2014).

Los procesos hidrometalúrgicos, incluida la lixiviación ácido-alcalina seguida de extracción con solventes, intercambio iónico y precipitación, se consideran métodos prometedores para la recuperación de litio en forma pura de carbonato de litio e hidróxido de litio debido a la tecnología y sus ventajas como menor escala mínima de inversión energética, mínima emisión de gases tóxicos y eficiencia en la gestión de residuos (Swain, 2016).

Teniendo en cuenta la alta eficiencia de separación y recuperación el bajo costo y la fácil operación de extracción con solvente, se considera comúnmente como un método favorable para la para recuperar Li (I) de los recursos de litio (El-Eswed et al., 2014). Sin embargo, se encuentra muy poca información sobre extractantes prometedores para litio (Meshram et al., 2014).

Por lo tanto, es necesario encontrar extractante comerciales con un bajo costo y una alta eficiencia de extracción para la recuperación de Li (I) de los recursos de litio. Por tal motivo, el presente trabajo tiene la finalidad de estudiar las diferentes variables del proceso de extracción por solventes utilizando los extractantes CYANEX 272 y CYANEX 936P para la concentración selectiva del ion Li (I).

1.2 Justificación

En la actualidad existen varios extractantes que son implementados para la gran mayoría de los elementos metálicos, sin embargo, para la extracción del litio aún no se cuenta con información bibliografía detallada para la selectividad de él ante otras impurezas. Por lo tanto, la importancia de la presente investigación es evaluar y seleccionar el extractante con mayor porcentaje de extracción de litio y así mismo determinar las mejores condiciones de operación.

1.3 Objetivo General

Determinar las condiciones físicas y químicas del proceso de extracción, evaluando los extractantes CYANEX 272 y CYANEX 936P para la separación selectiva de ion litio a partir de soluciones sintéticas.

1.4 Objetivos Específicos

- Obtener los coeficientes de distribución y las isothermas de extracción para Li.
- Determinar la eficiencia de extracción del ion litio mediante los reactivos CYANEX 272 y CYANEX 936P.
- Evaluar la selectividad de los reactivos CYANEX 272 y CYANEX 936P para el ion litio con respecto a las impurezas Al y K, contenidas en la solución sintética.
- Construir los diagramas McCabe-Thiele para determinar el número de etapas teóricas requeridas para la extracción de litio.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

2.1 Panorama actual del litio

El litio pese a que en los últimos 200 años fue conocido y aprovechado en diferentes actividades, hoy en día se destaca sobre los demás por lograr ser un material que transformará la industria automotriz por su almacenamiento de energía, generando una mayor demanda en producción para la fabricación de baterías y por consecuente mayor demanda en la extracción, separación, purificación y obtención hidróxido de litio y/o carbonato de litio. Por lo tanto, la recuperación de litio a partir de recursos primarios y secundarios ha traído mucha atención para cumplir con los requisitos de litio o minimizar los problemas de eliminación de desechos (Sawin, 2017; Zhou et al., 2011).

Sin embargo, varios estudios muestran que la demanda de este no podrá satisfacerse por la falta de un proceso de extracción económicamente rentable de especies mineralógicas o reciclaje de materiales con contenido de litio.

2.2 Litio

2.1.1 Propiedades

El litio, clasificado como el tercer elemento de la tabla periódica, es el metal más ligero con un peso molecular de 6.94 g/mol y a su vez el menos denso con una densidad de 0.534 g/cc, además es fácilmente oxidable, por lo que nunca se encuentra en su forma pura en la naturaleza, debido a su configuración electrónica que tiene un solo electrón de valencia, que abandona muy fácilmente para crear enlaces y formar compuestos (Guevara et al., 2019; Garrett, 2004).

Algunas de las propiedades químicas y físicas del litio se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades químicas y físicas del Litio.

Propiedades	Especificaciones
Número atómico	3
Peso atómico	6.94 g/mol
Densidad	0.534 g/cc
Punto de fusión	180.54 °C
Punto de ebullición	1347 °C
Radio iónico	0.68 Å
Afinidad electrónica	0.54 eV

Además de las propiedades químicas y físicas anteriores, el litio cuenta con un alto potencial redox de 3.05 volts y una baja resistividad eléctrica (8,55 $\mu\Omega\text{cm}$) otorgando una excelente conductividad eléctrica (Habashi, 1997; Yang et al., 2019).

El litio fue descubierto e identificado por primera vez por August Arfwedson y Jöns Jacob Berzelius en 1817, quienes lo llamaron de esa manera en honor a la palabra griega “lithos”, que significa piedra (Saavedra, 2019). En 1818 por los señores Humphrey Davy y William Thomas Brande por primera vez el litio fue extraído y recuperado del LiCl por electrolisis (Wietelmann et al., 2003). Y la primera producción comercial de litio fue realizada por la empresa alemana Metallgesellschaft AG en 1925 (Comer, 1978).

2.1.2 Aplicaciones del litio

Dentro de las múltiples aplicaciones que posee el litio, se ha desempeñado en muchas industrias, las cuales se muestran a continuación en la Tabla 2:

Tabla 2. Aplicaciones y aportaciones del Litio.

Aplicación	Aportación
Industria del vidrio y cerámica	Reduce el consumo de energía, aumenta la vida refractaria del horno, mejora la resistencia del producto de vidrio y reduce el coeficiente de expansión térmica y viscosidad (Ebensperger et al., 2005).
Producción de fármacos	Anticonceptivos, esteroides, tranquilizantes, vitamina A y agentes anti-colesterol y uso en tratamiento de la psicosis maniaco-depresiva (Ober, 2007).

Fabricación de aleaciones para aeronaves	Reduce el peso, permitiendo un importante ahorro de combustible durante la vida útil del avión (Ober, 2007).
Industria de la grasa	Tienen buenas propiedades de lubricación en una amplia gama de corte y temperaturas, que van desde -15 a 200°C y buena resistencia al agua, endurecimiento y oxidación (Garrett, 2004; Ober, 2007).
Tintes y pigmentos	Aumenta la solubilidad en colorantes y el brillo de los pigmentos (Kamiensiki et al., 2005).
Industria metalúrgica	Desgasificación del aluminio, el cobre y el bronce. Este proceso purifica el metal y mejora su conductividad eléctrica (Garrett, 2004).
Almacenamiento de energía	Dispositivos de almacenamiento de energía, como baterías recargables para autos, computadoras portátiles, videocámaras, teléfonos móviles y otros dispositivos eléctricos portátiles (Brandt, 2010).

2.1.3 Minerales del Litio

Se conocen aproximadamente 150 minerales de litio, ubicándolo como el elemento número 27 más abundante en la tierra, sin embargo, solo unos pocos son de importancia comercial, siendo los principales: espedumeno, ambligonita, lepidolita y petalita. (Wietelmann & Bauer, 2003; Secretaria Económica, 2018).

La principal fuente de litio está contenida en depósitos de salmueras el cual representa el 66% de los recursos de litio a nivel mundial, siendo Chile, Bolivia y Argentina los principales países con mayor cantidad de litio. Posteriormente se encuentran los depósitos de pegmatita o bien conocidos como depósitos “Roca Dura”, esta forma de depósito representa el 26% de los recursos minerales de litio, siendo el espedumeno el mineral más común de este tipo de depósito. Así mismo también se puede obtener minerales de litio a partir de rocas sedimentarias de depósitos de arcillas, el cual representa el 8% de los recursos de litio, siendo el mineral más común la hectorita que contiene 0.7-1.3% de Li_2O (Averill & Olson, 1977; Secretaría de Economía, 2018).

2.1.4 Principales procesos de extracción de depósitos de litio

Actualmente existe procesos hidrometalúrgicos, incluyendo lixiviación ácida-alcalina seguida de extracción por solventes, intercambio iónico y precipitación, que se consideran métodos prometedores la para la extracción de litio de minerales (Sawin, 2016), los cuales la base principal es convertir los minerales de litio en forma soluble, sin embargo hoy en día solo dos procesos de obtención se han demostrado ser económicamente rentables: mediante depósitos de salmueras realizando una lixiviación natural y concentración por evaporación de agua salada, y rocas pegmatitas como la ambligonita y la lepidolita que pueden ser tratadas con un reactivo de digestión y/o calcinación, por otro lado, la petalita y el espodumeno se realiza un pretratamiento a altas temperaturas para convertir α -espodumeno a β -espodumeno y facilitar su extracción (Garrett, 2004; Grady, 1980; S.E., 2019; Buyukburc et al., 2006).

No obstante, aun siendo la tercera fuente de litio los minerales de arcilla como la hectorita, hoy en la actualidad su extracción no es económicamente rentable comparación con las pegmatitas y las salmueras. (Averill et al., 1977). Por lo cual se requiere mucho más estudio para ser factible y económicamente rentable su extracción.

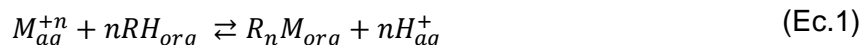
2.3 Extracción por solventes

La extracción por solventes es una operación unitaria con la finalidad de concentrar y purificar valores metálicos de una solución lixivante, dicha operación surgió por primera vez para la concentración de uranio durante la II Guerra Mundial y se aplicó para el cobre a partir de 1968 (Power, 1970; Ritcey et al., 1984), esta técnica se basa en una reacción reversible de intercambio iónico entre dos fases inmiscibles; la fase acuosa y la fase orgánica (Toro, 2013).

Este proceso se lleva a cabo en dos etapas: extracción y despojo, donde la etapa de extracción consiste en poner en contacto la fase acuosa (solución lixivante) con la fase orgánica (solvente extractante), por medio de una agitación controlada, llevar a cabo la transferencia de los complejos metálicos a la fase orgánico, obteniendo como compuestos

órgano-metálicos, mientras que en la etapa de despojo se pone en contacto ahora el orgánico cargado (fase orgánica cargada de la etapa de extracción) con una solución de despojo acuosa, obteniendo como producto un orgánico limpio y un electrolito concentrado con el metal de interés, el cual puede ser recuperado por un proceso electroquímico (Otero de la Gándara, 1976).

Este proceso se representa con la siguiente ecuación general:



Como se puede ver en la ecuación general del proceso de extracción por solventes, el ion-metal (M) se transfiere de una fase acuosa (M_{aq}^{+n}) a una orgánica (R), formando un complejo órgano-metálico (R_nM_{org}), por lo tanto, este proceso solo requiere un cambio en el equilibrio entre las etapas de extracción y despojo, donde el sentido de la reacción está controlado por el pH de la solución acuosa. (Ritcey et al., 1984).

A continuación, se definen algunos de los conceptos que influyen en la evaluación del proceso de extracción por solventes.

2.1.5 pH de equilibrio

De acuerdo con la literatura, el pH final de la solución acuosa después de que la extracción ha logrado el equilibrio, se le determina como: pH de equilibrio. Por otro lado, se dice que todos los extractantes de tipo acídicos y de quelación liberan ion hidrogeno en la extracción de un metal y esto se puede visualizar en la siguiente ecuación (Montes, 1998):



Este parametro es de suma importancia, ya que con el se determina a que pH ideal es posible cargar el organico con el metal de interes.

2.1.6 Coeficientes de distribución

Al poner en contacto la fase acuosa con la fase orgánica por medio de una agitación, habrá una transferencia de masa donde el metal de interés se distribuirá en ambas fases hasta alcanzar el equilibrio, donde se deberá obtener la mayor extracción del metal de la fase acuosa, hacia la fase orgánica (Cognis Corporation, 2001). Para evaluar dicha distribución se deberá conocer los coeficientes de distribución (D), los cuales se determinan de la siguiente manera:

$$D = \frac{[M]_{organico}}{[M]_{acuoso}} = \frac{M_o}{M_A} = E_A^\circ \quad (\text{Ec.3})$$

Dónde: “D” representa el coeficiente de distribución. “M” Concentración del metal de interés y E_A° el coeficiente de extracción.

El coeficiente de distribución es la variable más importante en el proceso de extracción por solventes, de acuerdo con la literatura, se considera una extracción efectiva si el valor del coeficiente de distribución es superior a 1. Esta medida adimensional su valor depende de algunos factores, tales como la concentración del extractante, pH, relación de fase (ORG/AQ) y la concentración del metal en la fase acuosa (Beroíza, 2013).

2.1.7 Selectividad

Factor de separación que mide la efectividad de extracción del metal de interés en la fase acuosa con respecto a las impurezas. La selectividad es una de las más importantes características de los extractantes, dado que si cuenta con una baja selectividad se obtendrá una menor purificación y la capacidad de carga disminuirá (Llerena, 2014).

Esta se calcula mediante la razón de los valores de los dos coeficientes de extracción mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Selectividad } (S_B^A) = \frac{E^A}{E^B} \quad (\text{Ec.4})$$

Dónde: E^A es el coeficiente de extracción del metal de interés y E^B es coeficiente de distribución del metal no deseado.

2.1.8 Porcentaje de extracción

Respecto a la concentración inicial de la fase acuosa $[M_i]$ y de acuerdo con su concentración después de la extracción $[M_{Fa}]$ y así mismo asumiendo que no hubo cambio de volumen en ambas fases, se puede calcular el porcentaje de extracción de transferencia de los iones metálicos mediante la siguiente ecuación:

$$\%E = \left(\frac{[M_i][M_{Fa}]}{[M_i]} \right) \times 100 \quad (\text{Ec.5})$$

2.1.9 Diagrama de McCabe-Thiele

La construcción del diagrama de McCabe-Thiele se utiliza para solucionar problemas de transferencia en destilación, lixiviación y extracción líquido-líquido, donde se basa en la representación de las ecuaciones de balance de materia como líneas rectas sobre un diagrama cuyos ejes son datos sobre concentración (Perry et al., 2008). En el caso de extracción por solventes, ayuda estimar el número de etapas teóricas para la eficiencia del sistema en equilibrio y este se representa al graficar los resultados de las isoterms de equilibrio y la línea de operación como se muestra en la Figura 1.

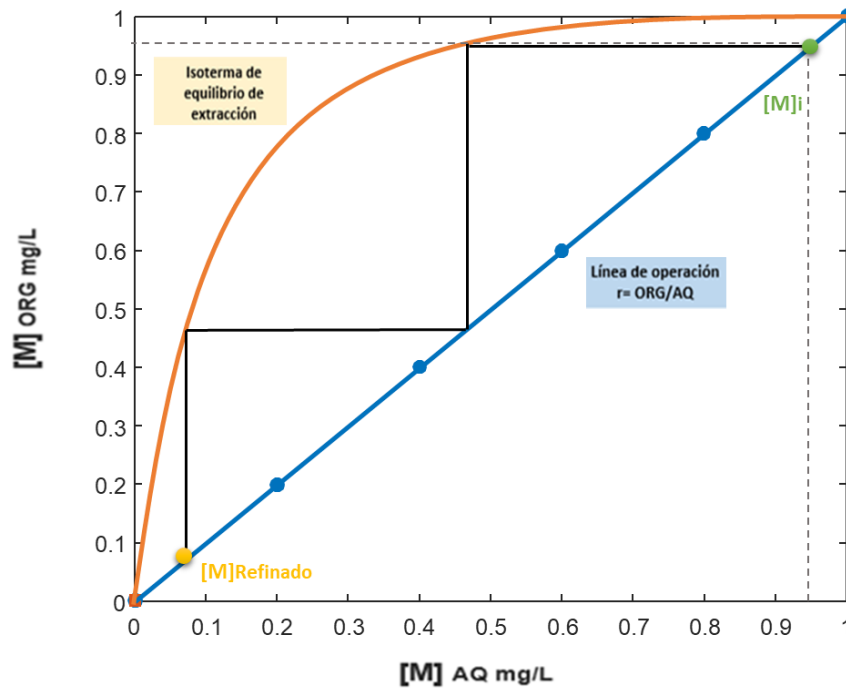


Figura 1. Ejemplo de diagrama McCabe-Thiele.

2.1.9.1 Línea de operación

Se define como el grado de interacción existente entre las fases de relación de flujos acuoso/orgánico en el cual se operan en el sistema. La línea de operación es una línea recta que se traza en base a la relación de flujos ORG/AQ del proceso continuo y se obtiene del balance total de las concentraciones que se muestra a continuación (Treybal, 1998):

$$F_{AQ}[M_i - M_f]_{AQ} = F_{ORG}[M_f - M_i]_{ORG} \quad (\text{Ec.6})$$

$$\frac{F_{AQ}}{F_{ORG}} = \frac{[M_f - M_i]_{ORG}}{[M_i - M_f]_{AQ}} \quad (\text{Ec.7})$$

Esta es la ecuación de una línea recta de pendiente F_{AQ} / F_{ORG} .

2.1.9.2 Isotermas de equilibrio

Las isotermas o curvas de equilibrio representan la concentración del ion metálico en las composiciones del extracto y del refinado. Para la construcción de ellas, se realizan varias pruebas a distintas relaciones de orgánico y acuoso, para después analizar el metal de interés una vez logrado el equilibrio. Este método permite conocer el grado (pH) de extracción ideal del metal de interés que se desea extraer, bajo distintas condiciones de operación (Treybal, 1998).

2.1.10 Clasificación de solvente

En el proceso de extracción por solventes, el solvente orgánico juega un papel primordial dado que extraer selectivamente una o más de las especies iónicas metálicas contenidas. Éste consiste en una mezcla con un reactivo extractante y un diluyente, y algunas veces un modificador (Valenzuela, 2011).

2.1.10.1 Extractantes

El extractante es el reactivo que es capaz de reaccionar con una determinada especie contenida en la fase acuosa. Existen una gran variedad de extractantes orgánicos para todos los metales, los cuales son clasificados de acuerdo a su estructura química y tipo de reacción.

2.1.10.1.1 Extractantes Catiónicos

Sistema donde un cation metálico forma un complejo coordinado eléctricamente neutro con el extractante por el desplazamiento de un catión (Valenzuela, 2011), que a su vez se subdividen en:

- Extractantes ácidos
- Extractantes quelantes

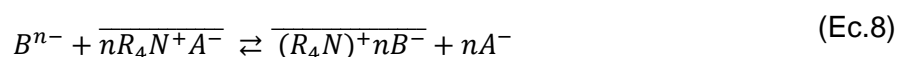
Los extractantes ácidos su mecanismo de extracción es mediante un intercambio cationico donde los hidrógenos de extractante son intercambiados por iones metálicos, principalmente se utilizan dos clases: ácidos carboxílicos y ácidos organofosforosos. En cuanto a los extractantes quelantes, cuentan con una alta selectividad por el ion

especifico en forma de pinzas, hidroximas y oxinas, debido a la fuerte estabilidad de la estructura anular del complejo quelato ((Valenzuela, 2011)).

2.1.10.1.2 Extractantes Aniónicos

En este tipo de extractantes el sistema que involucra la asociación iónica, son los extractantes básicos de aminas primarias (RNH_2), secundarias (R_2NH), terciarias (R_3N) y sales de amonio cuaternarias (R_4N^+), donde la especie aniónica se extrae en forma de pares iónicos con un catión metálico entre las dos fases.

La reacción de extracción se representa (Valenzuela, 2011):

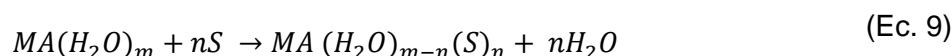


Donde; B^{n-} es el complejo metálico de interés, R_4N^+ el extractante orgánico amina y A^- el anión metálico intercambiable.

2.1.10.1.3 Extractantes Solvatantes

Este es un grupo orgánico a base de carbono que consta de alcoholes, cetonas, ésteres y compuestos organofosforosos neutros, su mecanismo de extracción se realiza cuando el metal es solvatado por el extractante de oxígeno orgánico (El-Nadi, 2017).

La reacción de extracción es:



Donde: $MA(H_2O)$ es el complejo metálico solvatado y S el extractante orgánico.

2.1.10.2 Modificadores

Estos reactivos, generalmente se emplean como inhibidores de una tercera fase y la formación de emulsiones, por ende, su finalidad es incrementar la solubilidad de la especie extraída en la fase solvente, además pueden influenciar las características de extracción y despojamiento del solvente orgánico (Ritcey, 1983).

Usualmente, la cantidad de modificador requerido en un solvente es del orden de 2-5% en volumen, pero algunos sistemas podrían requerir un 20% y aún más. En algunos

casos se maneja comercialmente ya mezclado con el extractante. Entre los modificadores más comunes para la extracción de cobre se han utilizado tridecanol, isodecanol y tributilfosfato (Valenzuela, 2011).

2.1.10.3 Diluyentes

De acuerdo con un sistema de extracción, el termino diluyente se refiere al líquido orgánico, donde esta disuelto el extractante y modificador. Generalmente, el diluyente ocupa la mayor porción del solvente orgánico, ayudando a reducir la viscosidad de la fase orgánica y reduciendo la excesiva concentración de extractante orgánico activo, adecuando la concentración de dicho extractante con el contenido de metal de la solución de lixiviación (Ritcey, 1984). Entre los diluyentes más comunes en la extracción de metales por solventes, se encuentra el keroseno.

2.4 Extracción por Solventes con extractantes organofosforosos CYANEX

2.1.11 CYANEX 272

El extractante CYANEX® 272 es un ácido fosfórico, que interactúa en un mecanismo de intercambio catiónico, permitiendo la recuperación de los metales como el cobalto de las baterías de iones de litio (Solvay, 2021).

Algunos investigadores encontraron que CYANEX 272 puede extraer selectivamente Co (II) sobre Li (I) de soluciones ácidas o alcalinas. Entre los extractantes ácidos y sus mezclas, el sistema CYANEX 272 muestra un alto rendimiento de extracción para cationes de metales divalentes y trivalentes (Nguyen, 2018).

Después de usar los procesos de extracción, los iones cargados se pueden eliminar fácilmente utilizando procesos alcalinos con ácido sulfúrico en la recuperación de litio a partir de minerales y arcillas (Nguyen, 2018). Según Harvianat et al. (2016), la eficiencia de extracción no se ve afectada por el tipo de ácido como HCl, H₂SO₄ o H₃PO₄. Por otro lado, Zhao et al. (2011), informó que la mezcla de CYANEX 272 y PCC8A tiene un efecto sinérgico en la extracción selectiva de Co (II) y Mn (II) sobre Li (I) a partir de ácido sulfúrico.

2.1.12 CYANEX 936P

CYANEX® 936P es un extractante a base de fósforo, elaborado específicamente para recuperar litio de soluciones procesadas, además se puede aplicar a las salmueras después de eliminar Mg²⁺⁺ y Ca²⁺⁺ por medio de una filtración o precipitación (Solvay, 2021).

Changnes, 2019 menciona que al utilizar CYANEX ® 936 a un pH 9, obtuvo el 80% de extracción de litio y a su vez una alta selectividad hacia el potasio (K) y sodio (Na). No obstante, no se ha encontrado suficiente información sobre la extracción por solvente de Li (I) con CYANEX ® 936P.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS

2.5 Materiales y Equipos

Para la realización experimental de este proyecto de investigación se utilizaron los reactivos CYANEX 272 y CYANEX 936P, entre otros reactivos y soluciones estándares que se muestran en la Tabla 3, así mismo en la Tabla 4 se muestran los materiales y equipos que se utilizaron en la experimentación.

Tabla 3. Reactivos utilizados

Reactivo	Formula Química	Pureza %	Marca
CYANEX 272	-	100	Solvay
CYANEX 936P	-	100	Solvay
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	95-98	Macron
Hidróxido de Sodio	NaOH	97.7	Fermont
Agua desionizada	H ₂ O		
Queroseno	-	100	J.T.Baker
Solución estándar de Litio	Li	1000 ppm	HYCEL
Solución estándar de Aluminio	Al	1000 ppm	Goldenbelt
Solución estándar de Potasio	K	1000 ppm	Goldenbelt

Tabla 4. Materiales y equipos utilizados

Tipo	Nombre
Materiales	<i>Embudos de separación</i>
	<i>Matraces volumétricos</i>
	<i>Pipetas</i>
	<i>Probetas graduadas</i>
	<i>Soporte para embudos</i>
	<i>Vasos precipitados</i>
	<i>Agitador magnético</i>
Equipos	<i>Equipo de Absorción Atómica Perkin Elmer, Modelo AANALYST 400</i>
	<i>Medidor de pH Thermo Scientific Orion 4 Star</i>

2.6 Metodología

La metodología general que se siguió durante el estudio se muestra en la Figura 2, donde se puede ver como la experimentación consta de tres lotes experimentales, las cuales consisten en la siguiente manera:

- Primer Lote Experimental: Análisis comparativo de los extractantes CYANEX 272 y CYANEX 936P a distintas variables de operación en medio ácido.
- Segundo Lote Experimental: Estudio del efecto pH de 8 a 12 con matriz de NaOH.
- Tercer Lote Experimental: Evaluación del proceso SX a las mejores condiciones de operación.

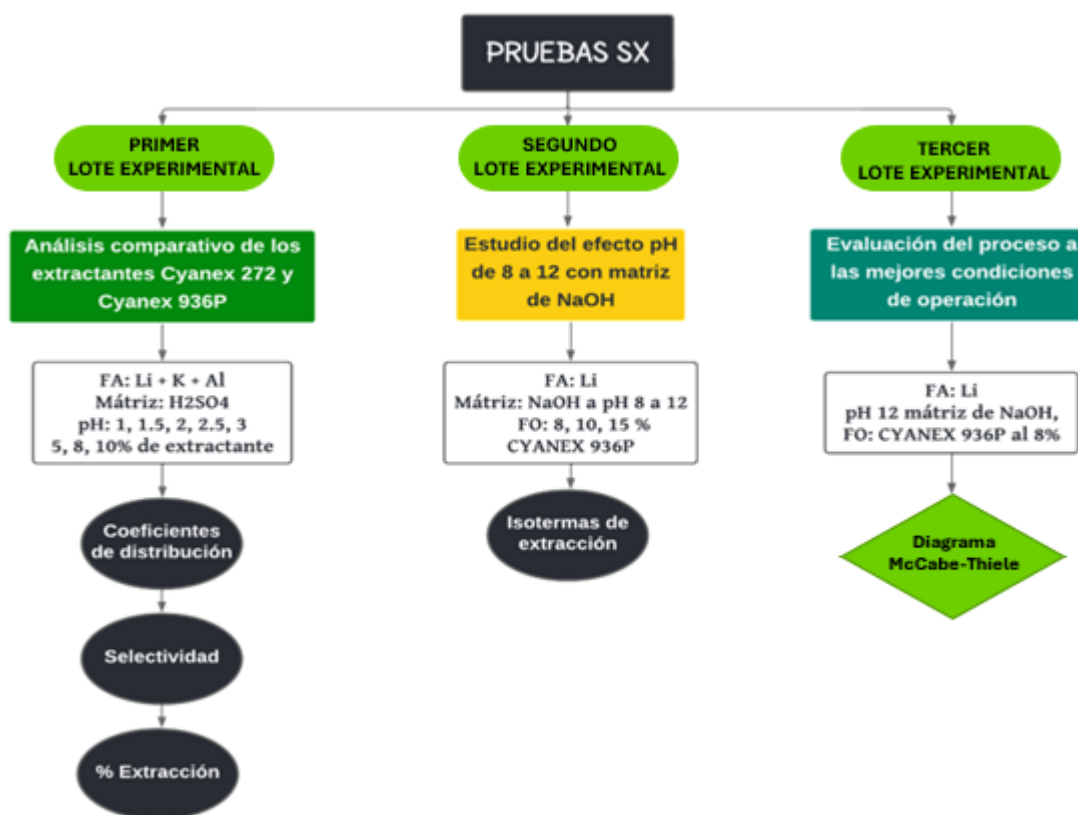


Figura 2. Diagrama de flujo experimental.

3.1.1 Preparación de Soluciones

Para las pruebas experimentales se prepararon soluciones sintéticas y solventes para las fases acuosas y orgánicas, las cuales se prepararon individualmente bajo los siguientes parámetros:

3.1.1.1 Fase Acuosa

Las soluciones de la fase acuosa fueron preparadas en laboratorio mediante soluciones sintéticas de la siguiente manera: Primeramente, se tomaron alícuotas de solución estándar de las especies que se requerían respecto a las etapas de experimentación (Figura 2) y se disolvieron en agua desionizada en un matraz, posteriormente se ajustó el pH de la solución con H_2SO_4 para las soluciones del primer lote experimental, y con NaOH para las soluciones del segundo y tercer lote experimental.

Las concentraciones de los estándares de las especies utilizadas en cada una de las soluciones se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Contenido de las soluciones sintéticas

<i>Solución sintética</i>	<i>Matriz</i>	<i>Li</i> <i>mg/L</i>	<i>Al</i> <i>mg/L</i>	<i>K</i> <i>mg/L</i>	<i>pH</i>
<i>Primer Lote Experimental</i>	H ₂ O ₄	1	5	5	1-3
<i>Segundo Lote Experimental</i>	NaOH	1	0	0	8-12
<i>Tercer Lote Experimental</i>	NaOH	1	0	0	12

3.1.1.2 Fase Orgánica

Para la fase orgánica se adquirieron los extractantes CYANEX 272 y CYANEX 936P, y se diluyeron con queroseno, hasta obtener concentraciones de 5% (5% de extractante + 95% Keroseno), 8% (8% de extractante + 92% Keroseno), 10% (10% de extractante + 90% Keroseno) y 12 % (12% extractante + 82% de Keroseno). Todos los porcentajes expresados en % v/v.

3.1.2 Procedimiento

Los experimentos de extracción se efectuaron mediante el sistema batch como se muestra en la Figura 3, a una relación de fase 1:1 (volumen/volumen), añadiendo 50 mL de cada solución (acuosa, orgánica) en un embudo de separación de vidrio de 100 mL, agitándose manualmente durante 3 minutos, a temperatura ambiente (25°C), posteriormente se dejó decantar ambas soluciones para su separación por diferencia de densidades. Las muestras de la fase acuosa se tomaron de la parte inferior del embudo y se analizaron por Absorción Atómica Perkin Elmer, Modelo AANALYST 400, mientras que las soluciones de la fase orgánica (cargada) se determinaron su concentración por método de balance de masas.

$$V_{AQ}([Li]_e - [Li]_s) = V_{ORG}([Li]_s - [Li]_e) \quad (\text{Ec.10})$$

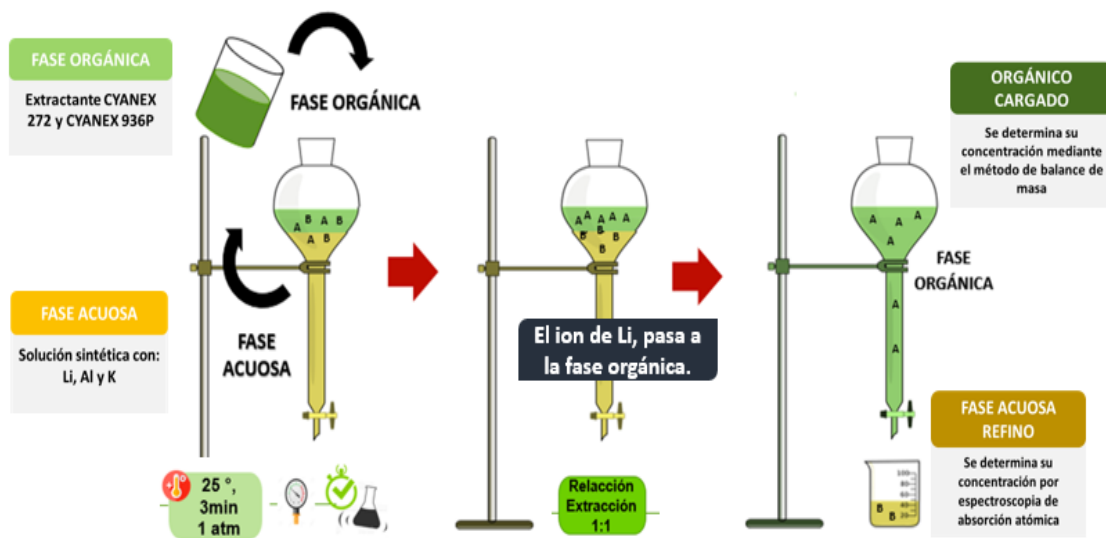


Figura 3. Diagrama de extracción por solventes en un sistema batch.

3.1.3 Variables de operación

En el desarrollo de la investigación sobre la extracción por solventes del lito, se estudió el comportamiento y características del sistema, mediante los resultados experimentales:

- Gráficas de porcentaje de extracción versus tiempo
- Tablas de coeficientes de distribución y selectividad
- Isotermas de equilibrio acuosa / orgánica
- Isotermas de porcentaje de extracción versus pH.

A continuación, se muestran las variables de operación de cada método de evaluación del proceso experimental.

- Efecto del pH en extracción 1- 12
- Concentración de extractante 5, 8, 10, 12 %
- Extractantes: CYANEX 272 y CYANEX 936P
- Reactivo para ajuste de pH (matriz): H₂SO₄ y NaOH

3.1.4 Coeficientes de distribución y selectividad

Para determinar los coeficientes de distribución y selectividad de ambos extractantes, se elaboraron pruebas experimentales de extracción por solventes a las siguientes condiciones de operación que se muestran en la Tabla 6, una temperatura constante de 25°C y un tiempo de agitación de 3 minutos. Posteriormente se decantaron las soluciones y se separaron. La fase acuosa se filtró y se analizó su contenido metálico, mientras que la fase orgánica se calculó por balance de masa.

Tabla 6. Concentraciones iniciales de las soluciones acuosas.

<i>PARÁMETRO</i>	<i>Comportamiento de Especies</i>	<i>Efecto pH</i>	<i>Concentración de extractantes</i>	<i>Tipos de Extractantes</i>
<i>Variables</i>	Li, Al, K,	1, 1.5, 2, 2.5, 3, 8, 9, 10, 11, 12	5%, 8%, 10%, 12%	<ul style="list-style-type: none"> • CYANEX 272 • CYANEX 936

En base a las concentraciones obtenidas de cada fase, se determinó los coeficientes de distribución mediante la ecuación 3, mientras que para la selectividad del extractante se obtuvo con la ecuación 4, mencionada en los antecedentes.

3.1.5 Diagrama McCabe-Thiele

3.1.5.1 Línea de operación

Con base en los antecedentes para determinar la línea de operación del sistema en el cual se realizaron las pruebas de extracción, se utilizó la siguiente Ec. 11.

$$\frac{F_{AQ}}{F_{ORG}} = \frac{[M_f - M_i]_{ORG}}{[M_i - M_f]_{AQ}} \quad (\text{Ec.11})$$

3.1.5.2 Isotermas de equilibrio o curvas de equilibrio

Se determinaron por método de relación de fase ORG/AQ relaciones de: 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 a un pH de 12, al 8 % de concentración de extractante CYANEX 936P a una temperatura ambiente y tiempo de agitación de 3 minutos. Posteriormente se dejaron reposar las soluciones para la separación de fases. La fase acuosa se filtró y se analizó su contenido metálico mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica, mientras que la fase orgánica se calculó mediante balance metalúrgico.

3.1.5.3 Número de etapas teóricas

Para determinar el número de etapas de extracción de litio, se determinó mediante el diagrama McCabe-Thiele con los datos obtenidos de las isotermas de equilibrio y línea de operación.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Primer Lote Experimental: Análisis comparativo de los extractantes

En esta sección se evaluó la eficiencia de extracción de los extractantes CYANEX 272 y CYANEX 936P al estar en contacto por 3 minutos con soluciones acuosas con contenido de Li, Al, y K en un rango de pH de 1 a 3, mediante sus coeficientes de distribución, selectividad y porcentaje de extracción, dando como resultados los siguientes:

4.1.1 Coeficientes de distribución

El coeficiente de distribución es la variable más importante en el proceso de extracción por solventes, debido a que nos indica que tan efectiva fue la extracción al tener resultados mayores a 1.

De acuerdo con los resultados obtenidos con base en las pruebas de extracción de la primera sección utilizando CYANEX 272 y CYANEX 936P, en la Tabla 7 y 8, se muestran los coeficientes de distribución de las diferentes especies contenidas en la solución.

En la Tabla 7, se puede observar que al utilizar CYANEX 272 no existe una efectiva extracción de litio en ninguna de las condiciones evaluada (porcentaje de extracción y pH) ya que el mayor valor de coeficiente respecto al litio fue de 0.105 a un pH de 1 con una concentración de extractante de 10%, sin embargo, se puede ver que respecto al aluminio se logran obtener coeficientes de 5209, indicándonos que la mayor transferencia de iones en la fase orgánica es de esta especie.

Tabla 7. Coeficiente de distribución utilizando CYANEX 272 variando su concentración y pH de la solución acuosa.

MUESTRA	Efecto pH	% CYANEX	D _{Li}	D _K	D _{Al}
---------	-----------	----------	-----------------	----------------	-----------------

E1-1	1.0	5	0.101	0.051	0.092
E1-2	1.5	5	0.023	0.018	0.570
E1-3	2.0	5	0.010	0.050	0.668
E1-4	2.5	5	0.003	0.040	0.494
E1-5	3.0	5	0.010	0.018	5209
E1-6	1.0	8	0.085	0.086	0.105
E1-7	1.5	8	0.004	0.064	0.778
E1-8	2.0	8	0.005	0.066	0.813
E1-9	2.5	8	0.002	0.016	1.239
E1-10	3.0	8	0.007	0.000	5209
E1-11	1.0	10	0.105	0.064	0.087
E1-12	1.5	10	0.032	0.036	0.497
E1-13	2.0	10	0.020	0.075	0.977
E1-14	2.5	10	0.003	0.050	1.265
E1-15	3.0	10	0.003	0.016	112.261

En la Tabla 8 se muestra que el extractante CYANEX 936P es más efectivo que CYANEX 272 respecto al ion litio, donde se puede ver que al utilizar una concentración de 10% a un pH de solución acuosa de 3, se obtuvo un valor de 0.801.

Tabla 8. Coeficiente de distribución utilizando CYANEX 936P variando su concentración y pH de la solución acuosa.

Muestra	Efecto pH	% CYANEX	D _{Li}	D _K	D _{Al}
E1-16	1.0	5	0.117	0.060	0.337
E1-17	1.5	5	0.076	0.023	0.011
E1-18	2.0	5	0.011	0.010	0.160
E1-19	2.5	5	0.106	0.006	0.021
E1-20	3.0	5	0.775	0.008	0.231
E1-21	1.0	8	0.100	0.095	0.090
E1-22	1.5	8	0.056	0.014	0.010
E1-23	2.0	8	0.009	0.001	0.048
E1-24	2.5	8	0.105	0.001	0.058
E1-25	3.0	8	0.774	0.060	0.139
E1-26	1.0	10	0.120	0.073	0.284
E1-27	1.5	10	0.060	0.011	0.142
E1-28	2.0	10	0.005	0.009	0.053
E1-29	2.5	10	0.106	0.010	0.011
E1-30	3.0	10	0.801	0.007	0.161

4.1.2 Selectividad

El factor de selectividad nos indica la efectividad que tiene de extracción del metal de interés en este caso del litio en la fase acuosa con respecto a las impurezas de Al y K.

De acuerdo, a la Ec.4, en las Tablas 9 y 10, se muestran los resultados de los valores de selectividad evaluadas entre el litio y cada una de sus impurezas.

En la Tabla 9, se muestran los valores obtenidos de selectividad entre el litio y sus impurezas (K y Al) al utilizar CYANEX 272. A simple vista se puede observar como el extractante es mucho más selectivo para el aluminio que el litio, dando como valor de 0.00 al utilizar soluciones acuosas a un pH de 2 y 3, independientemente de la concentración del extractante.

Analizando de manera global los datos obtenidos, se concluye que la selectividad de CYANEX 272 en el orden de $Al > Li > K$

Tabla 9. Selectividad del Extractante CYANEX 272 variando su concentración y pH de la solución acuosa.

Muestra	Efecto pH	%CYANEX	Li_{FA}	Li_{FO}	K_{FA}	K_{FO}	Al_{FA}	Al_{FO}	S_K	S_{Al}
E1-1	1.0	5	0.90	0.09	0.95	0.049	0.91	0.08	1.96	1.10
E1-2	1.5	5	0.97	0.02	0.98	0.017	0.70	0.40	1.33	0.03
E1-3	2.0	5	0.99	0.01	0.98	0.049	0.60	0.40	0.20	0.02
E1-4	2.5	5	0.99	0.002	0.95	0.038	0.60	0.29	0.06	0.01
E1-5	3.0	5	0.99	0.009	0.96	0.018	0.00	1.00	0.53	0.00
E1-6	1.0	8	0.92	0.07	0.92	0.079	0.90	0.09	0.98	0.81
E1-7	1.5	8	0.99	0.004	0.93	0.061	0.56	0.43	0.07	0.01
E1-8	2.0	8	0.99	0.005	0.93	0.062	0.55	0.44	0.07	0.01
E1-9	2.5	8	0.99	0.002	0.98	0.016	0.44	0.55	0.09	0.00
E1-10	3.0	8	0.99	0.007	1.00	0.000	0.00	1.00	82.56	0.00
E1-11	1.0	10	0.90	0.095	0.94	0.060	0.92	0.08	1.63	1.20
E1-12	1.5	10	0.96	0.031	0.96	0.035	0.66	0.33	0.89	0.06
E1-13	2.0	10	0.98	0.020	0.93	0.069	0.50	0.49	0.27	0.02
E1-14	2.5	10	0.99	0.003	0.95	0.048	0.44	0.55	0.06	0.00
E1-15	3.0	10	0.99	0.003	0.98	0.016	0.00	0.99	0.20	0.00

En cuanto al evaluar el extractante CYANEX 936P, a una concentración de 5, 8 y 10 en contacto con la fase acuosa a un pH 2, tiene un comportamiento constante donde la selectividad sería casi por igual para los 3: $Li \approx Al \approx K$, sin embargo, a un pH de 3, el orden de selectividad sería de $Li > Al > K$, tal como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10. Selectividad del Extractante CYANEX 936P variando su concentración y pH de la solución acuosa.

<i>Muestra</i>	<i>Efecto pH</i>	<i>% CYANEX</i>	<i>Li_{FA}</i>	<i>Li_{FO}</i>	<i>K_{FA}</i>	<i>K_{FO}</i>	<i>Al_{FA}</i>	<i>Al_{FO}</i>	<i>S_K</i>	<i>S_{Al}</i>
E1-16	1.0	5	0.90	0.10	0.94	0.06	0.75	0.25	1.93	0.35
E1-17	1.5	5	0.93	0.07	0.98	0.02	0.99	0.01	3.27	6.86
E1-18	2.0	5	0.99	0.01	0.99	0.01	0.86	0.14	1.14	0.07
E1-19	2.5	5	0.90	0.10	0.99	0.01	0.98	0.02	18.76	4.94
E1-20	3.0	5	0.56	0.44	0.99	0.01	0.81	0.19	91.31	3.36
E1-21	1.0	8	0.91	0.09	0.91	0.09	0.92	0.08	1.05	1.11
E1-22	1.5	8	0.95	0.05	0.99	0.01	0.99	0.01	3.88	5.57
E1-23	2.0	8	0.99	0.01	1.00	0.00	0.95	0.05	7.52	0.18
E1-24	2.5	8	0.91	0.09	1.00	0.00	0.94	0.06	90.35	1.80
E1-25	3.0	8	0.56	0.44	0.94	0.06	0.88	0.12	12.80	5.56
E1-26	1.0	10	0.89	0.11	0.93	0.07	0.78	0.22	1.64	0.42
E1-27	1.5	10	0.94	0.06	0.99	0.01	0.88	0.12	5.61	0.42
E1-28	2.0	10	1.00	0.00	0.99	0.01	0.95	0.05	0.52	0.09
E1-29	2.5	10	0.90	0.10	0.99	0.01	0.99	0.01	10.28	9.25
E1-30	3.0	10	0.56	0.44	0.99	0.01	0.86	0.14	121.4	4.98

4.1.3 Isotermas de extracción

Con base a la concentración inicial de la fase acuosa y de acuerdo con su concentración después de la extracción y considerando que no hubo cambio de volumen en ambas fases, se calculó mediante la Ec.5.

Una vez calculados los resultados de porcentaje de extracción, se graficó en función del pH establecido en las soluciones, para así obtener las isotermas de extracción y permitir ver las mejores condiciones de operación tanto en CYANEX 272 y CYANEX 936P.

Al realizar las pruebas con el extractante CYANEX 272 al 5% v/v se puede observar en la Figura 4, el máximo porcentaje de extracción de Li, a esas condiciones evaluadas, solo se alcanza una extracción de 9.2% de Li, 4. 9% de K y 8.4% de Al, a un pH en la solución acuosa.

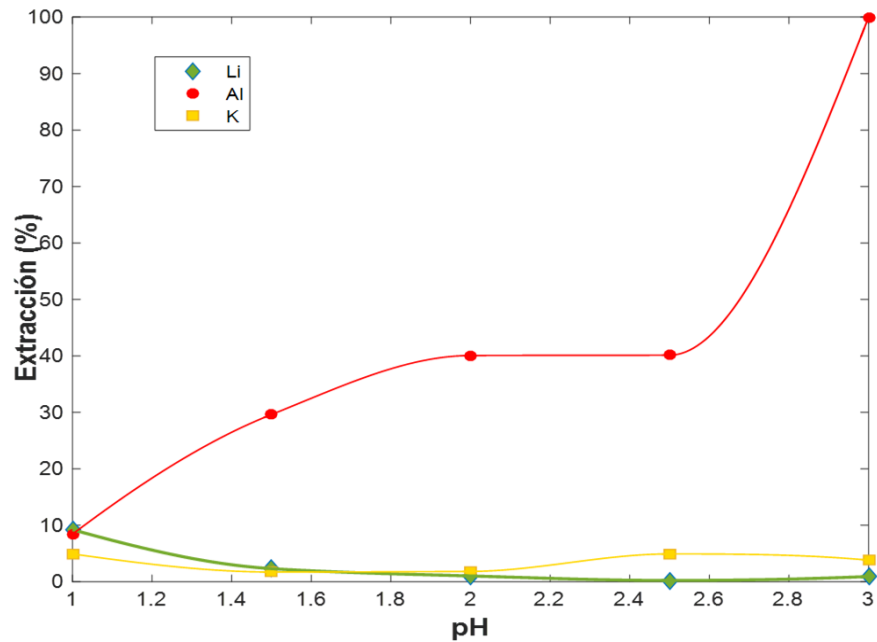


Figura 4 . Isotermas de extracción con CYANEX 272 al 5% (v/v) y una relación ORG/AQ = 1/1

Mientras al realizar las pruebas con 8% v/v del extractante se puede observar en la Figura 5, que al aumentar el pH a 3 de la solución acuosa, disminuye el porcentaje de extracción del Li y K, mientras que el Al va aumentando el porcentaje de extracción hasta llegar aproximadamente al 100%.

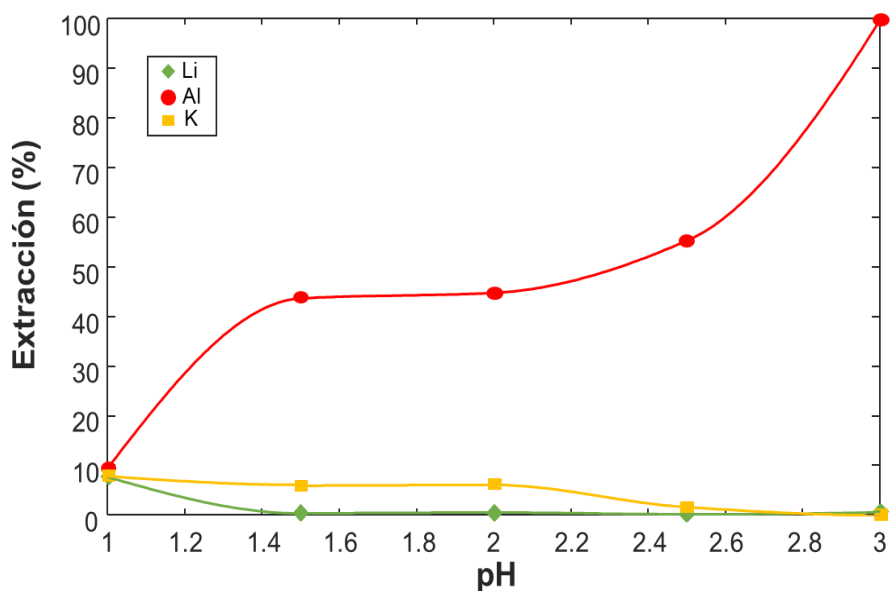


Figura 5. Isotermas de extracción con CYANEX 272 al 8 % (v/v) y una relación ORG/AQ 1/1

De igual forma, en la Figura 6, se observa el mismo comportamiento de extracción para el extractante 10% v/v que al utilizar el 5 y 8 % v/v de concentración, alcanzando solamente el 9.5% de extracción de Li.

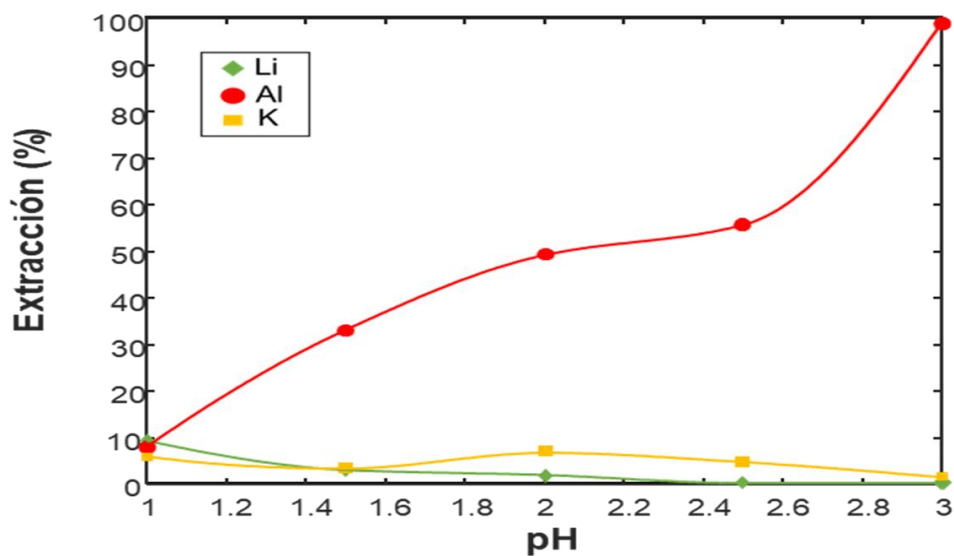


Figura 6. Isotermas de extracción con CYANEX 272 al 10% (v/v) y una relación ORG/AQ 1/1

Al evaluar los porcentajes de extracción de las especies K y Al, en una solución acuosa de pH 3 independientemente de la concentración del extractante (5, 8 10 % v/v), se obtiene alrededor del 100%. Por lo tanto, se puede determinar que el extractante CYANEX 272 a esas condiciones evaluadas, no es selectivo con el ion Li, pero si para la obtención del ion Al.

Sin embargo, al realizar las corridas con el extractante CYANEX 936P a concentraciones de 5, 8 y 10 % v/v se obtuvieron extracciones arriba del 40% de Li en pH de 3, tal como se muestran las Figuras 7, 8 y 9.

En la Figura 7, se puede observar que el extractante CYANEX 936P a una concentración de 5% v/v que aumenta el porcentaje de extracción de Li, al ir incrementando el pH de la solución acuosa, logrando una extracción aproximadamente del 43%, en cuanto al K muestra un comportamiento constante en un pH de 1.5 a 3. Para la extracción del Al esta se incrementa a pH arriba de 2.5.

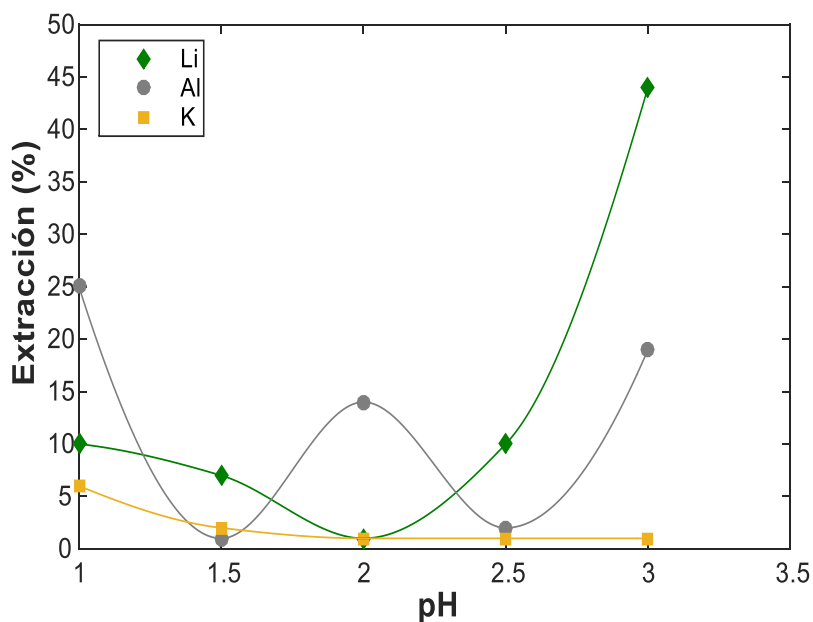


Figura 7. Isotermas de extracción con CYANEX 936P al 5% (v/v) y una relación ORG/AQ 1/1

En la Figura 8, se observan los resultados obtenidos al realizar las pruebas de extracción con CYANEX 936P al 8% v/v, donde la mayor extracción de litio se dio a un pH de 3, obteniendo el 43% de extracción de Li, 6% de K y 12% de Al.

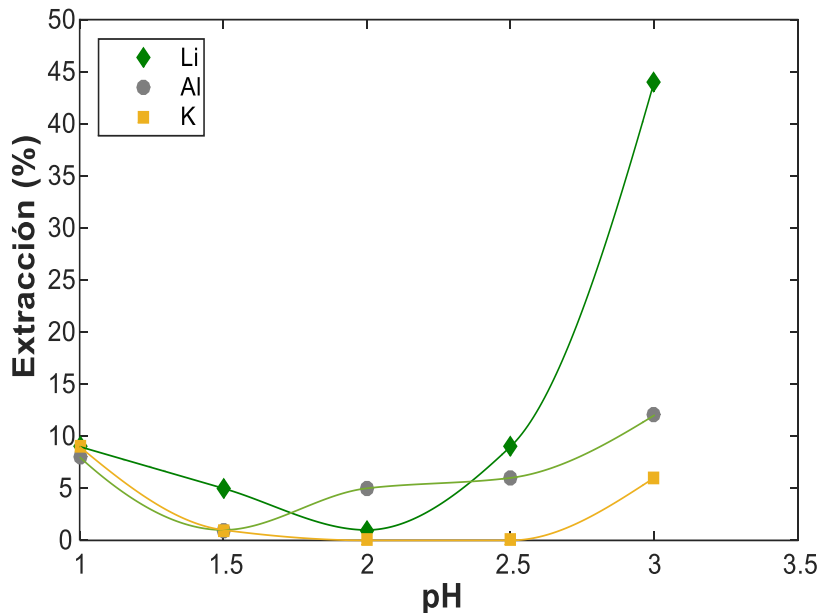


Figura 8. Isotermas de extracción con CYANEX 936P al 8% y una relación ORG/AQ = 1/1

Al realizar las pruebas al 10 % v/v de CYANEX 369P en la Figura 9, se observa el mismo comportamiento que al 5 y 8 % v/v de concentración, donde al aumentar el pH de la solución acuosa va incrementando el porcentaje de extracción de Li de 43% a 44%, en cuanto el Al a pH de 3, el mayor porcentaje de extracción que se obtiene es de 12% y en cuanto al K se mantiene constante en pH de 1.5 a 3 pH con un 1% de extracción de igual forma el mismo comportamiento que la Figura 7.

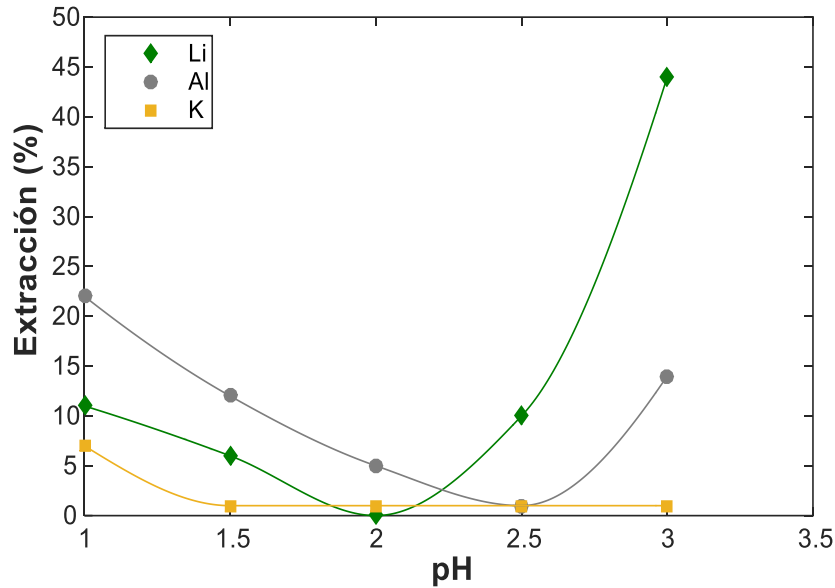


Figura 9. Isotermas de extracción con CYANEX 936P al 10% (v/v) y una relación ORG/AQ = 1/1.

4.2 Segundo Lote Experimental: Estudio de efecto pH con adición de NaOH

En esta segunda sección se estudió el efecto pH de 8 a 12 utilizando NaOH en la matriz acuosa al realizar las pruebas con CYANEX 936P, con la finalidad de evaluar su efecto de extracción y así mismo, aumentar el porcentaje de extracción máximo que se obtuvo en la primera fase de 44% de Li.

4.2.1 Coeficientes de distribución

De acuerdo con los resultados obtenidos con base en las pruebas de extracción de la segunda sección utilizando CYANEX 936P a diferentes porcentajes de concentración y así mismo variando el pH de 8 a 12 en la solución acuosa en una relación de ambas fases de 1/1, en la Tabla 11 muestran los coeficientes de distribución de Li, donde los coeficientes de distribución son muy superiores a 1 en pH de 12, sin importar la concentración del extractante, por lo cual se puede deducir que a pH de 12, se logra una extracción efectiva.

Tabla 11. Coeficientes de distribución al utilizar CYANEX 396P al 8, 10, 12, 15 %

Muestra	% CYANEX 936	Efecto pH	M FA	M FO	D Li
MLIO-25	8	8	0.792	0.208	0.263
MLIO-29	8	9	0.927	0.073	0.079
MLIO-33	8	10	0.994	0.006	0.006
MLIO-37	8	11	0.807	0.193	0.239
MLIO-41	8	12	0.044	0.956	21.5
MLIO-26	10	8	0.886	0.114	0.129
MLIO-30	10	9	0.836	0.164	0.196
MLIO-34	10	10	0.982	0.018	0.018
MLIO-38	10	11	0.877	0.123	0.14
MLIO-42	10	12	0.043	0.957	22.023
MLIO-27	12	8	0.887	0.113	0.127
MLIO-31	12	9	0.796	0.204	0.256
MLIO-35	12	10	0.934	0.066	0.071
MLIO-39	12	11	0.892	0.108	0.121
MLIO-43	12	12	0.052	0.948	18.412
MLIO-28	15	8	0.892	0.108	0.122
MLIO-32	15	9	0.795	0.205	0.257
MLIO-36	15	10	0.874	0.126	0.144
MLIO-40	15	11	0.995	0.005	0.005
MLIO-44	15	12	0.053	0.947	18.038

4.2.2 Isotermas de extracción

Una vez analizados los coeficientes de distribución y de haber obtenido los porcentajes de extracción de litio, se procedió a obtener las isotermas de extracción, los cuales se muestran en la Figura 10; en esta figura se observa como el extractante CYANEX 936P tiene el mismo comportamiento de extracción sin importar su concentración, donde al ir aumentando el pH de la fase acuosa de 8 a 9, el porcentaje de extracción incrementa, mientras que al pH de 9 a 11 se mantiene un comportamiento constante, sin embargo, al pH 12 se tiene extracciones de Li arriba del 90 %.

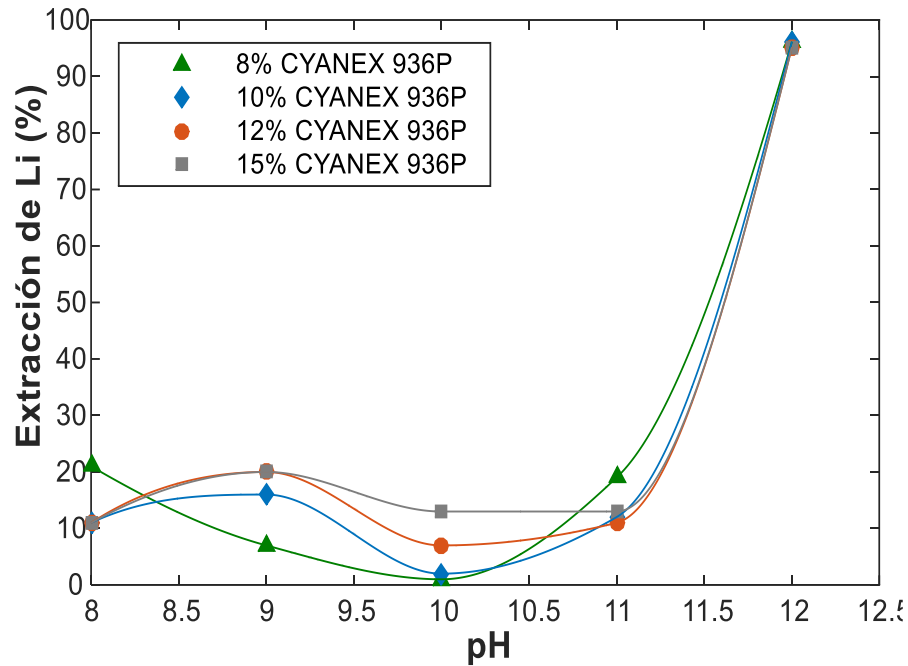


Figura 10. Isotermas de extracción con CYANEX 936P variando su concentración de 8, 10, 12 y 15 % (v/v) y una relación ORG/AQ = 1/1.

A continuación, en la Tabla 12, se muestran los porcentajes de extracción, que se obtuvieron al realizar las pruebas a pH 12 a diferentes concentraciones del extractante, donde se observa como a una concentración de 8 y 10 % v/v se obtienen el mismo comportamiento de porcentaje de extracción de 95.5 y el 95.6 % de Li.

Tabla 12. Porcentajes de extracción a la mejor condición de pH 12

Muestra	Efecto pH	% CYANEX 936	M FA	M FO	% E
<i>MLIO-41</i>	12	8%	0.04	0.96	95.5%
<i>MLIO-42</i>	12	10%	0.04	0.96	95.6%
<i>MLIO-43</i>	12	12%	0.05	0.95	95.0%
<i>MLIO-44</i>	12	15%	0.05	0.95	94.8%

Por lo cual, se deduce que al 8% v/v de CYANEX 936P, se considera óptimo para la extracción del ion Li, debido que se requiere menor cantidad de extractante que al 10% v/v.

4.3 Tercer Lote Experimental: Evaluación del proceso de extracción por solventes a las mejores condiciones de operación.

Para esta tercera sección de evaluación, se utilizaron las condiciones de mejor extracción de Li, de la sección 2; evaluando CYANEX 936P al 8% v/v en contacto con una solución acuosa de pH 2, variando la concentración de alimentación de Li en la fase acuosa; donde se evaluó el tiempo agitación, la concentración inicial de alimentación de Li y el número de etapas de extracción.

4.3.1 Efecto tiempo de agitación

Estas pruebas se realizaron a un pH de 12, variando el tiempo de agitación de 1, 2, 3, 4 y 5 minutos, para determinar a qué tiempo se alcanza el equilibrio.

En la siguiente Figura 11, se observa como del minuto 1 al 2, incrementa muy poco el porcentaje de extracción, sin embargo, a ir incrementando el tiempo de agitación, se observa una constante de extracción, lo cual se deduce que se alcanza el equilibrio de extracción a los 3 minutos.

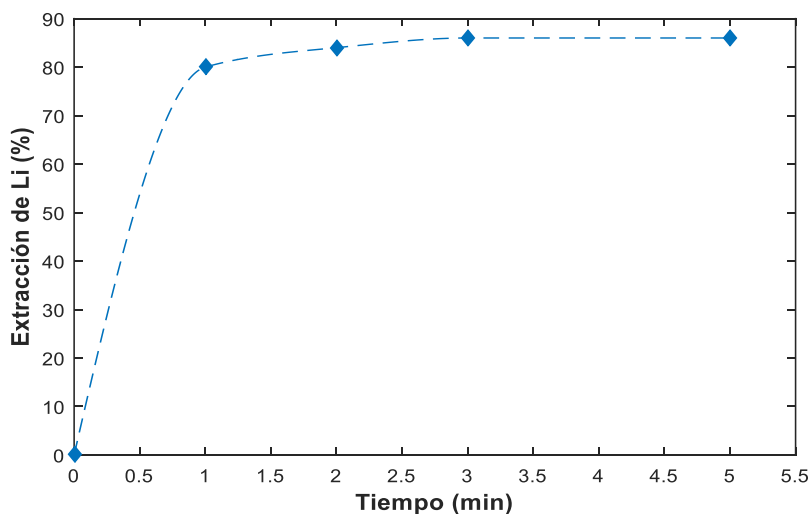


Figura 11. Determinación del tiempo de equilibrio de extracción de Li.

- Fase acuosa: Li 2.5 mg/L, pH 12, matriz: NaOH
- Fase orgánica: CYANEX 936P al 8% v/v en Keroseno

4.3.2 Efecto de concentración inicial

Para este análisis, se estudió el rango de concentración de Li de 1, 2.5, 10 y 20 ppm en una solución acuosa de pH 12. En la Figura 12, se puede observar que, al incrementar la concentración inicial de Li, disminuye ligeramente su porcentaje de extracción de 96% al 91%.

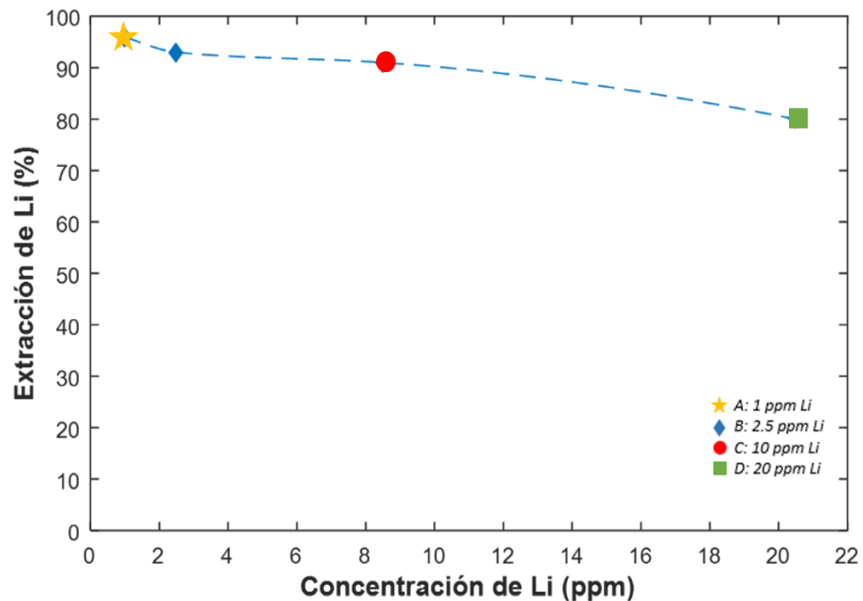


Figura 12. Efecto de la concentración inicial de Li en la extracción.

4.3.3 Diagrama de McCabe-Thiele

La combinación entre las isothermas de equilibrio y la línea de operación forma el diagrama de McCabe-Thiele, el cual ayudará para calcular el número de etapas teóricas en un sistema de extracción por solventes. Para este estudio, se elaboraron pruebas de extracción a una relación de fase de O/A de 1/1 a un pH de solución acuosa de 12.

4.3.3.1 Isothermas de equilibrio

En la Tabla 13, se puede observar el método de relación de fase que se utilizó para obtener los isothermas de equilibrio, donde posteriormente se graficó la concentración que se contenían en la fase acuosa versus la orgánica al variar su relación de fase.

Como se puede ver al aumentar el volumen de la fase orgánica, disminuye la concentración de litio en ella, dado a.

$$[V_i M_i]_{AQ} = [V_i M_i]_{ORG} \quad (\text{Ec.12})$$

Tabla 13. Concentraciones de las fases; AQ y ORG al variar la relación ORG/AQ.

pH	ORG/AQ	AQ mg/L Li	ORG mg/L Li
12	10/1	0.02	0.20
12	5/1	0.02	0.10
12	2/1	0.03	0.48
12	1/1	0.06	0.97

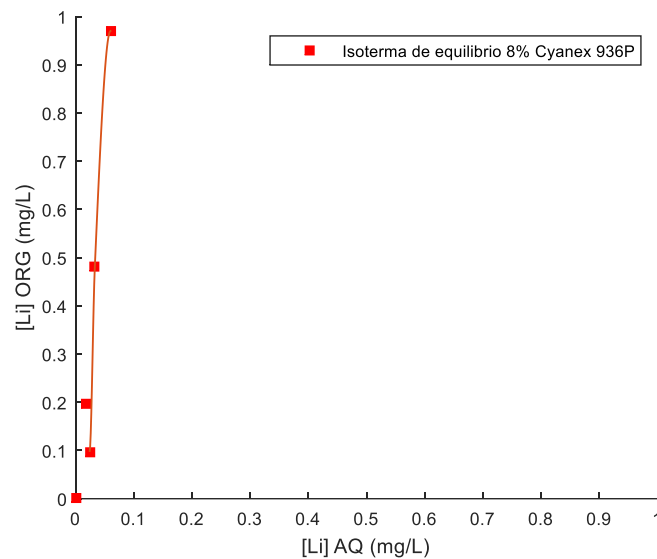


Figura 13. Isotermas de equilibrio en el sistema.

4.3.3.2 Línea de operación

La línea de operación se determinó mediante el balance de masa, el cual varía con la relación orgánico/acuoso, dando como resultado una pendiente de 45°.

4.3.3.3 Número de etapas teóricas

En la figura 14 se muestra el diagrama de McCabe-Thiele que resulto de las isoterms de equilibrio y la línea de operación en relación de 1/1, en donde se puede observar que se requiere de 2 etapas teóricas para la extracción del ion litio, al utilizar CYANEX 936P, sin embargo, realizando una etapa de extracción se obtuvo el 98% de recuperación

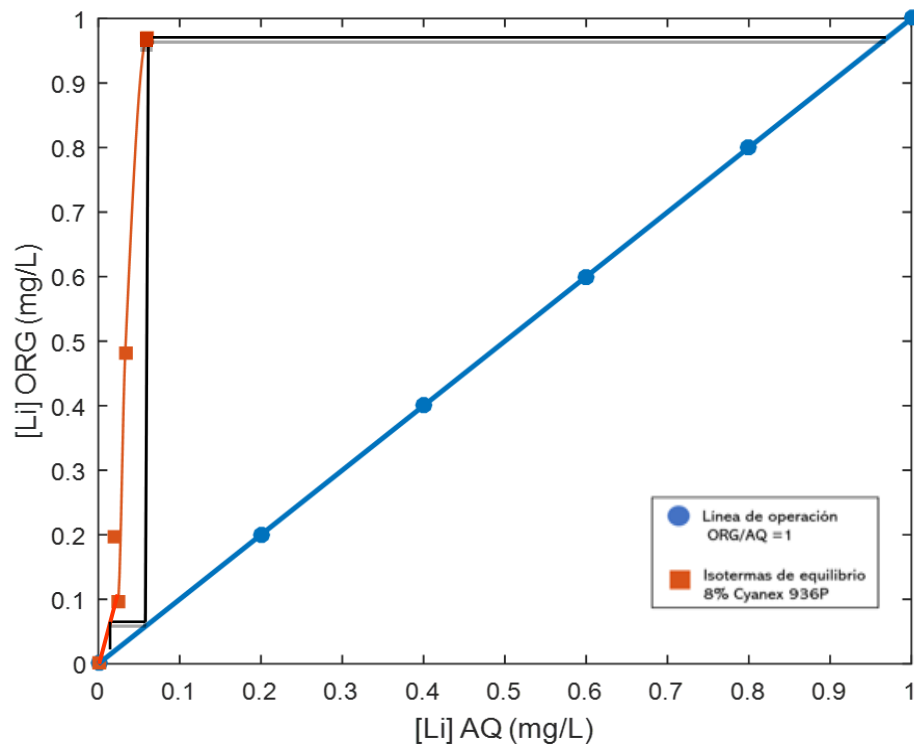


Figura 14. Diagrama de McCabe-Thiele de extracción por solventes de litio con CYANEX 936P al 8% con una relación de operación de ORG/AQ = 1.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos y analizados, se concluye lo siguiente:

- Se considera CYANEX 936P como el extractante con mayor porcentaje de extracción de ion Li, ya sea en medio ácido o alcalino.
- En cuanto el extractante CYANEX 272 resultó ser selectivo para la obtención del ion Al, extrayendo aproximadamente el 100% a pH de solución acuosa de 3, sin importar la concentración del extractante (5, 8, 10 % v/v).
- Para la obtención del ion Li, se requiere un pH de 12 en las soluciones acuosas, alcanzando porcentajes de extracción arriba del 90%.
- Se considera CYANEX 936P al 8% como la óptima concentración a utilizar debido a que se requiere menor cantidad de extractante que al 10%, obteniendo el mismo porcentaje de extracción que al 10%.
- La variación de concentración de litio en la solución acuosa no afecta significativamente en el porcentaje de extracción.
- Por medio del diagrama de McCabe-Thiele se determinó que se requiere únicamente 2 etapa teórica para su extracción, sin embargo, se obtuvo el 98% de extracción de Li en una etapa experimental.

5.2 Recomendaciones

- Aplicar los parámetros operacionales de extracción, a partir de soluciones reales.
- Realizar investigación para las etapas de re-extracción, despojo y regeneración del extractante CYANEX 936P.
- Elaborar pruebas en un sistema continuo para comprobar la operación y determinación de las etapas teóricas.
- Llevar a cabo la precipitación de litio a hidróxido de litio (LiOH), para aplicaciones industriales.

CAPÍTULO 6

BIBLIOGRAFÍA

- Averill, A.; Olson, D. A Review of Extractive Process for Lithium from Ores and Brines. *Energy*, **1977**; 3(3), pp 305-313.
- Beroíza, L. Levantamiento de proceso en áreas de extracción por solventes y electro-obtención en compañía minera cerro colorado. Tesis de Pregrado. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Chile, **2013**. Recuperado de <http://repositorio.ucv.cl/>
- Brandt, F.; Haus, R. New concepts for lithium minerals processing. *Minerals Engineering*, **2010**, 23(8), pp 659-661.
- Buyukburc, A.; Maraslioglu, D.; Bilici, M. S.; Koksai, G. Extraction of lithium boron clays by using natural and waste materials and statistical modelling to achieve cost reduction. *Minerals Engineering*, **2006**, 19(5), pp 515-517.
- Changnes, A. Recent advances in hydrometallurgy for the development of a sustainable production of lithium-ion batteries. *In ALTA 2019-Lithium processing conference*. **2019**.
- Cognis C. The Chemistry of Metals Recovery Using LIX Reagents, Tucson, Arizona USA, **2001**.
- Comer, E. P. The lithium industry today. *Energy*, **1978**, 3(3), pp 237-240.
- Ebensperger, A.; Maxwell, P.; Moscoso. The lithium industry: Its recent evolution and future prospects. *Resource Policy*, **2005**, 30(3), pp 218-231.
- El-Eswed, B.; Sunjuk, M.; Al-Degs, Y. S.; Shtaiwi, A. Solvent Extraction of Li⁺ using Organophosphorus Ligands in the Presence of Ammonia. *Separation Science and Technology*, **2014**, 49(9), pp 1342-1348.

- El-Nadi, Y.A. Solvent extraction and its applications on ore processing and recovery of metals: Classical approach. *Sep. Purif. Rev.* 2017, 46, pp 195–215
- Fritz, A. Q. CYANEX 936/TAT-Li Process, A new technology for Lithium extraction. XV Congress International Exposing 2018, Innovation for Mining Development, **2018**.
- Garrett, D. E. Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride. **2004**, Oxford: Elsevier.
- Grady, H. R. Lithium metal for the battery industry. *Journal of Power Sources*, **1980**, 5(1), pp 127-135.
- Guevara Coronado, A. M.; Vargas Pérez, S. Evaluación del proceso de recuperación de litio y cobalto presentes en baterías gastadas de ion-li de vehículos eléctricos e híbridos por medio de un proceso de lixiviación ácida. Tesis, Fundación Universidad de América, **2019**.
- HABASHI, F. Handbook of Extractive Metallurgy. Wiley-VCH, **1997**. 9783527287925
- Harvianto, G. R.; Kim, S. H.; Ju, C. S. Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater. *Rare metals*, **2016**, vol. 35(12), pp 948-953.
- Kamiensiki, C. W.; McDonald, D. P.; Stark, M. W.; Papcun, J. R. Lithium and lithium compounds, New Jersey: *Encyclopedia of Chemical Technology*. **2005**, Vol. 15.
- Llerena Moscoso, J. Y.; Choque Castro, M. E. Investigación comparativa de la eficiencia de los extractantes M5640, M5910, LIX612 y LIX984 en una planta piloto de extracción por solventes de configuración 3e+ 1s+ 1l, usando PLS con alto contenido de cobre. Tesis, **2014**.
- Meshram, P.; Pandey, B. D.; Mankhand, T. R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: a comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 2014, vol. 150, pp 192-208.

- Montes, E. M. Extracción por solventes para el complejo Ag (CN)₂ utilizando extractantes organofosforosos, Universidad de Sonora. Tesis. **1998**.
- Nguyen, T. H.; Lee, M. S. A review on the separation of lithium ion from leach liquors of primary and secondary resources by solvent extraction with commercial extractants. *Processes*, **2018**, vol. 6(5), pp 55.
- Ober, J. A. Lithium, Minerals Yearbook-2006. U.S. *Geological Survey*, **2007**, 44.1- 44.7.
- Otero de la Gándara, J. Operaciones de separación en metalurgia extractiva. *ALHAMBRA*, S. A. **1976**, pp. 155-191
- Perry, R. H., y Green, D. W. Perry's chemical engineers' handbook. New York: *McGraw-Hill*, **2008**.
- Power, K. L. Operation of the first commercial copper liquid ion exchange and electrowinning plant. Paper from copper metallurgy, AIME, New York. **1970**, pp 1-26.
- Ritcey, G.M. y Ashbrook, A.W. Solvent Extraction in Process Metallurgy, Elsevier, **1984**, Cap. 2 y 3.
- Ritcey, GM. Solvent Extraction-Projection to the Future, **1983**, 18 (14-15), pp 1617-1646.
- Robles, V.A. Extracción por Solventes para Arsénico Utilizando Cyanex 923 a Partir de Soluciones de Lixiviación de Polvos de Fundición de Cobre. Tesis de Maestría. **1996**.
- Ruiz, M. C. Tecnología de purificación de soluciones: Extracción por solventes. Concepción, Tesis. Universidad de Concepción, **2013**
- Saavedra, D. Litio, elemento clave para las nuevas tecnologías. Gaceta UNAM. **2019**. Disponible en: <https://bit.ly/2RrqUVT>
- Secretaría, E. Perfil del mercado del litio, **2018**. Disponible en: <https://bit.ly/2PNNLKN>.

- Solvay SA. Solvay Website: CYANEX®272 Product Information. Available online: <https://www.solvay.com/en/product/cyanex-272> (accessed on 15 June 2020).
- Solvay SA. Solvay Website: CYANEX®936P Product Information. Available online: <https://www.solvay.com/en/product/cyanex-936p> (accessed on 15 June 2020).
- Swain, B. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review. *Journal of chemical technology & biotechnology*, **2016**, vol. 91.10, pp 2549-2562.
- Toro, S. Influencia de las variables de control en la alimentación y recuperación de cobre en el proceso de extracción por solventes. Tesis de Pregrado, Pontificia Universidad, **2013**. Recuperado de <http://repositorio.ucv.cl/>
- Treybal E. Operaciones de Transferencia de Masa (Segunda). México: **McGraw-Hill**, **1998**.
- Valenzuela Garcia, J.L.; Aguayo, S.S, Parga T.; J.R., Hidrometalurgia del Oro: Extracción por Solventes, *Editorial Académica Española*, **2011**
- Wietelmann, U.; Bauer, R. J. Lithium and lithium compounds. WILEY-VCH. **2003**, Vol. 20.
- Yang, S.; Liu, G.; Wang, J.; Cui, L. Chen, Y. Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with functionalized ionic liquid, *Fluid Phase Equilibria*, **2019**, vol. 493, pp 129-136.
- Zhao, J. M.; Shen, X. Y.; Deng, F. L., Wang, F. C.; Wu, Y.; Liu, H. Z. (), Synergistic extraction and separation of valuable metals from waste cathodic material of lithium-ion batteries using CYANEX272 and PC-88a. *Separation and purification technology*, **2011**, vol. 78(3), pp 345-351.
- Zhou, Z.; Qin, W. Liu, Y.; Fei, W. Extraction equilibria of lithium with tributyl phosphate in kerosene and FeCl₃, *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2011**, vol. 57.1, pp 82-82

