



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

MEMBRANA POLIMÉRICA DE INCLUSIÓN PARA RECOBRO Y
CONCENTRACIÓN DE LITIO A PARTIR DE AGUA DE MAR

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico CRISTHIAN ALFREDO PAREDES CARDONA

TUTOR

Dr. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO
FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD DE MÉXICO, DICIEMBRE DE 2020



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Membrana Polimérica de Inclusión Para Recobro y Concentración de Litio A partir de Agua de Mar

Tesis de Maestría

Q. Cristhian Paredes Cardona

Dirigido por:

Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas

Departamento de Química Analítica

Facultad de Química

Universidad Autónoma Nacional de México

Ciudad de México, Mexico

Diciembre de 2020

Tesis para optar por el grado de Maestro en Ciencias.



Propiedad intelectual ©2020 Universidad Nacional Autónoma de México
WWW.UNAM.MX
Primera edición, 19 de Junio de 2020

El formato de la presente tesis se trabajó en el editor \LaTeX de **Overleaf** (<https://www.overleaf.com/>) y ha sido inspirado en la plantilla creada por el Prof. Jean-Paul Ebejer de la Universidad de Malta para la presentación de tesis y disertaciones. Las estructuras de las moléculas que se incluyen han sido elaboradas con el paquete **chemfig** de Christian Tellechea. Los dibujos fueron elaborados en el editor de vectores gráficos de código abierto **Inkscape** (<https://www.inkscape.org/>). Los mapas mentales fueron elaborados en **Lucidchart** (<https://www.lucidchart.com/>).

Jurado Asignado por el Comité Académico

- PRESIDENTE:** Dr. Joaquín Palacios Alquisira
- VOCAL:** Dr. Luis Felipe del Castillo Dávila
- VOCAL:** Dra. María del Pilar Cañizares Macias
- VOCAL:** Dra. Flora Emperatriz Mercader Trejo
- SECRETARIO:** Dr. Julio César Aguilar Cordero

Esta tesis fue desarrollada bajo la dirección del
Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero,
en las instalaciones del Laboratorio 109, Departamento de Química Analítica, División de
Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, UNAM.
Ciudad de México, México.

Los resultados del presente trabajo se publicaron en el artículo de investigación
Desalination, 487 (2020), 114500. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114500>
y en la librería de R-CRAN
transmem, v0.1.1. <https://CRAN.R-project.org/package=transmem>.

Dr. Eduardo Rodriguez de San Miguel Guerrero

Tutor

Qco. Cristhian Paredes Cardona

Sustentante

*A Vickita y a Branditon,
que son mis flechas del anhelo hacia la otra orilla...*

Agradecimientos

Agradezco a la espléndida Universidad Nacional Autónoma de México que me acogió con calidez y me hizo sentir siempre como parte de su hermosa comunidad. Agradezco a mi tutor, el Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel, por ser el arquitecto del proyecto de investigación y por compartirme conocimientos que atesoraré toda la vida. Agradezco a los respetados miembros de mi Jurado Evaluador por sus oportunas observaciones y correcciones que fueron fundamentales para mejorar la calidad de este manuscrito. También agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por administrar y compartirme parte de los recursos de los contribuyentes del hermoso pueblo Mexicano, quienes de manera generosa y desinteresada financiaron mi estancia en su lindo país lleno de arte, historia, magia y color, bajo el número de CVU 918468. Llevaré siempre a México y a su ciudadanía incrustados en mi corazón.

Del personal académico de la UNAM agradezco a la Dra. Josefina de Gyves por los consejos y el apoyo que me otorgó durante la maestría. Aprecio los servicios técnicos de QFB. Guadalupe Espejel y Qca. Nadia Munguía. Valoro la compañía y el interés de mis atentos amigos compañeros de laboratorio, y la de mi amigo Corzo, quien tuvo la fabulosa idea de considerar a la UNAM como casa de estudios para adelantar mis estudios de posgrado.

Agradezco a mi amada Alma Mater, la Universidad Nacional de Colombia, y a las buenas personas que me crucé en mi paso por esa Institución. En especial agradezco a los Profesores Jesús Agreda y Eliana Castillo, por creer en mí y por su influencia enorme en mi forma de ver el mundo que me rodea.

Debo agradecer a mis padres Albita Cardona y Víctor Paredes, quienes con su ejemplo, su apoyo y su amor, me han motivado para seguir trabajando en ser cada vez una mejor persona. También les debo a ellos la recolección de las muestras de agua de mar que fueron usadas en la etapa final de este trabajo. A mis hermanos Vickita y Branditon, que siempre estuvieron presentes en mis felicidades y mis penurias. Me considero muy afortunado de tenerlos en mi vida.

Finalmente quiero hacer una mención muy especial a Alexandra Elbakyan por su incansable esfuerzo en remover las barreras del acceso al conocimiento.

Resumen

Este trabajo de tesis presenta una metodología para extraer ion litio que se encuentra a baja concentración en medios acuosos por medio de una membrana polimérica de inclusión, que incorpora los extractantes comerciales LIX-54-100 y Cyanex 923, en un soporte polimérico de triacetato de celulosa. La extracción de ion litio se logró empleando como matriz de extracción disoluciones ideales, mezclas sintéticas donde el ion litio está presente en conjunto con otros cationes, una matriz de agua de mar sintética simplificada, y muestras de agua de mar natural. El sistema presenta buena selectividad por el ion litio frente a los cationes potasio y sodio. Es posible concentrar el ion litio usando la metodología propuesta, y la membrana es medianamente estable durante los primeros diez ciclos de transporte. La optimización del sistema se hizo por medio de diseños experimentales factoriales fraccionados de dos niveles y siguiendo el algoritmo de optimización simplex de paso variable.

Los perfiles de transporte fueron ajustados a una nueva ecuación empírica que se propone en este trabajo. El modelo describe apropiadamente el comportamiento de los datos experimentales, y sus parámetros ajustables se pueden relacionar con la velocidad y con la eficiencia del proceso de transporte. Dichos parámetros se usaron como variables respuesta en los diseños experimentales llevados a cabo.

En el desarrollo del proyecto se escribió un paquete para el programa de computación científica y representaciones gráficas R. El propósito del paquete `transmem` es facilitar el tratamiento sistemático y reproducible de los datos generados en experimentos de transporte a través de membranas, con el fin de obtener parámetros de desempeño del sistema y de producir representaciones gráficas de alta calidad. El paquete está disponible en el repositorio oficial de R. Actualmente se encuentra en proceso de adaptación a una interfaz gráfica interactiva tipo aplicación web, que permitirá el aprovechamiento de sus funcionalidades por parte de usuarios que no se encuentran familiarizados con el lenguaje de programación R.



CONTENIDO

Lista de abreviaturas	xix
Lista de compuestos orgánicos	xxi
Nomenclatura	xxiii
1 Introducción	1
1.1 Descripción del problema	1
1.2 Objetivos	2
1.3 Hipótesis	3
1.4 Estructura del documento	3
1.5 Referencias	6
2 Antecedentes	7
2.1 El litio como un elemento estratégico	7
2.1.1 Contexto geoeconómico	10
2.1.2 El litio de México	12
2.1.3 Principales fuentes de ion litio	12
2.1.3.1 Minerales en roca	13
2.1.3.2 Salmueras	14
2.1.3.3 Minerales en arcilla	14
2.1.3.4 Agua de mar	15
2.1.3.5 Reciclaje	15
2.1.4 Problemas socio-ambientales asociados	16
2.2 Estado del arte en el recobro de ion litio	17
2.2.1 Extracción con disolventes	19

2.2.2	Membranas líquidas soportadas	20
2.3	Membranas poliméricas de inclusión	21
2.3.1	Parámetros de desempeño	22
2.3.2	Mecanismo de extracción de ion litio con el sistema propuesto	23
2.4	Diseño de experimentos y optimización	25
2.4.1	Diseño factorial fraccionado	26
2.4.1.1	Propuesta de estimación de variables importantes	28
2.4.2	Algoritmo símplex modificado	28
2.5	Resumen	30
2.6	Referencias	32
3	Modelado Empírico de Perfiles de Transporte	37
3.1	Introducción	37
3.2	Nueva propuesta	38
3.3	Referencias	41
4	Desarrollo Experimental	43
4.1	Reactivos y disoluciones	44
4.1.1	Agua de mar sintética	45
4.1.2	Muestras de agua de mar natural	45
4.2	Elaboración de membranas poliméricas de inclusión	46
4.3	Extracción líquido-sólido	46
4.4	Transporte en celda de permeación	48
4.4.1	Efecto de las condiciones hidrodinámicas y reproducibilidad	49
4.4.2	Selectividad frente a sodio, potasio y magnesio	49
4.4.3	Capacidad de reuso de la membrana	49
4.4.4	Concentración de ion litio	49
4.4.5	Extracción de ion litio de agua de mar	50
4.4.5.1	Eliminación de cationes divalentes calcio y magnesio	50
4.5	Referencias	51
5	Paquete transmem	53
5.1	Introducción	53
5.2	Instalación del paquete	55
5.3	Operación del paquete	56
5.4	Referencias	57
6	Resultados y Discusión de Resultados	59
6.1	Extracciones líquido-sólido	59
6.2	Optimización del proceso en celda de transporte	61
6.2.1	Primer diseño factorial fraccionado	62

6.2.2	Efecto del plastificante en la eficiencia del transporte	65
6.2.3	Cambio de la base en la disolución de alimentación	67
6.2.4	Segundo diseño factorial fraccionado	68
6.2.5	Condiciones hidrodinámicas y reproducibilidad	73
6.2.6	Optimización simplex	75
6.3	Caracterización del sistema optimizado	79
6.3.1	Selectividad	79
6.3.2	Capacidad de reuso	81
6.3.3	Capacidad de concentración de ion litio	82
6.4	Agua de mar	83
6.4.1	Muestras reales	85
6.4.1.1	Caracterización	85
6.4.1.2	Extracción y concentración de ion litio	85
6.5	Referencias	89
7	Conclusiones y Perspectivas	91
7.1	Conclusiones	91
7.2	Perspectivas	93
7.3	Referencias	96
Anexo A	Artículo Aceptado en Revista Desalination	97
Anexo B	Cuantificación de Cationes Metálicos	109
B.1	Determinación de ion litio	110
B.1.1	Concordancia de matriz	110
B.1.2	Regresión multiparamétrica (plana)	111
B.1.3	Adición estándar de un solo punto	112
B.2	Determinación de sodio y potasio	113
B.3	Determinación de magnesio y calcio	115
B.4	Referencias	116
Anexo C	Determinación de Velocidad de Giro en Propelas	117
C.1	Referencias	120
Anexo D	Microtitulación Gravimétrica Ácido-Base	121
D.1	Referencias	122
Anexo E	transmem Package User Manual	123



LISTA DE FIGURAS

2.1	Series de tiempo mercados finales de consumo de litio desde el año 2003.	8
2.2	Reservas de litio por país.	11
2.3	Recursos de litio por país.	11
2.4	Principales rutas del litio desde la fuente hasta su uso final.	13
2.5	Posibles movimientos de un símplex en un espacio bidimensional.	30
3.1	Perfiles de transporte simulados con la ecuación propuesta.	39
4.1	Resumen esquematizado del desarrollo experimental.	43
4.2	Ubicación geográfica de los puntos de muestreo de agua de mar.	47
4.3	Celda de permeación usada en los experimentos de transporte.	48
5.1	Esquema de las funciones principales del paquete transmem.	56
6.1	Primeros perfiles de transporte de ion litio en celda de permeación.	62
6.2	Perfiles de transporte de ion litio membranas primer diseño factorial fraccionado.	63
6.3	Gráfico de efectos principales del primer diseño factorial fraccionado.	64
6.4	Perfiles de transporte de ion litio en membranas con distintos plastificantes.	66
6.5	Perfil de transporte de ion litio usando hidróxido de amonio en la fase de alimentación.	68
6.6	Diagramas de Daniel del segundo diseño factorial fraccionado.	70
6.7	Gráfico de interacciones del segundo diseño factorial fraccionado.	71
6.8	Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el proceso de transporte.	74
6.9	Reproducibilidad del proceso de transporte.	75
6.10	Perfiles de transporte de ion litio del sistema bajo optimización.	77
6.11	Perfil de transporte de ion litio del sistema optimizado.	78
6.12	Perfiles de transporte competitivo de ion litio contra sodio, potasio y magnesio.	79
6.13	Transporte de ion litio en varios ciclos reutilizando la membrana.	82

6.14	Concentración de ion litio a partir de una disolución de alimentación ideal.	83
6.15	Perfil de transporte y factores de separación usando agua de mar sintética simplificada.	84
6.16	Concentración de ion litio sin reajustar la acidez en la fase de recuperación.	86
6.17	Concentración selectiva de ion litio a partir de agua de mar natural.	87
6.18	Factor de separación de ion litio frente a sodio y potasio usando agua de mar natural.	88
7.1	Proceso de recobro de ion litio a partir de agua de mar.	92
B.1	Curvas de calibración para ion litio en medio ácido y en medio alcalino.	110
B.2	Plano de calibración para ion litio considerando la concentración de sodio.	111
B.3	Rango lineal de la emisión de litio a bajas concentraciones	113
B.4	Curvas de calibración para sodio y potasio por FAES.	114
B.5	Curvas de calibración para magnesio y calcio por FAAS.	115
C.1	Análisis del video de las propelas usando Tracker.	118
C.2	Luminancia en función del fotograma para determinar rapidez de giro de propela.	120
D.1	Montaje para microtitulación gravimétrica.	122



LISTA DE TABLAS

2.1	Principales minerales (en roca) de litio.	14
2.2	Principales minerales (en arcillas) de litio.	15
2.3	Principales materiales de los cátodos de LIBs.	16
2.4	Métodos del estado del arte en extracción de litio.	18
4.1	Extractantes y plastificantes empleados.	44
4.2	Composición del agua de mar sintética simplificada.	45
5.1	Ejemplos de paquetes de R diseñados para distintas áreas de la química.	54
6.1	Resultados extracción líquido-sólido (etapa I).	60
6.2	Resultados extracción líquido-sólido (etapa II).	60
6.3	Matriz de diseño del primer diseño experimental factorial fraccionado.	62
6.4	Matriz de diseño del segundo diseño experimental factorial fraccionado.	68
6.5	Resultados segundo diseño experimental fraccionado.	69
6.6	Variables con efectos estadísticamente significativos.	72
6.7	Configuración del simplex inicial.	76
6.8	Vértices generados en el proceso de optimización.	76
6.9	Concentración de cationes en las muestras de agua de mar natural.	85
B.1	Condiciones instrumentales para la determinación de elementos por FAAS y FAES. . .	109



LISTA DE ABREVIATURAS

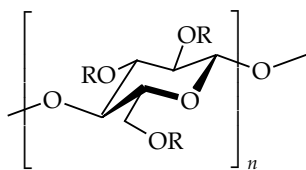
BLM	Membrana Liquida de Bulto
CTA	Triacetato de celulosa
CRAN	<i>Comprehensive R Archive Network</i>
DCM	Diclorometano
EV	Vehículo Eléctrico
FAAS	Espectrometría de Absorción Atómica por Llama
FAES	Espectrometría de Emisión Atómica por Llama
FPS	Fotogramas por Segundo
GIU	Interfaz Gráfica de Usuario
LCE	Carbonato de Litio Equivalente
LIB	Batería de Ion de Litio
NIPALS	Mínimos Cuadrados Parciales Iterativos No Lineales
NLS	Regresión no lineal por mínimos cuadrados
NPOE	1-(2-nitrofenoxi)octano
PCA	Análisis de Componentes Principales
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PIM	Membrana Polimérica de Inclusión
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
PWM	Modulador de Ancho de Pulso
RGB	Rojo-Verde-Azul
RPM	Revoluciones por Minuto
SLM	Membrana Liquida Soportada
SSX	Extracción Sinérgica con Disolventes
TBEP	Tris(2-butoxi)etil)fosfato
TEHP	Tris(2-etilhexil)fosfato
USD	Dólares Estadounidenses



LISTA DE COMPUESTOS ORGÁNICOS

CTA

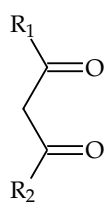
Triacetato de celulosa



donde R es acetato.

LIX-54-100

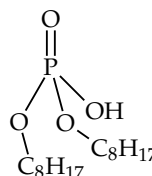
Mezcla de β -dicetonas



donde R_1 y R_2 son grupos fenil o heptil

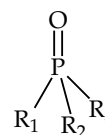
D2EHPA

Ácido di-2-etilhexil fosfórico



Cyanex 923

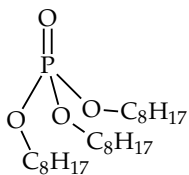
Mezcla de óxidos de trialquilfosfinas



donde R_1 , R_2 , y R_3 son cadenas alquílicas de entre 6 y 8 átomos de carbono

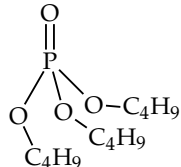
TEHP

Tris(2-etilhexil)fosfato



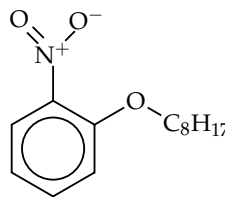
TBP

Tri-n-butil fosfato



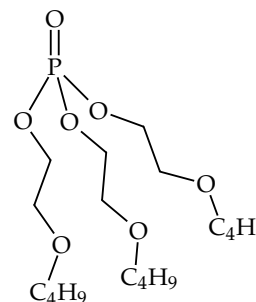
NPOE

1-(2-nitrofenoxi)octano



TBEP

Tris(2-butoxietil)fosfato





NOMENCLATURA

E	Eficiencia en un proceso de transporte (%)
t	Tiempo (generalmente en horas)
Φ_{ali}	Fracción remanente en la disolución de alimentación
Φ_{rec}	Fracción transportada a la disolución de recuperación
P	Coefficiente de permeabilidad (m s^{-1})
V	Volumen de disolución (m^3 o cm^3)
a	Área expuesta de membrana (m^2 o cm^2)
$Sf_{\text{Li}^+/\text{M}^{n+}}$	Factor de separación entre litio y otro catión metálico
k	Número de variables de un diseño experimental
n	Número de niveles consideradas por variable en un diseño experimental
n	Dimensionalidad de un espacio experimental
α_i	Primer parámetro ajustable de la ecuación propuesta en el Capítulo 3
β_i	Segundo parámetro ajustable de la ecuación propuesta en el Capítulo 3
κ	Parámetro de excentricidad de la ecuación propuesta en el Capítulo 3
λ	Longitud de onda (nm)
Abs_λ	Señal de absorbancia atómica a la longitud de onda λ
Em_λ	Señal de emisión atómica a la longitud de onda λ
Θ	Rapidez de giro de las propelas de agitación (RPM)
Y	Variable respuesta en un diseño experimental
X_i	i -ésima variable explicatoria considerada en un diseño experimental



INTRODUCCIÓN

1.1 Descripción del problema

La civilización moderna hace uso de vastas cantidades de energía para sostener distintas actividades que considera primordiales para su desarrollo. Los homínidos empezaron a dominar el fuego hace aproximadamente dos millones de años, y esto representó un punto de inflexión importante en el camino para convertirse en lo que somos nosotros ahora (Gowlett, 2016). Desde entonces, la combustión ha representado la fuente energética por excelencia para impulsar diversos procesos. Los recursos fósiles son el combustible más común, pero su uso presenta varias desventajas que conciernen principalmente al impacto ambiental negativo que generan y al hecho de que su disponibilidad es limitada. Por otro lado, las fuentes energéticas renovables son más limpias desde un punto de vista ambiental y en algunos casos pueden considerarse de disponibilidad ilimitada para todos los efectos prácticos. El principal problema que reside en su aprovechamiento es que su disponibilidad no es constante en el tiempo por lo que debe almacenarse eficientemente. Una forma práctica de almacenar energía es en forma de energía eléctrica. Los dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica tienen un papel protagónico en la revolución ambiental y energética que se experimenta en el mundo actualmente. En particular, las baterías de ion de litio (LIB) han probado ser una excelente alternativa para almacenar energía eléctrica (Chen et al., 2020), y su uso se ha venido expandiendo en los últimos años.

Algunos autores consideran que la gran ganancia del mercado por parte de las LIBs puede repercutir en escasez y desabastecimiento de litio cuando la demanda supere a la oferta, en el futuro, si no se toman medidas para evitarlo (Benson et al., 2017; Chagnes y Swiatowska, 2015; Sverdrup, 2016; Vikström et al., 2013). Actualmente, este elemento es extraído a escala industrial a partir de minerales y salmueras ubicados en algunas regiones del mundo. Igual que los combustibles fósiles, los recursos de los que el litio puede ser extraído de una forma económicamente viable usando la tecnología disponible hoy en día, son limitados. Numerosas

fuentes naturales de litio no son explotadas actualmente, principalmente porque el litio se encuentra demasiado diluido, o porque la presencia de especies interferentes que dificultan su recobro es muy alta. El litio es considerado por muchos como un elemento crítico, es decir, un elemento que presenta riesgos en su cadena de suministro (Zubi et al., 2018). Un gran número de grupos de investigación en todo el mundo trabaja muy activamente en el desarrollo y la adaptación de técnicas de separación novedosas para la extracción de litio desde distintas fuentes.

El agua de los mares constituye el recurso de litio más grande del planeta, conocido hasta ahora. El ion litio se encuentra muy diluido en esta matriz (cerca de 200 mg m^{-3}), pero debido al gran volumen del agua de mar, dicha matriz podría actuar como una fuente casi ilimitada de este recurso (Yang et al., 2018). La concentración molar de distintos elementos interferentes presentes en el agua de mar es de hasta tres y cuatro órdenes de magnitud mayor a la del ion litio, lo cual propone un reto adicional a su extracción desde esta matriz (Li et al., 2019). El desarrollo de una metodología apropiada para la extracción selectiva de ion litio a partir de agua de mar podría asegurar su suministro para muchas décadas por venir. Sin embargo, esta matriz puede ser la fuente líquida a partir de la cual la extracción de ion litio es la más difícil de lograr debido a su muy baja concentración y a la muy alta concentración de las especies interferentes.

La propuesta en el presente trabajo radica en el uso de una membrana polimérica de inclusión (PIM) para el recobro de ion litio disponible en el agua de mar. Las PIMs han sido ampliamente usadas para la extracción selectiva de un gran número de iones metálicos y moléculas orgánicas pequeñas (Nghiem et al., 2006). Algunos de los reportes involucran el recobro de cationes metálicos a partir de agua de mar en donde se encuentran a bajas concentraciones (Pont et al., 2008; Scindia et al., 2005). Al inicio del presente proyecto, en agosto del 2018, no existían reportes de recobro o transporte de ion litio usando una PIM (Cai et al., 2019). Actualmente, hasta donde sabemos, esta técnica no ha sido aplicada a la extracción de ion litio a partir de una muestra real.

1.2 Objetivos

El objetivo general del presente trabajo es **proponer las condiciones adecuadas para extraer y concentrar selectivamente el ion litio presente a bajas concentraciones en medios acuosos, haciendo uso de una membrana polimérica de inclusión, y aplicar la metodología desarrollada a la recuperación de ion litio a partir de una muestra real de agua de mar.**

Los objetivos específicos que se consideran apropiados para alcanzar el objetivo general son:

- Proponer los extractantes más adecuados para la PIM mediante experimentos de extracción líquido-sólido, considerando la amplia información disponible en la literatura concerniente al recobro de ion litio a partir de fuentes acuosas.

- Optimizar las condiciones del sistema (composición de la membrana y de las disoluciones de alimentación y recuperación) para extraer selectivamente ion litio usando celdas de permeación. 60
- Adecuar las técnicas de medición apropiadas para determinar las magnitudes de interés que permiten monitorear los procesos de transporte.
- Determinar los parámetros de desempeño del sistema optimizado:
 - Coeficiente de permeabilidad del ion litio en la PIM 65
 - Selectividad del sistema frente a otros cationes metálicos
 - Capacidad de reuso de la membrana
- Probar la capacidad del sistema para concentrar ion litio
- Adaptar el método desarrollado para extraer y concentrar selectivamente ion litio presente en agua de mar. 70
- Programar un paquete de R que permita automatizar tanto como sea posible el tratamiento de datos, para la producción de resultados numéricos y gráficos de una manera sencilla, consistente, y reproducible.

1.3 Hipótesis

Pueden encontrarse condiciones que permitan extraer y concentrar selectivamente ion litio presente en agua de mar usando membranas poliméricas de inclusión de triacetato de celulosa. Dicha membrana debe contener en su formulación, extractantes como los que han sido previamente reportados para el recobro de ion litio en extracciones sinérgicas con disolventes o usando membranas líquidas soportadas. Los diseños de experimentos y algoritmos de optimización pueden ayudar en el proceso, minimizando el número de experimentos requeridos para el fin propuesto. 75 80

1.4 Estructura del documento

Esta tesis se encuentra dividida en siete capítulos, de los cuales en el primero se ha descrito el problema que atañe al presente trabajo y el enfoque que se escogió para su solución. Tras leer este capítulo se espera que el lector cuente con la información suficiente para decidir si el contenido del presente documento es o no de su interés, con el propósito ideal de motivarlo a seguir con las demás partes del escrito o bien, para no hacerle perder más de su valioso tiempo. 85

En el segundo capítulo se pone en contexto el trabajo realizado, iniciando con una descripción del litio como un elemento estratégico, transversal a distintos sectores económicos y de gran

90 importancia para diversas tecnologías que ganan cada vez más protagonismo en la sociedad. Los aspectos geográficos y económicos de los recursos mundiales de litio son analizados brevemente. Se da un panorama general de las técnicas aplicadas a escala industrial para su recobro y se mencionan técnicas que han sido recientemente desarrolladas por grupos de investigación esparcidos en todo el mundo. En este capítulo se introduce el concepto de membranas
95 poliméricas de inclusión que, como se mencionó en el presente capítulo, fueron las escogidas para abordar el problema planteado. Finalmente, se hace un breve recuento sobre algunos conceptos fundamentales de diseño de experimentos, un conjunto de metodologías que constituyeron una de las piedras angulares para el desarrollo del presente proyecto.

El tercer capítulo propone una ecuación empírica para modelar los perfiles de transporte. Este
100 modelo presenta una alternativa similar al que se planteó en nuestro grupo de investigación hace unos años (Rodríguez de San Miguel et al., 2014). Las ecuaciones empíricas son útiles en la optimización de sistemas de transporte haciendo uso de los diseños de experimentos, gracias a que sus parámetros ajustables pueden servir para calificar los resultados de un experimento particular.

105 El desarrollo experimental seguido durante el proyecto de maestría se ilustra en el cuarto capítulo. Se intentó incluir toda la información necesaria para repetir los experimentos realizados en aras de replicar los resultados obtenidos si así se desea. Los detalles de composición de las membranas y las disoluciones empleadas se decidieron a medida que avanzó la optimización del sistema por lo que estos se muestran en el capítulo de resultados y discusión de resultados. Este
110 capítulo se complementa con los Anexos B, C, y D, que describen protocolos experimentales que no resultan imprescindibles para entender los resultados, pero que sí fueron fundamentales para la obtención de los mismos.

El quinto capítulo habla del paquete de R, `transmem`, que permite obtener parámetros de desempeño de los sistemas de transporte medido por membranas, y producir representaciones
115 gráficas de alta calidad. Este capítulo se complementa con el Anexo E que corresponde al manual oficial del paquete. Dicho manual describe todas las funciones del paquete y su uso apropiado, mediante ejemplos prácticos que usan conjuntos de datos reales que fueron generadas en el desarrollo de esta tesis. Estos conjuntos de datos se incluyeron en el paquete `transmem`.

El sexto capítulo contiene los resultados y la discusión de los mismos. Este capítulo compone el
120 corazón del trabajo de tesis presentado. Se ha buscado evidenciar la lógica bajo la cual fueron tomadas las distintas decisiones que desembocaron en el producto final. Por facilidad, para hacer alusión a algunos de los distintos sistemas ensayados, a cada membrana se le ha asignado un único identificador compuesto por una letra y un número separados por un punto. La letra indica la serie de experimentos a la que pertenece la membrana y el número indica el orden de
125 elaboración o de uso dentro de la misma serie.

Las conclusiones obtenidas a partir de los resultados presentados están en el séptimo capítulo. Se hace alusión a los objetivos presentados al comienzo del documento, y se discute si dichos

objetivos han sido alcanzados. Se incluyen algunas perspectivas que podrían direccionar algún trabajo futuro que desee complementar el aquí presentado.

Los anexos contienen (en orden) un artículo aceptado por la revista *Desalination* de la editorial 130 neerlandés Elsevier, los detalles de la cuantificación instrumental de cationes en disolución, la metodología para la determinación de la velocidad de giro en las propelas de las celdas de permeación, la metodología de microtitulación gravimétrica ácido-base, y el manual del usuario para el paquete `transmem`.

135 **1.5 Referencias**

- Benson, Thomas R., Coble, Matthew A., Rytuba, James J., y Mahood, Gail A. 2017. Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to li deposits in caldera basins. *Nature Communications*, 8(1):270, 2017. ISSN 2041-1723. doi: 10.1038/s41467-017-00234-y.
- Cai, Chunqing, Yang, Fan, Zhao, Zhigang, Liao, Qiuxia, Bai, Ruixi, Guo, Wanghuan, Chen, Peng, Zhang, Yang, y Zhang, Hao. 2019. *Journal of Membrane Science*, 579:1–10, 2019. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2019.02.046.
- 140 Chagnes, Alexandre y Swiatowska, Jolanta. *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*. Elsevier, 2015. ISBN 0128014172,9780128014172.
- Chen, Tianmei, Jin, Yi, Lv, Hanyu, Yang, Antao, Liu, Meiyi, Chen, Bing, Xie, Ying, y Chen, Qiang. Jun 2020. Applications of lithium-ion batteries in grid-scale energy storage systems. *Transactions of Tianjin University*, 26 (3):208–217, Jun 2020. ISSN 1995-8196. doi: 10.1007/s12209-020-00236-w.
- 145 Gowlett, J. A. J. Jun 2016. The discovery of fire by humans: a long and convoluted process. *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological sciences*, 371(1696), Jun 2016. ISSN 1471-2970. doi: 10.1098/rstb.2015.0164.
- Li, Xianhui, Mo, Yinghui, Qing, Weihua, Shao, Senlin, Tang, Chuyang Y., y Li, Jianxin. 2019. Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review. *Journal of Membrane Science*, 591:117317, 2019. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2019.117317.
- 150 Nghiem, Long D., Mornane, Patrick, Potter, Ian D., Perera, Jilka M., Cattrall, Robert W., y Kolev, Spas D. 2006. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, 281(1):7 – 41, 2006. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2006.03.035.
- 155 Pont, Núria, Salvadó, Victòria, y Fontàs, Clàudia. 2008. Selective transport and removal of Cd from chloride solutions by polymer inclusion membranes. *Journal of Membrane Science*, 318(1):340 – 345, 2008. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2008.02.057.
- Rodríguez de San Miguel, Eduardo, Vital, Xóchitl, y de Gyves, Josefina. 2014. Cr(VI) transport via a supported ionic liquid membrane containing CYPHOS IL101 as carrier: System analysis and optimization through experimental design strategies. *Journal of Hazardous Materials*, 273:253 – 262, 2014. ISSN 0304-3894. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.03.052.
- 160 Scindia, Y.M., Pandey, A.K., y Reddy, A.V.R. 2005. Coupled-diffusion transport of Cr(VI) across anion-exchange membranes prepared by physical and chemical immobilization methods. *Journal of Membrane Science*, 249(1):143 – 152, 2005. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2004.10.015.
- 165 Sverdrup, Harald Ulrik. 2016. Modelling global extraction, supply, price and depletion of the extractable geological resources with the lithium model. *Resources, Conservation and Recycling*, 114:112 – 129, 2016. ISSN 0921-3449. doi: 10.1016/j.resconrec.2016.07.002.
- Vikström, Hanna, Davidsson, Simon, y Höök, Mikael. 2013. Lithium availability and future production outlooks. *Applied Energy*, 110:252 – 266, 2013. ISSN 0306-2619. doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.005.
- 170 Yang, Sixie, Zhang, Fan, Ding, Huaiping, He, Ping, y Zhou, Haoshen. 2018. Lithium Metal Extraction from Seawater. *Joule*, 2(9):1648–1651, 2018. ISSN 25424351. doi: 10.1016/j.joule.2018.07.006.
- Zubi, Ghassan, Dufo-López, Rodolfo, Carvalho, Monica, y Pasaoglu, Guzay. 2018. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89(C):292–308, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2018.03.00.

2



ANTECEDENTES

2.1 El litio como un elemento estratégico

El litio es un elemento clave para sectores económicos de gran importancia, ya que, sus propiedades hacen de él y de algunos de sus compuestos, muy adecuados para diferentes aplicaciones. En dispositivos de almacenamiento de energía eléctrica son útiles su extremo potencial estándar de reducción (-3.045 V , el menor para los elementos de la tabla periódica) y su baja masa atómica, que le provee una excelente relación carga/masa (Bagotsky, 2006). Tiene la capacidad calorífica específica más alta de los elementos sólidos (3.489 J mol^{-1} a 20°C), y un muy alto coeficiente de expansión térmica, por lo que provee resistencia a cerámicos y vidrios frente a cambios bruscos de temperatura (Hart y Beumel, 1973). El litio también es utilizado ampliamente en la elaboración de grasas y lubricantes especiales (en forma de sales líticas de ésteres de ácidos grasos), en producción de aluminio aeroespacial (para lo que se usa litio metálico de elevada pureza), en la elaboración de polvos fundentes, y en la deshumidificación de aire.

La Figura 2.1 contiene la serie de tiempo de la evolución del mercado final del litio producido en el mundo desde el año 2003. El mercado de baterías ha monopolizado más del 60% del consumo global de litio, que solía estar distribuido más o menos con uniformidad entre diversas industrias. En la figura con escala absoluta (Figura 2.1(b)), puede observarse que en los últimos años la demanda de este sector aumenta casi constantemente. Esto responde al uso cada vez más dispositivos portátiles, que por lo general funcionan con energía almacenada en baterías de ion de litio (LIBs) y, principalmente, al mercado de los vehículos eléctricos (EVs) que cada vez gana más protagonismo en medio de la tendencia global hacia la utilización de energías y tecnologías más limpias desde un punto de vista ambiental. Adicionalmente, en algunos escenarios se especula que las baterías con litio serán la opción predilecta para almacenar energía eléctrica proveniente de fuentes renovables cuando la quema de combustibles fósiles se haga obsoleta (Sverdrup, 2016).

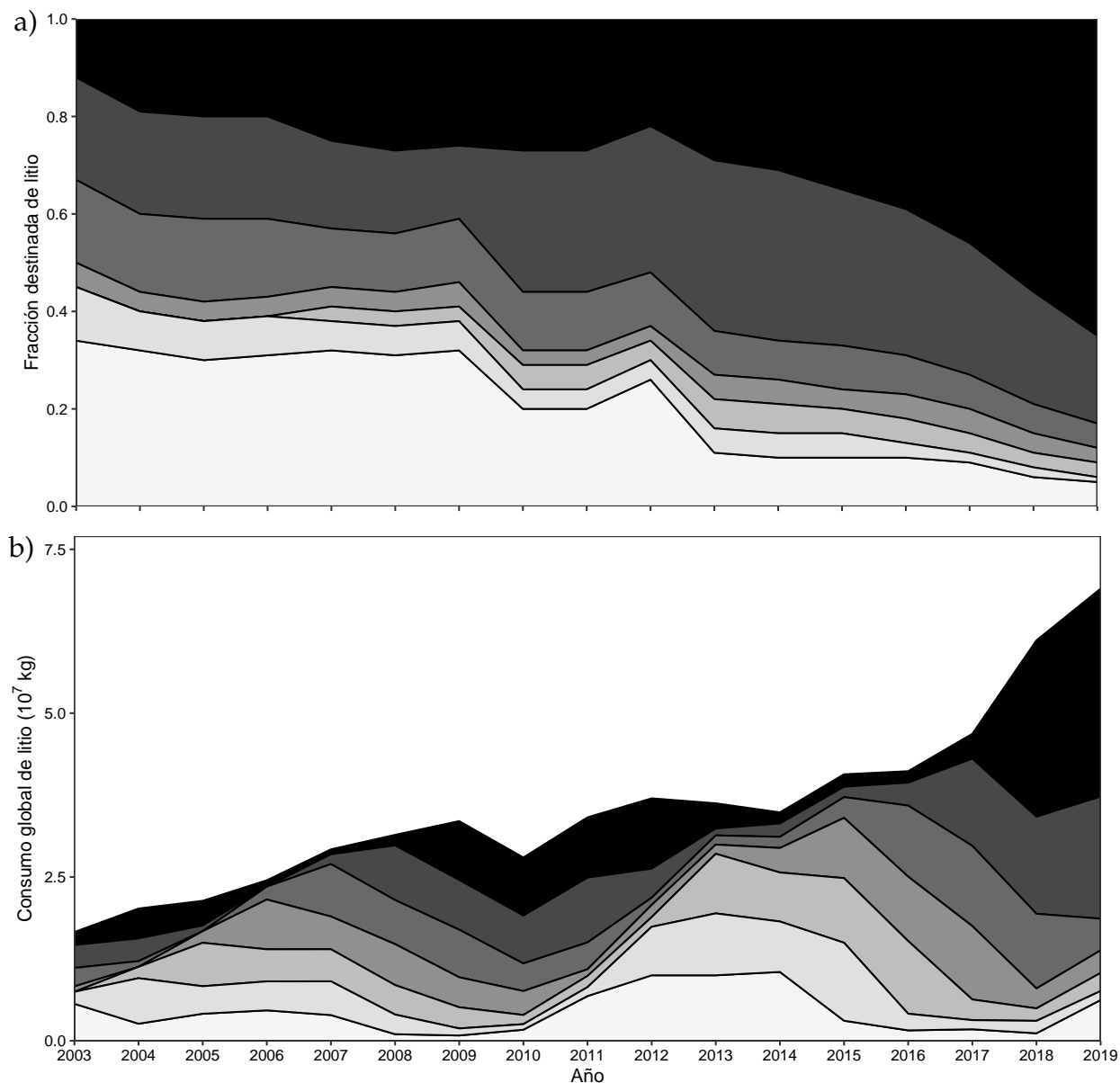


Figura 2.1: Mercados finales de consumo de litio desde el año 2003. (a) en proporción y (b) en cantidades absolutas. Las zonas del gris más oscuro al más claro corresponden a fabricación de baterías, mejoramiento de cerámicos y vidrios, fabricación de lubricantes, síntesis de polímeros, elaboración de polvos fundentes, tratamiento de aire, y otros usos (aleaciones con aluminio, uso farmacéutico, entre otros) respectivamente. Elaborado con datos recolectados de Sociedad Química y Minera de Chile S.A (2003, 2004, 2005, 2006, 2007, 2008, 2009); USGS (2011, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019).

La relevancia de este elemento ha sido reconocida por organismos gubernamentales de distintos países. La Dirección General de Desarrollo Minero de la Secretaría de Economía de México (2018) 200 habla de la importancia de este elemento, y menciona algunos de los potenciales yacimientos que podrían posicionar al país como una potencia mundial de este recurso. El Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS) considera que el litio es un elemento crítico que podría hacer contribuciones importantes hacia la tan anhelada autonomía energética de ese país (Bradley et al., 2017). El Servicio Geológico Británico considera al litio en su *lista de riesgo* de suministro de 205 elementos y lo ubica al mismo nivel de importancia que los metales preciosos del grupo del platino (Sterba et al., 2019). La Unión Europea no considera al litio como un elemento crítico, pero admite que su importancia crece constantemente (European Commission, 2018).

El suministro mundial de litio puede ser suficiente para varias décadas por venir, pero su futuro encarecimiento y escasez es inevitable si la flota automotriz es reemplazada en su totalidad por 210 vehículos de propulsión eléctrica (Sverdrup, 2016). Una gran parte de los análisis prospectivos que abordan la dinámica de la demanda y la oferta de metales críticos para las próximas décadas, centran su atención al caso del litio incluso a expensas de que algunos otros metales, considerados como más críticos, están siendo ignorados en gran medida (Watari et al., 2020). Si la oferta mundial de litio llega a ser incapaz de satisfacer las necesidades del creciente sector transporte, 215 se ralentizaría la migración masiva de este sector hacia el uso de energías más limpias (Vikström et al., 2013). Algunos autores concluyen que en un futuro cercano el litio no es un cuello de botella para el suministro de las materias primas necesarias para la fabricación de LIBs, pero esto podría modificarse drásticamente obedeciendo cambios políticos o económicos que incentiven un crecimiento inesperado del sector de transporte eléctrico (Olivetti et al., 2017). En efecto, varios 220 factores aceleran hoy por hoy el crecimiento de este sector. Un ejemplo radical lo presenta el Reino Unido de Gran Bretaña e Irlanda del Norte, cuyo gobierno ha impuesto un veto a la venta de vehículos de combustión e híbridos para el año 2035, y un veto a su circulación para el año 2050 (BBC News, 2020).

Las LIBs son actualmente la mejor tecnología para el almacenamiento de energía eléctrica (Zubi 225 et al., 2018). Su desarrollo entre 1970 y 1985 representó un aporte muy importante, por lo que los científicos John Goodenough, Stanley Whittingham, y Akira Yoshino fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en el 2019 por los aportes realizados a su invención (The Royal Swedish Academy of Sciences, 2020). Hoy en día, medio siglo después de los primeros avances en la materia, la investigación de materiales para la producción de baterías cada vez más robustas 230 y eficientes continúa con ahínco. Por ejemplo, recientemente Harlow et al. (2019) reportaron una nueva LIB de muy alto desempeño que podría funcionar en un auto eléctrico durante 1.6×10^6 km, un orden de magnitud por encima de la longevidad promedio de los automóviles actuales.

2.1.1 Contexto geoeconómico

235 Como en la mayoría de los elementos de la tabla periódica, la distribución del litio no es uniforme
alrededor del mundo. Los mapas de las reservas y los recursos de litio por país se muestran en
las Figuras 2.2 y 2.3, respectivamente. Las reservas hacen alusión a cantidades probadas de un
elemento, extraíbles de una manera económicamente viable. Los recursos hacen alusión a la
240 estimación total de un elemento en un determinado territorio. La diferencia entre reservas y
recursos viene dictaminada principalmente por la demanda de un elemento, ya que esta afecta el
precio al cual se adquieren sus productos (Vikström et al., 2013).

Los mayores productores de litio actualmente son Australia y Chile. El litio de Australia es
extraído de minerales que muchas veces son comercializados en forma de concentrados que
requieren procesos cortos de beneficiación. Estos concentrados son usados directamente en la
245 manufactura de cerámicos y vidrios (Bradley et al., 2017). El litio de Chile se encuentra en forma
de minerales disueltos en lagos salados (i.e. salares). Bolivia, Argentina y Chile son los países
con los recursos de litio más grandes del mundo. Estos países definen el llamado triángulo
del litio por la vasta cantidad de litio que tienen en sus salares. Mientras la extracción del litio
de Bolivia no es viable económicamente hoy por hoy, Argentina es el cuarto productor de litio
250 más importante (USGS, 2020). China tiene reservas importantes de litio y es el tercer productor
más importante de este elemento. Sin embargo, el gigante asiático depende fuertemente de las
importaciones debido a que por su alto nivel de industrialización consume cerca de la mitad del
litio producido mundialmente cada año (Olivetti et al., 2017).

Los recursos de litio más importantes del mundo se encuentran en los océanos, con un volumen
255 total estimado de $1.37 \times 10^9 \text{ km}^3$ y una concentración promedio de ion litio de alrededor de
 0.18 mg kg^{-1} (Evans, 2013; Hoshino, 2013; Kress, 2019). La cantidad de litio presente en este
medio puede ser de alrededor de 250 millones de toneladas. Este valor es mucho mayor que
las reservas combinadas de todos los países ricos en litio (Yang et al., 2018). En la actualidad,
la extracción de ion litio a partir de agua de mar no es viable económicamente debido a su
260 baja concentración y a la presencia de altos niveles de cationes que interfieren en su proceso
de recobro. El costo de extracción de ion litio a partir de agua de mar es el más elevado y se
encuentra en el extremo opuesto de una lista encabezada por el Salar de Atacama, en Chile,
de donde el kilogramo de carbonato de litio equivalente (LCE)¹ se extrae a menos de 2 dólares
estadounidenses (USD) (Kushnir y Sandén, 2012). A pesar de la no viabilidad económica de la
265 extracción del ion litio presente en agua de mar, vale la pena anudar esfuerzos en el desarrollo de
nuevas metodologías que permitan su recobro a partir de esta matriz porque hacia allá se puede
volcar el mercado de extracción de ion litio cuando sus fuentes continentales, más rentables y
menos complicadas, empiecen a escasear.

El precio de los compuestos principales de litio ha aumentado casi constantemente en los últimos
270 años (Martin et al., 2017). En el 2019, en medio de la guerra comercial entre China y Estados

¹El carbonato de litio equivalente es la terminología estándar usada en la industria del litio. 1 kg de litio es equivalente a 5.323 kg LCE.

Unidos, China redujo los generosos subsidios que estaba otorgando a compradores y fabricantes de EVs y esto produjo una sobreoferta de litio que repercutió en una disminución de su precio en casi un 25% (Kalantzakoz, 2019). Sin embargo, la popularidad de los EVs sigue en aumento, y la balanza de la oferta-demanda podría inclinarse nuevamente a favor de los países productores de litio en cualquier momento (Liu et al., 2019).

275

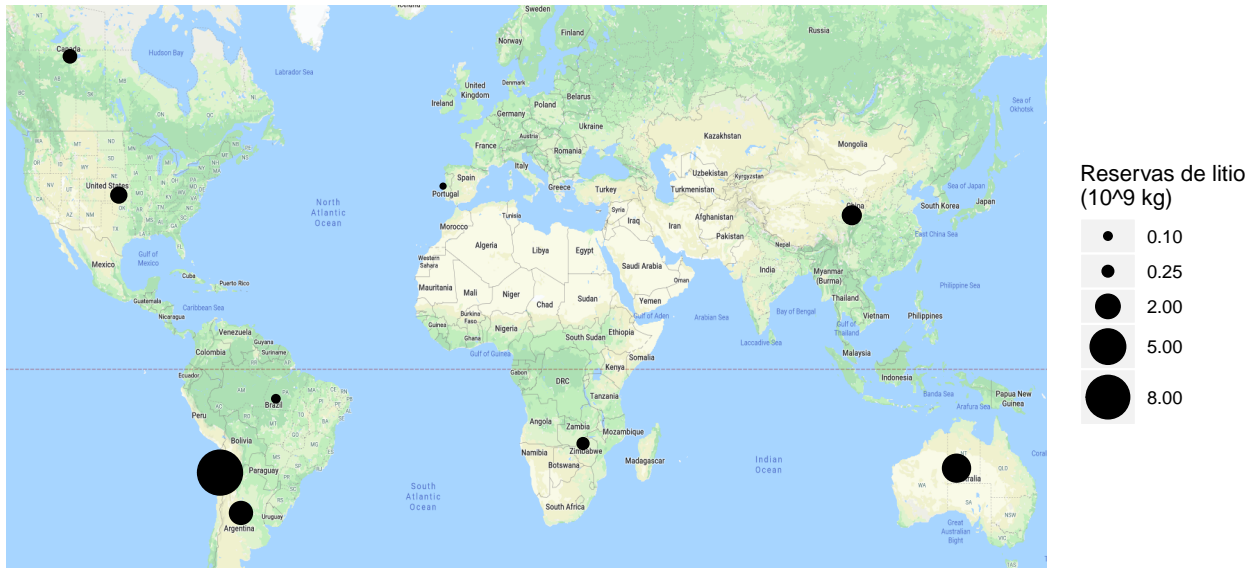


Figura 2.2: Reservas de litio por país. El diámetro de los círculos es proporcional a la cantidad de litio en millones de toneladas (USGS, 2020).



Figura 2.3: Recursos de litio por país. El diámetro de los círculos es proporcional a la cantidad de litio en millones de toneladas (USGS, 2020). El triángulo del litio en Suramérica se señala con blanco.

2.1.2 El litio de México

México no figura entre los grandes productores de litio. Como puede observarse en la Figura 2.2, el Servicio Geológico de Estados Unidos no contabiliza reservas en este país. No hay proyectos de extracción de litio en fase de explotación comercial en territorio mexicano y las importaciones de este elemento involucran un negocio multimillonario que se encuentra exento de pagos arancelarios (Secretaría de Economía de México, 2018). A pesar de esto, en un futuro cercano México podría sentarse en la mesa de las potencias del litio.

Se encuentran en etapa de exploración cerca de 11 proyectos de extracción de ion litio, de los cuales el más importante se encuentra en Bacadéhuachi, en el estado de Sonora, al norte del país. A esta locación se le atribuye ser actualmente el proyecto de explotación de litio más grande del mundo, con una exorbitante cantidad de más de 240 millones de toneladas de mineral con una concentración promedio de litio de 0.35% en masa (Bacanora Minerals Ltd, 2018). Esta cifra ha sido muy mal utilizada por la prensa común, que irresponsablemente habla de 240 millones de toneladas de litio.² Esto puede conducir a la errónea conclusión de que México es, como ellos anuncian, la nueva Arabia Saudita del litio. La estimación real en el yacimiento es de cerca de un millón de toneladas extraíbles a un excelente costo total de producción de aproximadamente 4 USD kg_{LCE}⁻¹. Estas cifras son bastante prometedoras, y ubican al país como el cuarto o quinto con las mayores reservas de litio en el mundo. El yacimiento consta principalmente de arcilla de hectorita (ver Sección 2.1.3.3). Ya se encuentra en operación una planta piloto de refinamiento y purificación para la obtención de carbonato de litio de grado para baterías ($\geq 99.5\%$). Se espera que la mina entre en operación en el 2022 (Bacanora Minerals Ltd, 2018).

2.1.3 Principales fuentes de ion litio

Las principales fuentes de ion litio, sus compuestos más comercializados y el uso más común de los mismos se muestran en la Figura 2.4. Como se mencionó anteriormente, las reservas son fuentes extraíbles con procesos económicamente viables y los recursos incluyen todas las fuentes del elemento a pesar de la inviabilidad práctica de su extracción. A pesar de que el ion litio se encuentra presente en minerales, salmueras, arcillas y (principalmente) en agua de mar, la extracción a gran escala solo se hace actualmente partir de minerales (rocas), y salmueras. Con el éxito de las minas como las de Sonora en México, las arcillas pueden pasar a formar parte importante de las fuentes comerciales de este elemento. Ya se encuentran en operación plantas piloto para la producción de carbonato de litio a partir de arcillas y producen litio a precios muy competitivos (Bacanora Minerals Ltd, 2018).

Los procesos extractivos industriales pueden compartir características generales para fuentes de la misma naturaleza, pero las metodologías aplicables a un determinado yacimiento dependen en gran medida de las particularidades que presentan los recursos de dicho yacimiento. De esta

²Esto es equivalente a la cantidad total de litio presente en la vastedad de los océanos, el mayor reservorio de litio de nuestro planeta.

manera, un proceso hidrometalúrgico diseñado para extraer ion litio de un salar en China puede no funcionar apropiadamente si se aplica sin modificaciones importantes a la extracción de ion litio de un salar en Bolivia.

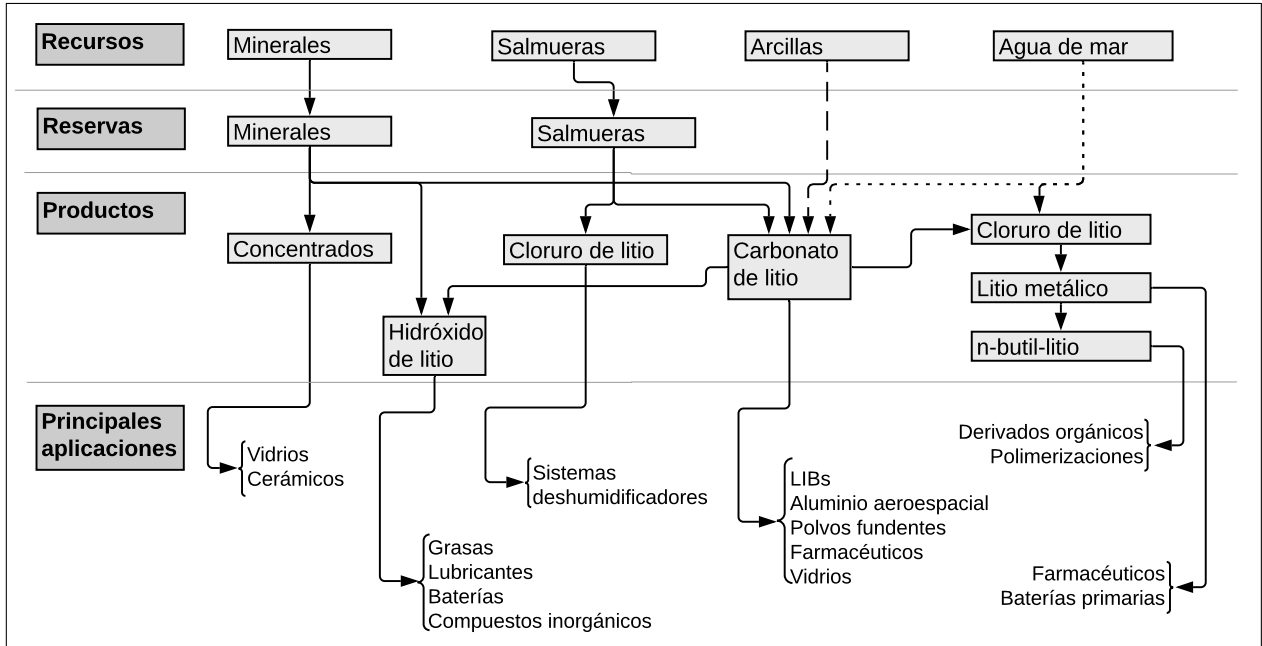


Figura 2.4: Principales rutas del litio desde la fuente hasta su uso final. Adaptado principalmente de Speirs et al. (2014). La línea discontinua que desprende de arcillas es considerando el éxito de de proyectos como el de Bacadéhuachi-México y las líneas punteadas que desprenden de agua de mar son considerando la posible aplicación del presente proyecto.

2.1.3.1 Minerales en roca

Los minerales de litio más relevantes se muestran en la Tabla 2.1 (Anthony et al., 1995). Estos minerales se presentan por lo general en forma de pegmatitas.³ Las pegmatitas constituyen actualmente la mayor fuente de litio. Las minas más grandes de pegmatitas con litio están localizadas en Australia. La extracción del litio presente en esta matriz requiere inicialmente la destrucción del mineral por métodos mecánicos o químicos que demandan mucha energía y con frecuencia aumentan el costo de la extracción (Christmann et al., 2015).

El mineral más importante de esta familia es la espomudena, cuyos concentrados pueden ser utilizados directamente como aditivo en vidrios y cerámicos, el segundo mercado final más importante del litio. Los concentrados son el resultado del beneficio de los minerales. Este proceso por lo general se realiza por medios mecánicos como flotación con líquidos densos y separación magnética (Tadesse et al., 2019).

Para obtener compuestos de litio, el concentrado de mineral debe ser tostado a altas temperaturas en presencia de algún aditivo para formar compuestos lixiviables. Posteriormente el litio se

³Rocas ígneas filolianas con intrusiones cristalinas

Mineral	Fórmula empírica	Li (%)	Detalles
Espomudena	$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$	3.73	Principal fuente mineral de litio.
Lepidolita	$\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}\text{F}(\text{OH})$	3.58	Mineral de litio más abundante. Segunda fuente mineral más importante.
Petalita	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	2.09	Puede convertirse en Espomudena de alta calidad para su uso directo en cerámicos.
Ambligonita	$\text{Li}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{Al}(\text{PO}_4)\text{F}_{0.75}(\text{OH})_{0.25}$	3.44	Algunos yacimientos presentan hasta 10% en masa de ion litio pero no es una fuente comercial importante por su baja abundancia.

Tabla 2.1: Principales minerales (en roca) de litio.

concentra con resinas de intercambio iónico. Si se usa como aditivo, por ejemplo, ácido sulfúrico, se forman sales de sulfato que son lixiviables con agua caliente. Al elevar el pH del lixiviado
 330 acuoso, se eliminan por precipitación una parte importante de los cationes interferentes. La carbonatación de la disolución produce carbonato de litio, el compuesto más comercial de este elemento (Tran y Luong, 2015).

2.1.3.2 Salmueras

Las salmueras de los salares componen actualmente los recursos más abundantes de litio. Los
 335 lagos salados con mayor cantidad de ion litio se encuentran en el triángulo del litio (ver Figura 2.3), formado por Bolivia, Argentina y Chile. La concentración de ion litio en las salmueras de importancia comercial se encuentra entre 200 y 4000 mg kg⁻¹. La extracción del litio presente en estas matrices presenta la ventaja de que el elemento ya se encuentra en disolución y ya no son necesarias algunas de las etapas que consumen más energía cuando el litio se extrae a partir de
 340 minerales sólidos.

La obtención de compuestos de litio requiere inicialmente la eliminación de una porción importante del disolvente (agua), para concentrar el ion litio en el medio. Usualmente esto se hace por evaporación solar o por ósmosis inversa (Swain, 2017). El protocolo empleado en cada salmuera es diferente porque depende de las características del yacimiento. Si la salmuera
 345 contiene boro, este por lo general se retira con extracción por disolventes, porque el ácido bórico es un subproducto con valor comercial y porque el boro daña los sistemas de obtención de litio metálico a partir del cloruro de litio (Tran y Luong, 2015). Los iones calcio y magnesio deben ser retirados por precipitación y posteriormente puede carbonatarse la disolución para precipitar carbonato de litio que posteriormente es purificado por recristalización o por filtración.

350 2.1.3.3 Minerales en arcilla

Las arcillas no son actualmente una fuente importante de litio, pero la situación promete cambiar próximamente con el avance de megaproyectos mineros ubicados principalmente en México y Estados Unidos. Las arcillas de litio más representativas se muestran en la Tabla 2.2. La más

importante de este grupo es la hectorita. El proceso de extracción de litio a partir de estas matrices es similar al aplicado para obtener compuestos de litio a partir de rocas pegmatíticas.

355

Mineral	Fórmula empírica	Li (%)
Hectorita	$\text{Na}_{0.3}(\text{Mg}, \text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	0.54
Jadarita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0.3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$	-
Polilitionita	$\text{KLi}_2\text{AlSi}_4\text{O}_{10}(\text{F}_{0.75}(\text{OH})_{0.25})_2$	-

Tabla 2.2: Principales minerales (en arcillas) de litio.

El proceso de beneficio de las arcillas involucra un proceso de molienda fina y clasificación por tamaño de partícula usando un hidrociclón. Los aditivos añadidos en el tueste del concentrado son principalmente sulfato de sodio, sulfato de calcio (yeso) y carbonato de calcio (calcita). Se produce sulfato de litio que puede tratarse como se describió en la Sección 2.1.3.1 (Bacanora Minerals Ltd, 2018). Como subproducto de valor comercial se suele obtener sulfato de potasio.

360

2.1.3.4 Agua de mar

El ion litio se encuentra disuelto en el agua de mar a una concentración promedio de 0.18 mg kg^{-1} (Evans, 2013). Su concentración es diminuta, pero es el decimocuarto elemento más abundante en esta matriz. Como se ha mencionado en secciones anteriores, los océanos contienen el recurso de ion litio más grande conocido del planeta, y constituyen una fuente casi inagotable de este elemento (Yang et al., 2018); sin embargo, su extracción a escala industrial es inviable económicamente a causa de su baja concentración. Distintas metodologías son estudiadas actualmente para extraer ion litio a partir de esta matriz, pero se encuentran en etapa de investigación y desarrollo, por lo que se han incluido en la Sección 2.2.

365

2.1.3.5 Reciclaje

370

Actualmente, las cantidades de ion litio obtenidas por reciclaje no son importantes y puede que este panorama no cambie en un futuro próximo (Olivetti et al., 2017). El ion litio utilizado en cerámicos y vidrios no se puede recuperar (Christmann et al., 2015), y la minería urbana de LIBs por lo general se enfoca en la recuperación de cobalto o manganeso que tienen un mayor valor comercial.

375

Algunas estimaciones establecen que para el 2050 el 25% de la producción mundial de litio podría provenir de fuentes recicladas involucrando principalmente LIBs. Este aumento del porcentaje sería en respuesta a la introducción al mercado masivo de baterías de ion litio de gran tamaño para EVs, con el consecuente gran volumen de residuos que pueden representar dichas baterías hacia el final de su tiempo de vida útil (cerca de una década) (Evans, 2013; Sterba et al., 2019). Predicciones sobre el crecimiento de la flota de vehículos eléctricos estiman que tan solo en los Estados Unidos podrían producirse hasta cuatro millones de toneladas de residuos de LIBs en las próximas dos décadas (Richa et al., 2014).

380

Las LIBs tienen entre 100 y 345 g de litio por cada kilowatt hora de capacidad. Esto representa
 385 cerca de 4 kg de litio en la batería de cada EV. La dificultad principal que presenta el reciclaje
 del litio de estas fuentes recae en que la química de los cátodos empleados es muy variada
 (Tabla 2.3), y la minería urbana de este recurso se puede hacer menos eficiente dado que cada
 material requiere condiciones distintas de tiempo y composición, para la lixiviación eficiente de
 ion litio (Venkatraman et al., 2004).

Nombre	Fórmula	Energía específica (W h kg ⁻¹)	Detalles
Óxido de litio y cobalto (LCO)	LiCoO ₂	110-200	Primer cátodo de uso industrial en LIBs. Presenta desventajas de seguridad y ambientales, por riesgo de explosión y por el uso de cobalto, respectivamente.
Óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto	Li(Ni _{0,33} Mn _{0,33} Co _{0,33})O ₂	95-130	Amplio uso en vehículos eléctricos.
Espinela de litio y manganeso	LiMn ₂ O ₄	110-120	Bajo costo de producción. Amplio uso en vehículos híbridos eléctricos.
Fosfato de litio y hierro	LiFePO ₄	95-140	Es de los cátodos más seguros, con los menores costos de producción y con un bajo impacto negativo al medio ambiente

Tabla 2.3: Principales materiales de los cátodos de LIBs (Chagnes y Swiatowska, 2015)

390 2.1.4 Problemas socio-ambientales asociados

El litio permite el funcionamiento de diversas tecnologías que prometen ayudar a disminuir el
 impacto ambiental negativo que acarrearán muchas de las actividades humanas. A pesar de esto,
 su extracción y utilización no está libre de consecuencias para algunos de los ecosistemas y las
 poblaciones que rodean los yacimientos importantes.

395 El ejemplo más notorio lo presenta la extracción del ion litio presente en el Salar de Atacama
 en Chile, parte del triángulo del litio. La evaporación de grandes cantidades de agua de los
 salares para aumentar la concentración de ion litio resulta catastrófica para la fauna del lugar,
 porque el Desierto de Atacama es un lugar extremadamente seco y el acceso a las fuentes
 hídricas se encuentra injustamente restringido a su aprovechamiento comercial. Los reservorios
 400 subterráneos de estos salares son alimentados por fuentes acuáticas que también alimentan
 lagos que son muy importantes para las regiones circundantes. La minería de litio en esta
 región compite con los pobladores por el uso del agua y en los últimos censos nacionales se ha
 evidenciado una caída importante en su población (Liu y Agusdinata, 2020; Romero et al., 2012).

Por otro lado, el Salar de Uyuni, en Bolivia, es el segundo reservorio más grande conocido de
 405 ion litio (después de los océanos) con una excepcional estimación de 20 millones de toneladas
 de ion litio. Una dificultad importante que presenta la extracción de ion litio de este salar
 es que el ecosistema es muy delicado y el proyecto representaría una amenaza importante a

la biodiversidad de la zona (Hancock et al., 2018). La protección de las especies endémicas de la región y de los pueblos indígenas que habitan la zona son un factor importante que afortunadamente han ralentizado el inicio de la explotación de este recurso. 410

Cuando la extracción de ion litio se hace a partir de rocas y arcillas, los procesos de calcinación y tueste tienen un gran impacto negativo al ambiente porque demandan altas cantidades de energía, liberan grandes volúmenes de emisiones atmosféricas, e involucran el uso de grandes cantidades de ácido (Hancock et al., 2018).

Los problemas sociales y ambientales de la extracción de ion litio a partir de agua de mar 415 pueden ser significativamente menores que los asociados a los procesos de recobro a partir de salmueras y minerales rocosos o arcillosos. La cuasi-omnipresencia de los océanos permitiría ubicar los puntos de extracción en lugares donde el ecosistema sea robusto y no haya afectación a poblaciones humanas.

Respecto a los productos finales de litio, la fabricación de una batería con 1 kWh de capacidad 420 requiere la inversión de cerca de 380 kWh de energía y el proceso puede liberar hasta 80 kg de CO₂ (Chagnes y Swiatowska, 2015). Al final de su ciclo de vida, estas baterías son consideradas residuos peligrosos que representan un peligro para el medio ambiente y para la salud de los humanos debido a sus altos contenidos de cobre, cobalto y níquel (Kang et al., 2013). El impacto 425 negativo de estos residuos se mitigaría considerablemente con la implementación de políticas estrictas referentes al reciclaje de estos recursos.

2.2 Estado del arte en el recobro de ion litio

Un gran número de metodologías se han propuesto para la separación selectiva de ion litio. En muchos casos los métodos han sido exitosamente aplicados a muestras reales, incluyendo agua 430 de mar. En esta sección se resumen aspectos relevantes de estas técnicas. Las PIMs son tratadas independientemente en la Sección 2.3.

La Tabla 2.4 resume algunos de los métodos recientes para la extracción de ion litio a partir de distintas matrices. De las técnicas incluidas, adsorción, intercambio iónico y electrólisis selectiva no comparten muchas características con el método propuesto en el presente trabajo. Por otro 435 lado, la extracción con disolventes y con membranas líquidas soportadas contienen conceptos fácilmente adaptables a las PIMs. Este segundo grupo es analizado con más detalle en los siguientes apartados.

Material o Reactivo	Matriz	Eficiencia (%)	Detalles	Referencia
<i>Extracción con disolventes</i>				
LIX-54/Cyanex 923	Sintética	98	Rel. mol.: 2:1 (LIX-54:Cyanex 923). Dil: ShellSol D70 (Parafinas y naftenos C11-C14). Efecto sinérgico entre los extractantes.	Pranolo et al. (2015)
LIX-54/TOPO	Sintética	-	Dil: Queroseno. Efecto sinérgico entre los extractantes.	Kunugita et al. (1989)
TTA/TOPO	Agua de mar	65	Dil: Queroseno. Efecto sinérgico entre los extractantes. El magnesio fue precipitado con NH ₄ OH.	Harvianto et al. (2016)
[N ₄₄₄₄][EHEHP]	Sintética	95	Dil: Dicloroetano.	Shi et al. (2020a)
TBP	Sintética	65	Dil: Succinato de dietilo. Cox: FeCl ₃ .	Zhou et al. (2020)
<i>Membranas líquidas Soportadas</i>				
LIX-54/TOPO	Sintética	90	Rel. mol.: 3:1 (LIX-54:TOPO). Dil: Queroseno. Rec: H ₂ SO ₄ (1 mol L ⁻¹)	Ma et al. (2000)
D2EHPA/TBP	Sintética	82	Dil: Queroseno. Rec: HCl	Sharma et al. (2016)
[C ₄ mim][NTf ₂]/TPB	Sintética	70	Pol: poli(1,1-difluoroetileno). Rec: Na ₂ CO ₃ + NaHCO ₃ (2 mol L ⁻¹)	Zante et al. (2019)
<i>Adsorción e intercambio iónico</i>				
H _{1.6} Mn _{1.6} O ₄	Agua de mar	85	Cap: 40 mg g ⁻¹	Chitrakar et al. (2001)
H _{1.33} [Ti _x Mn _{1-x}] _{1.67} O ₄	Agua de mar	-	Cap: 22 mg g ⁻¹	Ryu et al. (2019)
<i>Métodos electroquímicos</i>				
[PP ₁₃][NTf ₂]	Agua de mar	-	Electrólisis de membrana líquida soportada con líquido iónico como extractante.	Hoshino (2014)
LISICON	Agua de mar	-	Electrólisis de membrana selectiva a litio (LISICON). Obtención directa de litio metálico. La celda funciona con energía solar.	Yang et al. (2018)
CEM/BLM/CEM	Sintética	49	Rec: HCl (0.03 mol L ⁻¹) Electrólisis de membrana líquida (TBP) intercalada entre dos CEMs	Zhao et al. (2020)
<i>Membranas poliméricas de inclusión</i>				
TTA/TOPO	Sintética		Rel. mol.: 2:1 (TTA:TOPO). Rec: HCl (0.1 mol L ⁻¹) La membrana pierde el 64% de su eficiencia tras el cuarto ciclo de reuso.	Cai et al. (2019)
LIX-54/Cyanex 923	Agua de mar		Rel. mol.: 2.15:1 (LIX-54:Cyanex 923) Rec: HCl (0.1 mol kg ⁻¹) La membrana pierde menos del 40% de su eficiencia tras el décimo ciclo de reuso.	Este trabajo

LIX-54: 1-fenildecanaona-1,3-diona. **Cyanex 923:** Mezcla de óxidos de trialquil fosfinas. **TOPO:** Óxido de trioctilfosfina. **TTA:** Teonil trifluoroacetona. **[N₄₄₄₄][EHEHP]:** 2-etilhexilhidrogeno-2-etilhexilfosfonato de tetrabutilamonio. **TBP:** Tributilfosfato. **D2EHPA:** Ácido Di-(2-etilhexil)fosfórico. **[C₄mim][NTf₂]:** bis(trifluorometilsulfonilimida) de 1-butil-3-metilimidazolio. **[PP₁₃][NTf₂]:** bis(trifluorometilsulfonilimida) de N-metil-N-propilpiperidinio. **LISICON:** Membrana superiónica conductiva de litio. **CEM:** Membrana de intercambio catiónico. **BLM:** Membrana líquida *de bulto*.

Rel. mol.: Relación molar de extractantes. **Dil:** Diluyente de los extractantes. **Cox:** Agente de coextracción. **Pol:** Polímero soporte. **Rec:** Fase receptora o de recuperación. **Cap:** Capacidad específica de adsorción de litio

Tabla 2.4: Métodos del estado del arte en extracción de litio.

2.2.1 Extracción con disolventes

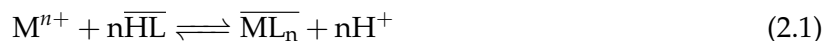
La extracción con disolventes (o extracción líquido-líquido) se fundamenta en el reparto preferencial de un soluto entre dos fases líquidas inmiscibles que se encuentran en contacto. El reparto preferencial de dicho soluto en una fase o la otra depende en parte de la solubilidad que este presenta en cada uno de los medios. Con regularidad se emplean disolventes orgánicos para extraer cationes metálicos que se encuentran en medio acuoso. La solubilidad de estos solutos es bastante baja en el medio orgánico debido a la naturaleza de los cationes y de los disolventes orgánicos. Debido a esto, usualmente se incorporan en la fase orgánica extractantes orgánicos que forman compuestos estables neutros con los cationes y favorecen su reparto. Esto se conoce como extracción facilitada. En un segundo paso, el proceso es revertido usando una nueva disolución acuosa a partir de la cual, en pasos posteriores, pueden obtenerse compuestos de alta pureza del elemento en cuestión (Narbutt, 2020). La primera disolución acuosa que contiene originalmente la especie de interés es denominada fase donadora o de alimentación, mientras la segunda se llama fase receptora o de recuperación. Las etapas de la separación se conocen como extracción y recuperación, respectivamente. Las condiciones de la extracción pueden ser finamente ajustadas a tal punto que incluso se hace posible la separación isotópica de distintos elementos. Liu et al. (2018) reportaron el uso de éteres corona para la separación isotópica de ${}^6\text{Li}$. Este isótopo es de gran importancia para la producción de tritio (${}^3\text{H}$) que se emplea en algunos reactores nucleares.

Los extractantes que facilitan la extracción pueden dividirse en tres grupos principales, acorde al mecanismo de interacción con la especie que se extrae:

- Extractantes ácidos (intercambiadores catiónicos)
- Extractantes alcalinos (intercambiadores aniónicos)
- Extractantes neutros (agentes solvatantes)

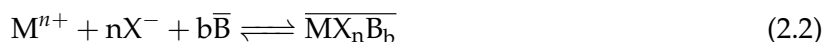
Los extractantes alcalinos son útiles en la extracción de especies con carga negativa. El ion litio no forma compuestos aniónicos bajo las condiciones del presente estudio, por lo que estos extractantes no son de interés en este trabajo.

En los extractantes ácidos (representados como HL), la especie de interés (M^{n+}) desplaza protones ácidos que son donados al medio acuoso para formar un complejo neutro (ML_n), que por lo general es soluble en la fase orgánica:

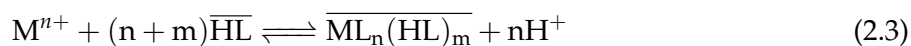


donde la barra horizontal superior denota que la especie se encuentra en la fase no acuosa.

Los agentes quelantes (B), involucran la complejación de especies neutras (MX_n) para formar un complejo también neutro (MX_nB_b) que es altamente soluble en la fase orgánica:



470 En varios casos, los extractantes ácidos pueden reaccionar con el catión de interés como intercambiador catiónico y como agente solvatante, de manera simultánea (Swain, 2016):



La extracción de ion litio utilizando únicamente extractantes neutros es difícil, por lo que usualmente se requiere la adición de un anión anfifílico⁴ que permita la posterior solvatación del par iónico formado, por parte de la molécula extractante. Zhou et al. (2020) reportaron
 475 la utilidad del cloruro de hierro(III), que en medio acuoso con cloruros forma el complejo tetracloroferrato(III), para facilitar la solvatación de ion litio, usando un extractante orgánico neutro (TBP).

Un enfoque común para la extracción de cationes metálicos consiste en la combinación de un extractante ácido con uno neutro. La combinación de estos extractantes puede dar lugar a
 480 procesos que son más eficientes que la suma de las eficiencias de los procesos realizados con dichos extractantes de manera individual. Esto se conoce como efecto sinérgico y ha sido ampliamente aplicado a la extracción de ion litio (Harvianto et al., 2016; Kunugita et al., 1989; Pranolo et al., 2015). La dificultad que presentan los extractantes ácidos para extraer por sí mismos al ion litio recae en que su número de coordinación es de cuatro (Kinugasa et al.,
 485 1994), y el extractante no satisface las necesidades de coordinación del ion litio. Los espacios remanentes son ocupados con moléculas de agua, formando una esfera de hidratación que hace el complejo incompatible con la fase orgánica altamente hidrofóbica. Estos espacios disponibles en el compuesto neutro formado por la base conjugada del extractante ácido y el ion litio, pueden ser ocupados por un agente quelante lipofílico que permita la incorporación del compuesto final
 490 a la fase orgánica (Narbutt, 2020).

En algunos casos, la extracción con disolventes es aplicada para la extracción de los cationes calcio y magnesio que impiden la precipitación de compuestos de litio de alta pureza (Shi et al., 2020b). Este enfoque es ventajoso desde un punto de vista práctico, dado que los cationes divalentes son solvatados con mayor fuerza que los cationes monovalentes y, por lo tanto, su proceso de
 495 extracción es más rápido y sencillo.

2.2.2 Membranas líquidas soportadas

Una membrana es una barrera física semipermeable que separa dos medios. Las membranas líquidas pueden ser soportadas (membrana líquida soportada (SLM)) o no soportadas (como las membranas líquidas de bulto (BLM)). Las SLMs consisten en un soporte polimérico poroso
 500 impregnado con un disolvente orgánico que incorpora las moléculas extractantes. El uso de estas membranas representa una evolución de la extracción por disolventes y resuelve bastantes problemas relacionados con dicha metodología. Las etapas de extracción y de recuperación

⁴Afín a ambas fases: acuosa y orgánica.

se llevan a cabo simultáneamente en un proceso que involucra cantidades de disolventes y de extractantes mucho menores a los usados en la extracción con disolventes. Esto representa ventajas operacionales y ambientales muy grandes. Su versatilidad las hace muy atractivas para distintas aplicaciones. Numerosas separaciones de iones metálicos han sido logradas usando este tipo de membranas (de Gyves y Rodríguez de San Miguel, 1999). 505

La separación de iones metálicos por medio de SLMs puede lograrse con la adaptación de sistemas de extractantes y disolventes previamente reportados en la extracción con disolventes para el ion de interés. Ma et al. (2000) usaron en una SLM los mismos extractantes diluidos en el mismo disolvente del sistema de extracción por disolventes reportado por Kunugita et al. (1989). Los efectos sinérgicos entre extractantes ácidos y neutros reportados en la extracción de ion litio por disolventes, también son posibles (y muchas veces, necesarios) en la extracción usando SLMs. 510

El principal inconveniente que presentan las SLMs reside en la poca estabilidad que presentan a causa de fenómenos como emulsión de la fase orgánica en las fases acuosas, o volatilización del disolvente que diluye los extractantes. Estos inconvenientes pueden ser subsanados con el uso de líquidos iónicos como extractantes (Zante et al., 2019), o modificando la estrategia de la separación, usando otro tipo de membranas más estables, como las membranas poliméricas de inclusión. 515

La mayoría de los parámetros de desempeño relacionados con las SLMs son comunes con los de las PIMs y por lo tanto, son tratados en la siguiente sección. 520

2.3 Membranas poliméricas de inclusión

Las membranas poliméricas de inclusión (PIM) son un tipo de membranas líquidas que incorporan extractantes en la red polimérica de un termoplástico no poroso. Las PIMs tienen las ventajas que presentan las SLMs (unificación de los pasos de extracción y recuperación, bajo consumo de extractantes y de disolventes), y superan el principal inconveniente de este tipo de membranas relacionado con su pobre estabilidad (Nghiem et al., 2006). A diferencia de las SLM, en una PIM los extractantes no se encuentran disueltos en un disolvente que está impregnado en los canales de una membrana porosa, sino que se encuentran absorbidos en la red polimérica por fuerzas capilares y de unión no covalente. Dado que los extractantes no se encuentran en contacto tan directo con las disoluciones acuosas, son más resistentes frente a la lixiviación. 530

Las PIMs se encuentran en aplicaciones que van más allá de la separación selectiva de especies en disolución. Han sido utilizadas en distintas técnicas analíticas de cuantificación de especies (por métodos electroquímicos y espectrofotométricos), y de pretratamiento de muestras (preconcentración de especies y muestreo pasivo) (Almeida et al., 2017). La separación selectiva de especies en disolución utilizando PIMs puede ser con fines extractivos, o para disminuir la peligrosidad de residuos mineros, industriales, y nucleares (Kolev et al., 2019). 535

El polímero base generalmente es de triacetato de celulosa (CTA) o de poli(cloruro de vinilo) (PVC). El polímero se encarga de dar forma a la membrana y de proveerle resistencia mecánica. En la mayoría de los casos, se hace necesaria la adición de un plastificante que provee flexibilidad al polímero por medio de la disminución en las interacciones entre las cadenas poliméricas. Sin embargo, a veces la adición de un plastificante no es necesaria, pues las moléculas del extractante pueden cumplir también esa función.

2.3.1 Parámetros de desempeño

Una PIM puede caracterizarse por medio de la mayoría de las técnicas ampliamente esparcidas en la ciencia de materiales (e.g. microscopías electrónicas, análisis térmicos, métodos electroquímicos, y espectrofotométricos). Cuando el propósito de la PIM es transportar un elemento con el fin de lograr su recobro, es particularmente importante conocer la eficiencia con la que se lleva a cabo el proceso y el coeficiente de permeabilidad que está directamente relacionado con el flujo de la especie en cuestión a través de la membrana. Se espera que dicho recobro sea selectivo y la magnitud que permite juzgar la selectividad de un sistema es el factor de separación. Adicionalmente, desde un punto de vista práctico, una membrana robusta que pueda usarse varias veces es más viable que una membrana que solo funciona una vez. Los cambios en las propiedades de transporte de una membrana en el tiempo como consecuencia de alteraciones estructurales fisicoquímicas se conoce como su envejecimiento físico (Koros et al., 1996).

La eficiencia (E) en el proceso de transporte estudiado se relaciona con la concentración de ion litio que ha sido alcanzada en la fase de recuperación a un determinado tiempo t , respecto a la concentración inicialmente presente en la fase de alimentación. Usualmente se reporta en términos de porcentaje. Los datos del transporte pueden presentarse como fracción remanente en la disolución de alimentación (Φ_{ali}), y fracción transportada a la disolución de recuperación (Φ_{rec}), en función del tiempo. En este caso, la eficiencia se hace equivalente a la fracción transportada a la disolución de recuperación, en porcentaje.

$$E(t) = \frac{[\text{Li}^+]_{rec}(t)}{[\text{Li}^+]_{ali}^0} \times 100\% = \Phi_{rec}(t) \times 100\% \quad (2.4)$$

El coeficiente de permeabilidad (P) se define como el flujo transportado a través de una membrana por unidad de fuerza motriz (gradiente de potencial químico en nuestro caso), por unidad de grosor de la membrana (Koros et al., 1996). En membranas líquidas se asume que las reacciones de formación/disociación de aductos en las interfases de la membrana son más rápidas que el proceso de difusión de la especie a través de la membrana. En ese caso, la ley de difusión de Fick en estado estacionario puede escribirse (Ma et al., 2000):

$$P = -\frac{d[\text{Li}^+]_{ali}(t)}{dt} \times \frac{V}{a} \times \frac{1}{[\text{Li}^+]_{ali}(t)} \quad (2.5)$$

Donde V es el volumen inicial de la disolución de alimentación y a es el área expuesta de la 570
membrana. La Ecuación diferencial 2.5 puede resolverse por separación de términos e integración
considerando que $[\text{Li}^+]_{ali}(t = 0) = [\text{Li}^+]_{ali}^0$:

$$\ln \left(\frac{[\text{Li}^+]_{ali}(t)}{[\text{Li}^+]_{ali}^0} \right) = \ln(\Phi_{ali}(t)) = -\frac{P a}{V} t \quad (2.6)$$

En ese orden de ideas, el logaritmo natural de la fracción remanente de ion litio en la fase de 575
alimentación debería ser una relación lineal negativa con el tiempo. A partir de la pendiente de
dicha relación puede obtenerse el coeficiente de permeabilidad.

El factor de separación de ion litio frente a otro catión M^{n+} ($Sf_{\text{Li}^+ / M^{n+}}$), se define como la relación 580
de sus concentraciones en la disolución de recuperación respecto al valor inicial de esta relación
en la fase de alimentación (Chen et al., 2018). Otras definiciones usan en el denominador la
relación de las concentraciones en la disolución de alimentación al mismo tiempo t (Koros et al.,
1996; Sharma et al., 2016). Estas definiciones son más apropiadas para sistemas de separación en 585
sistemas continuos, y por lo tanto pueden conducir a conclusiones erróneas en sistemas como el
trabajado en el presente proyecto. El factor de separación debe ser igual a uno al comienzo del
experimento, indicando que no ha ocurrido separación de especies. Factores de separación más
grandes implican mejor selectividad por la especie de interés. Un factor de separación menor
a uno indica que la especie que no es de interés es transportada con preferencia a través de la 585
membrana, es decir, que el sistema no es selectivo frente a dicha especie.

$$Sf_{\text{Li}^+ / M^{n+}}(t) = \frac{[\text{Li}^+]_{rec}(t) / [\text{M}^{n+}]_{rec}(t)}{[\text{Li}^+]_{ali}^0 / [\text{M}^{n+}]_{ali}^0} \quad (2.7)$$

Cuando el envejecimiento físico de la membrana es consecuencia de su utilización, éste puede 590
determinarse de manera inversa como la estabilidad que presentan sus propiedades de transporte
tras un número determinado de ciclos de uso. La estabilidad de las PIMs es una de sus principales
ventajas frente a otros sistemas de separación, y es quizás el parámetro clave que puede impulsar
su aplicación en el mundo real.

Finalmente, una manera práctica de evaluar el desempeño de un sistema frente a una sustancia 595
es a través de su perfil de transporte, que muestra gráficamente las fracciones o concentraciones
de una o más especies, en las fases de alimentación y de recuperación, en función del tiempo. Los
perfiles de transporte dan cuenta de la eficiencia de la extracción y la velocidad a la que ocurre
el proceso. Si se incluye más de una especie en el perfil de transporte, esta herramienta también
otorga información de la selectividad con la que se lleva a cabo el proceso.

2.3.2 Mecanismo de extracción de ion litio con el sistema propuesto

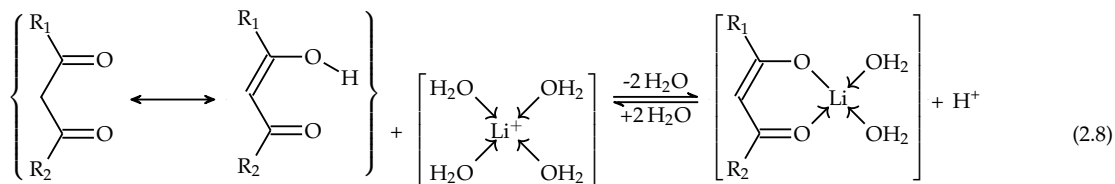
Para que una especie logre ser transportada a través de una PIM, primero debe formarse el 600
complejo de la especie de interés con los extractantes de la membrana en la interfase de la

membrana con la disolución de alimentación, y dicho complejo debe difundir hasta la interfase de la membrana con la disolución de recuperación. Finalmente, el compuesto formado debe disociarse para liberar la especie en cuestión hacia la disolución de recuperación. Las reacciones que presenta el ion litio con los extractantes escogidos se tratan en este apartado.

605 Los procesos de transporte que involucran el transporte activo de sustancias facilitado por extractantes a través de PIMs, pueden utilizar como fuerza motriz el contratransporte de un catión, o de un anión, que se encuentra a altas concentraciones en la disolución de recuperación. También puede aprovecharse el cotransporte de un anión, o de un catión, que se encuentra a altas concentraciones en la disolución de alimentación (Nghiem et al., 2006). En el caso del transporte
610 de ion litio, el proceso es impulsado por el contratransporte de iones hidronio que son tomados de la disolución de recuperación, y son liberados en la disolución de alimentación cada vez que se toma un ion litio de este medio.

Como se mencionó en la Sección 2.2.1, el número de coordinación del ion litio es de cuatro, y en medio acuoso la especie que predomina es el ion tetrahidratado (Kinugasa et al., 1994). Las aguas
615 de hidratación del ion dificultan su paso a través de la membrana de CTA, que es de naturaleza hidrofóbica (Nghiem et al., 2006). Las reacciones de formación y disociación de aductos que tienen lugar en las interfaces de la PIM con las disoluciones de alimentación y de recuperación son prácticamente las mismas que se presentan en los sistemas análogos de extracción sinérgica con disolventes (SSX), reportado por Pranolo et al. (2015), y con SLM, reportado por Ma et al.
620 (2000). Debe considerarse que a diferencia de las extracciones con disolventes, la cantidad de extractante disponible para reaccionar en una PIM puede ser limitada respecto a la cantidad de iones objetivo que deben ser transportados. Esto puede justificar que la selectividad de estos sistemas no necesariamente tiene que ser igual a la observada en los sistemas análogos de extracción por disolventes (Nghiem et al., 2006).

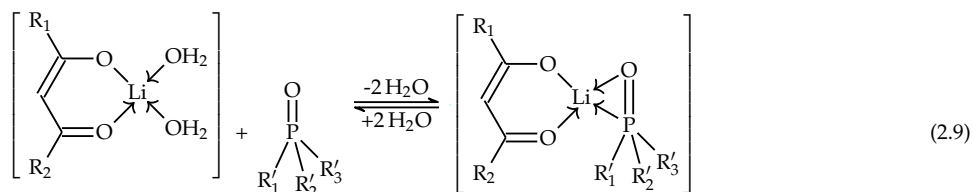
625 Las reacciones que pueden estar ocurriendo en la interfase membrana/disolución-de-alimentación incluirían, en una primera etapa, la formación de un complejo del tautómero enólico del LIX-54-100 con el ion litio:



donde R₁ y R₂ pueden ser sustituyentes fenil y heptil.

630 En una segunda etapa, las dos moléculas de aguas de hidratación remanentes en la esfera de solvatación del ion litio son desplazadas de este lugar por el extractante solvatante Cyanex 923,

con lo que el aducto resultante es altamente hidrofóbico y puede ser transportado a través de la membrana.



donde R'_1 , R'_2 , y R'_3 son cadenas alquílicas con seis u ocho átomos de carbono.

Las Reacciones 2.8 y 2.9 ocurren en la dirección planteada en la interfase con la disolución de alimentación, y en la dirección contraria en la interfase con la disolución de recuperación. El resultado neto es el transporte de ion litio hacia la disolución de recuperación con el consecuente transporte de iones hidronio hacia la disolución de alimentación.

2.4 Diseño de experimentos y optimización

En las ciencias exactas es común el estudio de sistemas en los que se busca relacionar un fenómeno con sus posibles causas. En algunos casos dicho conocimiento permite controlar o predecir propiedades de interés del sistema (i.e. variables respuesta), tomando como base las condiciones que se cree que gobiernan al fenómeno en cuestión (i.e. variables explicatorias). Las variables explicatorias pueden estar compuestas por factores difíciles o imposibles de controlar (e.g. condiciones meteorológicas), o bien, por parámetros que pueden ser ajustados al criterio del experimentador.

Tradicionalmente, esta clase de estudios se han hecho por un enfoque de una variable a la vez en la que se mantienen constantes la mayor cantidad posible de factores, a excepción de una variable que es modificada para buscar su relación con la variable respuesta de interés. Cuando se ha establecido esa relación, se escoge un valor conveniente que es fijado para la variable explicatoria recién estudiada, y el proceso se repite consecutivamente con otra variable hasta que todas han sido estudiadas. Esta metodología ha permitido aportes muy significativos en distintos campos y aún hoy por hoy es la opción predilecta por muchas personas que trabajan en campos muy importantes de la ciencia. Sin embargo, el enfoque de una variable a la vez presenta algunas limitaciones como el requerir un gran número de corridas experimentales y no evaluar las posibles interacciones entre variables explicatorias. Una consecuencia común de estas falencias metodológicas recae en que las condiciones encontradas como óptimas dependen en gran medida del orden en que son estudiadas las variables. En muchos casos esto implica que no se determine el punto óptimo real de un sistema.

Los diseños de experimentos y los algoritmos de optimización comprenden un conjunto de herramientas estadísticas y matemáticas que facilitan la planeación eficiente y el análisis objetivo

de conjuntos experimentales. El propósito de estas herramientas es obtener la mayor cantidad posible de información de un sistema, o de llegar a su configuración más apropiada para un fin determinado (i.e. el punto óptimo), en un reducido número de experimentos (Box et al., 2005).

665 Los conceptos de esta rama de la ciencia pueden ser aplicados para encontrar las mejores condiciones para el transporte de ion litio usando PIMs, considerando por ejemplo, el efecto de la formulación de la membrana en la eficiencia y la selectividad de los sistemas propuestos. En el desarrollo de esta tesis se han utilizado en particular los diseños experimentales fraccionados de dos niveles y el algoritmo de optimización simplex modificado. Las características más
670 importantes de estos conceptos se exponen en las siguientes subsecciones.

2.4.1 Diseño factorial fraccionado

En los diseños experimentales factoriales se estudia un número de variables k en un número de niveles n considerando todas las combinaciones posibles. El número de experimentos que deben realizarse es de n^k . Este valor crece considerablemente cuando se incluyen más niveles
675 o variables. Aunque puede obtenerse información muy detallada del sistema, llevar a cabo un número tan grande de experimentos no es conveniente en la mayoría de los casos desde un punto de vista práctico. En el caso más simple y más famoso, los diseños experimentales factoriales son reducidos a solo $n = 2$ niveles, pero el número de experimentos que deben realizarse en el estudio de k variables sigue creciendo de manera exponencial a medida que se desea considerar
680 más factores. La realización de 2^k experimentos permite, en principio, conocer el efecto de todas las variables en el sistema, incluyendo todas las interacciones que pueden presentar estas entre sí.

Con regularidad, la evaluación de las interacciones de alto grado (i.e. entre muchas variables) puede resultar de poca relevancia práctica, dado que la mayoría de las veces el efecto de dicha
685 interacción no puede distinguirse del mero error aleatorio del proceso. En otras palabras, no es estadísticamente significativo. Esta consideración permite la realización de un número de experimentos mucho menor a expensas de la imposibilidad de determinar interacciones que se consideran poco importantes. Este es el principio de los diseños factoriales fraccionados en los que solo una fracción de la matriz de diseño es evaluada. La fracción debe escogerse
690 cuidadosamente, de manera tal que la porción que se descarta no impida la evaluación de los efectos que se desea evaluar. Convenientemente, los algoritmos que permiten la elección de la mejor fracción se encuentran implementados en muchos programas y paquetes estadísticos (Grömping, 2014), por lo que esta decisión no es un problema para el experimentador en estos tiempos modernos.

695 Por ejemplo, en un diseño experimental factorial en el que se desea estudiar siete variables a dos niveles, el número de experimentos que debe correrse es de $2^7 = 128$. Si se acepta que la interacción entre más de cuatro variables no es relevante, el mismo número de variables puede ser evaluado en $2^{7-1} = 64$ experimentos. La reducción en el tiempo que debe invertirse es

drástica. De manera análoga, si se ignoran las interacciones entre tres y en el caso más extremo, las interacciones entre parejas de variables, el número de experimentos a realizarse decrece a $2^{7-3} = 16$ y $2^{7-4} = 8$, respectivamente. 700

Debe considerarse que los efectos de las interacciones entre variables no desaparecen cuando se decide que no es importante su determinación. Estos efectos se solapan con aquellos de interacciones de menor grado y con efectos de variables individuales. Cuando esto ocurre se dice que los efectos están confundidos. El hecho de que algunos efectos de variables puedan estar confundidos con interacciones que resulten relevantes es la principal desventaja de esta clase de diseños. Sin embargo, es importante recalcar que no todo lo que es significativo desde un punto de vista estadístico resulta importante desde un punto de vista práctico y la pericia del investigador siempre es un papel importante que va de la mano de los procedimientos estadísticos que tengan lugar. En todo caso, los métodos estadísticos no pueden considerarse totalmente confiables y su poder solo aumenta con el número de datos que pueden analizarse. Obtener más datos implica realizar más experimentos por lo que el experimentador debe considerar la cantidad de tiempo y recursos que está dispuesto a invertir para obtener respuestas a sus preguntas. 705

El propósito principal de los diseños experimentales factoriales fraccionados es el de otorgar un panorama general del efecto de las variables consideradas con el fin de determinar las que resultan importantes en el fenómeno que se estudia (i.e. cribado de variables), o de establecer una ruta que debe tomarse para efectuar experimentos posteriores. 715

Las variables estadísticamente significativas pueden encontrarse por medio de un análisis de varianza sobre los efectos de las variables, pero en muchos casos el número de grados de libertad de los residuales es de cero debido al pequeño número de experimentos que se evalúan. El diagrama de efectos estandarizados de Pareto permite determinar de manera sencilla que variables son importantes, pero se requiere un estimador independiente de la variabilidad del método y dicho estimador no siempre está disponible. 720

Daniel (1959) propuso el uso de diagramas de probabilidad normal de los efectos estandarizados y probabilidad normal de los efectos estandarizados absolutos para determinar las variables estadísticamente significativas de una manera independiente del estimador de la variabilidad del método. Los diagramas de Daniel presentan una herramienta valiosa para el análisis de diseños experimentales factoriales fraccionados (Box et al., 2005). La principal desventaja que presenta la metodología propuesta es que otorga resultados más concisos en diseños de experimentos grandes (i.e. varios puntos experimentales) y por lo general no se obtiene un panorama claro en diseños experimentales fraccionados de solo ocho experimentos (Grömping, 2014). Adicionalmente, el uso de diagramas de Daniel supone que la mayoría de las variables no tienen un efecto importante en la respuesta. Si el supuesto de escasez de efectos no se cumple (i.e. si muchas variables tienen efectos estadísticamente significativos), los diagramas de Daniel pueden no otorgar una visión clara del estudio realizado. 725 730 735

Lenth (1989) propuso un método numérico para determinar las variables estadísticamente significativas en diseños factoriales fraccionados. El método propuesto también es independiente del estimador de la variabilidad del proceso bajo estudio, pero a diferencia de los diagramas de Daniel, su interpretación no es susceptible a subjetividades dado que pueden obtenerse valores de probabilidad que pueden compararse con la significancia escogida. La significancia que se escoge en la determinación de variables importantes es por lo general algo generosa (0.10. en lugar del valor más tradicional de 0.05), dado que es menos perjudicial considerar una variable adicional que resulta ser poco importante (error tipo I), respecto a no considerar una variable cuyo efecto es estadísticamente significativo (error tipo II) (Grömping, 2014).

Cuando se han eliminado las variables con efectos poco importantes el modelo se dice que se ha reducido. Los resultados del modelo reducido pueden analizarse por medio de un método lineal que puede indicar la dirección en la que la respuesta del sistema es mejor.

2.4.1.1 Propuesta de estimación de variables importantes

Una posibilidad adicional para determinar que variables son importantes se plantea en el presente trabajo e involucra el estudio de los resultados del diseño a través de regresiones lineales, contemplando inicialmente modelos lo más simples posibles (una sola variable explicatoria a la vez). Estos modelos son sometidos a un análisis de varianza de los parámetros de regresión involucrados para determinar que variables son estadísticamente significativas. El proceso debe iterarse con modelos que son complementados paulatinamente con más variables, añadiendo una a la vez y probando todas las combinaciones posibles.

Cuando se consideran menos variables explicatorias de las que se utilizaron para elaborar la matriz de diseño, los residuales de la regresión quedan con suficientes grados de libertad para un análisis de varianza sobre los parámetros de la regresión (i.e. las variables consideradas). Las variables que resulten estadísticamente significativas en alguna de las corridas deben ser consideradas para su posterior estudio de la misma manera como se hace con las que se identifican como importantes utilizando los otros métodos.

La propuesta que se hace también es independiente del estimador de la variabilidad propia del sistema, y si bien su procedimiento puede parecer tedioso, su implementación en algún programa estadístico (como el aclamado R), puede lograr su automatización de manera que la obtención de resultados no represente una vasta inversión de tiempo.

2.4.2 Algoritmo *símplex* modificado

El algoritmo de optimización *símplex*, propuesto en un comienzo por Spendley et al. (1962) y posteriormente modificado por Nelder y Mead (1965), plantea la abstracción del fenómeno bajo estudio como un espacio n -dimensional en el que cada dimensión está conformada por una variable. Un determinado punto en dicho espacio n -dimensional tiene n coordenadas que en el

mundo real representan los valores que toman las n variables explicatorias que se consideran. El algoritmo hace uso de un objeto geométrico (símplex) que está definido para espacios de cualquier dimensionalidad y que se caracteriza por ser el politopo⁵ más simple posible en dicho espacio. En espacios bidimensionales el politopo más simple (símplex) es un triángulo, y en 775 espacios tridimensionales, un tetraedro.

Los simplexes se caracterizan por tener un número de vértices igual a la dimensionalidad del espacio más uno. Cada vértice del símplex representa un experimento que se lleva a cabo bajo las condiciones que dictaminan sus coordenadas para cada variable. Las respuestas de los experimentos definidos por cada vértice caen en la superficie de respuesta del fenómeno bajo 780 estudio y en principio, algunos valores caerán más cerca de un máximo local (o mínimo local), que representa el punto óptimo del proceso que se desea optimizar. La estrategia del algoritmo supone que es posible acercarse al punto óptimo por medio de movimientos que se alejan del punto más malo.

Desde un punto de vista práctico, se propone un conjunto de experimentos que definen los 785 vértices del símplex inicial. Por las características del símplex, en el estudio de k variables, tienen que hacerse $k + 1$ experimentos diferentes. Las coordenadas de los vértices del símplex inicial deben escogerse de manera tal que el objeto tenga un hipervolumen⁶ no nulo. Cuando se han realizado los experimentos y se ha obtenido una respuesta para cada uno de ellos, se descarta uno de los vértices en función de uno nuevo que debe evaluarse. Este proceso debe repetirse 790 iterativamente hasta que se alcanza una respuesta satisfactoria o hasta que el algoritmo determina que se ha llegado a un máximo local.

El vértice que debe ser descartado y el nuevo que debe ser evaluado se escoge con base en reglas sencillas que involucran operaciones aritméticas básicas que se traducen en movimientos del símplex. El algoritmo original de 1962 contempla únicamente la reflexión, cuyo efecto es 795 la generación de un nuevo símplex que resulta de la imagen especular del símplex original al descartar el punto más indeseable. Las modificaciones de 1965 incluyeron tres posibles movimientos adicionales: expansión, contracción del lado del vértice descartado y contracción del lado del vértice reflejado. Los posibles movimientos de un símplex en un espacio bidimensional se ilustran en la Figura 2.5. 800

Una de las ventajas más remarcables del algoritmo de optimización símplex es que el número de experimentos a realizar no crece de manera abrupta cuando se decide incluir más variables en el estudio. Por ejemplo, si en un diseño factorial a dos niveles se decide evaluar cuatro variables en lugar de tres, el número de experimentos de la matriz de diseño cambia de 8 a 16. Para la evaluación del símplex inicial, el número de experimentos cambia de cuatro a cinco. Esto hace 805

⁵Generalización n -dimensional de un objeto con *caras* planas. En dos dimensiones los politopos se denominan polígonos y en tres dimensiones, poliedros.

⁶Porción de espacio ocupado por un objeto en un espacio n -dimensional. Es la generalización del volumen para politopos de espacios con más de tres dimensiones.

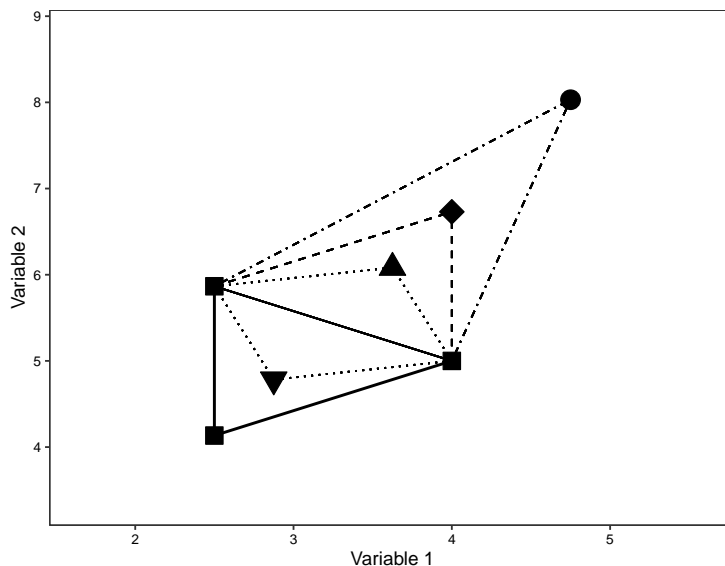


Figura 2.5: Posibles movimientos de un símplex en un espacio bidimensional. Símplex original (■), reflexión (◆), expansión (●), contracción del lado de la reflexión (▲) y contracción del lado del peor vértice (▼).

menos importante el cribado de variables importantes que se recomienda antes del desarrollo de un diseño experimental más complejo.

El detalle de las reglas que gobiernan los algoritmos de optimización símplex y símplex modificado se describen con claridad en los capítulos tercero y cuarto del libro de Walters et al. (1991). Ambos algoritmos han sido implementados en un paquete del lenguaje de programación R. El paquete `labsimplex` se encuentra disponible en de CRAN, y provee de herramientas para diseñar el símplex inicial, generar los vértices nuevos, visualizar gráficamente los movimientos del símplex y la evolución en la respuesta, entre otras cosas (Paredes y Ágreda, 2018).

2.5 Resumen

En este capítulo se ha continuado con la exposición del litio como un elemento estratégico que es fundamental para la evolución de varias tecnologías que se proyectan a invadir el mundo, o que ya son ubicuas desde hace varios años. Se mencionaron aspectos relevantes de sus aplicaciones y de su contexto geopolítico. Se habló de las metodologías industriales que permiten su separación a partir de distintas fuentes naturales, y se hizo un resumen de algunas técnicas que se encuentran actualmente en desarrollo y que podrían ofrecer una alternativa para los procesos de extracción aplicados actualmente.

Las técnicas de separación cuyos conceptos son extrapolables a las PIMs han sido descritas, y se han introducido los aspectos más importantes de la técnica aplicada en el presente trabajo. Se habló de las generalidades de las PIMs y de los parámetros de transporte más importantes que caracterizan un sistema.

Finalmente se ha hablado de diseño de experimentos como la rama de la ciencia que está disponible para servir a todas las demás, haciendo más eficiente el trabajo en el laboratorio, y más robustas las conclusiones que pueden obtenerse a partir de los resultados disponibles.

2.6 Referencias

- 830 Almeida, M. Inês G.S., Cattrall, Robert W., y Kolev, Spas D. 2017. Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - a review. *Analytica Chimica Acta*, 987:1 – 14, 2017. ISSN 0003-2670. doi: 10.1016/j.aca.2017.07.032.
- Anthony, John W., Bideaux, Richard A., Bladh, Kenneth W., y Nichols, Monte C. *Handbook of MINERALOGY*, volume II, Elements, Silica, Silicates. Mineral Data Publishing, Tucson, Arizona, 1995.
- Bacanora Minerals Ltd. 2018. Technical report on the feasibility study for the sonota lithium project, México. *Ausenco Services Pty Ltd*, 2018.
- 835
- Bagotsky, Vladimir S. *Fundamentals of Electrochemistry*. The Electrochemical Society series. Wiley-Interscience, 2nd ed edition, 2006. ISBN 0471700584,9780471700586,9780471741985.
- BBC News. 2020. Petrol and diesel car sales ban brought forward to 2035. *BBC News, Science & Environment*, 2020.
- Box, George E. P., Hunter, J. Stuart, y Hunter, William G. *Statistics for Experimenters: Design, Innovation, and Discovery*. 2 edition, 2005. ISBN 9780471718130,0471718130.
- 840
- Bradley, D.C., Stillings, L.L., Jaskula, B.W., Munk, LeeAnn, y McCauley, A.D. Lithium. In Schulz, K.J., DeYoung, J.H. Jr., Seal, II, R.R., y Bradley, D.C, editors, *Critical mineral resources of United States*, chapter K, pages K1–K21. United States Geological Survey, 2017. doi: 10.3133/pp1802K.
- Cai, Chunqing, Yang, Fan, Zhao, Zhigang, Liao, Qiuxia, Bai, Ruixi, Guo, Wanghuan, Chen, Peng, Zhang, Yang, y 845 Zhang, Hao. 2019. *Journal of Membrane Science*, 579:1–10, 2019. doi: 10.1016/j.memsci.2019.02.046.
- Chagnes, Alexandre y Swiatowska, Jolanta. *Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*. Elsevier, 2015. ISBN 0128014172,9780128014172.
- Chen, Qing Bai, Ji, Zhi Yong, Liu, Jie, Zhao, Ying Ying, Wang, Shi Zhao, y Yuan, Jun Sheng. 2018. Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis: Effect of coexisting cations on the migration of lithium. 850 *Journal of Membrane Science*, 548:408–420, 2018. ISSN 18733123. doi: 10.1016/j.memsci.2017.11.040.
- Chitrakar, Ramesh, Kanoh, Hirofumi, Miyai, Yoshitaka, y Ooi, Kenta. May 2001. Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent (h1.6mn1.6o4) derived from li1.6mn1.6o4. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(9):2054–2058, May 2001. ISSN 0888-5885. doi: 10.1021/ie000911h.
- Christmann, Patrice, Gloaguen, Eric, Labbé, Jean-François, Melleton, Jérémie, y Piantone, Patrice. Chapter 1 - global 855 lithium resources and sustainability issues. In Chagnes, Alexandre y Światowska, Jolanta, editors, *Lithium Process Chemistry*, pages 1 – 40. Elsevier, Amsterdam, 2015. ISBN 978-0-12-801417-2. doi: 10.1016/B978-0-12-801417-2.00001-3.
- Daniel, Cuthbert. 1959. Use of half-normal plots in interpreting factorial two-level experiments. *Technometrics*, 1(4): 311–341, 1959.
- 860 de Gyves, Josefina y Rodríguez de San Miguel, Eduardo. Jun 1999. Metal ion separations by supported liquid membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(6):2182–2202, Jun 1999. ISSN 0888-5885. doi: 10.1021/ie980374p.
- European Comission. 2018. Report on raw materials for battery applications. 2018.
- Evans, Keith. *Lithium*, chapter 10, pages 230–260. John Wiley & Sons Ltd, 2013. ISBN 9781118755341. doi: 865 10.1002/9781118755341.ch10.

- Grömping, Ulrike. 2014. R package FrF2 for creating and analyzing fractional factorial 2-level designs. *Journal of Statistical Software*, 56(1):1–56, 2014.
- Hancock, L., Ralph, N., y Ali, S. H. 2018. Bolivia's lithium frontier: Can public private partnerships deliver a minerals boom for sustainable development? *Journal of Cleaner Production*, 178:551–560, 2018. ISSN 0959-6526.
- Harlow, Jessie E., Ma, Xiaowei, Li, Jing, Logan, Eric, Liu, Yulong, Zhang, Ning, Ma, Lin, Glazier, Stephen L., Cormier, Marc M. E., Genovese, Matthew, Buteau, Samuel, Cameron, Andrew, Stark, Jamie E., y Dahn, J. R. 2019. A wide range of testing results on an excellent lithium-ion cell chemistry to be used as benchmarks for new battery technologies. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(13):A3031–A3044, 2019. 870
- Hart, William A. y Beumel, O.F. 7 - lithium and it's compounds. In Hart, William A., Beumel, O.F., y Whaley, Thomas P., editors, *The Chemistry of Lithium, Sodium, Potassium, Rubidium, Cesium and Francium*, Pergamon Texts in Inorganic Chemistry, pages 331 – 367. Pergamon, 1973. ISBN 978-0-08-018799-0. doi: 10.1016/B978-0-08-018799-0.50005-4. 875
- Harvianto, Gregorius Rionugroho, Kim, Seok-Hyeon, y Ju, Chang-Sik. 2016. Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater. *Rare Metals*, 35(12):948–953, 2016. ISSN 1867-7185. doi: 10.1007/s12598-015-0453-1. 880
- Hoshino, T. apr 2014. Lithium recovery from seawater by electrodialysis using ionic liquid-based membrane technology. *ECS Transactions*, 58(48):173–177, apr 2014. doi: 10.1149/05848.0173ecst.
- Hoshino, Tsuyoshi. 2013. Preliminary studies of lithium recovery technology from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane. *Desalination*, 317:11 – 16, 2013. ISSN 0011-9164. doi: 10.1016/j.desal.2013.02.014.
- Kalantzakoz, Sophia. 2019. The geopolitics of critical minerals. *Istituto Affari Internazionali Papers*, 2019. ISSN 2610-9603. Sustainable Energy Transition Series. 885
- Kang, Daniel Hsing Po, Chen, Mengjun, y Ogunseitan, Oladele A. May 2013. Potential environmental and human health impacts of rechargeable lithium batteries in electronic waste. *Environmental Science & Technology*, 47(10):5495–5503, May 2013. ISSN 0013-936X. doi: 10.1021/es400614y.
- Kinugasa, Takumi, Nishibara, Hideki, Murao, Yumiko, Kawamura, Yuko, Watanabe, Kunio, y Takeuchi, Hiroshi. 1994. Equilibrium and kinetics of lithium extraction by a mixture of LIX54 and TOPO. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 27(6):815–818, 1994. doi: 10.1252/jcej.27.815. 890
- Kolev, Spas D., Almeida, M. Inês G.S., y Catrall, Robert W. *Polymer Inclusion Membranes*, chapter 14, pages 439–461. John Wiley & Sons, Ltd, 2019. ISBN 9781119422587. doi: 10.1002/9781119422587.ch14.
- Koros, J., Ma, H., y Shimidzu, T. 1996. Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC recommendations 1996). *Pure and Applied Chemistry*, 68(7):1479–1489, 1996. ISSN 13653075. doi: 10.1351/pac199668071479. 895
- Kress, Nurit. Chapter 1 - introduction. In Kress, Nurit, editor, *Marine Impacts of Seawater Desalination*, pages 1 – 10. Elsevier, 2019. ISBN 978-0-12-811953-2. doi: 10.1016/B978-0-12-811953-2.00001-3.
- Kunugita, Eiichi, Kim, Jong Hwa, y Komasa, Isao. 1989. Extraction and separation of lithium and sodium by a mixed extractant of β -diketone and neutral organic phosphoric acid. *KAGAKU KOGAKU RONBUNSHU*, 15(3):504–510, 1989. doi: 10.1252/kakoronbunshu.15.504. 900
- Kushnir, Duncan y Sandén, Björn A. 2012. The time dimension and lithium resource constraints for electric vehicles. *Resources Policy*, 37(1):93 – 103, 2012. ISSN 0301-4207. doi: 10.1016/j.resourpol.2011.11.003.

- 905 Lenth, Russell V. 1989. Quick and easy analysis of unreplicated factorials. *Technometrics*, 31(4):469–473, 1989.
- Liu, Bing, Wang, Su, Jia, Yongzhong, Zhu, Wenbo, Zhang, Quanyou, Wang, Xingquan, Yao, Ying, y Jing, Yan. 2018. Lithium isotope separation by crown ethers of different nitrogen-containing derivatives in the ionic liquid-anisole system. *Journal of Molecular Liquids*, 272:548 – 553, 2018. ISSN 0167-7322. doi: 10.1016/j.molliq.2018.09.105.
- Liu, Donghui, Gao, Xiangyun, An, Haizhong, Yabin, Yabin, Sun, Xiaoqi, Wang, Ze, Chen, Zhihua, An, Feng, y Jia,
910 Nanfei. 2019. Supply and demand response trends of lithium resources driven by the demand of emerging renewable energy technologies in China. *Resources, Conservation and Recycling*, 145:311 – 321, 2019. ISSN 0921-3449. doi: 10.1016/j.resconrec.2019.02.043.
- Liu, Wenjuan y Agusdinata, Datu B. 2020. Interdependencies of lithium mining and communities sustainability in salar de atacama, chile. *Journal of Cleaner Production*, 260:120838, 2020. ISSN 0959-6526. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120838.
- 915 Ma, Paul, Xiao, Dong, Dong, Chen, y Monwar, Hossain. 2000. Lithium extraction from a multicomponent mixture using supported liquid membranes. *Separation Science and Technology*, 35(15):2513–2533, 2000. doi: 10.1081/SS-100102353.
- Martin, Gunther, Rentsch, Lars, Höck, Michael Höck, y Bertau, Martin. 2017. Lithium market research – global supply, future demand and price development. *Energy Storage Materials*, 6:171 – 179, 2017. ISSN 2405-8297. doi:
920 10.1016/j.ensm.2016.11.004.
- Narbutt, Jerzy. Chapter 4 - fundamentals of solvent extraction of metal ions. In Poole, Colin F., editor, *Liquid-Phase Extraction*, Handbooks in Separation Science, pages 121 – 155. Elsevier, 2020. ISBN 978-0-12-816911-7. doi: 10.1016/B978-0-12-816911-7.00004-9.
- Nelder, J. A. y Mead, R. 01 1965. A Simplex Method for Function Minimization. *The Computer Journal*, 7(4):308–313, 01
925 1965. ISSN 0010-4620. doi: 10.1093/comjnl/7.4.308.
- Nghiem, Long D., Mornane, Patrick, Potter, Ian D., Perera, Jilka M., Cattrall, Robert W., y Kolev, Spas D. 2006. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, 281(1):7 – 41, 2006. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2006.03.035.
- Olivetti, Elsa A., Ceder, Gerbrand, Gaustad, Gabrielle G., y Fu, Xinkai. 2017. Lithium-ion battery supply chain considerations: Analysis of potential bottlenecks in critical metals. *Joule*, 1(2):229–243, 2017. ISSN 2542-4785. doi:
930 10.1016/j.joule.2017.08.019.
- Paredes, Cristhian y Ágreda, Jesús. *labsimplex: Simplex optimization algorithms for laboratory applications*, 2018. URL <https://github.com/Crparedes/labsimplex>. R package version 0.1.2.
- Pranolo, Yoko, Zhu, Zhaowu, y Cheng, Chu Yong. 2015. Hydrometallurgy Separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 154:33–39, 2015. ISSN 0304-
935 386X. doi: 10.1016/j.hydromet.2015.01.009.
- Richa, Kirti, Babbitt, Callie W., Gaustad, Gabrielle, y Wang, Xue. 2014. A future perspective on lithium-ion battery waste flows from electric vehicles. *Resources, Conservation and Recycling*, 83:63 – 76, 2014. ISSN 0921-3449. doi: 10.1016/j.resconrec.2013.11.008.
- 940 Romero, Hugo, Méndez, Manuel, y Smith, Pamela. 2012. Mining development and environmental injustice in the atacama desert of northern chile. *Environmental Justice*, 5(2):70–76, 2012. doi: 10.1089/env.2011.0017.
- Ryu, Taegong, Shin, Junho, Ghoreishian, Seyed Majid, Chung, Kang-Sup, y Huh, Yun Suk. 2019. Recovery of lithium in seawater using a titanium intercalated lithium manganese oxide composite. *Hydrometallurgy*, 184:22 – 28, 2019. ISSN 0304-386X. doi: 10.1016/j.hydromet.2018.12.012.

- Secretaría de Economía de México. 2018. Perfil de mercado de litio. *Informe Oficial del Gobierno de México*, 2018. 945
- Sharma, Ajay D., Patil, Nivarutti D., Patwardhan, Ashwin W., Moorthy, Raghu K., y Ghosh, Pushpito K. 2016. Synergistic interplay between D2EHPA and TBP towards the extraction of lithium using hollow fiber supported liquid membrane. *Separation Science and Technology*, 51(13):2242–2254, 2016. doi: 10.1080/01496395.2016.1202280.
- Shi, Chenglong, Li, Hongxia, Liu, Bing, Qin, Yaru, y Song, Guixiu. 2020a. Solvent extraction of lithium from aqueous solution using an ammonium ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids*, 304:112756, 2020a. ISSN 0167-7322. doi: 10.1016/j.molliq.2020.112756. 950
- Shi, Dong, Cui, Bin, Li, Lijuan, Xu, Min, Zhang, Yuze, Peng, Xiaowu, Zhang, Licheng, Song, Fugen, y Ji, Lianmin. 2020b. Removal of calcium and magnesium from lithium concentrated solution by solvent extraction method using D2EHPA. *Desalination*, 479:114306, 2020b. ISSN 0011-9164.
- Sociedad Química y Minera de Chile S.A. *Anual Report 2003*. 2003. 955
- Sociedad Química y Minera de Chile S.A. *Anual Report 2004*. 2004.
- Sociedad Química y Minera de Chile S.A. *Anual Report 2005*. 2005.
- Sociedad Química y Minera de Chile S.A. *Anual Report 2006*. 2006.
- Sociedad Química y Minera de Chile S.A. *Anual Report 2007*. 2007.
- Sociedad Química y Minera de Chile S.A. *Anual Report 2008*. 2008. 960
- Sociedad Química y Minera de Chile S.A. *Anual Report 2009*. 2009.
- Speirs, Jamie, Contestabile, Marcello, Houari, Yassine, y Gross, Robert. 2014. The future of lithium availability for electric vehicle batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 35:183 – 193, 2014. ISSN 1364-0321. doi: 10.1016/j.rser.2014.04.018.
- Spendley, W., Hext, G. R., y Himsworth, F. R. 1962. Sequential application of simplex designs in optimisation and evolutionary operation. *Technometrics*, 4(4):441–461, 1962. doi: 10.1080/00401706.1962.10490033. 965
- Sterba, Jiri, Krzemień, Alicja, Riesgo, Pedro Fernández, García-Miranda, Carmen Escanciano, y Valverde, Gregorio Fidalgo. 2019. Lithium mining: Accelerating the transition to sustainable energy. *Resources Policy*, 62: 416 – 426, 2019. ISSN 0301-4207. doi: 10.1016/j.resourpol.2019.05.002.
- Sverdrup, Harald Ulrik. 2016. Modelling global extraction, supply, price and depletion of the extractable geological resources with the lithium model. *Resources, Conservation and Recycling*, 114:112 – 129, 2016. ISSN 0921-3449. doi: 10.1016/j.resconrec.2016.07.002. 970
- Swain, Basudev. 2016. Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane , analysis of their mechanism : a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 91(April):2549–2562, 2016. doi: 10.1002/jctb.4976. 975
- Swain, Basudev. 2017. Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology*, 172:388 – 403, 2017. ISSN 1383-5866. doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.031.
- Tadesse, Bogale, Makuei, Fidele, Albijanic, Boris, y Dyer, Laurence. 2019. The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*, 131:170 – 184, 2019. ISSN 0892-6875. doi: 10.1016/j.mineng.2018.11.023. 980
- The Royal Swedish Academy of Sciences. 2020. Press release: The nobel prize in chemistry 2019. 2020.

- Tran, Tam y Luong, Van T. Chapter 3 - lithium production processes. In Chagnes, Alexandre y Światowska, Jolanta, editors, *Lithium Process Chemistry*, pages 81 – 124. Elsevier, Amsterdam, 2015. ISBN 978-0-12-801417-2. doi: 10.1016/B978-0-12-801417-2.00003-7.
- 985 USGS, United States Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2011*. 2011.
- USGS, United States Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2012*. 2012.
- USGS, United States Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2013*. 2013.
- USGS, United States Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2014*. 2014.
- USGS, United States Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2015*. 2015.
- 990 USGS, United States Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2016*. 2016.
- USGS, United States Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2017*. 2017.
- USGS, United States Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2018*. 2018.
- USGS, United States Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2019*. 2019.
- USGS, United States Geological Survey. *Mineral commodity summaries 2020*. 2020.
- 995 Venkatraman, S, Choi, J, y Manthiram, A. 2004. Factors influencing the chemical lithium extraction rate from layered $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{Mn}_{2z}\text{O}_2$ cathodes. *Electrochemistry Communications*, 6(8):832 – 837, 2004. ISSN 1388-2481. doi: 10.1016/j.elecom.2004.06.004.
- Vikström, Hanna, Davidsson, Simon, y Höök, Mikael. 2013. Lithium availability and future production outlooks. *Applied Energy*, 110:252 – 266, 2013. ISSN 0306-2619. doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.005.
- 1000 Walters, Frederick H., Morgan, Stephen L., Parker, Lloyd R., y Deming, Stanley N. *Sequential simplex optimization: a technique for improving quality and productivity in research, development, and manufacturing*. Chemometrics series. CRC Press, 1991. ISBN 9780849358944.
- Watari, Takuma, Nansai, Keisuke, y Nakajima, Kenichi. 2020. Review of critical metal dynamics to 2050 for 48 elements. *Resources, Conservation and Recycling*, 155:104669, 2020. ISSN 0921-3449. doi: 10.1016/j.resconrec.2019.104669.
- 1005 Yang, Sixie, Zhang, Fan, Ding, Huaiping, He, Ping, y Zhou, Haoshen. 2018. Lithium Metal Extraction from Seawater. *Joule*, 2(9):1648–1651, 2018. ISSN 25424351. doi: 10.1016/j.joule.2018.07.006.
- Zante, Guillaume, Boltoeva, Maria, Masmoudi, Abderrazak, Barillon, Rémi, y Trébouet, Dominique. 2019. Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 580:62 – 76, 2019. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2019.03.013.
- 1010 Zhao, Zhongwei, Liu, Gui, Jia, Hang, y He, Lihua. 2020. Sandwiched liquid-membrane electrodialysis: Lithium selective recovery from salt lake brines with high mg/li ratio. *Journal of Membrane Science*, 596:117685, 2020. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2019.117685.
- Zhou, Zhiyong, Fan, Jiahui, Liu, Xueting, Hu, Yafei, Wei, Xiaoyu, Hu, Yulei, Wang, Wei, y Ren, Zhongqi. 2020. Recovery of lithium from salt-lake brines using solvent extraction with TBP as extractant and FeCl_3 as co-extraction agent. *Hydrometallurgy*, 191:105244, 2020. ISSN 0304-386X. doi: 10.1016/j.desal.2019.114306.
- Zubi, Ghassan, Dufo-López, Rodolfo, Carvalho, Monica, y Pasaoglu, Guzay. 2018. The lithium-ion battery: State of the art and future perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 89(C):292–308, 2018. doi: 10.1016/j.rser.2018.03.00.

3



MODELADO EMPÍRICO DE PERFILES DE TRANSPORTE

3.1 Introducción

Como se mencionó en la Sección 2.3.1, los perfiles de transporte otorgan una visión amplia del desempeño de un sistema de membranas para transportar una determinada especie. Los perfiles pueden analizarse rápidamente de manera gráfica, pero la principal desventaja de esta estrategia reside en que dos sistemas similares darán lugar a perfiles de transporte también similares, en cuyo caso, el análisis meramente gráfico no permitirá elucidar de manera objetiva las diferencias sutiles en el desempeño, a las que pueda haber lugar. Una alternativa sistemática de analizar los perfiles de transporte es a través de su modelamiento con ecuaciones empíricas. En este caso, se desea que los modelos escogidos describan apropiadamente los datos experimentales, y que los parámetros de las ecuaciones estén relacionados de alguna manera con los indicadores de desempeño del sistema.

Rodríguez de San Miguel et al. (2014) reportaron una ecuación que permite modelar los cambios de concentración de iones cromo en las disoluciones de alimentación y recuperación, en un proceso de transporte facilitado usando una PIM. Se encontró que los parámetros ajustables son de utilidad para optimizar los sistemas cuando son usados como variables respuesta en un diseño experimental (ver Sección 2.4). Los parámetros se obtienen usando regresión no lineal por mínimos cuadrados (NLS). En el reporte, las fracciones de ión cromo son ajustadas en función del tiempo t , con la siguiente ecuación:

$$\Phi_i = A_i e^{-t/d_i} + y_{0,i} \quad (3.1)$$

donde Φ_i son las fracciones de cromo en las disoluciones de alimentación ($i = ali$) y recuperación ($i = rec$). A_i , d_i , y $y_{0,i}$ son los parámetros ajustables. A_i se relaciona con el intercepto en el eje de las ordenadas del perfil de transporte, d_i está relacionado con que tan marcado es el cambio en

las fracciones en función del tiempo, y $y_{0,i}$ se relaciona con el valor límite que se alcanza en cada fase a largos tiempos de transporte.

Los parámetros ajustables en un mismo sistema difieren dependiendo de si se modela la fracción en la disolución de alimentación o en la de recuperación y esto impide que puedan ser promediados entre sí. Para usar los parámetros los autores sugirieron dos funciones que denominaron G_{feed} y G_{strip} . Estas funciones combinan los parámetros de regresión para cada disolución de una manera similar a como lo haría una función de deseabilidad.

$$G_{feed} = \frac{1}{y_{0,ali}d_{ali}}; \quad G_{strip} = \frac{y_{0,rec}}{d_{rec}} \quad (3.2)$$

La maximización de G_{feed} y G_{strip} por medio de un diseño experimental, permitió la obtención de las mejores condiciones para el proceso de transporte bajo estudio (Rodríguez de San Miguel et al., 2014). Una propuesta similar de modelado empírico de procesos de transporte se utilizó en el presente trabajo, y su descripción se hace en la siguiente sección.

3.2 Nueva propuesta

Modelar la cinética del proceso de transporte considerando la dinámica de todos los pasos involucrados permite estudiar de manera rigurosa el comportamiento del sistema, sin necesidad de recurrir a modelos empíricos y en algunos casos, haciendo un mínimo número de asunciones muy razonables. Estos modelos tienen la belleza de reflejar adecuadamente la realidad de los fenómenos bajo estudio (Makino et al., 1990). Sin embargo, el precio a pagar por cualidades tan apetecibles es con frecuencia una elevada complejidad matemática en el modelo, lo cual puede dificultar el avance de una investigación en la que se buscan las mejores condiciones para el transporte selectivo de una especie a través de una membrana. Acá es donde entran a jugar los modelos empíricos que por lo general son mucho más simples y requieren una cantidad mucho menor de información del sistema bajo estudio. Estos modelos empíricos son muy prácticos y pueden usarse en procesos de optimización, gracias a que la obtención de sus parámetros es con regularidad muy fácil y rápida.

En el desarrollo del presente trabajo se observó que las fracciones de las especies en función del tiempo se comportan de manera similar a las cinéticas enzimáticas tipo Michaelis-Menten (Johnson y Goody, 2011), o a las isothermas de adsorción tipo Langmuir (Atkins, 2006). Esto sugiere que los perfiles de transporte pueden ser modelados con ecuaciones similares a las utilizadas en los fenómenos mencionados. Las ecuaciones a las que se ajustaron los perfiles de transporte para las disoluciones de alimentación y de recuperación, como fracción transportada en función del tiempo ($\Phi_{ali}(t)$ y $\Phi_{rec}(t)$, respectivamente) se muestran a continuación.

$$\Phi_{ali} = 1 - \frac{\alpha_{ali}t^k}{\beta_{ali}^{-1} + t^k}; \quad \Phi_{rec} = \frac{\alpha_{rec}t^k}{\beta_{rec}^{-1} + t^k} \quad (3.3)$$

donde α_i y β_i se relacionan con los valores máximos transportados y la rapidez a la que ocurre dicho proceso, respectivamente. Valores altos de α y de β implican procesos de transporte más eficientes y más veloces, respectivamente. κ es igual a uno en la mayoría de los casos y es usado para mejorar el ajuste de las ecuaciones propuestas dado que algunos sistemas pueden mostrar algo de excentricidad que debe ser corregida en la ecuación empírica. Este parámetro κ no es hallado por NLS sino que debe definirse para cada conjunto de experimentos. Para que los valores de α y β de dos sistemas puedan ser comparados entre sí, debe usarse el mismo valor de κ en la regresión no lineal.

1080

Para ilustrar la variación en los perfiles de transporte con los parámetros de la Ecuación 3.3 se simularon procesos de transporte variando dichos parámetros y los resultados se muestran en la Figura 3.1.

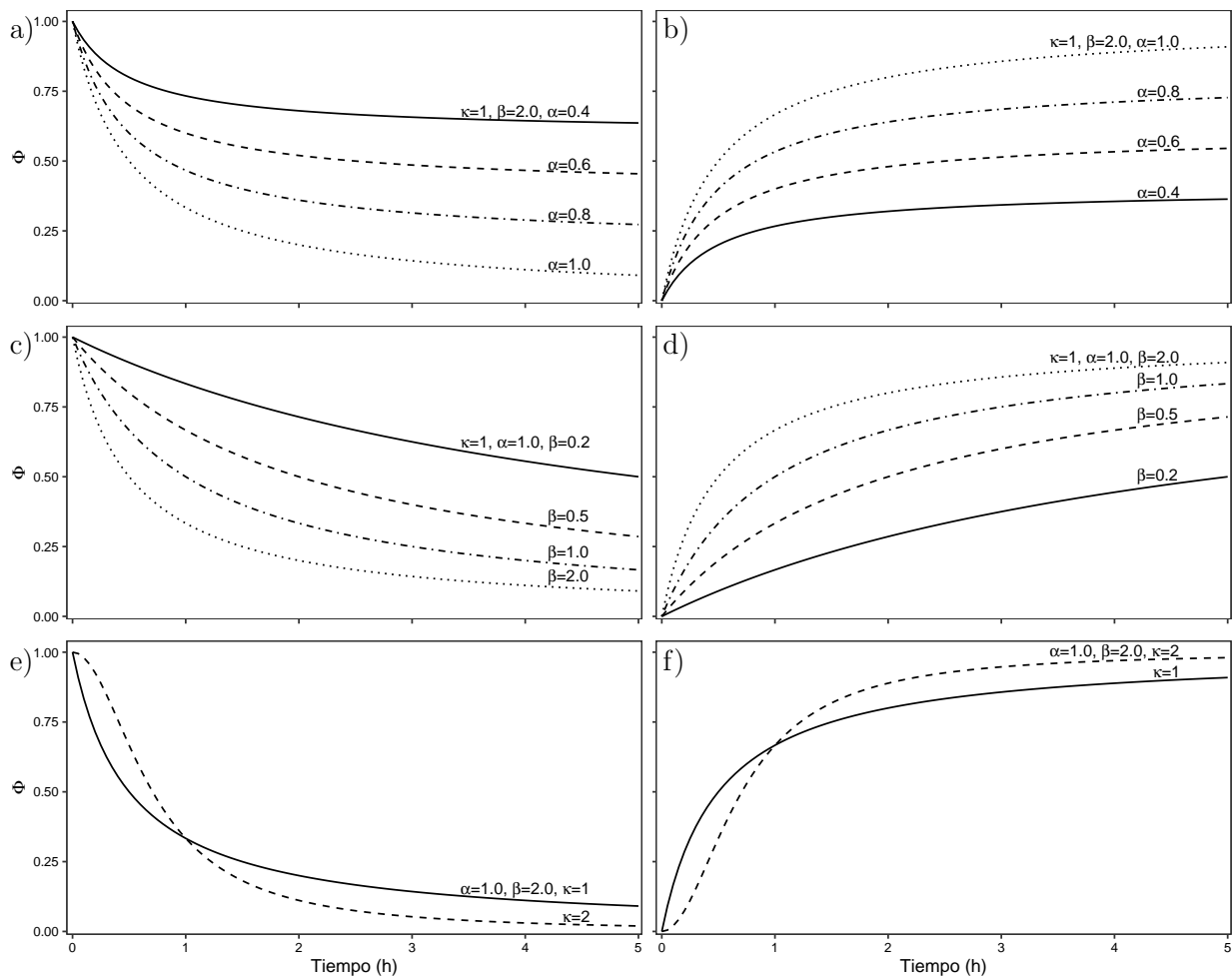


Figura 3.1: Perfiles de transporte simulados con la ecuación propuesta usando distintos valores de α , β y κ para las disoluciones de alimentación (a., c. y e.) y recuperación (b., d. y f.).

Puede observarse que para valores de β y κ constantes (Figuras 3.1(a) y (b)), valores más altos del parámetro α se traducen en valores más pequeños y más grandes para la fracción

1085

remanente en la disolución de alimentación y la transportada hacia la disolución de recuperación, respectivamente, para tiempos en los que el sistema ha alcanzado un estado estacionario.

1090 Cuando los parámetros α y κ se mantienen constantes (Figuras 3.1(c) y (d)), los perfiles de transporte que tienden más rápido hacia el estado estacionario presentan valores de β más grandes. Para el caso más frecuente en el que $\kappa = 1$, el parámetro β representa el tiempo al cual la fracción transportada es la mitad de la que será transportada cuando el sistema alcance el estado estacionario.

1095 Las Figuras 3.1(e) y (f) muestran el cambio en los perfiles de transporte cuando los parámetros α y β son constantes, y cambia el parámetro κ . El comportamiento de las curvas varía principalmente en los primeros momentos del experimento. A pesar de que los parámetros α y β son iguales en ambos gráficos, un valor más grande de κ produce curvas que llegan más rápido a su valor límite pero que parecen tener un pequeño tiempo de inducción en el que el proceso de transporte se ralentiza. Esto ha sido denominado excentricidad y se ha incluido en la Ecuación 3.3 para permitir que el modelo abarque un mayor número de sistemas, con un ajuste satisfactorio.
1100 Dicho parámetro debe definirse y no debe ser modificado para modelar perfiles de transporte experimentales que hayan sido obtenidos bajo condiciones relativamente similares.

Las ecuaciones que se proponen tienen algunas ventajas respecto a las propuestas en nuestro grupo de investigación hace unos años (Rodríguez de San Miguel et al., 2014):

- 1105 ■ Si el sistema es bien comportado (i.e. no hay acumulación significativa de especies en la membrana) los valores de α y β son prácticamente iguales para los datos de las disoluciones de alimentación y de recuperación.
- 1110 ■ Los parámetros α y β de cada disolución al ser equivalentes, pueden ser combinados entre sí usando promedios ponderados considerando su respectiva incertidumbre proveniente de la falta de ajuste del modelo (Borenstein et al., 2011). Los parámetros obtenidos de esta manera pueden considerarse más robustos y su error asociado es menor.
- El número de parámetros que deben ser encontrados por NLS es menor. Si el desempeño de dos modelos empíricos es prácticamente el mismo (esto puede ser juzgado por medio de las sumas de los residuales al cuadrado), usualmente se prefiere el más simple.
- 1115 ■ No hay una combinación posible de parámetros en la que para un tiempo $t = 0$, la fracción remanente en la disolución de alimentación sea diferente de uno o la fracción transportada hacia la fase de recuperación sea diferente de cero. Esto es consistente con lo que ocurre en el proceso de extracción.

En el paquete de R `transmem` (ver Capítulo 5) se ha incorporado una función para obtener de manera sencilla los parámetros de regresión del modelo propuesto en este trabajo, y también del modelo propuesto por Rodríguez de San Miguel et al. (2014). La función se llama `transTrend()`
1120 y su uso se explica en la Sección Anexa E.

3.3 Referencias

Atkins, Peter. *Atkins' Physical Chemistry*. Oxford University Press, 8th edition, 2006. ISBN 9780198700722,0198700725.

Borenstein, M., Hedges, L.V., Higgins, J.P.T., y Rothstein, H.R. *Introduction to Meta-Analysis*. Wiley, 2011. ISBN 9781119964377. URL <https://books.google.com.mx/books?id=JQg9jdrq26wC>. 1125

Johnson, Kenneth A. y Goody, Roger S. Oct 2011. The original Michaelis constant: Translation of the 1913 Michaelis-Menten paper. *Biochemistry*, 50(39):8264–8269, Oct 2011. ISSN 0006-2960. doi: 10.1021/bi201284u.

Makino, Kimiko, Ohshima, Hiroyuki, y Kondo, Tamotsu. 1990. Kinetic model for membrane transport: 1. effects of membrane volume and partitioning kinetics. *Biophysical Chemistry*, 35(1):85 – 95, 1990. ISSN 0301-4622. doi: [https://doi.org/10.1016/0301-4622\(90\)80063-D](https://doi.org/10.1016/0301-4622(90)80063-D). 1130

Rodríguez de San Miguel, Eduardo, Vital, Xóchitl, y de Gyves, Josefina. 2014. Cr(VI) transport via a supported ionic liquid membrane containing CYPHOS IL101 as carrier: System analysis and optimization through experimental design strategies. *Journal of Hazardous Materials*, 273:253 – 262, 2014. ISSN 0304-3894. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.03.052.

4



DESARROLLO EXPERIMENTAL

El esquema de la Figura 4.1 ilustra grosso modo el desarrollo experimental del trabajo de investigación. Este capítulo presenta los protocolos principales que se siguieron en los experimentos realizados. Algunas metodologías adicionales se incluyeron en las secciones anexas.

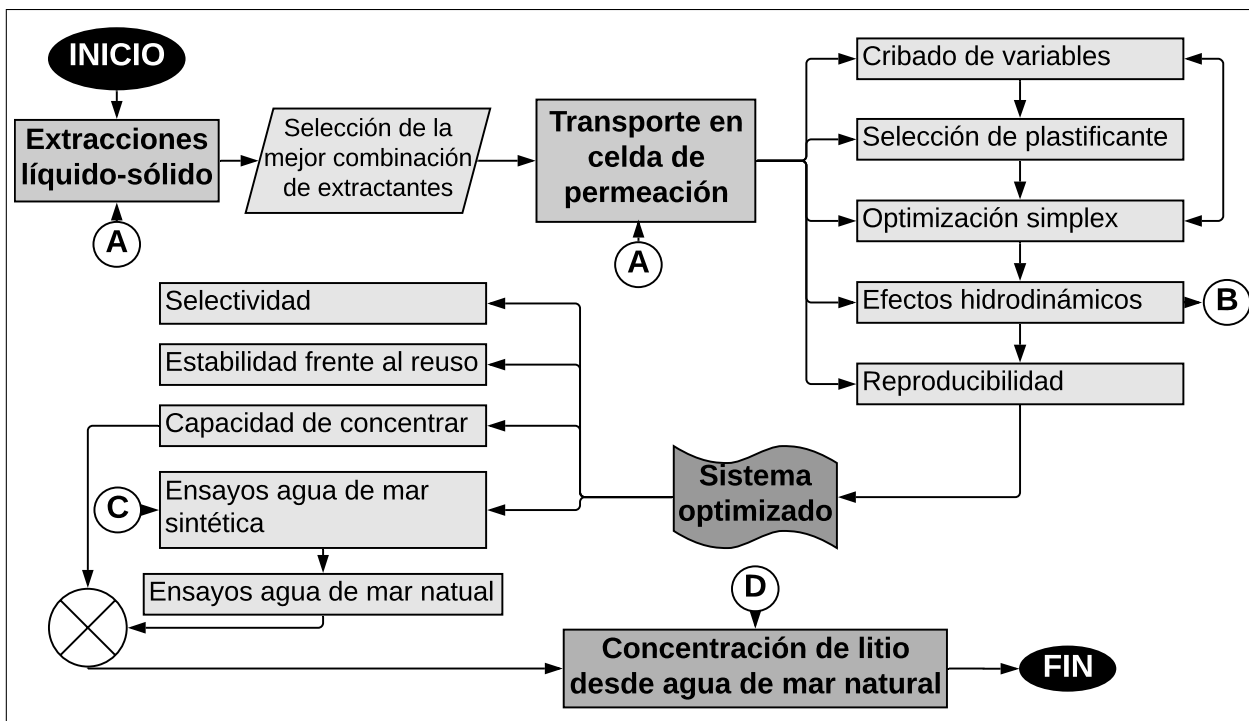


Figura 4.1: Resumen esquematizado del desarrollo experimental. (A): Determinación de cationes metálicos, (B): Medición de velocidad de giro de las propelas, (C): Precipitación de calcio y magnesio, (D): Microtitulación ácido-base.

1140 4.1 Reactivos y disoluciones

Todas las disoluciones acuosas fueron preparadas usando agua desionizada y reactivos grado analítico. Los proveedores de los extractantes y plastificantes utilizados para la preparación de las membranas se muestran en la Tabla 4.1. El CTA (Aldrich) empleado como polímero base tiene, según el proveedor, un contenido de grupos acetilo de 43.6% en masa y una masa molecular
 1145 (promedio en masa) entre 72000 y 74000 g mol⁻¹.

Nombre	Proveedor
<i>Extractantes</i>	
LIX-54-100 (246.0)	Cognis Corporation
D2EHPA (322.4)	Sigma Aldrich
TEHP (434.6)	Sigma Aldrich
Cyanex 923 (348.0)	Cytec Canada Inc.
TBP (266.3)	Sigma Aldrich
<i>Plastificantes</i>	
NPOE	Sigma Aldrich
T2EHP	Sigma Aldrich
TBEP	Fluka

Tabla 4.1: Extractantes y plastificantes empleados. En paréntesis se indica la masa molecular de cada extractante en g mol⁻¹.

Los reactivos diclorometano (DCM) (J.T. Baker), cloruro de sodio (Químicos Monterey), cloruro de potasio (Merck), cloruro de calcio dihidratado (Merck), sulfato de magnesio heptahidratado (Merck), ácido clorhídrico (Sigma-Aldrich), hidróxido de amonio (Sigma-Aldrich), fosfato monohidrógeno de amonio (Merk) e hidróxido de sodio (Mallinckrodt) se usaron tal y como
 1150 fueron recibidos. Disoluciones de cloruro de litio y cloruro de magnesio fueron preparadas disolviendo sus respectivos carbonatos (Aldrich) en un ligero exceso de ácido clorhídrico.

Todas las disoluciones y sus subsecuentes diluciones fueron preparadas gravimétricamente en una balanza analítica OHAUS Adventurer AX224. Esta práctica concede una gran versatilidad para hacer las disoluciones y permite el manejo de cantidades de disolución muy pequeñas, sin
 1155 sacrificar precisión en la toma de la alícuota. Adicionalmente, preparar las disoluciones en masa permite un uso más eficiente del material de laboratorio y del tiempo del experimentador.

Cuando se indica que un reactivo se usó seco, se hace alusión a que la posible humedad presente en dicho reactivo fue retirada usando un horno de convección forzada a una temperatura de 80°C durante una hora y el reactivo se dejó enfriar en un desecador donde permaneció hasta el
 1160 momento de su uso.

La cuantificación de cationes metálicos se hizo por espectrometría de absorción atómica por llama (FAAS) y espectrometría de emisión atómica por llama (FAES), en un espectrómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 3100, usando las configuraciones recomendadas por el fabricante (Perkin-Elmer, 1996). Los detalles del sistema analítico se describen en el Anexo B.

El protocolo de lavado del material de laboratorio implicó tres etapas principales:

1165

1. Lixiviación de especies metálicas por inmersión en ácido nítrico al 10% en volumen durante al menos 12 horas.
2. Enjuague vigoroso con agua desionizada al menos tres veces.
3. Secado en horno de convección forzada a una temperatura entre 60 y 80°C y enfriamiento a temperatura ambiente.

1170

4.1.1 Agua de mar sintética

El agua de mar sintética fue preparada acorde a una receta simplificada de agua de mar que se usa en la determinación de constantes termodinámicas en agua de mar (Sun et al., 2019). La composición se muestra en la Tabla 4.2 (Dickson y Goyet, 1994). En esta receta se consideran únicamente las especies cuya concentración es relativamente alta. Se incluyen 1175 los aniones cloruro y sulfato mientras los aniones bromuro y fluoruro son reemplazados por cloruro y los demás aniones son ignorados. El catión estroncio es reemplazado por calcio, el cual es considerado en conjunto con sodio, potasio y magnesio. El ion litio no se incluye en la receta simplificada pero se añadió a la concentración promedio reportada para agua de mar: 0.18 mg kg⁻¹ (2.6×10⁻⁵ mol kg⁻¹) (Evans, 2013).

1180

La fuerza iónica de la disolución sintética es la misma que la fuerza iónica promedio reportada para el agua de mar real (0.697 mol kg⁻¹).

Especie	Concentración		Rel. molar M ⁿ⁺ :Li ⁺
	mol kg ⁻¹	g kg ⁻¹	
<i>Aniones</i>			
Cl ⁻	0.549	19.472	-
SO ₄ ²⁻	0.028	2.720	-
<i>Cationes</i>			
Na ⁺	0.469	10.785	18000
Mg ²⁺	0.052	1.284	2030
Ca ²⁺	0.010	0.415	400
K ⁺	0.010	0.399	390
Li ⁺	2.6×10 ⁻⁵	1.8×10 ⁻⁴	1

Tabla 4.2: Composición del agua de mar sintética simplificada.

4.1.2 Muestras de agua de mar natural

Dos muestras de agua de mar natural fueron recolectadas manualmente en cercanías a las playas de Santa Marta-Colombia y de St. George Island-Estados Unidos (Figura 4.2). En cada punto 1185 se recolectó cerca de un litro de agua de mar en botellas de poli(tereftalato de etileno) (PET), y las muestras fueron mantenidas bajo refrigeración hasta su uso. Previo a su uso, las muestras

se filtraron por gravedad para remover arena y otros sólidos. Los puntos de recolección de las muestras fueron escogidos por la disponibilidad de las personas que se encargaron de hacer el muestreo.

4.2 Elaboración de membranas poliméricas de inclusión

Las membranas fueron preparadas por el método de vertido en molde descrito por varios autores (Salazar-Álvarez et al., 2005). En un vaso de precipitados de 10 mL se toman cuidadosamente las masas escogidas de polímero base (CTA), extractantes, y plastificante (la mayoría de las membranas no necesitaron plastificante en su formulación). Se añaden 10 mL de DCM y la mezcla se agita magnéticamente durante aproximadamente dos horas hasta que se observa la disolución completa del polímero base. La disolución homogénea se transfiere cuantitativamente a la sección inferior de una caja Petri de vidrio (Pyrex®) y se cubre con su tapa respectiva. El disolvente se deja evaporar lentamente durante toda la noche en una campana de extracción sin encender. Se forman películas homogéneas que por lo general son flexibles y poseen buenas propiedades mecánicas. Las membranas pueden dejarse en las cajas de Petri por un periodo largo de tiempo sin que sufran un deterioro importante en su desempeño.

Para retirar las membranas al momento de su uso se inunda la caja de Petri con agua desionizada y se corta el borde de la membrana que colinda con la pared circular del recipiente, usando la punta redonda de una microespátula delgada de acero inoxidable. Con estos dos pasos la membrana puede despegarse con facilidad, y el riesgo de que se dañe en este proceso disminuye considerablemente.

El grosor de las membranas se determinó usando un micrómetro digital de tornillo (Fowler IP54). La medición de grosor conlleva un deterioro a la membrana que impide su uso posterior para experimentos de transporte por lo que estas membranas ya no pueden usarse para nada más. Para medir el grosor, se dibuja una cuadrícula sobre la membrana usando un rotulador permanente de punta fina y se determina el grosor en cada cuadrado que tiene aproximadamente 0.5 cm de lado. Los valores que corresponden al centro con 1.25 cm a la redonda (región que está en contacto con las disoluciones) son promediados y el promedio es el valor que se reporta.

4.3 Extracción líquido-sólido

Las extracciones líquido-sólido se hicieron para seleccionar la combinación de extractantes con los que se trabajaría durante todo el proyecto. Se usó un agitador mecánico Burrell Scientific Wrist ActionTM Modelo 75 cargado con tubos cónicos de 50 mL con tapa rosca (tubos de centrifuga). Para la extracción, se dispuso en el tubo una masa conocida de una disolución alcalina con ion litio (fase donadora) y una PIM. Para maximizar el área de contacto de la disolución con la membrana, se procuró que ésta quedara suspendida en la disolución y no en contacto con

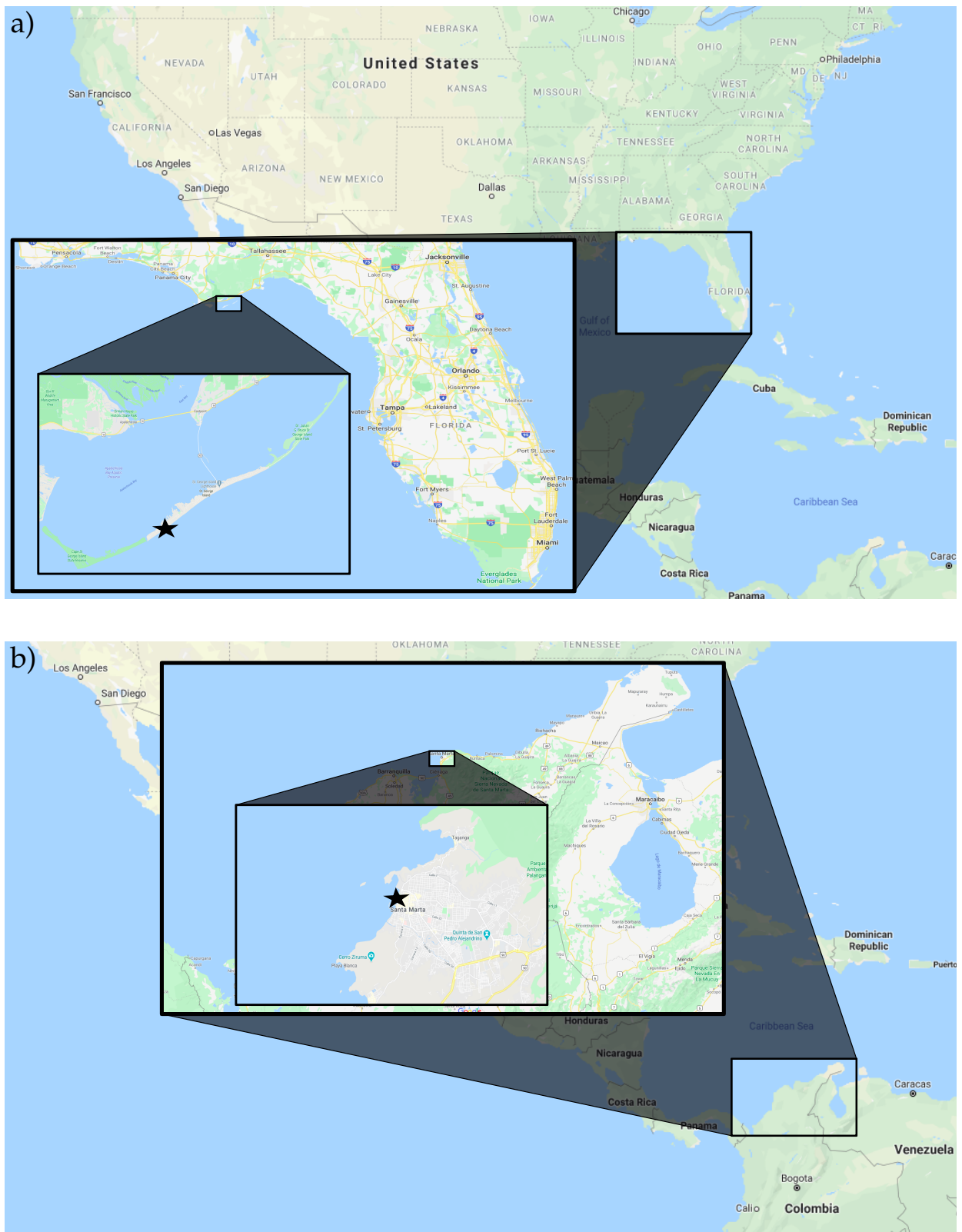


Figura 4.2: Ubicación en Estados Unidos (a) y en Colombia (b) de los puntos de muestreo (★) de agua de mar natural.

la pared interior del tubo. La mezcla se agitó vigorosamente durante tres horas, al cabo de las cuales la membrana se extrajo con pinzas y se lavó cuidadosamente con agua desionizada. Posteriormente, la recuperación del ion litio extraído por la membrana se hizo con un protocolo similar usando una disolución de ácido clorhídrico (fase receptora). La concentración de ion litio en la fase donadora y receptora se determinó antes y después de cada proceso de agitación.

4.4 Transporte en celda de permeación

Los experimentos de transporte se hicieron en una celda de permeación (o celda de transporte) similar a la ilustrada en la Figura 4.3. La celda consta de dos compartimientos separables (semiceldas) que se encuentran conectados a través de un orificio circular de 2.5 cm de diámetro. En cada semicelda se disponen las disoluciones de alimentación y de recuperación, respectivamente. El orificio circular sirve para posicionar la membrana que queda firmemente sujeta entre las semiceldas que se mantienen juntas con firmeza, gracias al uso de pinzas clip metálicas para papel de 5 cm. El sello entre los compartimientos se logra con un empaque circular tipo *o-ring*.

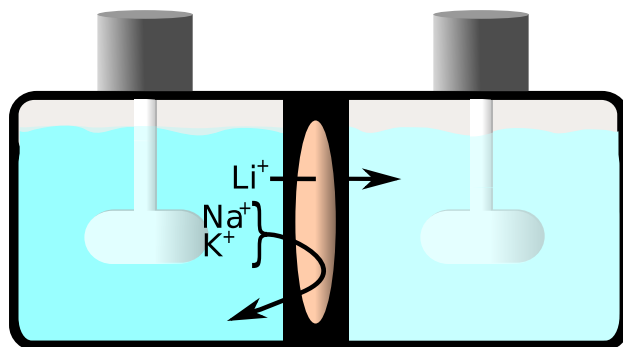


Figura 4.3: Celda de permeación usada en los experimentos de transporte.

Las semiceldas son agitadas mecánicamente con propelas de doble aspa de teflón, impulsadas por motores eléctricos controlados individualmente por moduladores de amplitud de pulso (PWM). Por lo general se inicia con 85 g de disolución en cada compartimiento y periódicamente se toman pequeñas alícuotas (entre 800 y 1500 μL) de ambas disoluciones. Las alícuotas son almacenadas en viales Eppendorf® para cuantificar posteriormente las especies de interés (Anexo B).

Las condiciones del proceso de transporte (composición de las membranas y de las disoluciones de alimentación y recuperación) fueron optimizadas por medio de diseños experimentales factoriales fraccionados y del algoritmo simplex modificado. Para esto se usaron los paquetes de R FrF2 de Grömping (2014) y labsimplex de Paredes y Ágreda (2018). Los detalles de las matrices de diseño o de la configuración inicial del simplex se incluyen en la sección de resultados.

4.4.1 Efecto de las condiciones hidrodinámicas y reproducibilidad

Las condiciones hidrodinámicas fueron evaluadas con experimentos de transporte modificando la rapidez de rotación de la propela (\ominus) que agita cada disolución. Esta rapidez de rotación se determinó siguiendo el protocolo descrito en el Anexo C. Inicialmente se evaluaron valores de \ominus entre 360 y 920 revoluciones por minuto (Revoluciones por Minuto (RPM)) mientras la rapidez de agitación en la fase de recuperación se mantuvo constante en 960 ± 60 RPM. Cada proceso de transporte fue monitoreado durante 5 horas y se usaron disoluciones de alimentación de ion litio en ausencia de interferentes.

Posteriormente, para evaluar la reproducibilidad del proceso, el transporte se llevó a cabo en días distintos, en un intervalo de valores de rapidez de agitación más pequeño (510 a 665 RPM). Se usó como variable de bloqueo la celda en la que se llevó a cabo el transporte (Celda A y Celda B) y se usaron disoluciones de alimentación con ion litio en presencia de un exceso molar 1:20 de iones sodio. La concentración de ambas especies fue monitoreada durante cinco horas.

4.4.2 Selectividad frente a sodio, potasio y magnesio

La selectividad del sistema optimizado frente a los iones sodio, potasio y magnesio (cationes interferentes) se estudió por medio de transportes usando disoluciones de alimentación con ion litio 2 mg kg^{-1} en presencia de cada uno de los cationes interferentes en relaciones molares $\text{Li}^+/\text{M}^{n+}$ de 1:1, 1:10 y 1:100. Se usó una disolución de alimentación con concentración inicial de hidróxido de amonio de $0.016 \text{ mol kg}^{-1}$ y una disolución de recuperación de ácido clorhídrico a una concentración inicial de 0.10 mol kg^{-1} . Cada proceso de transporte fue monitoreado durante 5 horas.

4.4.3 Capacidad de reuso de la membrana

La capacidad de reuso de la membrana se estudió repitiendo el proceso de transporte renovando las disoluciones de alimentación y de recuperación. El ciclo se llevó a cabo 10 veces consecutivas usando la misma membrana optimizada y una disolución de alimentación ideal (hidróxido de amonio $0.016 \text{ mol kg}^{-1}$ y ion litio 2 mg kg^{-1}) en la que el ion litio era el único catión metálico presente (proveniente de cloruro de litio). Se usó ácido clorhídrico 0.10 mol kg^{-1} como disolución de recuperación.

4.4.4 Concentración de ion litio

Los experimentos de concentración fueron similares a los descritos en la Sección 4.4.3, con la diferencia de que la disolución de recuperación no se renovó entre ciclos con el fin de concentrar el ion litio en esta fase. Adicionalmente el número de ciclos consecutivos fue menor. En primera instancia, se utilizó la misma disolución de alimentación ideal de la sección anterior y esta fue renovada cuatro veces (cinco ciclos). Posteriormente, luego de comprobar que el sistema era

1280 capaz de extraer ion litio de agua de mar sintética y natural (Sección 6.4), se usó agua de mar natural a partir de la cual se extrajo el ion litio durante cuatro ciclos.

Para concentrar ion litio desde agua de mar fue necesario restaurar la concentración de iones hidronio en la disolución de alimentación al final de cada ciclo usando ácido clorhídrico 1 mol kg^{-1} . No se mantuvo constante la acidez de la disolución de recuperación porque se quiso
1285 evitar el uso de sustancias amortiguadoras de pH que representarían variables adicionales que considerar al momento de optimizar el sistema. La cantidad de ácido necesaria para ajustar nuevamente la concentración de iones hidronio al valor deseado fue estimada considerando la concentración de ácido remanente, la cual fue determinada por microtitulación con hidróxido de sodio (Anexo D).

1290 4.4.5 Extracción de ion litio de agua de mar

Para extraer ion litio de agua de mar fue necesario separar del medio los cationes divalentes calcio y magnesio antes del proceso de transporte (Sección 6.3.1). La manera más sencilla y eficiente de hacerlo es por precipitación como se describe en el siguiente apartado. Como resultado de una de las etapas de precipitación, la disolución de alimentación queda con un exceso de iones
1295 hidroxilo que provee a la disolución de un medio lo suficientemente alcalino como para favorecer el transporte de iones litio hacia la fase de recuperación. Debido a esto, no fue necesaria la adición de hidróxido de amonio para el proceso de transporte.

4.4.5.1 Eliminación de cationes divalentes calcio y magnesio

Los iones calcio y magnesio fueron eliminados de las matrices de agua de mar sintética y agua
1300 de mar natural por precipitación en dos pasos. En primera instancia, el magnesio es removido como hidróxido usando hidróxido de sodio a una concentración de 0.15 mol kg^{-1} . Esto aumenta apreciablemente la cantidad de iones sodio presente en la muestra. Una porción de los iones calcio coprecipitan con el magnesio como hidróxido. En un segundo paso, los iones calcio remanentes son removidos como fosfatos al añadir fosfato monohidrógeno de amonio a una
1305 concentración $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$.

Tras la adición de cada reactivo precipitante, la mezcla es agitada vigorosamente por cinco minutos y posteriormente se separan las fases por centrifugación a 3000 RPM durante cinco minutos (IEC HN-SII Centrifuge, Damon/IEC Division).

4.5 Referencias

- Dickson, Andrew y Goyet, Catherine. *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in seawater*. Global survey of carbon dioxide in the oceans. U.S. Department of energy, 1994. 1310
- Evans, Keith. *Lithium*, chapter 10, pages 230–260. John Wiley & Sons Ltd, 2013. ISBN 9781118755341. doi: 10.1002/9781118755341.ch10.
- Grömping, Ulrike. 2014. R package FrF2 for creating and analyzing fractional factorial 2-level designs. *Journal of Statistical Software*, 56(1):1–56, 2014. 1315
- Paredes, Cristhian y Ágreda, Jesús. *labsimplex: Simplex optimization algorithms for laboratory applications*, 2018. URL <https://github.com/Crparedes/labsimplex>. R package version 0.1.2.
- Perkin-Elmer. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. 1996.
- Salazar-Álvarez, German, Bautista-Flores, Ana Nelly, Rodríguez de San Miguel, Eduardo, Muhammed, Mamoun, y de Gyves, Josefina. 2005. Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb (II) using D2EHPA as carrier. *Journal of Membrane Science*, 250:247–257, 2005. doi: 10.1016/j.memsci.2004.09.048. 1320
- Sun, Faqian, Lu, Dan, Shin, Jia, Haur, Tzyy, y Zhou, Yan. 2019. Mitigation of membrane fouling in a seawater-driven forward osmosis system for waste activated sludge thickening. *Journal of Cleaner Production*, 241, 2019. ISSN 0959-6526. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118373.



PAQUETE transmem

5.1 Introducción

El tratamiento de datos para la obtención de resultados numéricos y gráficos es un paso muy importante en el estudio de todos los sistemas. Los procesos de transporte estudiados en el presente trabajo no generan una gran cantidad de datos y su tratamiento no es particularmente complicado. En muchos lugares, estas tareas se cumplen usando herramientas como hojas de 1330 calculo que realmente no fueron diseñadas para su aplicación en ciencias exactas. El uso de programas como Microsoft Excel® la mayoría de las veces no acarrea consecuencias negativas en los resultados obtenidos, pero muchos de los procedimientos deben ser llevados a cabo siguiendo protocolos tediosos que involucran mucho trabajo manual que disminuye sus capacidades de reusabilidad y adaptabilidad (Incerti et al., 2019). Los gráficos generados por defecto en este tipo 1335 de plataformas distan de los conceptos de la gramática de los gráficos (Wilkinson et al., 2005) y mucho esfuerzo adicional se requiere para producir gráficos apropiados.

Existen múltiples alternativas más apropiadas que se encuentran basadas en lenguajes de programación modernos que ganan cada vez más popularidad. Entre las muchas ventajas que presentan estos lenguajes, está que la mayoría de las veces son de código abierto y eso asegura su 1340 disponibilidad para todas las personas, sin importar el presupuesto que tengan asignado para su investigación. Su uso involucra un gasto computacional mucho menor, por lo que análisis muy poderosos pueden hacerse en tiempos cortos empleando computadoras muy convencionales. Estas alternativas son altamente potencializables por medio de librerías o paquetes que son un conjunto de funciones pensadas para resolver una serie de problemas particulares. Un 1345 gran número de paquetes se encuentran disponibles y los números van en aumento. Los lenguajes de programación de código abierto exitosos generan una gran comunidad de usuarios y desarrolladores, dispuestos a brindarse ayuda mutua a través de diversas plataformas como <https://stackoverflow.com/>.

1350 R es un entorno de programación que permite computación estadística y representación gráfica de datos (R Core Team, 2019). Una excelente introducción a R fue escrita por Venables y Smith (2004). R se encuentra disponible para la mayoría de los sistemas operativos comunes y está constantemente bajo actualización y mejora. El repositorio oficial *Comprehensive R Archive Network* (CRAN) contiene más de 15000 librerías plenamente documentadas y disponibles para cualquier

1355 persona con acceso a internet. Existen numerosos paquetes de gran utilidad para distintas ramas de la química. Algunos ejemplos importantes se muestran en la Tabla 5.1.

Nombre	Propósito	Referencia
<code>chemometrics</code>	Análisis estadístico multivariado en quimiometría	Filzmoser y Varmuza (2017)
<code>propagate</code>	Propagación de incertidumbre	Spiess (2018)
<code>FrF2</code>	Creación y análisis de diseños factoriales fraccionados de dos niveles	Grömping (2014)
<code>rsm</code>	Métodos de análisis de respuesta	Lenth (2009)
<code>DoE.base</code>	Diseños factoriales fraccionados	Grömping (2018)
<code>eChem</code>	Simulación de experimentos de electroquímica	Harvey (2015)
<code>spectral</code>	Métodos comunes en el análisis de datos espectrales	Seilmayer (2019)
<code>ChemoSpec</code>	Quimiometría exploratoria para espectroscopía	Hanson (2020)
<code>AFM</code>	Análisis de imágenes de microscopía de fuerza atómica	Beauvais et al. (2019)
<code>SixSigma</code>	Herramientas <i>seis sigma</i> para control de calidad y mejora continua	Cano et al. (2015)
<code>RGCxGC</code>	Análisis de datos bidimensionales de cromatografía de gases	Quiroz-Moreno et al. (2020)
<code>labsimplex</code>	Algoritmos de optimización simplex para aplicaciones de laboratorio	Paredes y Ágreda (2018)

Tabla 5.1: Ejemplos de paquetes de R diseñados para distintas áreas de la química.

Se escribieron y documentaron distintas funciones en R para automatizar el tratamiento de los numerosos conjuntos de datos generados durante el presente trabajo de investigación. Estas funciones fueron posteriormente aglomeradas en el paquete `transmem`. En el paquete

1360 se incluyeron algunos conjuntos de datos que fueron producidos durante algunos de los experimentos realizados para ilustrar el uso de las funciones. El manual oficial del paquete se encuentra en el Anexo E. El código fuente del paquete puede encontrarse en el repositorio <https://github.com/Crparedes/transmem>. A pesar del gran número de librerías disponibles en CRAN, hasta donde sabemos, no existe aún ninguna librería disponible para el tratamiento de

1365 datos provenientes de procesos de transporte a través de membranas.

En este capítulo se esquematiza el uso general del paquete y se describe su proceso de instalación. Los detalles de las funciones pueden ser encontradas en el manual oficial donde se encuentran ejemplos prácticos que hacen uso de los conjuntos de datos mencionados.

5.2 Instalación del paquete

Antes de instalar `transmem` es necesario tener instalado R en una versión igual o superior a la 1370 3.5.0. Se recomienda adicionalmente la instalación de Rstudio (<https://rstudio.com/>) que es una Interfaz Gráfica de Usuario (GIU) diseñada para facilitar grandemente el trabajo de datos con R.

El paquete ha sido aceptado en el repositorio oficial CRAN. La última versión oficial puede instalarse con el comando general: 1375

```
install.packages('transmem')
```

La última versión construida del paquete¹ `transmem` puede descargarse directamente desde su repositorio en Github usando el paquete `devtools` (Wickham et al., 2019): 1380

```
if (!require("devtools")) install.packages("devtools")
devtools::install_github("Crparedes/transmem")
```

Si el paquete ha sido instalado correctamente aparecerá en la pantalla de comandos de R: 1385

```
# > Installing package into '/home/cris/R/x86_64-pc-linux-gnu-library/3.6'
# > (as 'lib' is unspecified)
# > * installing *source* package 'transmem' ...
# > ** using staged installation
# > ** R
# > ** data
# > *** moving datasets to lazyload DB
# > ** byte-compile and prepare package for lazy loading
# > ** help
# > *** installing help indices
# > ** building package indices
# > ** testing if installed package can be loaded from temporary location
# > ** testing if installed package can be loaded from final location
# > ** testing if installed package keeps a record of temporary installation path
# > * DONE (transmem) 1390
1395
1400
```

El paquete estará listo para ser cargado en el ambiente de trabajo para poder usar sus funciones:

```
library('transmem')
```

¹El paquete recibe actualizaciones regularmente.

5.3 Operación del paquete

La Figura 5.1 contiene el esquema de las funciones principales del paquete. En el mapa conceptual se sugiere una secuencia inicial de tres pasos pensada para transformar los datos experimentales al formato apropiado para las funciones del paquete. La matriz de datos del transporte contiene la concentración o la fracción de una especie en función del tiempo en ambas disoluciones (alimentación y recuperación). Esta matriz (que es en realidad un *data.frame*) es la que se usa para producir los resultados numéricos y generar las representaciones gráficas pertinentes.

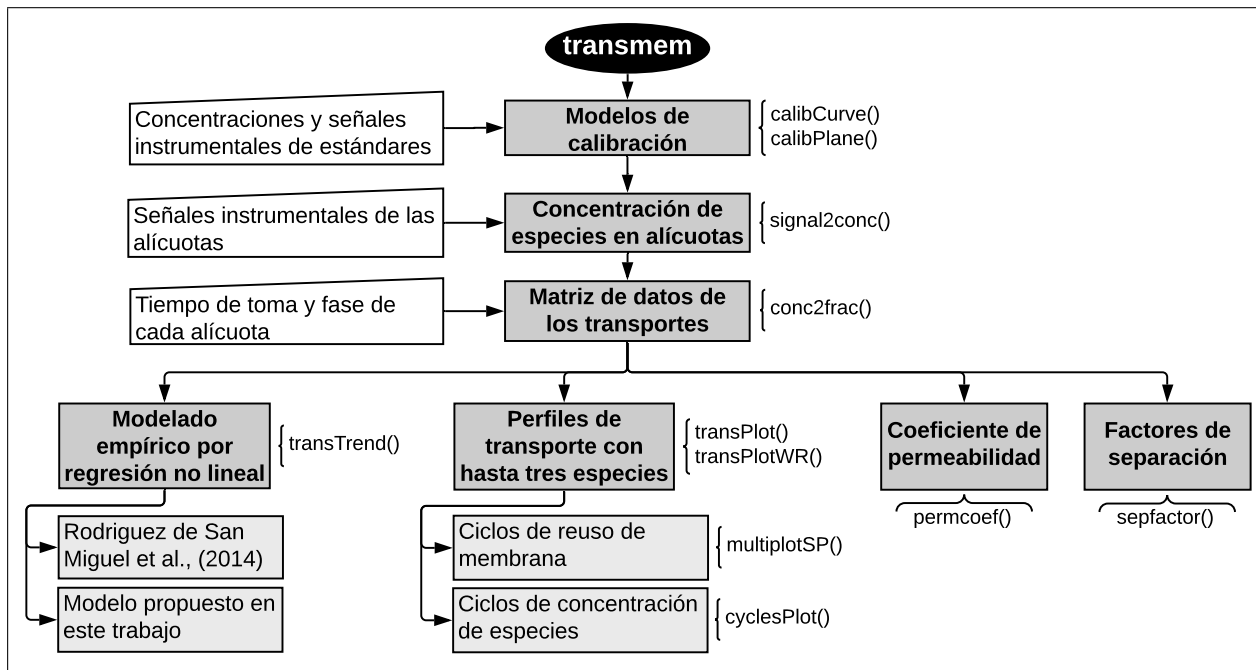


Figura 5.1: Esquema de las funciones principales del paquete transmem.

Para conocer como se usa alguna función se recomienda ver el manual de referencia del paquete en el Anexo E. Una alternativa es usando la función `help()` luego de haber cargado el paquete. Para ver la ayuda de una función en particular, escriba en la ventana de comandos de R:

```
1420 help("nombre_de_la_funcion")
```

La interfaz gráfica de la aplicación web se encuentra en desarrollo y se está buscando un servidor oficial en la Facultad para ponerlo a disposición de la comunidad. Mientras el espacio en el servidor es asignado, la aplicación puede ser utilizada (con algunas limitantes) en la página https://crparedes.shinyapps.io/transmem_shinyapp/.

5.4 Referencias

1425

- Beauvais, Mathieu, Liascukiene, Irma, y Landoulsi, Jessem. *AFM: Atomic Force Microscope Image Analysis*, 2019. URL <https://CRAN.R-project.org/package=SixSigma>. R package version 1.2.6.
- Cano, Emilio L., Moguerza, Javier M., y Prieto, Mariano. *Quality Control with R. Use R!* Springer, New York, 2015.
- Filzmoser, Peter y Varmuza, Kurt. *chemometrics: Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*, 2017. URL <https://CRAN.R-project.org/package=chemometrics>. R package version 1.4.2. 1430
- Grömping, Ulrike. 2018. R package DoE.base for factorial experiments. *Journal of Statistical Software*, 85(5):1–41, 2018. doi: 10.18637/jss.v085.i05.
- Grömping, Ulrike. 2014. R package FrF2 for creating and analyzing fractional factorial 2-level designs. *Journal of Statistical Software*, 56(1):1–56, 2014.
- Hanson, Bryan A. *ChemoSpec: Exploratory Chemometrics for Spectroscopy*, 2020. URL <https://CRAN.R-project.org/package=ChemoSpec>. R package version 5.2.12. 1435
- Harvey, David. *eChem: Simulations for Electrochemistry Experiments*, 2015. URL <https://CRAN.R-project.org/package=eChem>. R package version 1.0.0.
- Incerti, Devin, Thom, Howard, Baio, Gianluca, y Jansen, Jeroen P. 2019. R you still using excel? the advantages of modern software tools for health technology assessment. *Value in Health*, 22(5):575 – 579, 2019. ISSN 1098-3015. doi: 1440 10.1016/j.jval.2019.01.003.
- Lenth, Russell V. 2009. Response-surface methods in R, using rsm. *Journal of Statistical Software*, 32(7):1–17, 2009.
- Paredes, Cristhian y Ágreda, Jesús. *labsimplex: Simplex optimization algorithms for laboratory applications*, 2018. URL <https://github.com/Crparedes/labsimplex>. R package version 0.1.2.
- Quiroz-Moreno, Cristhian, Alexandrino, Guilherme L., y Mogollón, Noroska G.S. *RGCxGC: Preprocessing and Multivariate Analysis of Bidimensional Gas Chromatography Data*, 2020. URL <https://CRAN.R-project.org/package=RGCxGC>. R package version 1.1-1. 1445
- R Core Team. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2019. URL <https://www.R-project.org/>.
- Seilmayer, Martin. *spectral: Common Methods of Spectral Data Analysis*, 2019. URL <https://CRAN.R-project.org/package=spectral>. R package version 1.3. 1450
- Spiess, Andrej-Nikolai. *propagate: Propagation of Uncertainty*, 2018. URL <https://CRAN.R-project.org/package=propagate>. R package version 1.0-6.
- Venables, William N. y Smith, David M. *An Introduction to R*. Network Theory Ltd., revised edition, 2004. ISBN 0954161742,9780954161743. 1455
- Wickham, Hadley, Hester, Jim, y Chang, Winston. *devtools: Tools to Make Developing R Packages Easier*, 2019. URL <https://CRAN.R-project.org/package=devtools>. R package version 2.2.1.
- Wilkinson, Leland, Wills, D., Rope, D., Norton, A., y Dubbs, R. *The Grammar of Graphics*. Statistics and computing. Springer, 2nd ed edition, 2005. ISBN 9780387245447,0387245448.

6



RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 Extracciones líquido-sólido

Inicialmente se prepararon membranas de 100 mg, de composición 33.3% polímero base (CTA), 33.3% plastificante (NPOE) y 33.4% de cada una de las seis combinaciones posibles de los extractantes ácidos (LIX-54-100 y D2EHPA) con los extractantes neutros (T2EHP, Cyanex 923 y TBP), mezclados en proporción másica 1:1. Adicionalmente se preparó una membrana de 1465 80 mg sin extractantes (60% polímero base y 40% plastificante) con fines comparativos. Se usaron 25 g de una fase donadora que contenía iones litio a una concentración de 40 mg kg^{-1} ($\sim 1.44 \times 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$) en hidróxido de sodio 0.04 mol kg^{-1} . La fase receptora fue de 30 g de ácido clorhídrico 0.4 mol kg^{-1} .

Los extractantes de las membranas preparadas y la concentración de ion litio en la fase 1470 receptora al final del proceso extractivo¹ se muestran en la Tabla 6.1. No se observó una disminución estadísticamente significativa en la concentración de ion litio en la fase donadora como consecuencia de la extracción.

¹La concentración inicial en esta fase es cero.

ID	Extractantes		Conc. Li ⁺ (mg kg ⁻¹)
	Ácido	Quelante	
A.1	LIX-54-100	TEHP	0.18
A.2		Cyanex 923	0.33
A.3		TBP	0.03
A.4	D2EHPA	TEHP	0.05
A.5		Cyanex 923	0.06
A.6		TBP	>0.03
A.7	(Sin extractantes)		>0.03

Tabla 6.1: Concentración final de ion litio en la fase receptora con la extracción líquido-sólido (etapa I).

1475 Las membranas probadas no extraen eficientemente el ion litio de la disolución donadora bajo las condiciones del experimento. En el mejor de los casos (membrana A.2), la eficiencia del sistema considerando la cantidad de ion litio que llega a la fase receptora respecto a la que hay inicialmente en la fase donadora es de 1.2%. Considerando que en las membranas utilizadas hay cerca de 5×10^{-5} mol de cada extractante y que la fase donadora contiene 1.4×10^{-4} mol del ion litio, asumiendo una estequiometría 1:1 del complejo formado por ambos extractantes con el ion litio, la eficiencia máxima posible para la extracción es de aproximadamente 35%. La eficacia² de las membranas A.1 y A.2 es de 2.2 y 3.3%, respectivamente.

1485 En una segunda fase, se prepararon membranas de 86 mg con las mezclas de extractantes que mostraron mejor desempeño en la fase inicial (LIX-54-100/Cyanex 923 y LIX-54-100/TEHP). Estos extractantes fueron probados en combinación e individualmente para comprobar la presencia de efectos sinérgicos cuando se usan en combinación. La proporción de los componentes de la membrana fue cambiada a 46%, 35% y 19% para el polímero base, el plastificante y los extractantes, respectivamente. La fase donadora empleada (25 g) contenía iones litio a una concentración de 18 mg kg⁻¹ en hidróxido de sodio 0.017 mol kg⁻¹. La fase receptora fue de 15 g de ácido clorhídrico 0.1 mol kg⁻¹. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 6.2.

ID	Extractantes	Conc. Li ⁺ (mg kg ⁻¹)
B.1	LIX-54-100/TEHP	0.06
B.2	LIX-54-100/Cyanex 923	1.36
B.3	LIX-54-100	>0.03
B.4	TEHP	>0.03
B.5	Cyanex 923	>0.03

Tabla 6.2: Concentración final de ion litio en la fase receptora con la extracción líquido-sólido (etapa II).

²Eficiencia relativa a la cantidad de extractante presente en la membrana.

Las membranas con sólo un extractante en su composición son incapaces de extraer ion litio de una manera medible bajo las condiciones del experimento realizado. La PIM con la mezcla LIX-54-100/Cyanex 923 presenta un desempeño muy superior a la PIM con la mezcla LIX-54-100/TEHP (eficacias de 0.3 y 6.0 para las membranas B.1 y B.2, respectivamente).

La mezcla de extractantes LIX-54-100/Cyanex 923 fue reportada por Pranolo et al. (2015) para la extracción de ion litio a partir de salmueras alcalinas por medio de SSX usando ShellSol D70 (compuesto principalmente de alcanos lineales C11-C14 y alcanos cíclicos (Shell Chemicals, 2016)) como disolvente. Los autores determinaron que la estequiometría del aducto formado es 1:1 respecto a ambos extractantes, pero reportan que la relación molar óptima LIX-54-100/Cyanex 923 es 2:1. El recobro de ion litio se logró de manera eficiente y con buena selectividad frente al sodio usando ácido clorhídrico 0.17 mol L^{-1} como disolución de recuperación. Esto sugiere que una pequeña concentración de ácido es suficiente para liberar el ion litio del complejo formado con los extractantes.

Con base en los resultados obtenidos, se decide que la optimización del sistema y la caracterización del mismo deben hacerse usando membranas con los extractantes LIX-54-100 y Cyanex 923.

6.2 Optimización del proceso en celda de transporte

Se probó la capacidad de la membrana que presentó mejor desempeño en las extracciones líquido-sólido para extraer ion litio por medio de una de celda de transporte. La disolución de alimentación estuvo compuesta por hidróxido de sodio 0.01 mol kg^{-1} y 18 mg kg^{-1} de iones litio. La disolución de recuperación fue ácido clorhídrico 0.5 mol kg^{-1} . En el proceso se monitoreó la concentración de ion litio durante casi nueve horas. El perfil de transporte obtenido se incluye en la Figura 6.1(a). En el tiempo que duró el experimento se alcanzó una eficiencia cercana al 7% y el coeficiente de permeabilidad de ion litio de este sistema fue de $(5.1 \pm 0.4) \times 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$.

En busca de mejorar la cinética del proceso se cambió la disolución de recuperación por una con mayor concentración de ácido clorhídrico (1 mol kg^{-1}). Se pensaba que un mayor gradiente de concentración de iones hidronio permitiría un transporte de ion litio más rápido. Sin embargo, el aumento en la concentración de ácido repercutió negativamente en el proceso de transporte y la eficiencia del mismo fue inferior al 2.5% en un periodo de tiempo igual. Esto es coherente con una de las conclusiones de Pranolo et al. (2015) de que una pequeña concentración de ácido libre es suficiente para liberar el ion litio del complejo formado con los extractantes.

El proceso debía ser monitoreado por periodos de tiempo más largos para conocer las composiciones de equilibrio de las fases de alimentación y recuperación. El perfil de transporte obtenido se presenta en la Figura 6.1(b). Cuando el sistema alcanza un estado estacionario la eficiencia en el transporte es de apenas 12%.

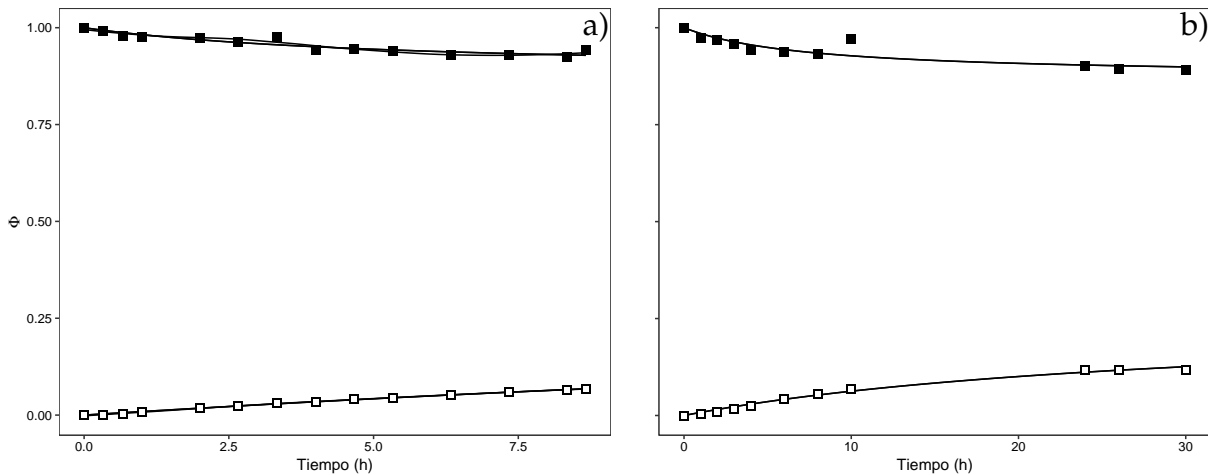


Figura 6.1: Perfiles de transporte de ion litio para las membranas C.1 (a) y C.2 (b). Fracción de ion litio en la fase de alimentación (■) y fracción de ion litio en la fase de recuperación (□). Disoluciones de alimentación: NaOH 0.01 mol kg⁻¹, Li⁺ 18 mg kg⁻¹. Disolución recuperación (a): HCl 0.5 mol kg⁻¹. Disolución recuperación (b): HCl 1 mol kg⁻¹

6.2.1 Primer diseño factorial fraccionado

Con el primer diseño experimental se pretendía encontrar el efecto a gran escala de la
 1530 composición de la membrana y de las disoluciones de alimentación y de recuperación sobre la
 eficiencia del proceso de transporte. Se planteó una matriz de diseño factorial fraccionada de
 siete variables a dos niveles con resolución III. Las variables consideradas fueron las masas de
 polímero base (**X1**), plastificante (**X2**) y extractantes (**X3** y **X4** para LIX-54-100 y Cyanex 923,
 respectivamente) en la composición de la PIM, la concentración de hidróxido de sodio y de
 1535 iones litio en la disolución de alimentación (**X5** y **X6**, respectivamente) y concentración de ácido
 clorhídrico en la fase de recuperación (**X7**). La respuesta (**Y**) fue la eficiencia del proceso de
 transporte de ion litio (ver Ecuación 2.4). La matriz de diseño y las respuestas de cada sistema se
 muestran en la Tabla 6.3. El diseño experimental fue creado y analizado usando el paquete FrF2
 (Grömping, 2014) de R-CRAN.

ID	X1 (mg)	X2 (mg)	X3 (mg)	X4 (mg)	X5 (mol kg ⁻¹)	X6 (mg kg ⁻¹)	X7 (mol kg ⁻¹)	Y (%)
D.1	30	20	12	50	0.001	2	0.1	2.4
D.2	80	20	50	12	0.001	2	0.5	2.7
D.3	30	40	50	12	0.01	2	0.1	88.8
D.4	80	20	12	12	0.01	10	0.1	0.3
D.5	80	40	50	50	0.001	10	0.1	0.0
D.6	80	40	12	50	0.01	2	0.5	1.4
D.7	30	40	12	12	0.001	10	0.5	0.3
D.8	30	20	50	50	0.01	10	0.5	22.2

Tabla 6.3: Matriz de diseño del primer diseño experimental factorial fraccionado.

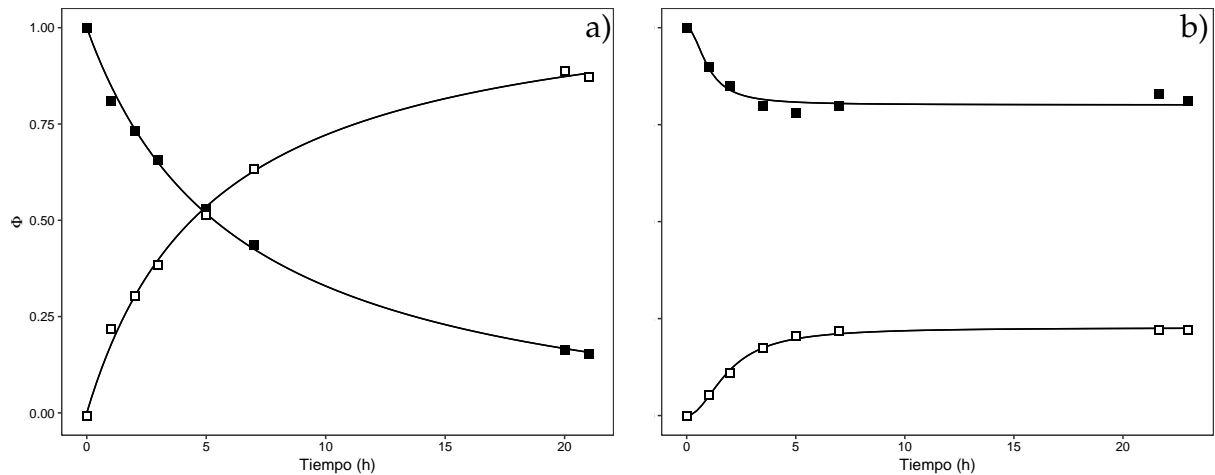


Figura 6.2: Perfiles de transporte de ion litio de los puntos 3 (a) y 8 (b) del primer diseño factorial fraccionado. Fracción de ion litio en la fase de alimentación (■) y fracción de ion litio en la fase de recuperación (□). Disolución de alimentación (a): NaOH 0.01 mol kg^{-1} , Li^+ 2 mg kg^{-1} . Disolución de alimentación (b): NaOH 0.01 mol kg^{-1} , Li^+ 10 mg kg^{-1} . Disolución de recuperación (a): HCl 0.1 mol kg^{-1} . Disolución de recuperación (b): HCl 0.5 mol kg^{-1} .

En la mayoría de los experimentos no se observa un transporte apreciable de ion litio hacia la 1540 disolución de recuperación. Los perfiles de transporte de los únicos experimentos donde el ion litio fue transportado (PIM D.3 y PIM D.8) se muestran en la Figura 6.2. En el sistema que usa la PIM D.3 se observa que a las cinco horas de transporte el ion litio se encuentra a concentraciones iguales en ambas disoluciones y su transporte empieza a ocurrir en contra del gradiente de concentración. Este fue un avance importante en el desarrollo del método, dado que hasta el 1545 momento no se había observado el transporte activo del catión en cuestión.

La Figura 6.3 muestra el gráfico de efectos principales del diseño experimental. Este gráfico muestra los contrastes de los factores estudiados y representa el efecto promedio de cada variable en la respuesta del sistema. Tomando como ejemplo la variable X1 (masa de polímero base), la figura indica que los sistemas con 80 mg de CTA presentaron en promedio una eficiencia cercana 1550 a 0% mientras los sistemas cuyas membranas tienen 30 mg de CTA presentaron en promedio una eficiencia de 28%.

El gráfico de efectos principales muestra que no se puede suponer la escasez de efectos. En ese orden de ideas los diagramas de Daniel no son apropiados para analizar los resultados del diseño experimental. Por otro lado, no se dispone de un estimador independiente de la variabilidad del 1555 método y esto imposibilita el uso de otras herramientas como el diagrama de Pareto. Bajo estas condiciones se dificulta mucho el análisis de los resultados del diseño por medio de herramientas tradicionales y puede concluirse que ninguna variable tiene un efecto importante en la respuesta del sistema dentro del intervalo de valores probados o bien, más probablemente, que la mayoría de las variables tienen una influencia significativa en el sistema. En diseños experimentales de 1560 cribado resulta peor ignorar la importancia de variables con efectos significativos que considerar

como significativas a algunas variables no importantes (Grömping, 2014). Con base en esto, se decide analizar el gráfico de efectos principales en el modelo sin reducir.

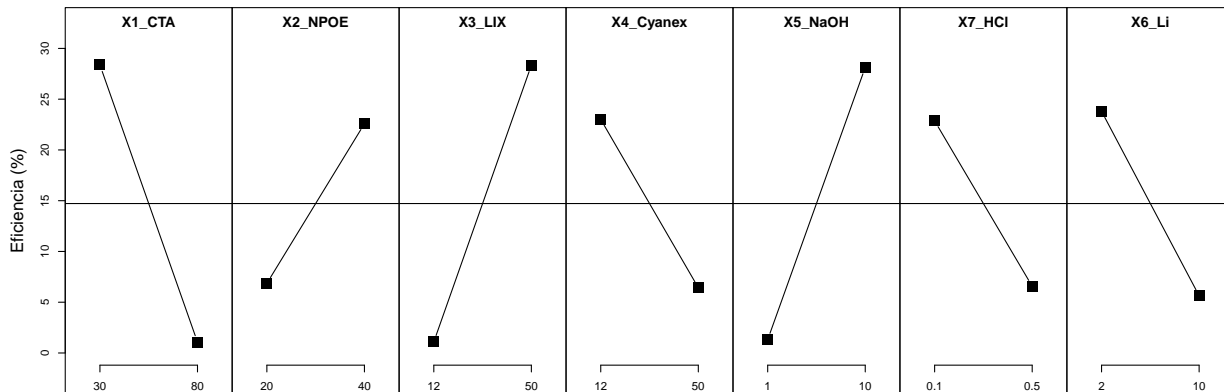


Figura 6.3: Gráfico de efectos principales del primer diseño factorial fraccionado. El eje de las abscisas que corresponde a la variable X5 (Concentración de hidróxido de sodio) ha sido multiplicado por 1000 para facilitar su visualización.

Los efectos de las variables son relativamente homogéneos, pero destacan ligeramente las masas de CTA y de LIX-54-100 en la membrana y la concentración inicial de hidróxido de sodio en la disolución de alimentación. Usando el método descrito en la Sección 2.4.1.1, el análisis de varianza de los modelos lineales simplificados univariados propuestos presentan valores *p* cercanos a 0.24 para las variables mencionadas. Esto indica que se carece de evidencia suficiente (con un 90% de confianza) para aseverar que el efecto de modificar dichas variables en el intervalo considerado pueda distinguirse de la variabilidad propia del método. El resultado es similar cuando se analizan los modelos con las posibles combinaciones entre estas variables (por parejas y en terna) y carece de sentido intentar con las otras cuatro variables que presentan efectos principales inferiores en magnitud.

Los resultados del diseño experimental no son suficientes para asegurar que el efecto de alguna variable en la eficiencia del sistema para extraer ion litio sea estadísticamente significativo. Debe tenerse en cuenta que dicha conclusión está fuertemente influenciada por el hecho de que la mayoría de las condiciones propuestas condujeron a procesos de transporte fallidos. Sin embargo, definitivamente algunas combinaciones de estas variables dan lugar a procesos de transporte significativamente mejores que algunas otras. El diagrama de efectos principales sugiere que un mejor transporte de iones litio se obtiene con una membrana de 30 mg de CTA, 40 mg de NPOE, 50 mg de LIX-54-100 y 12 mg de Cyanex 923, una disolución de alimentación de hidróxido de sodio 0.01 mol kg^{-1} y ion litio 2 mg kg^{-1} y una disolución de recuperación de ácido clorhídrico 0.1 mol kg^{-1} . Con base en esto, debe modificarse la metodología de análisis de los resultados y se considerará, simplemente, las condiciones bajo las cuales el transporte de ion litio fue posible a una escala apreciable (PIM D.3 y PIM D.8).

Los sistemas PIM D.3 y PIM D.8 coinciden en que sus membranas contenían 30 mg de polímero base, 50 mg de LIX-54-100, y 0.01 mol kg^{-1} de hidróxido de sodio inicialmente en la fase

de alimentación. El transporte es más eficiente cuando la concentración inicial de ion litio en la disolución de alimentación es pequeña, pues una menor cantidad de ion litio debe ser transportada a través de la membrana y la fracción transportada es mayor a tiempos menores. 1590 Una concentración inicial de ion litio en la fase de alimentación de 2 mg kg^{-1} presenta una ventaja adicional dado que, como se menciona en la Sección Anexa B.1.1, la curva de calibración con patrones externos para ion litio por FAAS presenta una buena linealidad hasta concentraciones de 2.5 mg kg^{-1} . Esto implica que si la disolución de alimentación contiene inicialmente 2 mg kg^{-1} de iones litio, no es necesario hacer diluciones para cuantificarlo. Las diluciones devengan tiempo 1595 valioso e introducen variación indeseada en los resultados para cuantificar la especie de interés.

Respecto a la masa del extractante Cyanex 923, se observó que la elección de las variables **X3** y **X4** no fue la mas apropiada. Escoger la masa de cada extractante individualmente condujo a varias configuraciones en las que la relación molar entre estas especies era tan grande como 5.9:1 y tan pequeña como 0.34:1. Estos valores se encuentran muy alejados del reportado como óptimo 1600 por Pranolo et al. (2015), y habría sido más conveniente utilizar como variables la masa total de extractantes y la relación molar entre estos. El perfil de transporte de la Figura 6.2(a) sugiere que una masa de 12 mg de Cyanex 923 en la membrana produce transportes más eficientes, pero si se observa con detalle el sistema con la PIM D.8, se encuentra que la composición de membrana que contiene 100 mg de extractantes en relación molar 1.41:1 transporta una cantidad neta de ion litio 1605 mucho mayor en tiempos más cortos. Este valor de relación molar es similar al reportado por Pranolo et al. (2015). Se sugiere que la relación molar óptima para el recobro de ion litio usando la PIM puede estar muy cerca de la reportada para el recobro de ion litio por SSX.

Sobre la cantidad de plastificante en la membrana o la concentración inicial de ácido clorhídrico en la disolución de recuperación, no hay indicios que sugieran que un valor es mejor que el otro 1610 pero debió tomarse una decisión y con base en los buenos resultados del sistema PIM D.3 se escogieron 40 mg y 0.10 mol kg^{-1} , respectivamente.

Con base en lo discutido, se propuso una membrana con 30 mg de CTA, 40 mg de plastificante y 100 mg de una mezcla de extractantes LIX-54-100/Cyanex 923 en una relación molar 2:1. La concentración de hidróxido de sodio en la disolución de alimentación y de ácido clorhídrico en la 1615 disolución de recuperación para experimentos posteriores se fija en 0.01 y 0.1 mol kg^{-1} respectivamente. La concentración inicial de ion litio en las disoluciones de alimentación posteriores se mantuvo constante en 2 mg kg^{-1} .

6.2.2 Efecto del plastificante en la eficiencia del transporte

Las membranas preparadas hasta el momento han contenido siempre 1-(2-nitrofenoxi)octano 1620 (NPOE) como plastificante. Los plastificantes promueven modificaciones estructurales en las membranas y esto afecta su capacidad para el transporte de iones (Rodríguez de San Miguel et al., 2008). En busca de una membrana capaz de transportar ion litio con una mayor rapidez,

se compararon formulaciones con los plastificantes NPOE, tris(2-etilhexil)fosfato (TEHP), tris(2-butoxietil)fosfato (TBEP) y sin plastificante (membranas E.1, E.2, E.3 y E.4, respectivamente). La composición de las membranas y de las disoluciones empleadas fue la descrita al final de la sección anterior. Los perfiles de transporte obtenidos se muestran en la Figura 6.4.

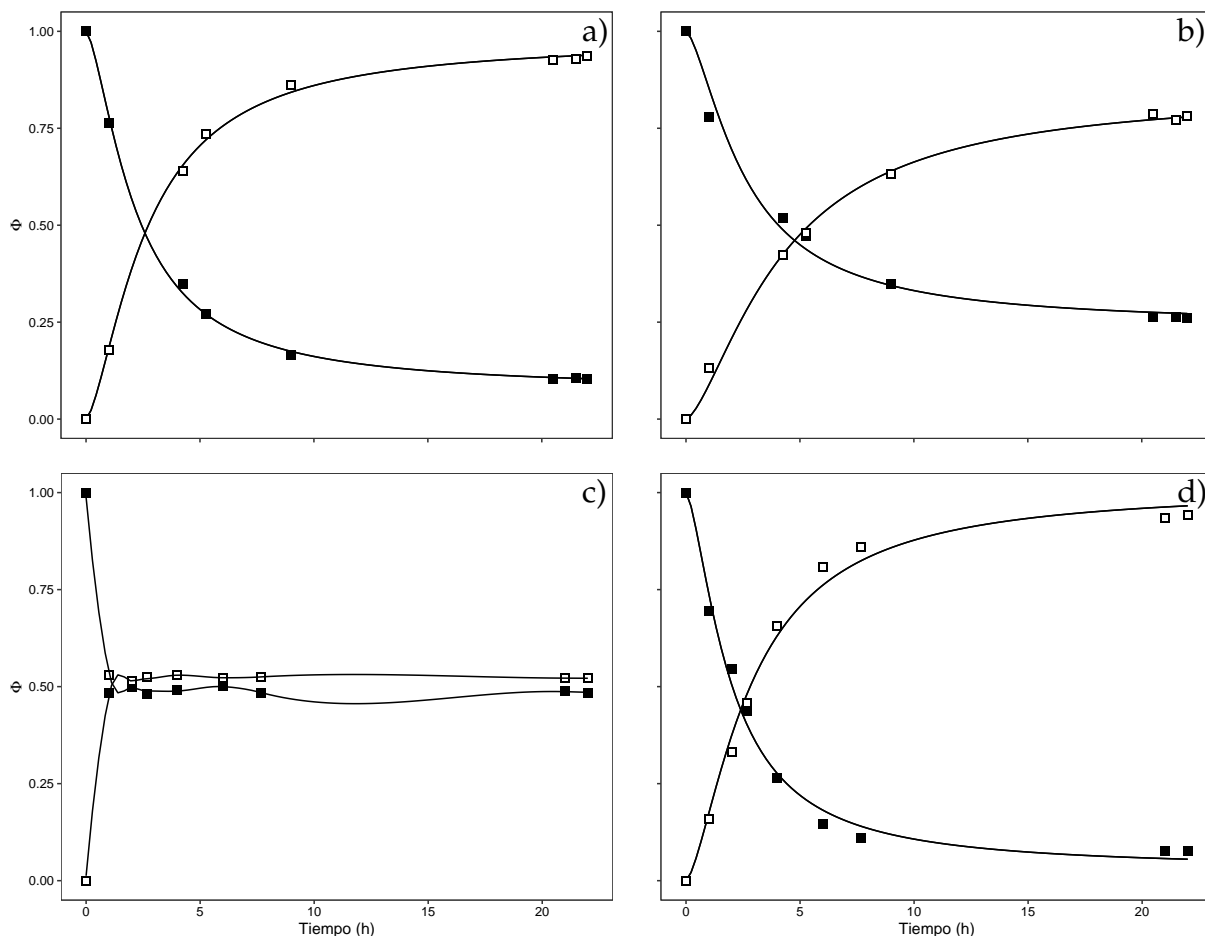


Figura 6.4: Perfiles de transporte de ion litio usando membranas sin plastificante (a), con NPOE (b), TEHP (c) y TBEP (d). Fracción de ion litio en la fase de alimentación (■) y fracción de ion litio en la fase de recuperación (□). Disoluciones de alimentación: NaOH 0.01 mol kg⁻¹, Li⁺ 2 mg kg⁻¹. Disoluciones de recuperación: HCl 0.1 mol kg⁻¹.

La PIM que contiene TEHP como plastificante posee pésimas propiedades mecánicas y se presentó una ruptura en la membrana. Las disoluciones de alimentación y de recuperación de este sistema se mezclaron y homogeneizaron como consecuencia de la agitación de las semiceldas. No fue posible observar transporte de ion litio mediado por la PIM. La concentración de ion litio en la disolución de recuperación para tiempos distintos de cero parece mayor a la determinada en la disolución de alimentación, pero esta diferencia no es importante y corresponde a que se usaron distintas curvas de calibración para compensar el efecto matriz en la cuantificación (ver Sección Anexa B.1.1).

La membrana sin plastificante presenta excelente desempeño. La eficiencia obtenida en el

transporte de ion litio es del 94%. Un desempeño similar se observa para la PIM con TBEP como plastificante en su composición. El NPOE confiere propiedades mecánicas aceptables a la membrana pero el desempeño de la misma es inferior respecto a las PIMs con TBEP o sin plastificante. Las propiedades mecánicas de la membrana sin plastificante fueron en general bastante buenas. 1640

La principal función del plastificante en una PIM es mejorar su resistencia mecánica y su flexibilidad. Esto se logra por medio de la disminución de fuerzas intermoleculares entre las cadenas del polímero base. Una distancias media más grande entre las cadenas poliméricas ocasiona el ensanchamiento de la membrana (Witt et al., 2018). No incluir un plastificante adicional en la membrana evita un aumento en su grosor. Una membrana más delgada favorece el transporte de ion litio a través de la misma. La fabricación de PIMs sin plastificante que presentan buenas propiedades mecánicas y un buen desempeño para el transporte de diversas especies ha sido reportada por varios autores (Vázquez et al., 2014; Xiong et al., 2019). En estos casos, el extractante presenta doble función de extractante y plastificante. 1645 1650

Un componente menos en la formulación de la PIM implica una variable menos que debe ser estudiada y optimizada. Esto a la vez se traduce en un costo de producción inferior que puede hacer más atractivo el escalamiento de la tecnología para una eventual aplicación industrial.

6.2.3 Cambio de la base en la disolución de alimentación

En el proceso de mejora de las condiciones para la extracción de ion litio se ha observado un deterioro en la selectividad del sistema conforme se plantean condiciones que conducen a transportes más eficientes. Los iones sodio provenientes del hidróxido de sodio que se usa para alcalinizar la disolución de alimentación han sido identificados en la fase de recuperación cuando se cuantifica ion litio por FAAS. Se observó que hasta un 25% del sodio inicialmente presente en la disolución de alimentación puede ser cotransportado junto con el ion ion litio, y se decidió que era importante monitorear su proceso de transporte. 1655 1660

Se probó el reemplazo del hidróxido de sodio por hidróxido de amonio en la fase de alimentación para eliminar la omnipresencia de los iones sodio en todas las disoluciones de alimentación. Esto permitió estudiar el proceso de transporte cuando el ion litio es el único catión metálico en la fase de alimentación y permitió modificar sistemáticamente la concentración de los iones interferentes en esta disolución con el fin de facilitar el estudio de la selectividad de los sistemas. 1665

El perfil de transporte obtenido usando hidróxido de amonio $0.012 \text{ mol kg}^{-1}$ en la fase de alimentación se muestra en la Figura 6.5. Puede observarse que la eficiencia en el transporte no disminuye como consecuencia del cambio de base, pero la velocidad a la que el ion litio es transportado a la fase de recuperación es menor que cuando se usa una base fuerte (hidróxido de sodio). 1670

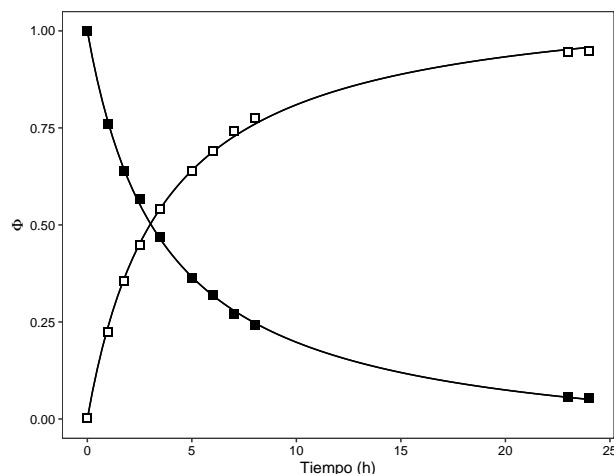


Figura 6.5: Perfil de transporte de ion litio usando hidróxido de amonio en la fase de alimentación. Fracción de ion litio en la fase de alimentación (■) y fracción de ion litio en la fase de recuperación (□). Disolución de alimentación: NH_4OH $0.012 \text{ mol kg}^{-1}$, Li^+ 2 mg kg^{-1} . Disolución de recuperación: HCl 0.1 mol kg^{-1} .

6.2.4 Segundo diseño factorial fraccionado

En un nuevo diseño factorial fraccionado se pretendió encontrar condiciones para un transporte más rápido y eficiente, controlando la selectividad del sistema. Considerando la experiencia adquirida del diseño anterior, se escogieron las variables masa de polímero base (X1), masa de mezcla de extractantes (X2), relación molar LIX-54-100/Cyanex 923 en la mezcla de extractantes (X3) y las concentraciones de hidróxido de amonio en la disolución de alimentación (X4) y de ácido clorhídrico en la disolución de recuperación (X5). La matriz de diseño generada con el paquete FrF2 (Grömping, 2014) se muestra en la Tabla 6.4.

ID	X1 (mg)	X2 (mg)	X3	X4 (mol kg^{-1})	X5 (mol kg^{-1})
H.1	30	70	2.0	0.02	0.04
H.2	45	70	3.5	0.01	0.04
H.3	30	110	3.5	0.01	0.07
H.4	45	70	2.0	0.01	0.07
H.5	45	110	3.5	0.02	0.04
H.6	45	110	2.0	0.02	0.07
H.7	30	110	2.0	0.01	0.04
H.8	30	70	3.5	0.02	0.07

Tabla 6.4: Matriz de diseño del segundo diseño experimental factorial fraccionado.

Los procesos de transporte fueron monitoreados por 24 horas. La concentración de iones litio en la disolución de alimentación fue de 2 mg kg^{-1} . La selectividad de los sistemas fue evaluada respecto al transporte competitivo de iones sodio. Para esto, la disolución de alimentación contenía iones sodio en un exceso molar de 10:1 respecto al ion litio (concentración en masa iones sodio: 70 mg kg^{-1}).

Se consideraron cuatro respuestas de manera independiente. Se tomaron los parámetros α y β de la regresión no lineal de los perfiles de transporte (Ecuación 3.3 de la Sección 3) y el valor máximo del factor de separación litio/sodio ($Sf_{Li/Na}$). Las tres respuestas mencionadas fueron combinadas por medio de una función de deseabilidad (Derringer y Suich, 1980) y fue considerada como una cuarta respuesta (D) que se analizó independientemente con el propósito de averiguar si es posible resumir todas las respuestas simultáneamente sin perder información relevante.

En todos los experimentos se observó un transporte apreciable de iones litio. Los resultados se resumen en la Tabla 6.5. Contrario a lo presentado en el anterior diseño experimental fraccionado (Sección 6.2.1), la respuesta más uniforme en los experimentos del presente conjunto permite un análisis más robusto considerando la significancia estadística del efecto de cada variable.

1695

ID	$\bar{\alpha}$	$\bar{\beta}$	$F_{Li/Na}$	D
H.1	1.05 ± 0.01	0.96 ± 0.06	46.6	0.67
H.2	0.83 ± 0.01	0.15 ± 0.01	32.6	0.00
H.3	0.79 ± 0.01	0.59 ± 0.03	23.2	0.00
H.4	1.08 ± 0.01	0.29 ± 0.01	56.2	0.47
H.5	1.06 ± 0.02	0.63 ± 0.04	67.6	0.79
H.6	1.07 ± 0.01	0.29 ± 0.01	74.5	0.56
H.7	1.05 ± 0.01	0.78 ± 0.05	36.3	0.53
H.8	1.05 ± 0.01	0.62 ± 0.03	62.5	0.74

Tabla 6.5: Resultados segundo diseño experimental fraccionado.

Los diagramas de Daniel para las cuatro variables respuesta se muestran en la Figura 6.6. Las variables con efectos estadísticamente significativos se marcaron haciendo uso del método numérico de Lenth (1989) implementado en el paquete FrF2. En estos diagramas aparece el efecto de la interacción entre las variables $X2:X3$ y $X2:X5$. Las demás interacciones no aparecen debido a la estructura alias usada para generar la matriz de diseño. Las otras interacciones entre variables son alias (i.e. coinciden los contrastes y son obtenidos en conjunto) de alguna de las variables consideradas independientemente.

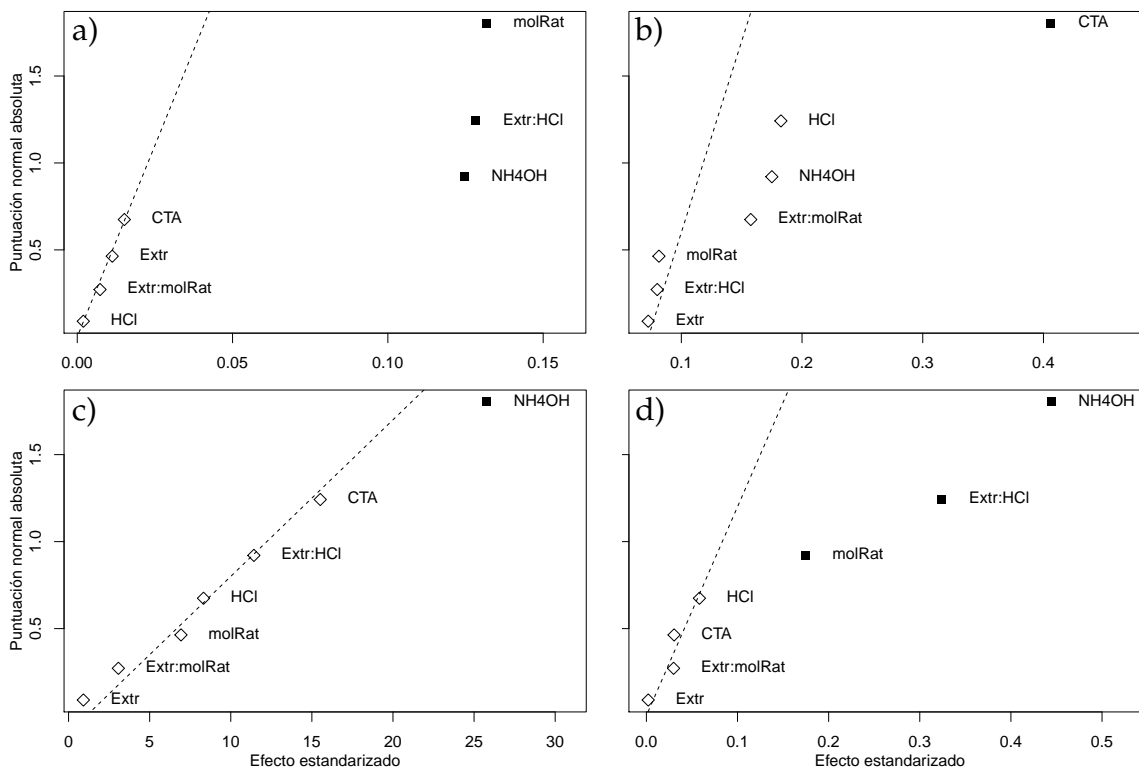


Figura 6.6: Diagramas de Daniel del segundo diseño factorial fraccionado para las diferentes respuestas consideradas: Parámetro promediado α (a), parámetro promediado β (b), coeficiente de separación (c) y función de deseabilidad (d). Variables con efectos estadísticamente significativos (■) y variables cuyo efecto no puede diferenciarse del mero error aleatorio (◇).

Puede observarse en la Figura 6.6(d) que el análisis de los resultados a través de la función de deseabilidad logra resumir la mayoría de las conclusiones que pueden obtenerse considerando las variables respuesta cada una por separado. La única excepción se presenta con la variable de masa polímero base en la membrana (X1, CTA), que según la Figura 6.6(b) tiene un efecto estadísticamente significativo sobre el parámetro β que se relaciona con la rapidez a la que ocurre el proceso de transporte. El efecto de esta variable no ha resultado estadísticamente significativo cuando el análisis se hace usando la función deseabilidad.

El efecto de las variables que se han encontrado como estadísticamente significativas puede ser observado en un gráfico de efectos principales similar al mostrado en la Figura 6.3. Sin embargo, una de las interacciones que no se encuentra confundida con ningún efecto principal ha sido encontrada como relevante según los diagramas de Daniel y el método de Lenth. En este caso es más apropiado visualizar los resultados en un gráfico de interacciones. El gráfico de interacciones permite el estudio los efectos principales proyectados en dos dimensiones para contemplar los contrastes de todas las variables combinadas entre sí. En este gráfico las variables que no tienen interacción se muestran como líneas paralelas, las variables que tienen efectos sinérgicos se muestran como líneas no paralelas pero con pendiente de signo igual, y las variables que tienen interacción total se muestran como líneas rectas que tienen pendientes de signo opuesto.

El gráfico de interacciones, usando la función de deseabilidad como respuesta se muestra en la 1720 Figura 6.7.

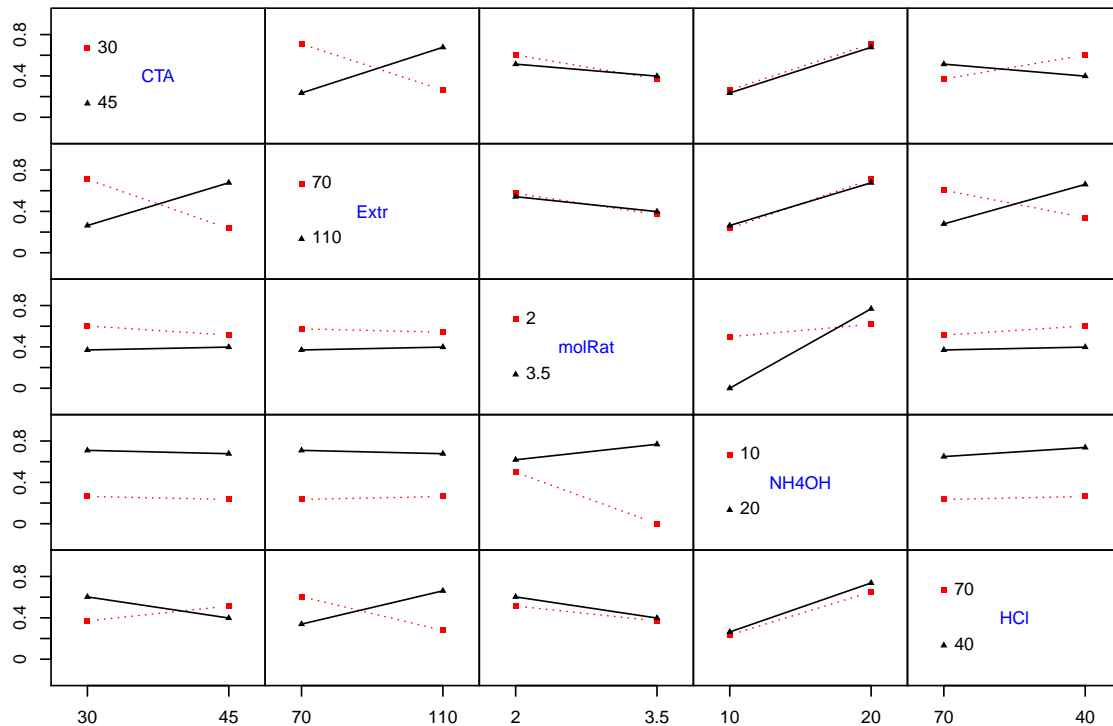


Figura 6.7: Gráfico de interacciones de las variables consideradas en el segundo diseño factorial fraccionado. Los ejes de las abscisas que corresponden a las variables X4 y X5 (concentración de hidróxido de sodio y de ácido clorhídrico) han sido multiplicados por 1000 para facilitar su visualización.

De la forma de las rectas de la Figura 6.7, considerando los diagramas de Daniel presentados anteriormente para tener en cuenta únicamente las variables cuyo efecto ha resultado estadísticamente significativo, se deduce lo siguiente:

- Una concentración inicial de 0.02 mol kg^{-1} de hidróxido de amonio en la disolución de 1725 alimentación se traduce en procesos de transporte más eficientes y más selectivos.
- Los transportes son más eficientes usando membranas con una relación molar de extractantes LIX-54-100/Cyanex 923 de 2 que cuando se usa 3.5.
- Con el diagrama de efectos principales para la variable respuesta β (no mostrado acá) se deduce que membranas con 30 mg de polímero base conducen a transportes más rápidos 1730 que cuando se usan 45 mg. Esto es lógico considerando que el grosor de la membrana está fuertemente influenciado por la cantidad de polímero base que lleva. Membranas más gruesas implican una región mayor del espacio que debe atravesar el ion litio para llegar a la fase de recuperación. Membranas con menos de 30 mg de CTA fueron preparadas para obtener transportes más rápidos, pero una cantidad de polímero base tan pequeña no 1735

provee del soporte y la resistencia mecánica suficiente para que la membrana resulte de alguna utilidad.

1740

- El efecto de la masa total de extractantes en la membrana depende de la concentración inicial de ácido en la disolución de recuperación. Los transportes en los que se usan membranas con una masa de mezcla de extractantes pequeña (70 mg) son más eficientes si la concentración inicial de ácido en la disolución de recuperación es de 0.07 mol kg^{-1} (respecto a cuando se usa 0.04 mol kg^{-1}). Lo contrario se observa cuando se usan masas mayores de extractantes en la composición de la membrana.

1745

La Tabla 6.6 contiene el resumen de los resultados obtenidos al usar el método propuesto descrito en la Sección 2.4.1.1 para determinar que variables resultaron tener un efecto estadísticamente significativo sobre las cuatro respuestas consideradas. Los resultados del método se muestran como las variables cuyo valor p es inferior a la significancia escogida (0.10) en al menos uno de los análisis de varianza efectuados sobre los distintos modelos lineales que consideran un distinto número de variables explicatorias a la vez. El análisis se hace para cada respuesta con el fin de

1750 comparar las conclusiones que pueden obtenerse por este método con las obtenidas en párrafos anteriores.

Respuesta	Número de variables	Variables significativas	Valores P
Parámetro α	1	-	-
	2	X3, X4	0.07, 0.08
	3	-	-
	4	-	-
	5	-	-
Parámetro β	1	X1	0.02
	2	X1	0.03
	3	X1	0.05
	4	X1	0.06
	5	X1	0.06
Factor de separación	1	X4	0.03
	2	X4	0.05
	3	X1, X4	0.09, 0.07
	4	X1, X4	0.10, 0.06
	5	X4	0.09
Función de deseabilidad	1	X4	0.03
	2	X4	0.04
	3	X4	0.07
	4	X4	0.06
	5	-	-

Tabla 6.6: Variables con efectos estadísticamente significativos según el nuevo método propuesto.

No se incluyó la interacción entre pares de variables dado que la estructura alias de la matriz de diseño involucra la superposición de varios efectos individuales con la interacción entre varios pares de variables. Esto implica que varias interacciones entre parejas de variables pueden ser erróneamente interpretadas a menos que se trate de las variables $X_2:X_3$ y $X_2:X_5$ que se evaluaron en ausencia de la sobreposición de efectos de variables individuales. Esto presenta una posible pérdida valiosa de información que puede solucionarse si se incluyen solo las interacciones libres de estructuras alias, pero no se encontró una forma automática de hacer esto.

Las variables explicatorias que han resultado estadísticamente significativas para las distintas respuestas coinciden en su mayoría con las que han sido seleccionadas usando el diagrama de Daniel en conjunto con el método de Lenth. Las excepciones las presentan las variables respuesta Y_3 (selectividad) y Y_4 (función de deseabilidad). Para la función de deseabilidad solo se ha identificado como relevante la concentración inicial de hidróxido de amonio en la disolución de alimentación mientras el efecto de la relación molar de los extractantes no ha podido ser diferenciado de la variación propia del método a un nivel de confianza del 90%. Respecto a la selectividad del método, la masa de CTA en la membrana parece tener un efecto estadísticamente significativo que es contrario al encontrado para la velocidad del proceso (parámetro β). Probablemente, membranas más gruesas afectan en mayor proporción al transporte de cationes interferentes que al transporte de iones litio.

Con las conclusiones obtenidas se propone una composición de la PIM con 30 mg de polímero base y 70 mg de mezcla de extractantes LIX-54-100/Cyanex 923 en relación molar 2:1, una concentración inicial de hidróxido de amonio en la disolución de alimentación de 0.02 mol kg^{-1} y una concentración inicial de ácido clorhídrico en la disolución de recuperación de 0.07 mol kg^{-1} .

6.2.5 Condiciones hidrodinámicas y reproducibilidad

Los perfiles de transporte de ion litio hacia la disolución de recuperación para distintos valores de rapidez de rotación de la propela en el compartimiento de la disolución de alimentación se muestran en la Figura 6.8(a). La fracción de ion litio transportada al final del proceso de transporte en función de la rapidez de rotación se muestra en la Figura 6.8(b).

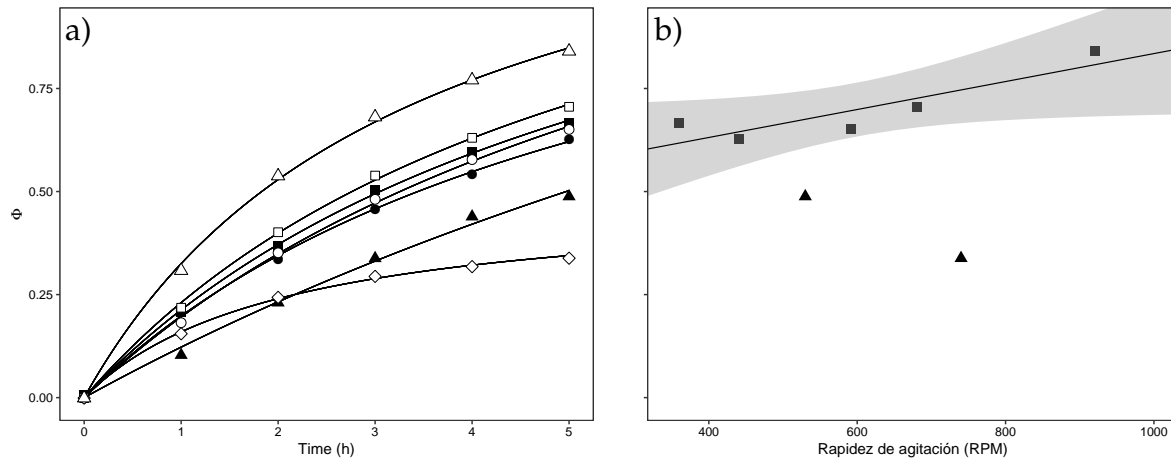


Figura 6.8: Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el proceso de transporte: (a) Perfiles de transporte de ion litio a distintos valores de rapidez de agitación (■ 360, ● 440, ▲ 530, ○ 591, □ 680, ◇ 740 y △ 920 RPM) y (b) fracción transportada de ion litio a las cinco horas en función de la rapidez de agitación (▲ datos excluidos en la regresión). La zona sombreada corresponde al intervalo de confianza de la regresión a un nivel de confianza del 95%. Disoluciones de alimentación: NH_4OH 0.02 mol kg^{-1} , Li^+ 2 mg kg^{-1} . Disoluciones de recuperación: HCl 0.07 mol kg^{-1} .

No parece haber una correlación fuerte entre la rapidez de agitación y la eficiencia del proceso de transporte. Si se excluyen los valores obtenidos a 530 y 740 RPM la relación es estadísticamente significativa (valor p de la prueba F sobre el modelo de regresión: 0.048), pero la distribución de los residuales de la regresión no es aleatoria, lo que indica que el modelo no describe adecuadamente el comportamiento de los datos.

En principio, se esperaría que un aumento en la rapidez de agitación tenga un efecto positivo en la rapidez a la que el ion litio es transportado a través de la membrana hasta alcanzar un valor límite a partir del cual la rapidez de agitación no influye en la cinética del proceso. Esto se supone considerando que una rapidez de giro mayor en la propela hace más eficiente la homogeneización del seno de la disolución disminuyendo el grosor de la capa de difusión que deben atravesar las especies para llegar a la interfaz disolución-membrana. A partir de un valor límite, el grosor de la capa de difusión no puede disminuir más y la cinética del proceso queda controlada únicamente por la rapidez de la reacción interfacial de complejación y la velocidad a la que el aducto que se forma es transportado al otro lado de la membrana.

En el gráfico de la Figura 6.8(b) no se observa ninguna región estacionaria. El transporte ineficiente que se obtuvo a 740 RPM puede justificarse por la formación de un régimen turbulento que es difícil de controlar a altos valores de Θ . El efecto de la agitación parece no tener gran importancia en el intervalo de valores de rapidez de agitación entre 400 y 680 RPM.

Se evaluó la reproducibilidad del proceso agitando las semiceldas a valores entre 510 y 585 RPM. Los perfiles de transporte de ion litio y los factores de separación respecto al sodio se muestran en la Figura 6.9. Se bloqueó la variable celda de transporte (Celda 1 y 2) y se aleatorizó la variable rapidez de agitación (Θ).

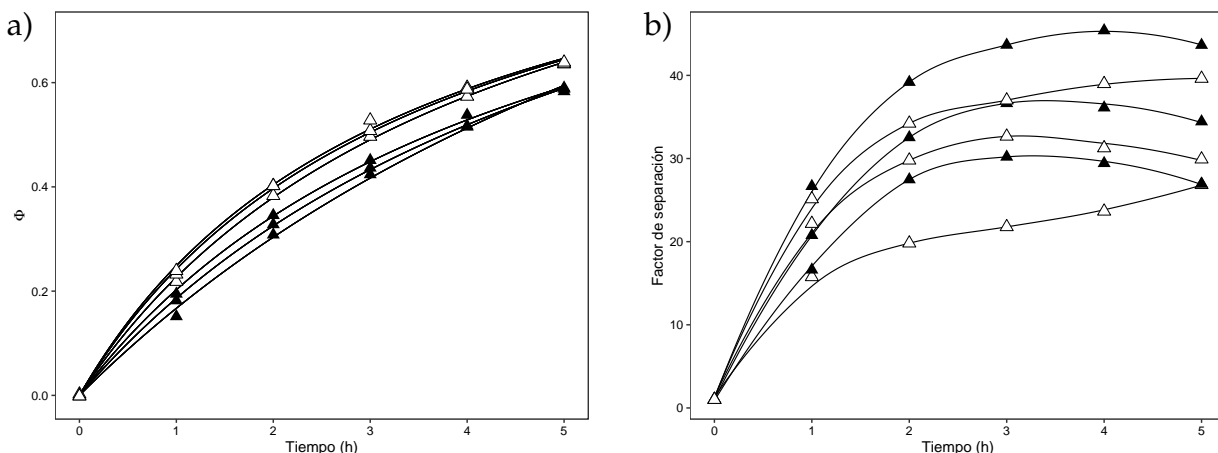


Figura 6.9: Reproducibilidad del proceso de transporte: (a) Perfiles de transporte de ion litio a la disolución de alimentación y (b) factor de separación en función del tiempo para los distintos sistemas en la Celda 1 (▲) y en la Celda 2 (△). Disoluciones de alimentación: NH_4OH 0.02 mol kg^{-1} , Li^+ 2 mg kg^{-1} . Disoluciones de recuperación: HCl 0.07 mol kg^{-1} .

Hay diferencias estadísticamente significativas³ entre los transportes realizados en la celda 1 o en la celda 2. Los factores de separación presentan una gran variabilidad que parece ser independiente de la celda en la que se lleva a cabo el transporte y de la rapidez con la que se agiten las semiceldas. La desviación estándar relativa de la fracción transportada de ion litio a la disolución de alimentación está entre 15% y 5% para tiempos de una y cinco horas, 1805 respectivamente. La desviación estándar relativa del factor de separación es de 20% y se mantiene relativamente constante en el tiempo. Considerando en conjunto los transportes realizados en cada celda, la desviación estándar relativa de los parámetros α y β es de alrededor del 5% (con la excepción del parámetro β para los transportes en la celda 1 que es del 20%).

Se decidió trabajar únicamente con la celda 2 para los demás experimentos de transporte. La 1810 celda 1 se descontrolaba con frecuencia, produciendo derrames y haciendo más desgastantes la supervisión de los experimentos. Adicionalmente, los transportes de ion litio realizados en la celda 2 fueron más eficientes.

6.2.6 Optimización simplex

Para optimizar el sistema se consideraron las variables masa de mezcla de extractantes (X1), 1815 relación molar LIX-54-100/Cyanex 923 (X2), concentración inicial de hidróxido de amonio en la disolución de alimentación (X3) y concentración inicial de ácido clorhídrico en la disolución de recuperación (X4). La masa de CTA en las membranas se mantuvo constante en 30 mg. El objetivo de la optimización fue aumentar la velocidad del proceso de transporte, por lo que se consideró la maximización del parámetro promediado β de los perfiles de transporte modelados 1820 usando la Ecuación 3.3 propuesta en el Capítulo 3.

³A un valor de confianza del 95%. Valor p de la prueba t de igualdad de medias sobre la fracción transportada de ion litio a las cinco horas: 0.002

1825 Para monitorear el factor de separación, se dispuso cloruro de sodio en la disolución de alimentación a una concentración tal que la relación molar Li^+/Na^+ fuese de 1:10. El punto inicial del simplex y el tamaño de paso configurado se muestran en la Tabla 6.7. En la misma tabla se incluyen las coordenadas del simplex inicial generado junto con la respuesta obtenida para cada punto.

ID	X1 (mg)	X2	X3 (mol kg ⁻¹)	X4 (mol kg ⁻¹)	$\bar{\beta}$
<i>Punto inicial</i>	70	2.00	0.010	0.07	-
<i>Tamaño de paso</i>	20	1.00	0.010	-0.06	-
K.1 (vértice 1)	70.0	2.00	0.010	0.07	0.487
K.2	50.0	2.75	0.010	0.07	0.397
K.3	50.0	1.75	0.016	0.07	0.254
K.4	50.0	1.75	0.007	0.04	0.268
K.5	50.0	2.75	0.007	0.04	0.345

Tabla 6.7: Configuración del simplex inicial.

El proceso de optimización se completó con los puntos que se muestran en la Tabla 6.8. Los perfiles de transporte correspondientes al primer vértice (punto inicial de la optimización) y al vértice con la mejor respuesta (PIM K.9) se muestran en la Figura 6.10.

ID	Movimiento	X1 (mg)	X2	X3 (mol kg ⁻¹)	X4 (mol kg ⁻¹)	$\bar{\beta}$
K.6	R	60.0	2.88	0.000	0.04	0.000
K.7	Cw	52.5	2.03	0.012	0.06	0.434
K.8	R	61.2	3.02	0.013	0.08	0.424
K.9	R	66.8	2.15	0.016	0.10	0.554
K.10	E	75.3	1.85	0.020	0.13	0.343
K.11	R	75.3	1.85	0.016	0.09	0.388
K.12	Cw	56.3	2.52	0.011	0.07	-

Tabla 6.8: Vértices generados en el proceso de optimización.

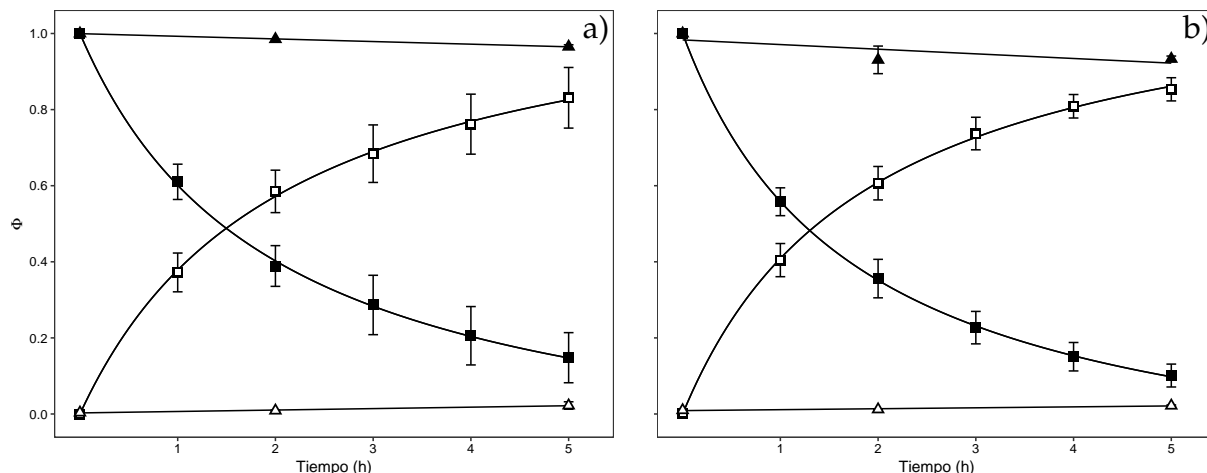


Figura 6.10: Perfiles de transporte de ion litio del punto inicial del simplex (a) y del vértice aceptado como el punto óptimo (b). Fracción de ion litio en la fase de alimentación (■), fracción de ion litio en la fase de recuperación (□), sodio en la fase de alimentación (▲) y sodio en la fase de recuperación (△). Disolución de alimentación (a): NH_4OH 0.01 mol kg^{-1} , Li^+ 2 mg kg^{-1} , Na^+ 65 mg kg^{-1} . Disolución de alimentación (b): NH_4OH $0.016 \text{ mol kg}^{-1}$, Li^+ 2 mg kg^{-1} , Na^+ 65 mg kg^{-1} . Disolución de recuperación (a): HCl 0.07 mol kg^{-1} . Disolución de recuperación (b): HCl 0.1 mol kg^{-1} .

De un total de 11 experimentos realizados, solo uno de los vértices obtuvo una respuesta 1830 mejor que la obtenida en el punto inicial del simplex. La optimización debe detenerse bajo el supuesto de que probablemente el sistema se encuentra muy cerca del punto óptimo y en esta zona el algoritmo de optimización resulta de poca utilidad para encontrar mejores condiciones (Walters et al., 1991). Las condiciones propuestas en el noveno vértice dan lugar a un transporte ligeramente mejor que el que se obtiene con las condiciones de cualquier otro vértice. La 1835 respuesta del noveno vértice es significativamente mejor que la del primer vértice, pero la diferencia no es muy grande. La optimización no resultó en una mejora sustancial del proceso de transporte tal y como se pretendía.

Se llevó a cabo el transporte de ion litio bajo las condiciones optimizadas sin incluir sodio en la disolución de alimentación. El perfil de transporte para ion litio se muestra en la Figura 1840 6.11(a). El coeficiente de permeabilidad de ion litio puede obtenerse de la pendiente de la recta del logaritmo base 10 de la fracción remanente de ion litio en la disolución de alimentación en función del tiempo (Sección 2.3.1). La gráfica se muestra en la Figura 6.11(b) y el valor obtenido es de $(2.13 \pm 0.04) \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Hay una muy buena relación lineal entre los puntos representados y esto sustenta los supuestos que se hacen para calcular el coeficiente de permeabilidad para ion 1845 litio usando este método.

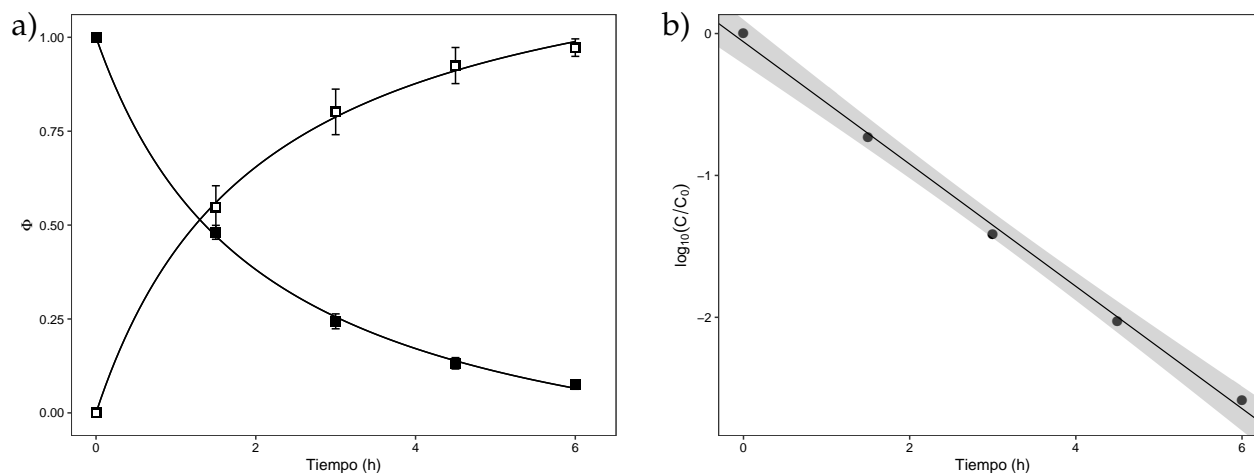


Figura 6.11: Perfil de transporte de ion litio bajo condiciones optimizadas (a) y gráfico del logaritmo base 10 de la fracción remanente de ion litio en la disolución de alimentación en función del tiempo para el calculo del coeficiente de permeabilidad (b). Fracción de ion litio en la fase de alimentación (■), fracción de ion litio en la fase de recuperación (□). La región sombreada corresponde a los intervalos de confianza de la regresión lineal a un nivel de confianza del 95%. Coeficiente de permeabilidad: $(2.13 \pm 0.04) \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Disolución de alimentación: $\text{NH}_4\text{OH } 0.016 \text{ mol kg}^{-1}$, $\text{Li}^+ 2 \text{ mg kg}^{-1}$. Disolución de recuperación: $\text{HCl } 0.10 \text{ mol kg}^{-1}$.

6.3 Caracterización del sistema optimizado

6.3.1 Selectividad

Los perfiles de transporte competitivo de ion litio contra sodio, potasio y magnesio en relaciones molares ($\text{Li}^+/\text{M}^{n+}$) 1:1, 1:10 y 1:100 se muestran en la Figura 6.12.

1850

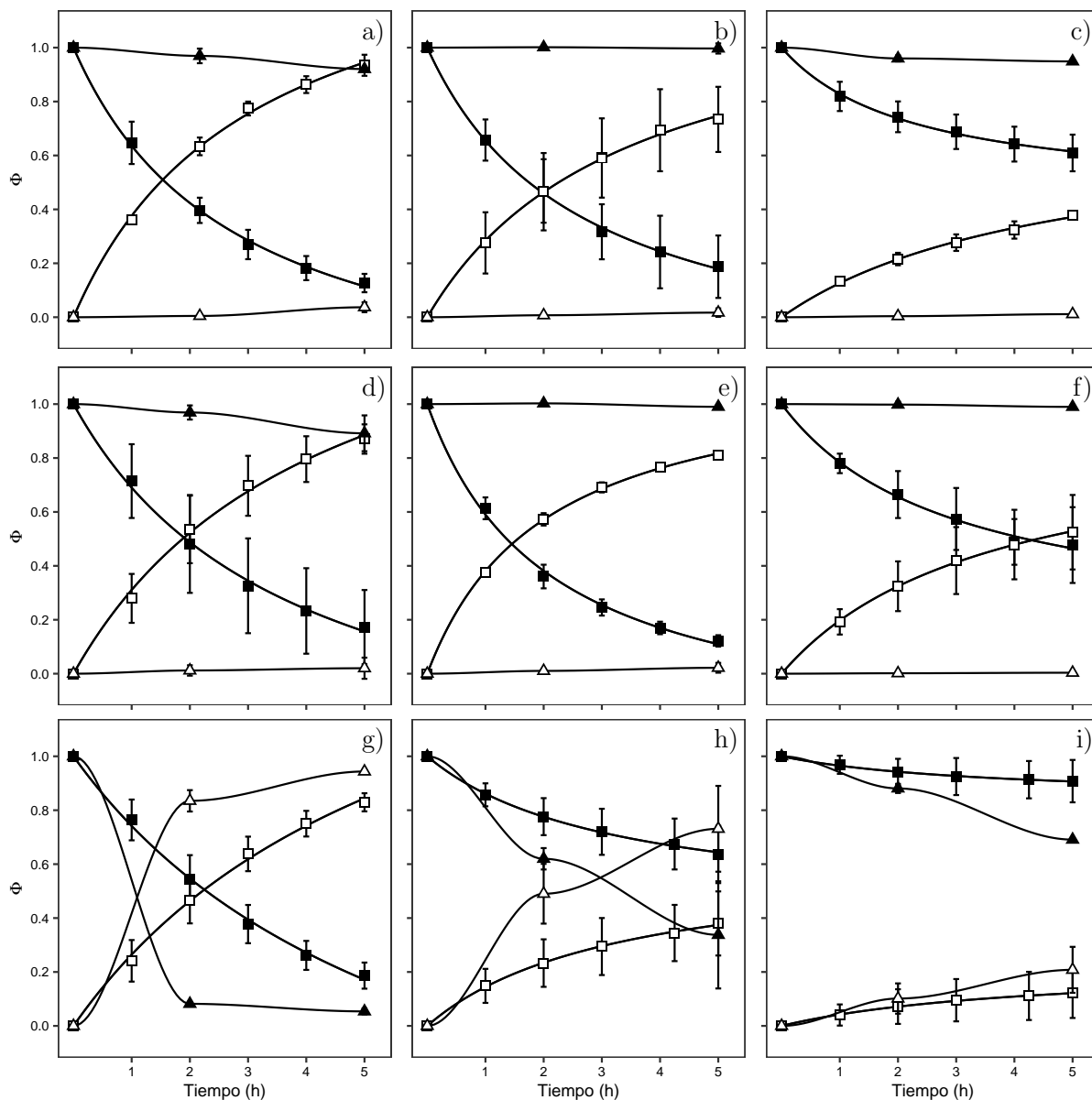


Figura 6.12: Perfiles de transporte de ion litio en presencia de otros cationes interferentes a distintas relaciones molares: sodio 1:1 (a), sodio 1:10 (b), sodio 1:100 (c), potasio 1:1 (d), potasio 1:10 (e), potasio 1:100 (f), magnesio 1:1 (g), magnesio 1:10 (h) y magnesio 1:100 (i). Ion litio en la fase de alimentación (■), ion litio en la fase de recuperación (□), catión interferente en la fase de alimentación (▲) y catión interferente en la fase de recuperación (△). Disoluciones de alimentación: NH_4OH $0.016 \text{ mol kg}^{-1}$, Li^+ 2 mg kg^{-1} . Disoluciones de recuperación: HCl 0.1 mol kg^{-1} .

El sistema presenta buena selectividad frente a los cationes alcalinos sodio y potasio. La presencia de estos iones ocasiona una disminución considerable en la permeabilidad de la membrana frente a los iones litio. Este efecto es más marcado cuando las relaciones molares de sodio y de potasio respecto al ion litio son grandes. La fracción transportada de sodio y de potasio se mantiene baja y disminuye con el aumento en su concentración inicial en la disolución de alimentación. Esto se debe a que si la concentración de los iones en la disolución de alimentación es alta, una mayor cantidad neta debe ser transportada para observar un cambio apreciable en las fracciones de cada fase. En otros términos, esto implica que aunque la fracción transportada de sodio y potasio se mantiene baja, una cantidad apreciable de estos iones si es transportada ocupando sitios activos de la membrana y naturalmente, esto disminuye la eficiencia con la que el ion litio es extraído.

Un comportamiento muy diferente lo presenta el catión divalente magnesio que no es excluido por la PIM sino que es transportado incluso con mayor eficiencia que el ion litio. Esto se observa aún cuando su concentración molar es dos órdenes de magnitud mayor a la del ion litio. Varios autores (Liu et al., 2020; Zhang et al., 2019) han atribuido la falta de selectividad hacia el magnesio por parte de varios de los sistemas destinados a la separación de ion litio al hecho de que los radios iónicos de estos elementos son muy similares: 69 y 72 pm para el ion litio y el magnesio, respectivamente (Marcus, 1994). Adicionalmente, el magnesio es un catión divalente y esto hace que en general sea más fuertemente solvatado que el ion litio, que es monovalente (Israelachvili, 2011). Se espera que el sistema también presente una pobre selectividad frente al catión calcio. Los coeficientes de separación son función de la relación molar de cationes presente inicialmente (Chen et al., 2018). Como se observó en la Sección 6.2.5, la reproducibilidad de estos valores no es buena.

La aplicación del método a una matriz real (como agua de mar) requiere que el calcio y el magnesio sean retirados del medio antes de intentar la extracción de ion litio. La opción por excelencia es por precipitación selectiva aprovechando la baja solubilidad de distintas sales de estos elementos. Diversos protocolos se han propuesto para la precipitación de estos cationes usando por ejemplo metasilicato de sodio monohidratado (Zhang et al., 2019), ácido oxálico (Tran y Luong, 2015) o cloruro de potasio con monohidrógenofosfato de sodio en dos etapas (Lai et al., 2020). Las alternativas más comunes involucran precipitación en forma de hidróxidos alcalinizando el medio con hidróxido de sodio (Alamdari et al., 2008) o hidróxido de amonio (Harvianto et al., 2016).

La precipitación usando hidróxido de amonio es una idea seductora desde un punto de vista práctico porque no se adicionan cationes alcalinos al medio con lo que el ion litio no se vuelve más difícil de separar. Sin embargo, la precipitación cuantitativa de magnesio bajo estas condiciones no es posible debido a la formación de complejos amoniacaes que solubilizan nuevamente al catión (Yamagata y Paschoal, 2011). Por otro lado, precipitar el magnesio es relativamente sencillo usando hidróxido de sodio, pero la precipitación cuantitativa de calcio se obtiene a un pH mayor a 13, con lo que la concentración de iones sodio en el medio debería ser aumentada considerablemente.

An et al. (2012) encontraron que la mejor manera de eliminar cationes interferentes de salmueras del Salar de Uyuni (Bolivia) era por medio de una precipitación en dos pasos usando inicialmente carbonato de sodio y posteriormente oxalato de sodio. Este enfoque mitiga el aumento de especies indeseables en la disolución resultante. Con el fin de minimizar el aumento de iones sodio y de remover cuantitativamente los iones calcio y magnesio del agua de mar, se determinó experimentalmente que el magnesio y una fracción importante del calcio pueden retirarse con la adición de hidróxido de sodio a una concentración final de 0.15 mol kg^{-1} . Los iones calcio remanentes son retirados por completo en un paso posterior añadiendo monohidrógenofosfato de amonio a una concentración final de $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$. La concentración promedio de iones sodio en agua de mar es de 0.47 mol kg^{-1} (Dickson y Goyet, 1994). El hidróxido de sodio añadido representa un aumento de más del 30% en la concentración de este catión, pero dado que en agua de mar la relación molar Na^+/Li^+ es de alrededor de 18000, el panorama no empeora significativamente. Los detalles experimentales de este protocolo se describieron en la Sección 4.4.5.1.

Díaz et al. (2019) propusieron una alternativa muy limpia para remover los iones calcio y magnesio presentes en salmueras de ion litio usando electrólisis de membrana en una celda especial. La metodología propuesta permite obtener por separado hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio usando hidróxidos provenientes, de la electrólisis reductiva del agua que los contiene. La semireacción que completa la celda electrolítica produce iones hidronio que podrían neutralizar el medio y resolubilizar los hidróxidos recientemente formados pero para evitar esto, el ánodo se encuentra en un compartimiento diferente, separado por una membrana intercambiadora de aniones que no permite su paso hacia el compartimiento donde se encuentra la salmuera bajo tratamiento. Este método no involucra la adición de reactivos precipitantes, sino que estos son generados *in situ*. Los subproductos generados pueden tener valor comercial y la matriz no se hace más compleja (no aumenta la concentración de iones sodio) como consecuencia del proceso.

6.3.2 Capacidad de reuso

Los perfiles de ion litio remanente en la disolución de alimentación en función del tiempo para los distintos ciclos de extracción de ion litio a partir de una disolución de alimentación ideal se muestran en la Figura 6.13(a). La fracción transportada de ion litio hacia la disolución de alimentación tras seis horas de cada ciclo se resume en la Figura 6.13(b).

La eficiencia de la membrana decae casi constantemente tras cada ciclo de reuso. Luego de 10 ciclos de transporte ha perdido cerca del 40% de la capacidad inicial de la membrana y tiempos mayores pueden ser requeridos para extraer una fracción de ion litio similar a cuando se usa una membrana nueva. La inestabilidad de la membrana puede atribuirse a la alcalinidad de la disolución de alimentación y a la susceptibilidad de las β -dicetonas (como el LIX-54-100) de lixivarse desde la PIM bajo estas condiciones (Sugiura et al., 1989).

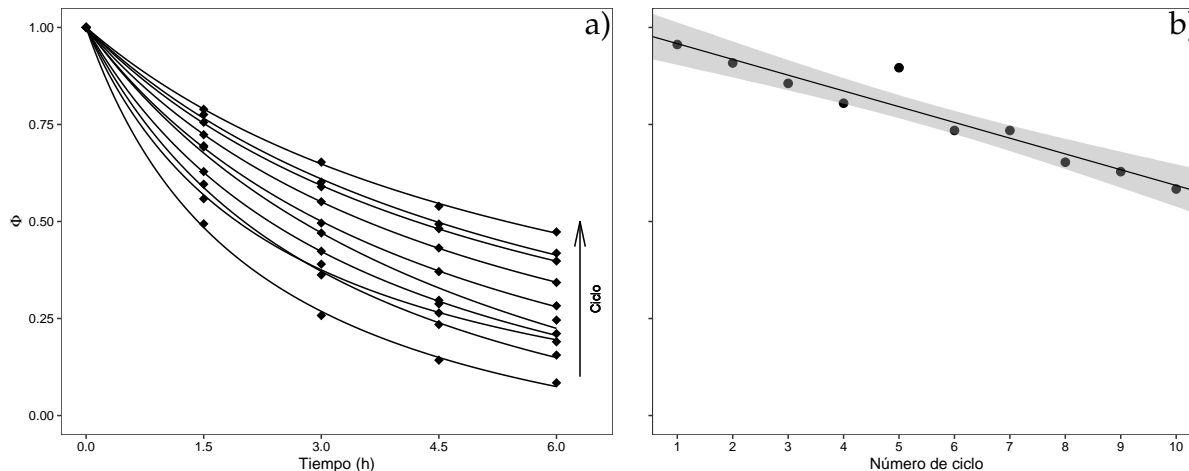


Figura 6.13: Transporte de ion litio en varios ciclos reutilizando la membrana. (a) Perfiles de transporte desde la disolución de alimentación y (b) fracción transportada de ion litio hacia la disolución de recuperación tras seis horas en cada ciclo. La zona sombreada corresponde al intervalo de confianza de la regresión a un nivel de confianza del 95%. Disoluciones de alimentación: NH_4OH $0.016 \text{ mol kg}^{-1}$, Li^+ 2 mg kg^{-1} . Disoluciones de recuperación: HCl 0.1 mol kg^{-1} .

6.3.3 Capacidad de concentración de ion litio

Con los resultados de secciones anteriores se conoció que el sistema es capaz de transportar ion litio en contra de su gradiente de concentración. Esto es posible si su transporte se acopla un
 1930 contratransporte de iones hidronio. Tras la observación de que la membrana podía ser reutilizada para transportar ion litio se llevó a cabo un experimento similar en el que no se renovó la disolución de recuperación al final de cada ciclo con el propósito de obtener ion litio a una concentración mayor que la disponible inicialmente en la disolución de alimentación. El proceso de transporte se llevó a cabo bajo estas condiciones durante cinco ciclos y el perfil de transporte
 1935 de ion litio se muestra en la Figura 6.14.

El factor de concentración es de 3.2 luego de cinco ciclos de transporte de ion litio. Esto es equivalente a una eficiencia global de 64%. Se observa que con cada cambio de la disolución de alimentación disminuye la eficiencia del proceso, como ya se había observado en la Sección 6.3.2. La concentración de ion litio es factible usando la metodología propuesta.

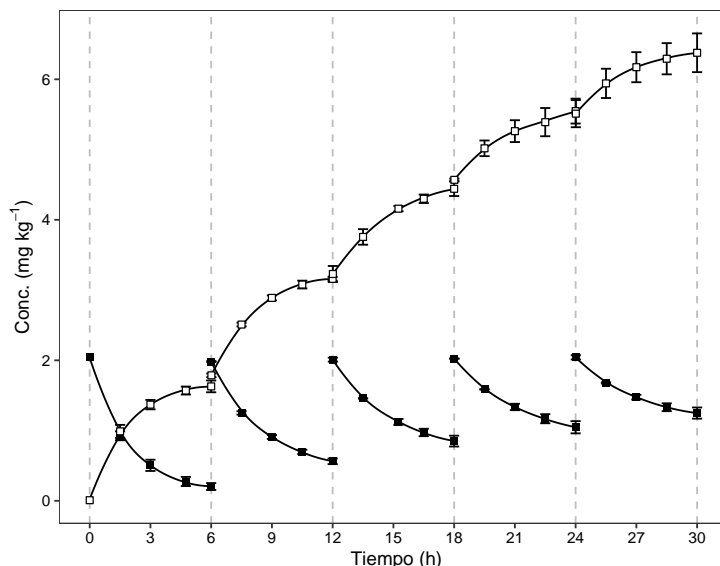


Figura 6.14: Perfil de concentración de ion litio a partir de una disolución de alimentación ideal. Las líneas descontinuas verticales corresponden al inicio o al final de cada ciclo. (■) ion litio en las disoluciones de alimentación y (□) ion litio en la disolución de recuperación. Disoluciones de alimentación: NH_4OH $0.016 \text{ mol kg}^{-1}$, Li^+ 2 mg kg^{-1} . Disolución de recuperación: HCl 0.1 mol kg^{-1} .

6.4 Agua de mar

1940

Como ya se comentó en la Sección 6.3.1, el sistema no es selectivo frente al magnesio y probablemente tampoco lo sea frente al calcio. Estos cationes deben ser retirados del agua de mar antes de intentar extraer el ion litio. La relación molar $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$ y $\text{Ca}^{2+}/\text{Li}^+$ en agua de mar es de 2030:1 y 400:1, respectivamente (Dickson y Goyet, 1994). La concentración final remanente de iones hidroxilo luego del proceso de precipitación por pasos usando hidróxido de sodio y monohidrógenofosfato de amonio se encuentra entre 0.03 y 0.04 mol kg^{-1} . La alcalinidad resultante del medio lo hace adecuado para su uso directo como disolución de alimentación sin la necesidad de añadir reactivos adicionales. 1945

El perfil de transporte de ion litio, sodio y potasio usando agua de mar sintética simplificada luego de la remoción de iones calcio y magnesio se muestra en la Figura 6.15(a). Los factores de separación de ion litio contra sodio y potasio se presentan en la Figura 6.15(b). 1950

El ion litio parece ser transportado en su totalidad hacia la disolución de recuperación tras 4.5 horas de iniciado el proceso. La concentración a la que se encuentra el ion litio en esta matriz es de 0.18 mg kg^{-1} , cerca de diez veces menor a la que contenía la disolución de alimentación con la que el proceso fue optimizado. Para un volumen constante, una menor concentración de ion litio en la disolución de alimentación hace que los cambios de esta magnitud en esta disolución como consecuencia del proceso de transporte, representen una proporción mayor de la especie presente al comienzo del experimento. Debido a esto, la depleción de iones litio de la disolución ocurre en un intervalo de tiempo más corto. Por otro lado, debe considerarse que la concentración de 1955

1960 iones sodio y potasio en el medio es muy alta. Aunque el sistema es muy selectivo frente a estos cationes, se demostró en la Figura 6.12 que cuando estas sustancias están a altas concentraciones, su cotransporte afecta de manera importante el transporte de ion litio.

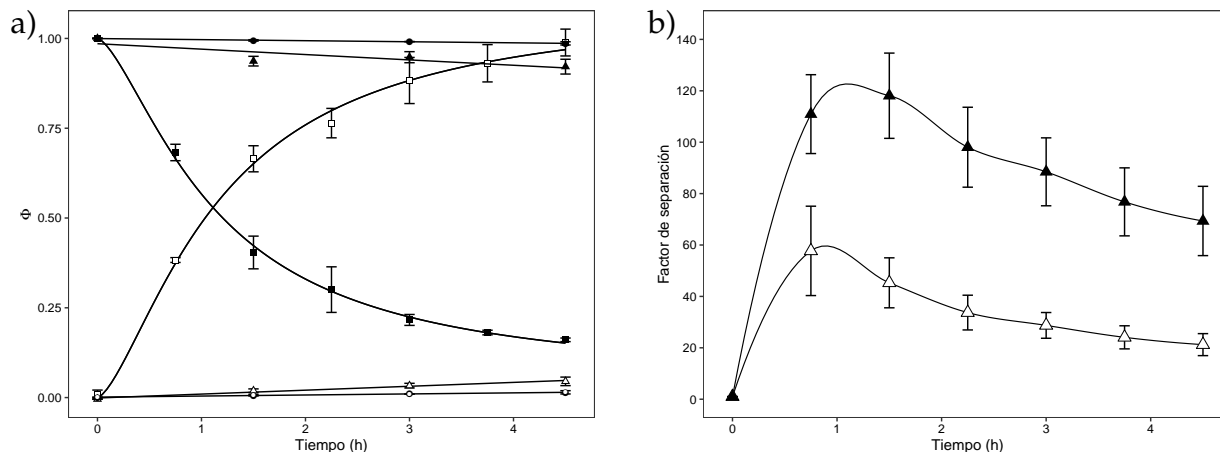


Figura 6.15: (a) Perfil de transporte usando agua de mar sintética simplificada: ion litio en la fase de alimentación (■), ion litio en la fase de recuperación (□), sodio en la fase de alimentación (▲), sodio en la fase de recuperación (△), potasio en la fase de alimentación (●) y potasio en la fase de recuperación (○). (b) factores de separación en función del tiempo: (▲) Li^+/K^+ y (△) Li^+/Na^+ . Disolución de recuperación: HCl 0.1 mol kg^{-1} .

En la Figura 6.15(a), la disolución de alimentación parece quedar hacia el final del proceso con un remanente del 15% del ion litio presente inicialmente. Esto no concuerda con el perfil de transporte de ion litio hacia la disolución de recuperación en donde aparentemente todo el ion litio es transportado al otro lado de la PIM. Esta posible inconsistencia en el balance de materia del sistema puede justificarse por un efecto matriz de naturaleza traslacional para la cuantificación de ion litio en la matriz de agua de mar. La cuantificación de ion litio se hizo por adición estándar de un punto (ver Anexo B) y esto mejoró significativamente el balance de materia para ion litio en las disoluciones corrigiendo los efectos matriz rotacionales debidos a los componentes presentes en el agua de mar. Sin embargo, la cuantificación por adición estándar de un solo punto es incapaz de corregir efectos matriz traslacionales (Ellison y Thompson, 2008). Estos efectos matriz difíciles de corregir tienen un efecto más marcado a bajas concentraciones de ion litio. Es probable que en nuestro caso particular, el sesgo introducido cuando la concentración de ion litio es casi nula corresponda a una fracción de 0.15.

Los factores de separación máximos alcanzados frente a sodio y potasio son 118 ± 16 y 57 ± 17 , respectivamente. Los factores de separación finales frente a sodio y potasio son 69 ± 13 y 21 ± 4 , respectivamente. El sistema es capaz de selectivamente extraer ion litio de agua de mar.

6.4.1 Muestras reales

6.4.1.1 Caracterización

1980

La concentración de iones litio, sodio, potasio, magnesio y calcio determinadas en las muestras de agua de mar natural recolectadas se muestra en la Tabla 6.9

Procedencia	[Li ⁺] (mg kg ⁻¹)	[Na ⁺] (mg kg ⁻¹)	[K ⁺] (mg kg ⁻¹)	[Mg ²⁺] (mg kg ⁻¹)	[Ca ²⁺] (mg kg ⁻¹)
St. George Island, Estados Unidos	0.22±0.03	9870±110	359±22	1173±32	369±4
Santa Marta, Colombia	0.23±0.01	10732±134	401±10	1278±33	393±1
Referencia (Trujillo y Thurman, 2016)	0.18	10784	399	1284	415

Tabla 6.9: Concentración de cationes en las muestras de agua de mar natural.

La salinidad superficial del agua de mar tiende a ser mayor en inmediaciones a los Trópicos de Cáncer y Capricornio que en la Línea Ecuatorial (Trujillo y Thurman, 2016). Esto se debe a una combinación de factores ambientales que favorecen la evaporación de agua en la zona de los 1985 trópicos aumentando la concentración de sales en el agua. La evaporación masiva de agua en la zona Ecuatorial también es un factor importante pero a diferencia de la zona de los Trópicos, la precipitación constante de agua fresca aminora el impacto que esto genera.

Contrario a lo descrito en el párrafo anterior, el agua proveniente de St. George Island, Estados Unidos, presenta una concentración menor de cationes respecto al agua muestreada en Santa 1990 Marta, Colombia. Esto puede atribuirse a que la isla se encuentra en la Bahía de Apalachicola, donde desemboca el agua dulce del Río Apalachicola. Este es el río más grande del Estado de Florida. El agua del río diluye levemente el agua salada que rodea la isla donde fue tomada la muestra de agua. Por otro lado, la única fuente de 'agua dulce' cercana al punto de muestreo en Colombia es el Río Manzanares.⁴ El caudal del Río Manzanares es pequeño y la Bahía de Santa 1995 Marta donde desemboca se encuentra más abierta al mar con lo que la dilución de las especies en el agua marina es mucho menor.

6.4.1.2 Extracción y concentración de ion litio

Las muestras procedentes de las dos locaciones fueron mezcladas y se removieron los iones calcio y magnesio por precipitación/centrifugación. Se llevaron a cabo cuatro ciclos de extracción de 2000 ion litio renovando la disolución de agua de mar en el compartimiento de alimentación. Cada ciclo tuvo una duración de 4.5 horas.

La concentración de ion litio no es factible usando el sistema propuesto si no se reajusta la concentración de iones hidronio en la disolución de recuperación al final de cada ciclo de

⁴El Río Manzanares sufre de un terrible daño ambiental por descarga de aguas residuales y de varias toneladas de basura al año (Iguarán, 2019). Lamentablemente, hace muchos años que sus aguas dejaron de ser *dulces*.

2005 transporte. La acidez de la disolución de recuperación disminuye gradualmente. Al volverse alcalina esta disolución el transporte de ion litio no solo se detiene, sino que incluso es transportado de regreso hacia la disolución de alimentación como se muestra a partir del tercer ciclo en la Figura 6.16.

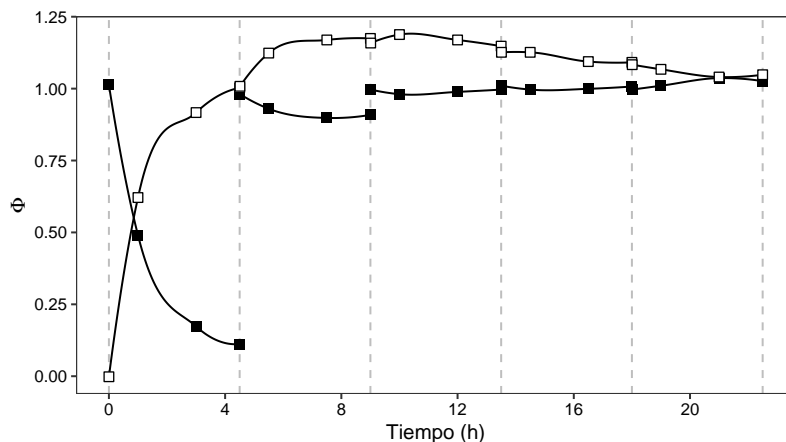


Figura 6.16: Perfil de transporte de ion litio cuando se intenta concentrar a partir de agua de mar natural sin reajustar la concentración de iones hidronio en la disolución de recuperación al final de cada ciclo. (■) ion litio en las disoluciones de alimentación y (□) ion litio en la disolución de recuperación. Disolución de recuperación: HCl 0.1 mol kg⁻¹.

2010 La concentración de iones hidronio en la disolución de recuperación debe ser reajustada al valor original de 0.10 mol kg⁻¹ al final de cada ciclo de extracción. La disminución en la concentración de iones hidronio en la fase de recuperación no fue importante cuando el ion litio se concentró a partir de una disolución de alimentación ideal. Cuando se usa agua de mar, el flujo de sodio y potasio hacia la disolución de recuperación es significativo a pesar de la buena selectividad del sistema. El flujo de cationes hacia la fase de recuperación conlleva un agotamiento de iones hidronio desde la misma. Si el flujo de cationes es significativo como en este caso, la disolución de recuperación puede volverse alcalina, y al desaparecer el gradiente de iones hidronio el transporte activo de iones litio se detiene.

2020 Se hizo un nuevo experimento reajustando la concentración de iones hidronio en la fase de recuperación al comienzo de cada ciclo. La concentración de iones litio, sodio, y potasio fue monitoreada en ambas disoluciones durante todo el proceso y los perfiles de transporte obtenidos se muestran en la Figura 6.17. Puede observarse que reajustar la concentración de iones hidronio al final de cada ciclo parece ser suficiente para lograr la concentración de ion litio. Otra alternativa pudo haber sido mantener constante la acidez de esta disolución, por medio de la adición de sustancias amortiguadoras de pH. Esta opción no fue evaluada porque se deseó mantener la matriz de la disolución de alimentación tan simple como fuese posible.

2025 La capacidad de la membrana para extraer ion litio se ve deteriorada tras cada ciclo. El perfil de transporte para la concentración de ion litio usando agua de mar (Figura 6.17(a)) difiere

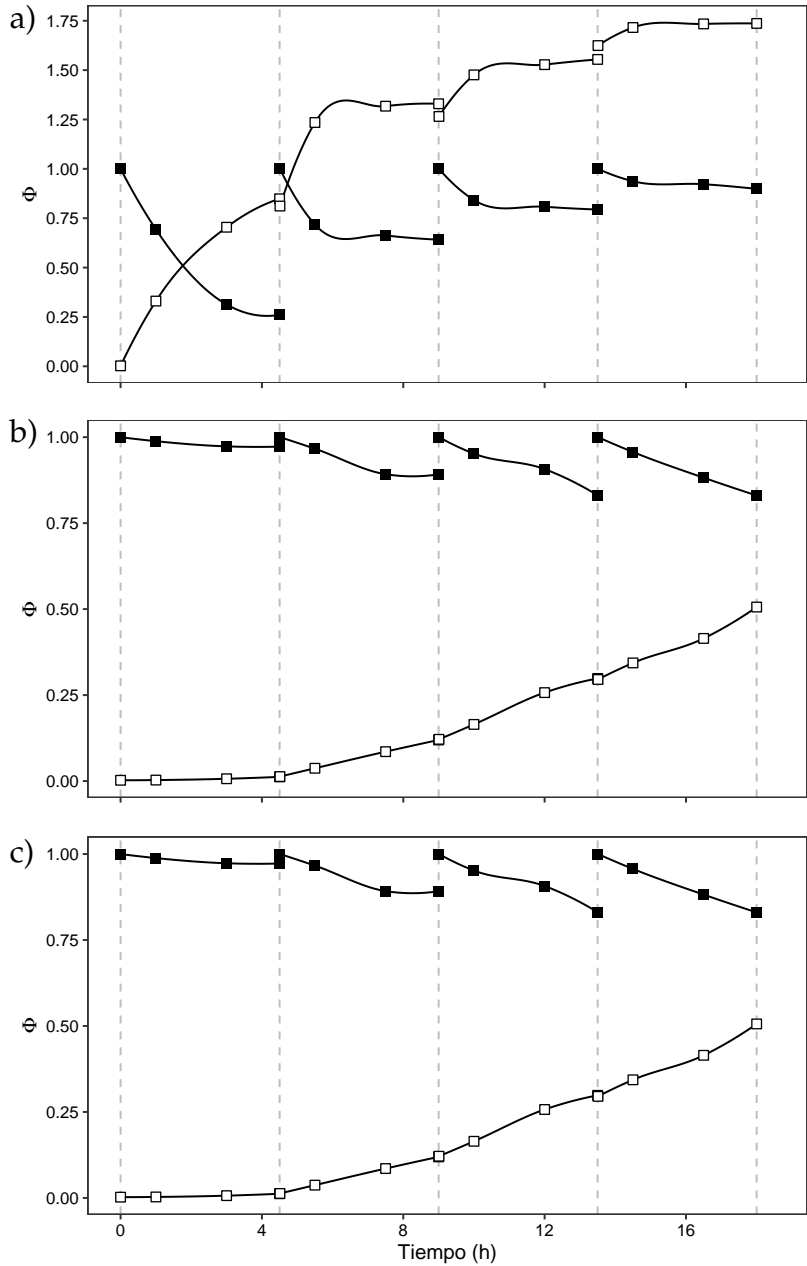


Figura 6.17: Perfil de transporte de ion litio (a), ion sodio (b), e ion potasio (c) a partir de agua de mar natural sin calcio ni magnesio. Las líneas discontinuas verticales corresponden al inicio o al final de cada ciclo. (■) especie en las disoluciones de alimentación y (□) especie en la disolución de recuperación. 7Disolución de recuperación: $\text{HCl } 0.1 \text{ mol kg}^{-1}$.

significativamente del obtenido cuando se usa una disolución de alimentación sin interferentes (Figura 6.14). Al usar una disolución de alimentación ideal, las pérdidas en la eficiencia del transporte disminuyen sutilmente tras cada ciclo y la membrana opera casi al 50% de su capacidad en el quinto ciclo de concentración. Cuando se usa agua de mar, la eficiencia del sistema en el segundo ciclo es la mitad de la obtenida en el primer ciclo. En el cuarto ciclo la cantidad de ion litio extraído es solo el 13% del que se extrae en el primer ciclo.

Un comportamiento muy diferente se observa para los cationes interferentes sodio y potasio. La fracción extraída de estos iones al final de cada ciclo es cada vez mayor. Excluyendo los cationes divalentes, la selectividad del sistema es $\text{Li}^+ \gg \text{Na}^+ > \text{K}^+$ (ver Sección 6.3.1). A partir del segundo ciclo, el orden entre sodio y potasio se invierte y el sistema empieza a extraer potasio con mayor eficiencia que con la que extrae sodio. En el cuarto ciclo la fracción de potasio que es transportada desde la disolución de alimentación es mayor a la de ion litio en casi un 10%. Esto se presenta a pesar de que el potasio se encuentra en un exceso molar respecto al ion litio de casi 400:1. La selectividad del sistema para extraer ion litio se pierde en este punto y el nuevo orden de afinidad de la membrana pasa a ser $\text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$. Los factores de separación de ion litio respecto a sodio y potasio en función del tiempo se muestran en la Figura 6.18. Los valores finales de estos factores son 4.9 y 3.4, respectivamente. Los datos del primer ciclo caen en el intervalo de los obtenidos para el mismo experimento cuando la extracción selectiva de ion litio se hizo a partir de la receta de agua de mar sintética simplificada (Figura 6.15(b))

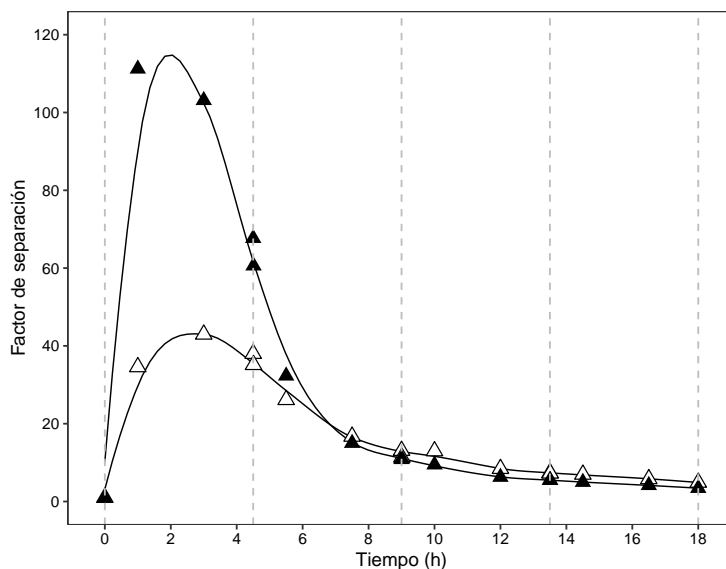


Figura 6.18: Factores de separación en función del tiempo para la concentración de ion litio usando agua de mar natural: (▲) Li^+/K^+ y (△) Li^+/Na^+ . Las líneas discontinuas verticales corresponden al inicio o al final de cada ciclo.

El factor de concentración de ion litio en agua de mar es 1.73 luego de cuatro ciclos de extracción. La eficiencia general de este proceso es de alrededor del 43%, significativamente menor a la reportada en la Sección 6.3.3 (64%).

6.5 Referencias

2050

- Alamdari, A., Rahimpour, M.R., Esfandiari, N., y Nourafkan, E. 2008. Kinetics of magnesium hydroxide precipitation from sea bitters. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(2):215 – 221, 2008. ISSN 0255-2701. doi: 10.1016/j.cep.2007.02.012.
- An, Jeon Woong, Kang, Dong Jun, Tran, Khuyen Thi, Kim, Myong Jun, Lim, Tuti, y Tran, Tam. 2012. Recovery of lithium from uyuni salar brine. *Hydrometallurgy*, 117-118:64 – 70, 2012. ISSN 0304-386X. doi: 10.1016/j.hydromet. 2055 2012.02.008.
- Chen, Qing Bai, Ji, Zhi Yong, Liu, Jie, Zhao, Ying Ying, Wang, Shi Zhao, y Yuan, Jun Sheng. 2018. Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis: Effect of coexisting cations on the migration of lithium. *Journal of Membrane Science*, 548:408–420, 2018. ISSN 18733123. doi: 10.1016/j.memsci.2017.11.040.
- Derringer, George y Suich, Ronald. 1980. Simultaneous optimization of several response variables. *Journal of Quality 2060 Technology*, 12(4):214–219, 1980. doi: 10.1080/00224065.1980.11980968.
- Dickson, Andrew y Goyet, Catherine. *Handbook of methods for the analysis of the various parameters of the carbon dioxide system in seawater*. Global survey of carbon dioxide in the oceans. U.S. Department of energy, 1994.
- Díaz, César H., Palacios, Noelia A., Verbeeck, Kristof, PrévotEAU, Antonin, Rabaey, Korneel, y Flexer, Victoria. 2019. Membrane electrolysis for the removal of Mg^{2+} and Ca^{2+} from lithium rich brines. *Water Research*, 154:117 – 124, 2065 2019. ISSN 0043-1354. doi: 10.1016/j.watres.2019.01.050.
- Ellison, S. L. y Thompson, M. 2008. Standard additions: myth and reality. *Analyst*, 133(8):992–997, 2008. doi: 10.1039/b717660k.
- Grömping, Ulrike. 2014. R package FrF2 for creating and analyzing fractional factorial 2-level designs. *Journal of 2070 Statistical Software*, 56(1):1–56, 2014.
- Harvianto, Gregorius Rionugroho, Kim, Seok-Hyeon, y Ju, Chang-Sik. 2016. Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater. *Rare Metals*, 35(12):948–953, 2016. ISSN 1867-7185. doi: 10.1007/s12598-015-0453-1.
- Iguarán, Agustín. 2019. Manzanares agoniza por 250 ton de basuras cada año. *Periódico El Heraldo, Colombia*, 2019.
- Israelachvili, Jacob N. 4 - interactions involving polar molecules. In Israelachvili, Jacob N., editor, *Intermolecular and 2075 Surface Forces (Third Edition)*, pages 71 – 90. Academic Press, San Diego, third edition edition, 2011. ISBN 978-0-12-375182-9. doi: 10.1016/B978-0-12-375182-9.10004-1.
- Lai, Xianrong, Xiong, Pan, y Zhong, Hui. 2020. Extraction of lithium from brines with high Mg/Li ratio by the crystallization-precipitation method. *Hydrometallurgy*, 192:105252, 2020. ISSN 0304-386X. doi: 10.1016/j.hydromet. 2080 2020.105252.
- Lenth, Russell V. 1989. Quick and easy analysis of unreplicated factorials. *Technometrics*, 31(4):469–473, 1989.
- Liu, Gui, Zhao, Zhongwei, y He, Lihua. 2020. Highly selective lithium recovery from high Mg/Li ratio brines. *Desalination*, 474:114185, 2020. ISSN 0011-9164. doi: 10.1016/j.desal.2019.114185.
- Marcus, Yizhak. 1994. A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes. *Biophysical Chemistry*, 51(2):111 – 127, 1994. ISSN 0301-4622. doi: 10.1016/ 2085 0301-4622(94)00051-4.

- Pranolo, Yoko, Zhu, Zhaowu, y Cheng, Chu Yong. 2015. Separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, 154:33 – 39, 2015. ISSN 0304-386X.
- Rodríguez de San Miguel, Eduardo, Aguilar, Julio César, y de Gyves, Josefina. 2008. Structural effects on metal ion migration across polymer inclusion membranes: Dependence of transport profiles on nature of active plasticizer. *Journal of Membrane Science*, 307(1):105–116, 2008. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/J.MEMSCI.2007.09.012.
- Shell Chemicals. 2016. Shellsol d70 composition. product sheet q7712. *Technical Datasheet*, 2016.
- Sugiura, Masaaki, Kikkawa, Masayoshi, y Urita, Shoji. 1989. *Journal of Membrane Science*. 42:47–55, 1989. doi: 10.1016/S0376-7388(00)82364-9.
- 2095 Tran, Tam y Luong, Van T. Chapter 3 - lithium production processes. In Chagnes, Alexandre y Światowska, Jolanta, editors, *Lithium Process Chemistry*, pages 81 – 124. Elsevier, Amsterdam, 2015. ISBN 978-0-12-801417-2. doi: 10.1016/B978-0-12-801417-2.00003-7.
- Trujillo, Alan P. y Thurman, Harold V. *Essentials of Oceanography*. Pearson, 12 edition, 2016. ISBN 0134073541,9780134073545.
- 2100 Vázquez, M.I., Romero, V., Fontàs, C., Anticó, E., y Benavente, J. 2014. Polymer inclusion membranes (PIMs) with the ionic liquid (IL) Aliquat 336 as extractant: Effect of base polymer and il concentration on their physical–chemical and elastic characteristics. *Journal of Membrane Science*, 455:312 – 319, 2014. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2013.12.072.
- Walters, Fred H., Parker, Lloyd R., Morgan, Stephen L., y Deming, Stanley N. *Sequential simplex optimization: a technique for improving quality and productivity in research, development, and manufacturing*. Chemometrics series. CRC Press, 1991. ISBN 9780849358944. URL <https://books.google.com.mx/books?id=hpxTAAAAMAAJ>.
- Witt, Katarzyna, Radzaminska-Lenarcik, Elzbieta, Kosciuszko, Artur, Gierszewska, Magdalena, y Ziuziakowski, Kamil. 2018. The influence of the morphology and mechanical properties of polymer inclusion membranes (PIMs) on zinc ion separation from aqueous solutions. 10(2):134, 2018. doi: 10.3390/polym10020134.
- 2110 Xiong, Xiaopeng, Inês, M., Almeida, G.S., Simeonova, Silvia, Spassov, Tony G., Cattrall, Robert W., y Kolev, Spas D. 2019. The potential of polystyrene-block-polybutadiene-block-polystyrene triblock co-polymer as a base-polymer of polymer inclusion membranes (PIMs). *Separation and Purification Technology*, 229:115800, 2019. ISSN 1383-5866. doi: 10.1016/j.seppur.2019.115800.
- Yamagata, Chieko y Paschoal, Jose O. *Systematic Precipitation of Magnesium Hydroxide Using NH4OH to Preparing MgO-PSZ Precursor Powder*, page 1874–1879. 2011.
- 2115 Zhang, Ye, Hu, Yuehua, Sun, Ning, Ahmed, Sultan, Wang, Li, y Sun, Wei. 2019. A novel precipitant for separating lithium from magnesium in high Mg/Li ratio brine. *Hydrometallurgy*, 187:125 – 133, 2019. ISSN 0304-386X. doi: 10.1016/j.hydromet.2019.05.019.



CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

7.1 Conclusiones

2120

En el presente estudio se encontraron las condiciones necesarias para extraer ion litio presente a bajas concentraciones en medios acuosos usando una membrana polimérica de inclusión de CTA. Los extractantes mas apropiados fueron LIX-54-100 y Cyanex 923 en una relación molar 2.15:1. La membrana no requiere la adición de un plastificante adicional en la composición de la membrana. El Cyanex 923 tiene la función doble como extractante y plastificante. El sistema presenta buena selectividad frente a los cationes alcalinos sodio y potasio pero los cationes divalentes no son excluidos eficientemente por la membrana. La metodología propuesta fue exitosamente aplicada a la extracción del ion litio presente en muestras de mar. Para esto es necesario retirar por precipitación los cationes divalentes. La propuesta que se hizo fue elevar el pH del medio con hidróxido de sodio, centrifugar la suspensión, añadir una pequeña cantidad de fosfato de amonio a la fase líquida y centrifugar de nuevo para retirar los sólidos suspendidos. El proceso de recobro de ion litio a partir de agua de mar, haciendo uso del protocolo propuesto en este trabajo se esquematiza en la Figura 7.1.

La reutilización de las disoluciones de recuperación permiten concentrar al ion litio. Esto fue posible con las disoluciones ideales en las que el ion litio es el único catión metálico presente y con las muestras de agua de mar que contienen excesos molares de iones sodio y potasio de 18000 y 400, respectivamente frente al ion litio. Cuando se concentra el ion litio presente en agua de mar es necesario restaurar el gradiente protónico a través de la membrana al final de cada ciclo para que el transporte pueda ocurrir. No se evaluó la opción de mantener constante el pH de la disolución de recuperación haciendo uso de sustancias amortiguadoras de pH porque se deseó mantener la matriz de las disoluciones tan simple como fuese posible. La selectividad y la eficiencia de la membrana se deterioran con cada ciclo de uso.

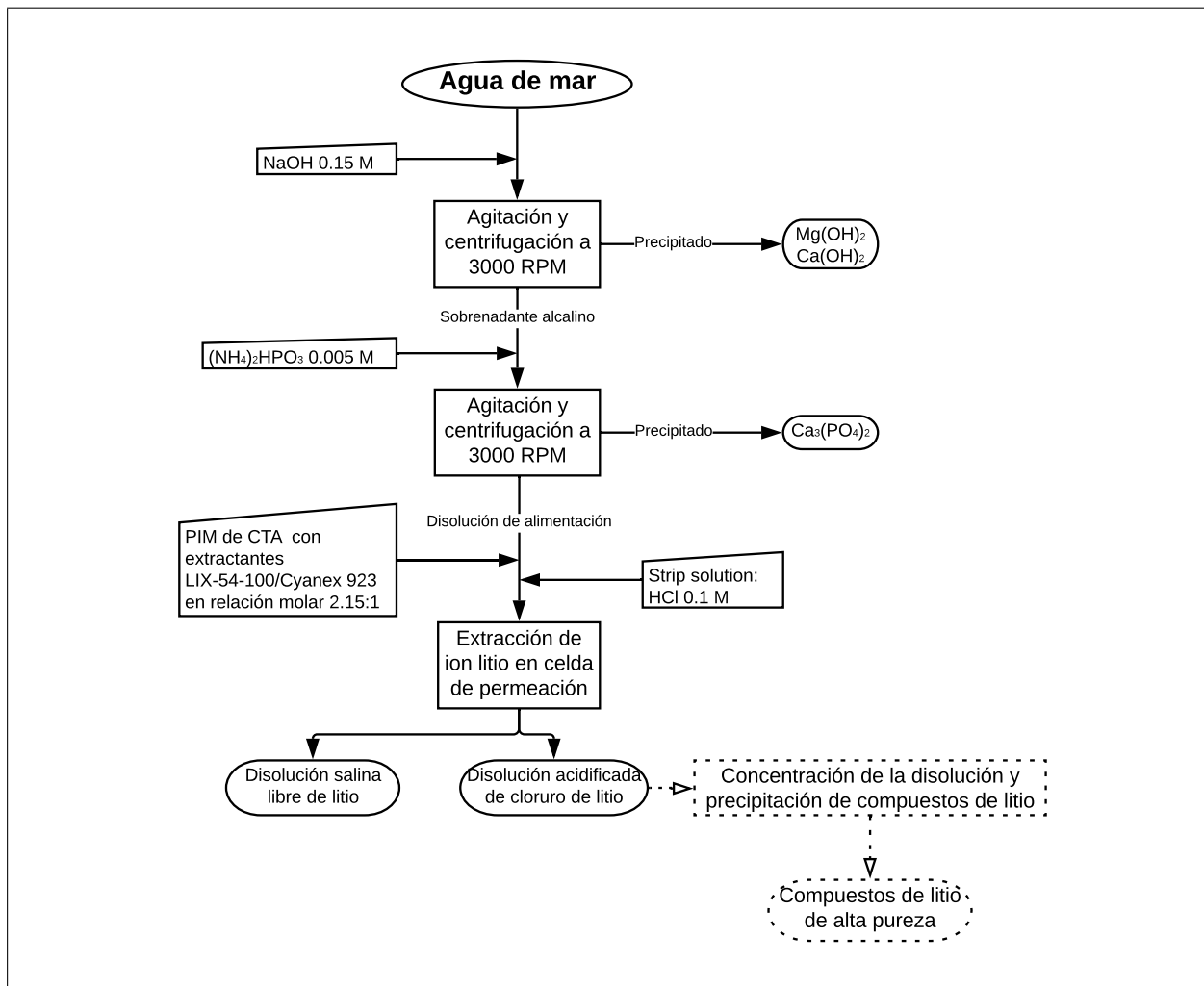


Figura 7.1: Proceso de recobro de ion litio a partir de agua de mar. La sección del diagrama en línea discontinua son los pasos que no fueron considerados en el presente trabajo.

La membrana puede ser reutilizada pero tras cada ciclo de uso se pierde eficiencia en el proceso. La membrana tiene una estabilidad regular al conservar solo el 60% de su capacidad tras diez
 2145 ciclos de uso de seis horas. El deterioro de la membrana es más marcado cuando se usa agua de mar como disolución de alimentación. Cuando se compara agua de mar sintética simplificada y agua de mar natural el comportamiento del sistema es prácticamente el mismo.

El coeficiente de permeabilidad de la membrana frente al ion litio, calculado con la Ecuación 2.6, es $2.1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. La selectividad del sistema luego de retirar los cationes divalentes del medio
 2150 es $\text{Li}^+ \gg \text{Na}^+ > \text{K}$. Los factores de separación en respecto al sodio y al potasio en agua de mar alcanzan valores de hasta 40 y 110, respectivamente. En los factores de separación los valores más altos representan un sistema más selectivo.

Respecto a la disolución de alimentación, se encontró que para que el transporte de ion litio sea posible usando el sistema propuesto, es necesario que la disolución de alimentación sea alcalina.
 2155 Debido a la naturaleza del algoritmo simplex modificado escogido para optimizar el sistema, no

se determinó el valor mínimo de pH necesario para que el transporte de ion litio ocurra, pero este valor debe encontrarse por encima del pKa del LIX-54-100. El pKa del LIX-54-100 debe ser similar al del benzoilacetona (9.61 (Witt y Radzaminska-Lenarcik, 2017)).

Se ha dado cumplimiento al objetivo general y a los objetivos específicos del proyecto. La hipótesis inicial del trabajo ha sido confirmada. El método propuesto podría eventualmente ser adaptado a una escala mayor a la del laboratorio, pero antes de eso deben hacerse consideraciones cuidadosas sobre el posible impacto ambiental y social que puede conllevar la extracción de ion litio a partir de agua de mar. Parece razonable suponer que el impacto a los ecosistemas marinos a causa de la disminución en la concentración de ion litio puede ser pequeño debido al inmenso volumen de agua contenida en los océanos. La extracción del 0.5% del ion litio presente en los océanos representa una cantidad de litio mucho mayor a la que se ha extraído en toda la historia de la humanidad.

La ecuación empírica propuesta para modelar los perfiles de transporte presenta un excelente ajuste a los datos experimentales y ha resultado de gran ayuda para estudiar la evolución del sistema. De manera similar, el método planteado en la Sección 2.4.1.1 para determinar la significancia del efecto de variables explicatorias en un diseño factorial fraccionado ha arrojado resultados muy similares a los que pueden obtenerse con el método gráfico que deriva del diagrama de Daniel o con el método de Lenth para determinar la significancia de dichos efectos. Esta metodología presenta algunas similitudes con el algoritmo Mínimos Cuadrados Parciales Iterativos No Lineales (NIPALS) que optimiza el número de componentes principales necesarios para describir adecuadamente un conjunto de datos tras la transformación lineal de un Análisis de Componentes Principales (PCA) (Wehrens, 2011). Determinar la significancia por este método puede presentar una ventaja sobre el análisis gráfico con los diagramas de Daniel de que no se requiere la asunción *escasez* de efecto.

El paquete `transmem` facilitó significativamente el tratamiento de los datos producidos. Las representaciones gráficas que genera son claras, consistentes y estéticas. Tras unos pocos meses luego de su aceptación en el repositorio oficial CRAN (Paredes y Rodríguez de San Miguel, 2020), el paquete ya cuenta con más de 2000 descargas. Se trabajará en su difusión para que sea de utilidad para un mayor número de grupos de investigación que trabajan en el transporte a través de membranas.

7.2 Perspectivas

En el presente trabajo la separación del ion litio no concluyó en la obtención final de un compuesto sólido sino que se obtuvo una disolución en la cual la relación molar de ion litio respecto a otros cationes metálicos es mucho mayor a la originalmente presentada en el agua de mar. La concentración de ion litio en este medio sigue siendo demasiado pequeña como para producir un compuesto de ion litio con un alto nivel de pureza por alguna técnica como precipitación

(Nishihama et al., 2011). La obtención de un reactivo con valor comercial a un buen nivel de pureza a partir de la disolución resultante del presente protocolo puede ser el paso a seguir si se desea continuar con el desarrollo del método de extracción propuesto.

2195 Múltiples mejoras pueden ser implementadas al proceso con el fin de proponer una vía más plausible hacia la aplicación del método en el mundo real.

Respecto a los iones divalentes del medio, se ha reportado que el uso de hidróxido de sodio como agente precipitante para la remoción de magnesio presenta conflictos en la posterior separación de fases porque el precipitado que se forma tiene características coloidales (An et al., 2200 2012). El protocolo propuesto en este trabajo involucra hidróxido de sodio e incluye pasos de maduración de precipitado con agitación vigorosa y centrifugación a 3000 RPM durante cinco minutos. La separación de fases fue lograda efectivamente y el precipitado formado tiene una excelente consistencia que permite voltear deliberadamente las celdas de centrifugación para recuperar las aguas madres. Considerando las afirmaciones de An et al. (2012), es probable que 2205 este comportamiento tan ideal no sea tan fácil de lograr en escala de planta piloto o planta de producción.

Una alternativa que valdría la pena probar para remover el magnesio y el calcio puede ser el método de electrólisis de membrana propuesto por Díaz et al. (2019). Esta puede ser una excelente alternativa para retirar estos cationes del agua de mar sin aumentar la concentración de iones 2210 sodio en el medio. Otra ventaja de este procedimiento es que los hidróxidos de calcio y magnesio se obtienen individualmente como precipitados de alto nivel de pureza y podría ser posible su comercialización, con lo que la viabilidad económica del proyecto en conjunto podría ser mayor. Este proceso de electrólisis de membrana puede proveer al medio de la alcalinidad requerida para el proceso de extracción de ion litio usando el protocolo del presente trabajo. La membrana 2215 que requiere el método de Díaz et al. (2019) es selectiva a aniones y transporta iones cloruro para mantener la electroneutralidad en ambos compartimientos de la celda. La membrana además evita que los protones generados en el compartimiento anódico neutralicen la disolución y se residuelvan los hidróxidos que se están retirando. La membrana selectiva a aniones podría ser innecesaria si se usa un ánodo de plata, sobre el cual podría depositarse cloruro de plata a medida 2220 que en el cátodo se presenta la evolución de hidrógeno con la respectiva formación de iones hidroxilo como consecuencia de la reducción del agua. El electrodo de plata queda recubierto de cloruro de plata con lo que en algún momento quedaría inutilizable, pero puede ser regenerado a través de la inversión del potencial aplicado (en una disolución salina) para reducir la plata del cloruro de plata.

2225 Por otro lado, para concentrar el licor de ion litio que se obtiene como disolución de recuperación, puede probarse la ósmosis directa usando membranas de CTA que ha sido aplicada por Li et al. (2018) para retirar parte importante del disolvente y aumentar la concentración de ion litio en una salmuera de un lago salado. Esta técnica no produce subproductos indeseables y el gasto energético es mínimo dado que contrario a la ósmosis inversa, la fuerza motriz en este caso es el

potencial osmótico propio de las disoluciones. Como disolución de arrastre podría usarse el agua 2230 de mar que ya fue utilizada en el proceso de extracción de ion litio.

Durante los experimentos de concentración de ion litio de agua de mar, la celda de transporte se dejó en laboratorio durante una semana y se observó una disminución progresiva del volumen de la disolución de recuperación con un aumento de similar proporción en el volumen de la disolución de alimentación. No se determinó si el ion litio presente en la disolución de 2235 recuperación había aumentado su concentración, pero es probable que un proceso de ósmosis directa haya tenido lugar ya que membranas de CTA han demostrado ser de utilidad para este tipo de procedimientos (Li et al., 2018).

Un trabajo futuro podría incorporar un potencial eléctrico como fuerza motriz para el transporte de ion litio a través de la PIM. Los métodos electroquímicos acoplados a membranas selectivas 2240 son actualmente muy estudiados y han sido exitosamente aplicados a la extracción de ion litio a partir de agua de mar (Liu et al., 2019). Adaptar este enfoque a la PIM propuesta en esta tesis podría generar electrodialisis selectiva de membrana. Esta combinación de técnicas ha sido empleada en distintas ocasiones para mejorar el transporte de diversas especies a través de PIMs (Kaya et al., 2016; See et al., 2013) pero aún no ha sido aplicada al transporte de ion litio a través 2245 de estas membranas.

El impacto ambiental de la fabricación de las membranas podría disminuirse si se evalúa la preparación de las PIMs usando el proceso libre de disolventes reportado por Vera et al. (2019). Al no usar disolventes orgánicos clorados, la emisión de vapores perjudiciales para la atmósfera es anulada. Esto requiere que se caractericen térmicamente los extractantes y que se reemplace el 2250 polímero base por uno con punto de fusión más bajo Vera et al. (2019).

La estabilidad y la permeabilidad de la membrana frente a iones litio podría incrementarse significativamente si se incursiona en el uso de polímeros base entrecruzables para producir PIMs de *nueva generación* (O'Bryan et al., 2017).

Finalmente, un nuevo trabajo de tesis relacionado con la extracción de ion litio usando PIMs 2255 podría involucrar el uso de líquidos iónicos similares a los reportados por Zante et al. (2019) o por Shi et al. (2020). El desempeño de esta nueva membrana puede ser comparado con el de las membranas reportadas en el presente trabajo. Las perspectivas propuestas en párrafos anteriores podrían ser probadas en la membrana que resulte más apta tras hacer la comparación. El trabajo interdisciplinar involucraría la síntesis de los líquidos iónicos y el estudio del sistema 2260 electroquímico para la extracción.

7.3 Referencias

- An, Jeon Woong, Kang, Dong Jun, Tran, Khuyen Thi, Kim, Myong Jun, Lim, Tuti, y Tran, Tam. 2012. Recovery of lithium from uyuni salar brine. *Hydrometallurgy*, 117-118:64–70, 2012. ISSN 0304-386X.
- 2265 Díaz, César H., Palacios, Noelia A., Verbeeck, Kristof, PrévotEAU, Antonin, Rabaey, Korneel, y Flexer, Victoria. 2019. Membrane electrolysis for the removal of Mg²⁺ and Ca²⁺ from lithium rich brines. *Water Research*, 154:117 – 124, 2019. ISSN 0043-1354. doi: 10.1016/j.watres.2019.01.050.
- Kaya, Ahmet, Onac, Canan, y Alpoguz, H. Korkmaz. 2016. A novel electro-driven membrane for removal of chromium ions using polymer inclusion membrane under constant D.C. electric current. *Journal of Hazardous Materials*, 317: 1–7, 2016. doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2016.05.047.
- 2270 Li, Jinli, Wang, Min, Zhao, Youjing, Yang, Hongjun, y Zhong, Yuan. 2018. Enrichment of lithium from salt lake brine by forward osmosis. *Royal Society Open Science*, 5(10):180965, 2018. doi: 10.1098/rsos.180965.
- Liu, Gui, Zhao, Zhongwei, y Ghahreman, Ahmad. 2019. Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review. *Hydrometallurgy*, 187:81 – 100, 2019. ISSN 0304-386X. doi: 10.1016/j.hydromet.2019.05.005.
- 2275 Nishihama, Syouhei, Onishi, Kenta, y Yoshizuka, Kazuharu. 2011. Selective recovery process of lithium from seawater using integrated ion exchange methods. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29(3):421–431, 2011. doi: 10.1080/07366299.2011.573435.
- O'Bryan, Yukie, Truong, Yen B., Cattrall, Robert W., Kyratzis, Ilias L., y Kolev, Spas D. 2017. A new generation of highly stable and permeable polymer inclusion membranes (PIMs) with their carrier immobilized in a crosslinked semi-interpenetrating polymer network. application to the transport of thiocyanate. *Journal of Membrane Science*, 529:55 – 62, 2017. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2017.01.057.
- 2280 Paredes, Cristhian y Rodríguez de San Miguel, Eduardo. *transmem: Treatment of Membrane-Transport Data*, 2020. URL <https://CRAN.R-project.org/package=transmem>. R package version 0.1.1.
- See, Hong Heng, Stratz, Simone, y Hauser, Peter C. 2013. Electro-driven extraction across a polymer inclusion membrane in a flow-through cell. *Journal of Chromatography A*, 1300:79–84, 2013. ISSN 00219673. doi: 10.1016/j.chroma.2013.01.062.
- Shi, Chenglong, Li, Hongxia, Liu, Bing, Qin, Yaru, y Song, Guixiu. 2020. Solvent extraction of lithium from aqueous solution using an ammonium ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids*, 304:112756, 2020. ISSN 0167-7322. doi: 10.1016/j.molliq.2020.112756.
- 2290 Vera, Ruben, Anticó, Enriqueta, Eguiazábal, José Ignacio, Aranburu, Nora, y Fontàs, Clàudia. 2019. First report on a solvent-free preparation of polymer inclusion membranes with an ionic liquid. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 24(10):1845, 2019. ISSN 1420-3049. doi: 10.3390/molecules24101845.
- Wehrens, Ron. *Chemometrics with R: Multivariate Data Analysis in the Natural Sciences and Life Sciences*. Use R! Springer Berlin Heidelberg, 2011. ISBN 9783642178412. URL https://books.google.com.mx/books?id=0jdNQ_Xrhu8C.
- 2295 Witt, Katarzyna y Radzimska-Lenarcik, Elzbieta. 2017. Studies of the aromatic β -diketones as extractant of copper ions. *E3S Web of Conference*, 18:01016, 2017. doi: 10.1051/e3sconf/20171801016.
- Zante, Guillaume, Boltoeva, Maria, Masmoudi, Abderrazak, Barillon, Rémi, y Trébouet, Dominique. 2019. Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes. *Journal of Membrane Science*, 580:62 – 76, 2019. ISSN 0376-7388. doi: 10.1016/j.memsci.2019.03.013.

A

ARTÍCULO ACEPTADO EN REVISTA DESALINATION

Los resultados de la presente tesis fueron recopilados en un artículo de investigación que se publicó en la revista de primer cuartil Desalination. La revista Desalination publica artículos relacionados con ciencia y tecnología de desalinización y purificación de agua. Entre sus tópicos de interés se incluye la recuperación de recursos a partir de salmueras. El manuscrito se incluye en las siguientes páginas de esta tesis.



Contents lists available at ScienceDirect

Desalination

journal homepage: www.elsevier.com/locate/desal

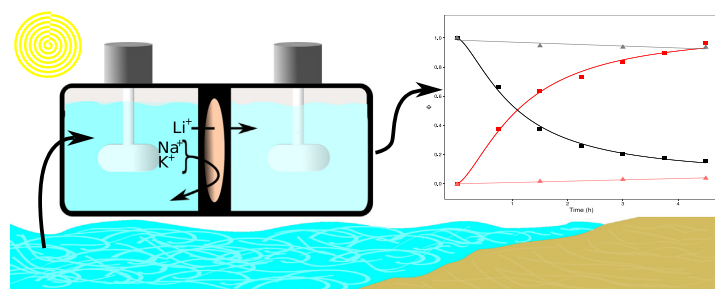
Selective lithium extraction and concentration from diluted alkaline aqueous media by a polymer inclusion membrane and application to seawater



Cristhian Paredes, Eduardo Rodríguez de San Miguel*

Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM, Ciudad Universitaria, 04510 Ciudad de México, Mexico

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Lithium recovery
 Polymer inclusion membranes
 Synergistic extraction
 Seawater
 Valuable metals

ABSTRACT

A method capable of selectively extracting and concentrating lithium from diluted alkaline aqueous media is proposed using a polymer inclusion membrane composed of cellulose triacetate (CTA) and the carriers LIX-54-100 and Cyanex 923 without the addition of plasticizer. Transport conditions were optimized using the modified simplex algorithm. The system can transport lithium against its concentration gradient due to a coupled hydrogen ions countertransport. Under optimized conditions, the membrane can be reused up to 10 times before losing 40% of its initial capacity. Using the proposed system, lithium can be concentrated from diluted aqueous media in presence of high quantities of other metallic cations to get a lithium chloride solution from which it would be easier to get valuable high purity lithium compounds. The membrane was used to extract and concentrate lithium from synthetic and natural seawater and good selectivity and recovery were achieved.

1. Introduction

Lithium has become a strategic element since modern lifestyle requires us to have efficient and lightweight ways to store energy [1,2].

As the lightest solid element having also the higher redox potential and heat capacity, lithium fits perfectly many of our necessities due to its excellent energy storage density besides many other useful properties of its compounds. Lithium natural reserves exist mainly in hard rock and

Abbreviations: PIM, polymer inclusion membrane; CTA, cellulose triacetate; PVC, poly(vinylchloride); FAES, Flame Atomic Emission Spectrometry; FAAS, Flame Atomic Absorption Spectrometry; RPM, revolutions per minute; FPS, frames per second; RGB, red green blue

* Corresponding author.

E-mail address: erdsmsg@unam.mx (E. Rodríguez de San Miguel).

<https://doi.org/10.1016/j.desal.2020.114500>

Received 7 February 2020; Received in revised form 28 April 2020; Accepted 29 April 2020
 0011-9164/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

clay minerals and brines of salt lakes, geothermal water, groundwater, and seawater. The extraction process from solids involves high cost-demanding and environment-hazardous operations and an increasingly scarce raw material. On the other hand, extracting the lithium that is present in natural liquid sources is usually accomplished by cheaper hydrometallurgy processes which have the advantage of having the element already present in solution. The fast-growing demand for this element could overcome the predicted availability by the next few decades [3,4]. The growing lithium demand is greatly influenced by a transport sector shifting to electric propulsion as a low-carbon technology in a world looking for stop climate change [5]. In these terms, more research is required to find practical ways to extract lithium from resources that are not currently being extracted due to economic constraints that mainly arises from a very low lithium concentration and a high relative concentration of other species.

Oceans compose the biggest known earth's lithium reserves. The water in the oceans has an estimated total volume of $1.37 \times 10^9 \text{ km}^3$ and an average lithium concentration of $0.17\text{--}0.18 \text{ mg kg}^{-1}$ [2,6,7]. Total lithium amount in the oceans (250 million tons) is much bigger than the combined resources of the lithium-rich countries (14 million tons) [8]. Lithium extraction from seawater is not currently possible at the industrial scale for the reasons mentioned above [3].

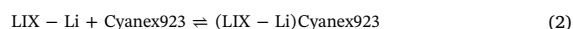
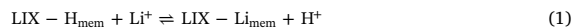
The predicted shortages of the element may cause inflation in the cost making economically viable its extraction from very diluted media. Several strategies like solvent Extraction (SX) [9–11], combined cation exchange membranes [12,13], specific adsorption [14], selective electrolysis and electroanalysis [7,8,15], nanofiltration [16,17], supported liquid membranes (SLM) [18–21] and recently, polymer inclusion membranes (PIM) [22] has been studied to extract lithium from liquid sources. Some of these methods have not been applied to real sample matrices and most of them are far from being implemented at industrial scale.

Carrier mediated lithium extraction using SX and SLMs usually involves the use of two carriers that present synergism when used together. The mixture of acidic bidentate carriers with neutral solvating carriers saturates the lithium 4-sites coordination sphere creating a lipophilic neutral compound [23]. Harvianto et al. reported the use of TTA (thenoyltrifluoroacetone) and TOPO (trioctylphosphine oxide) in kerosene to extract lithium from seawater and achieved 65% efficiency [24]. The same extractants were later used by Cai et al. in the first report of a PIM for the extraction of lithium from synthetic solutions [22]. The synergistic solvent extraction of lithium ions from chloride solutions using LIX-54-100 and Cyanex 923 carriers was firstly reported by Pranolo et al. [9] and the authors achieved a 97% lithium recovery in a synthetic solution containing the monovalent ion sodium and obtained good selectivity. Similar approaches have been widely applied to several SLM lithium extractions [11].

A polymer inclusion membrane (PIM) is a non-porous physical barrier that incorporates extractants (carriers) and a plasticizer into a polymer matrix usually made of cellulose triacetate (CTA) or poly(vinyl chloride) (PVC) [25]. Similar in operation and performance to supported liquid membranes (SLM) which is a porous physical barrier that holds an organic solution of the extractants inside the channels of the membrane [26], PIMs have demonstrated good suitability to extract several valuable metals from seawater overcoming the stability issues commonly related to the use of some SLM systems [27].

Here we present a PIM system capable of selectively extracting and concentrating lithium ions from seawater after two not highly energy-demanding precipitation steps. The synergistic solvent extraction of lithium ions from chloride solutions using LIX-54-100 and Cyanex 923 carriers was firstly reported by Pranolo et al. [9]. Similar approaches have been applied to several SLM lithium extractions [11]. SLM and PIM systems present the advantage over traditional solvent extractions that they use smaller carriers amounts and allow the extraction and stripping steps to be performed simultaneously in processes that can be adapted to work on continuous flow settings [25].

LIX-54-100 (main component 1-phenyldecanone-1,3-dione [28]) is a β -diketone chelating carrier that presents keto-enol tautomerism. In the enolic form, it is capable of reversely exchange the mildly acidic proton by a lithium cation producing a neutral chelate than can be solvated and transported across the membrane by the Cyanex 923 (main component trialkylphosphine oxide, with hexyl and octyl groups [29]). Several β -diketones and solvation extractants have been combined to synergistically extract lithium ions using membranes [11,22]. Involved reactions are lithium chelation by LIX-54-100 before neutral chelate solvation by Cyanex 923:



The above reactions occur as written in the feed side of the membrane-solution interface and occur in the reverse direction at the strip side of the membrane-solution interface. The driving force is a marked hydronium concentration gradient between the acidic strip solution and the alkaline feed solution. Transport of metal cations can proceed until this proton gradient vanishes but the process may be limited by membrane stability.

In this work lithium recovery and concentration using a PIM system containing the synergic LIX-54-100/Cyanex 923 extractant mixture is optimized and studied in terms of its efficiency factors (permeability, selectivity and stability) with the aim of evaluating its potentiality as a separation method of the metal from diluted alkaline aqueous media. An application to synthetic and natural seawaters is presented as well.

2. Experimental

2.1. Reagents and apparatus

All aqueous solutions were prepared using analytical grade reagents and deionized water. Extractants Cyanex 923 and LIX-54-100 were kindly provided by Cytec Canada Inc. and Cognis Corporation, respectively. Cellulose triacetate (CTA, Aldrich, Acetyl content 43.6 wt%), M_w 72,000 to 74,000 g mol^{-1}), dichloromethane (DCM, J.T. Baker), sodium chloride (Monterey), potassium chloride (Merck), calcium chloride dihydrate (Merck), magnesium sulfate heptahydrate (Merck), hydrochloric acid (Sigma-Aldrich), ammonia hydroxide (Sigma-Aldrich), diammonium hydrogen phosphate (Merk) and sodium hydroxide (Mallinckrodt) were used. Lithium and magnesium chloride solutions were prepared by dissolving the respective carbonates (Aldrich) in stoichiometric diluted hydrochloric acid. All reagents were used without further purification.

Lithium, sodium and potassium ions concentrations were determined by Flame Atomic Emission Spectrometry (FAES, Perkin-Elmer 3100 atomic absorption spectrometer). Calcium and magnesium ion concentration were determined by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS, Perkin-Elmer 3100 atomic absorption spectrometer). The analysis were performed under manufacturer recommended conditions. Most determinations were made using external standard calibration with matrix matching. Lithium determination on the seawater matrix was made using a single-point standard addition method [30].

2.2. Polymeric inclusion membranes preparation

Membranes were prepared by the casting-evaporation procedure described elsewhere [31]. Weighed amounts of the base polymer and extractants were dissolved in 10 mL DCM by magnetic stirring for at least 2 h. The homogeneous solution was quantitatively transferred to a 5 cm diameter Pyrex® glass Petri dish, loosely covered and allowed to slowly evaporate overnight. Transparent homogeneous films were formed. Flooding the Petri dish with water facilitated the membrane peeling off from the glass.

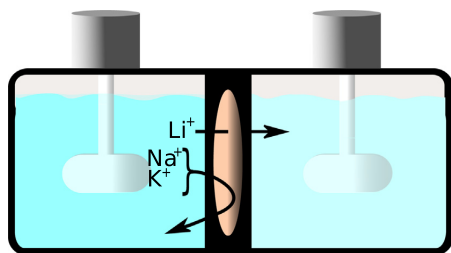


Fig. 1. Scheme of permeation cell used.

Table 1
Cations present in the simplified synthetic seawater recipe used.

Cation	Conc. (mg kg ⁻¹)	Relative molar ratio
Na ⁺	10,780	18,000
Mg ²⁺	1280	2030
Ca ²⁺	415	400
K ⁺	390	390
Li ⁺	0.18	1

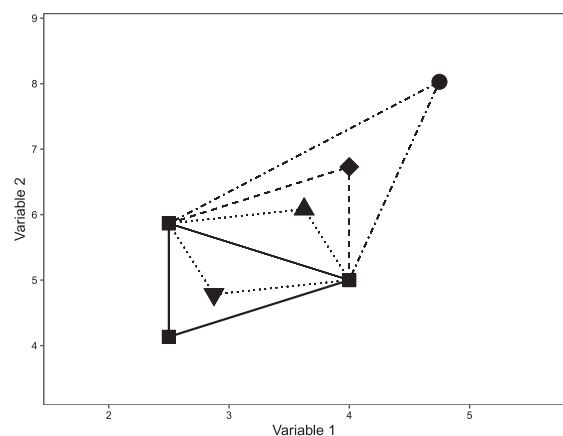


Fig. 2. Possible movements in a two-dimensional simplex. Original vertexes (squares), reflection (square rotated 45°), expansion (circle), contraction on the reflection side (up-pointing triangle) and contraction on the worst vertex side (down-pointing triangle).

Table 2
Starting simplex coordinates.

	X1	X2	X3	X4	β^{-1}
Start	70	2.00	0.010	0.07	-
Step size	20	1.00	0.010	-0.06	-
Vertex 1	70.0	2.00	0.010	0.07	0.487
Vertex 2	50.0	2.75	0.010	0.07	0.397
Vertex 3	50.0	1.75	0.016	0.07	0.254
Vertex 4	50.0	1.75	0.007	0.04	0.268
Vertex 5	50.0	2.75	0.007	0.04	0.345

Membranes were flexible and had good mechanical strength despite the absence of plasticizer in its formulation. As reported in several studies [22,32,33], this is possible due to the double function carrier/plasticizer by one of the extractants. We found that the transport process had better repeatability when the membrane side that was against the glass surface (smoother than the air-exposed side) was facing the source solution. Membrane thickness was measured using a Fowler

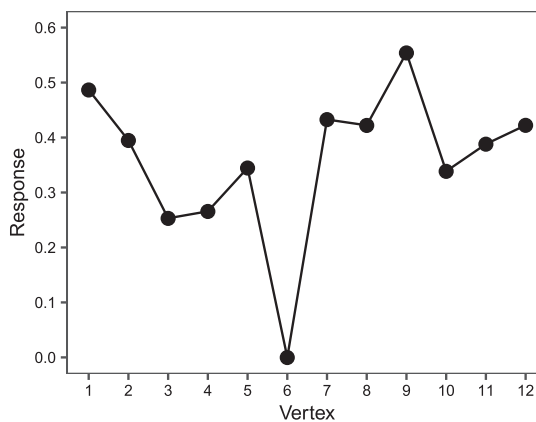


Fig. 3. Response against vertex number in simplex optimization. Best results at vertex 9.

Table 3
New vertexes evaluated during optimization. Movements R, Cw and E means reflection, contraction on the worst vertex side and expansion of the simplex, respectively. For details see reference [46].

Vertex	Movement	X1	X2	X3	X4	β^{-1}
6	R	60.0	2.88	0.000	0.04	0.000
7	Cw	52.5	2.03	0.012	0.06	0.434
8	R	61.2	3.02	0.013	0.08	0.424
9	R	66.8	2.15	0.016	0.10	0.554
10	E	75.3	1.85	0.020	0.13	0.343
11	R	75.3	1.85	0.016	0.09	0.388
12	Cw	56.3	2.52	0.011	0.07	0.422

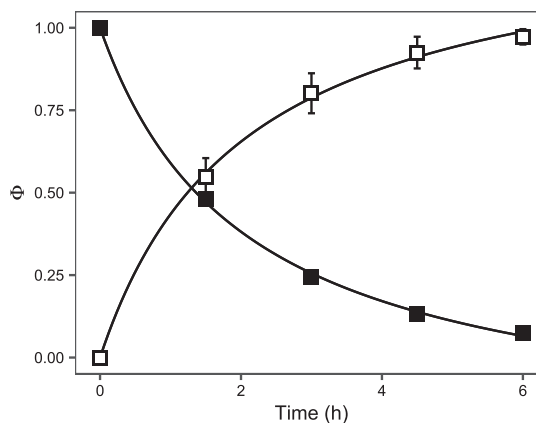


Fig. 4. Lithium transport profile for feed (filled squares) and strip (void squares) solutions under optimized conditions. Feed solution: NH₄OH 0.016 mol kg⁻¹ and LiCl 2 mg kg⁻¹ as Li⁺. Strip solution: HCl 0.10 mol kg⁻¹.

IP54 digital gauge screw micrometer.

2.3. Transport experiments

A 200 mL permeation cell (Fig. 1) was used. The membrane exposed area was 19.6 cm² and the initial amount of solution at each side of the cell was 85 mL. After system optimization, the strip solution was 0.10 mol kg⁻¹ hydrochloric acid while the feed solution was composed of

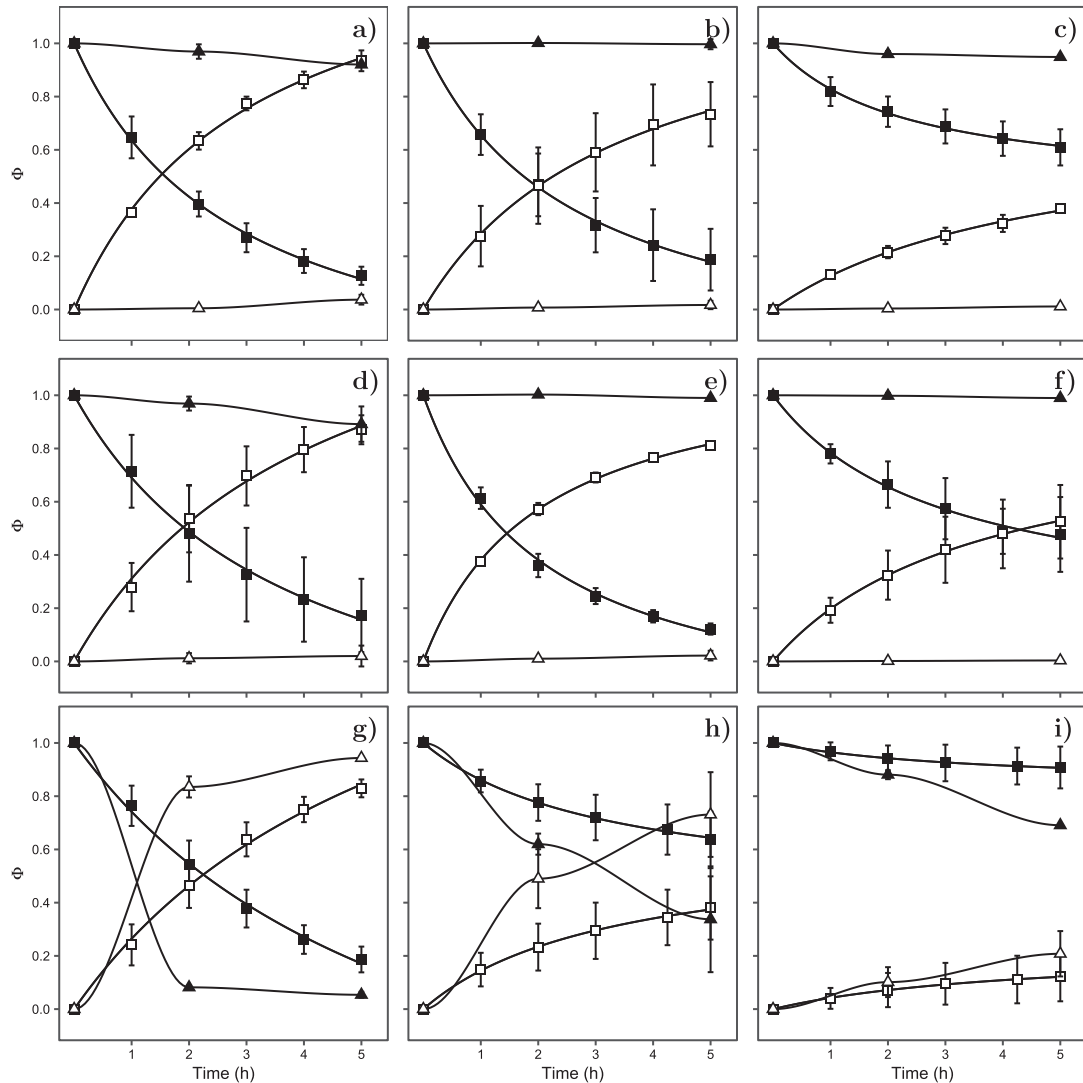


Fig. 5. Transport profiles for the systems containing lithium (squares) and other cation (triangles): Na⁺ 1:1 (a), Na⁺ 1:10 (b), Na⁺ 1:100 (c), K⁺ 1:1 (d), K⁺ 1:10 (e), K⁺ 1:100 (f), Mg²⁺ 1:1 (g), Mg²⁺ 1:10 (h) and Mg²⁺ 1:100 (i). Feed fractions are in filled polygons and strip fractions are in void polygons. Feed solution: NH₄OH 0.016 mol kg⁻¹, LiCl 2 mg kg⁻¹ as Li⁺ and secondary cation (Na⁺, K⁺ or Mg²⁺) chloride salt in respective molar ratio. Strip solution: HCl 0.10 mol kg⁻¹.

Table 4
Separation factors between lithium and other cations at several mole ratios.

Cation	Mole ratio		
	1:1	1:10	1:100
Na ⁺	5.4	47	33
K ⁺	8.0	36	122
Mg ²⁺	0.87	0.55	0.60

0.016 mol kg⁻¹ ammonium hydroxide. Lithium initial concentration in feed phase was kept constant at 2 mg kg⁻¹. Solutions were mechanically stirred at 600 ± 50 RPM. The agitation speed was determined using a high-speed camera (240 FPS) and the RGB profile tool of the Open Source Physics video processing software Tracker [34]. Under

these hydrodynamic conditions, we found little to no dependency on the agitation speed on transport efficiency. Small aliquots were taken at regular time intervals to monitor metal concentration changes in the solutions.

For the selectivity studies, feed solutions were added with Na⁺, K⁺ and Mg²⁺ at molar ratios Mⁿ⁺/Li⁺ 1:1, 10:1 and 100:1. Corresponding mass ratios were as high as 331:1, 563:1 and 350:1 for Na⁺, K⁺ and Mg²⁺, respectively.

Membrane reuse capabilities were tested by changing feed and strip solutions 10 times each 6 h. The strip compartment was soaked with deionized water between cycles. Concentration experiments were made renewing feed solution 5 times every 6 h while using the same membrane and strip solution.

C. Paredes and E. Rodríguez de San Miguel

Desalination 487 (2020) 114500

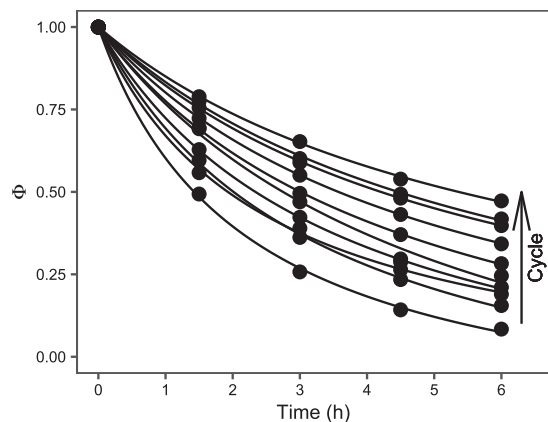


Fig. 6. Lithium depletion profiles from feed solution for several cycles using the same membrane. Feed solutions: NH_4OH $0.016 \text{ mol kg}^{-1}$ and LiCl 2 mg kg^{-1} as Li^+ . Strip solutions: HCl 0.10 mol kg^{-1} .

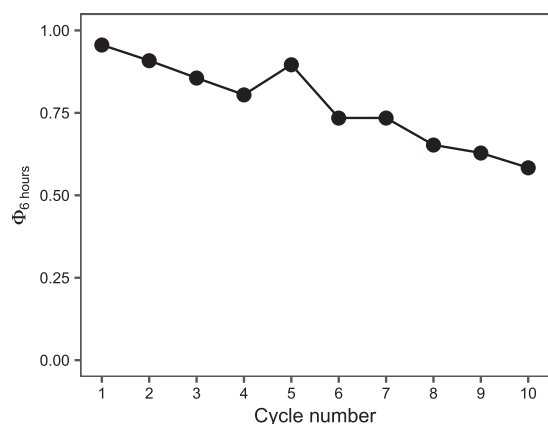


Fig. 7. Lithium transported fraction to the strip phase after 6 h reusing the same membrane several times. Feed solutions: NH_4OH $0.016 \text{ mol kg}^{-1}$ and LiCl 2 mg kg^{-1} as Li^+ . Strip solutions: HCl 0.10 mol kg^{-1} .

2.4. Artificial and natural seawater experiments

The artificial seawater matrix was made according to the simplified synthetic seawater recipe used to determine thermodynamic properties on seawater [35]. In this recipe, natural occurring concentrations of bromide and fluoride ions are replaced by chloride while strontium is replaced with calcium. Most species having lower concentrations are not considered. The ionic strength of this solution is the same as that of natural seawater [36]. As lithium has a very low concentration in seawater, is not reported in the recipe and then was added to the solution at the average reported concentration of 0.18 mg kg^{-1} ($2.6 \times 10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$) [2]. Cations concentrations used are listed in Table 1. Sulfate and chloride concentrations were 0.028 and 0.55 mol kg^{-1} , respectively.

Natural seawater samples were hand-collected along two shores in the Gulf of México and the Caribbean Sea. The samples were filtered to remove large solids and remained refrigerated until use. Both samples were mixed since no big differences were found regarding pH and lithium, sodium, potassium, calcium and magnesium concentration. The concentration of those cations in the natural samples was very close to

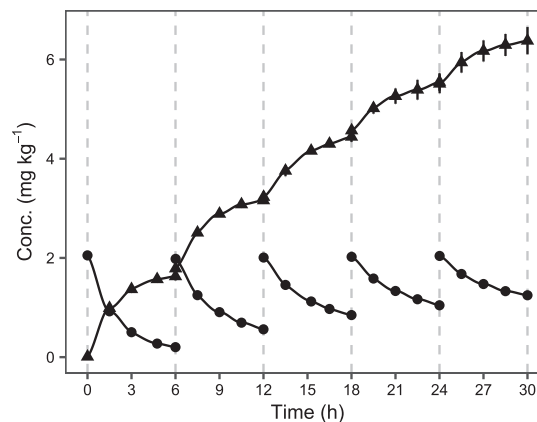


Fig. 8. Lithium concentration profile for feed (circles) and strip (triangles) solutions in concentration study. Dashed vertical lines indicate the renewal of feed solutions. Feed solution: NH_4OH $0.016 \text{ mol kg}^{-1}$ and LiCl 2 mg kg^{-1} as Li^+ . Strip solution: HCl 0.10 mol kg^{-1} .

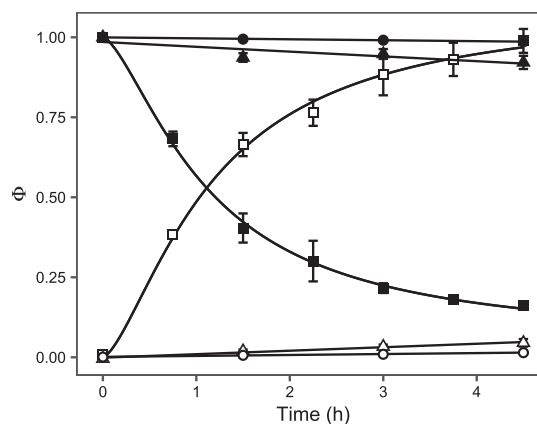


Fig. 9. Transport profiles for lithium (squares), sodium (triangles) and potassium (circles) in synthetic seawater extraction experiments. Feed fractions are in filled polygons and strip fractions are in void polygons. Feed solution: synthetic seawater (Table 1) with free OH^- concentration of 0.02 mol kg^{-1} . Strip solution: HCl 0.10 mol kg^{-1} .

that in the artificial seawater (Table 1).

Transport studies involving both synthetic and natural seawater were performed after magnesium and calcium were almost completely removed by stepwise precipitation/centrifugation using initially sodium hydroxide at a final concentration of 0.15 mol kg^{-1} and then diammonium hydrogen phosphate at a final concentration of $0.005 \text{ mol kg}^{-1}$. The solution was used without ammonium hydroxide addition as long as excess hydroxide ions that did not precipitate in the first magnesium and calcium removal provided a media alkaline enough to allow lithium transport.

Lithium concentration process from natural seawater was made in the same way that the concentration experiments described above but the cycle time shortened to 4.5 h.

2.5. Data treatment and transport optimization

Data analysis and visualization were made in open-source statistical software R [37] mainly using the CRAN R-package `transmem` designed

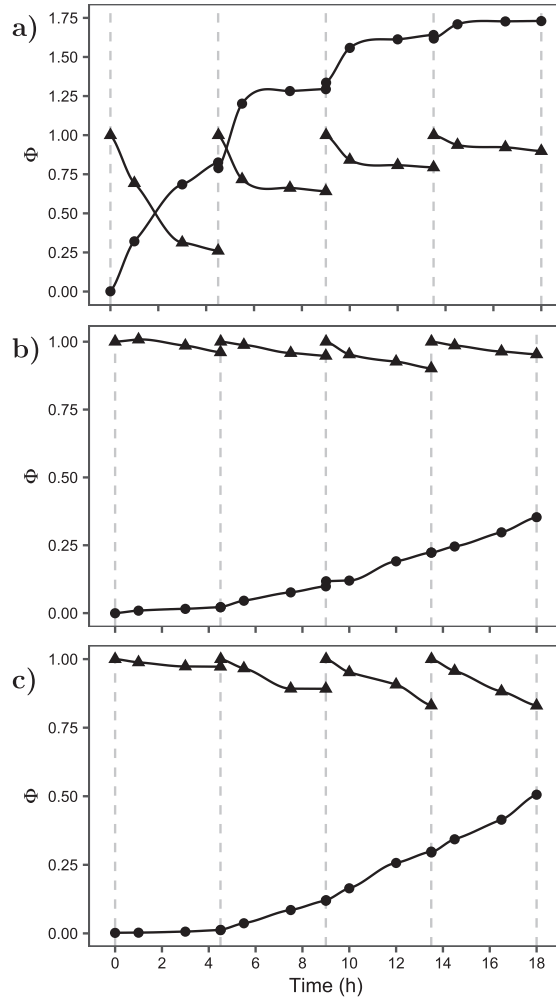


Fig. 10. Transport profiles in feed (triangles) and strip (circles) solutions for lithium (a), sodium (b) and potassium (c) in lithium extraction and concentration experiments using natural seawater. Dashed vertical lines indicate the renewal of feed solution. Feed solution: synthetic seawater (Table 1) plus free $[OH^-]$ concentration of 0.02 mol kg^{-1} . Strip solution: $HCl 0.10 \text{ mol kg}^{-1}$.

to organize and represent data of membrane transport processes [38].

To help in the comparison of the experiments, the transport profiles of lithium were adjusted to Eqs. (3) and (4) for the strip and feed phases, respectively.

$$\Phi_{Li_s} = \frac{\alpha_s t^\gamma}{\beta_s + t^\gamma} \quad (3)$$

$$\Phi_{Li_f} = 1 - \frac{\alpha_f t^\gamma}{\beta_f + t^\gamma} \quad (4)$$

where t is time in hours, α is an adjustable parameter related to the maximal transported fraction and β is another adjustable parameter that relates the time at which the transported fraction is a given fraction (e.g. the half) it's maximal value. The subscripts s and f relates to the strip or the feed phase, respectively. The model resembles the Michaelis-Menten enzymatic kinetic model [39] with the inclusion of

parameter γ which is used only to enhance fitness and does not need to be changed to compare systems under similar conditions (e.g. along an optimization). If γ is equal to 1 (as in most cases), then β is the time at which the transported fraction is half its maximal value.

The values α and β and their associated uncertainties can be found by non-linear regression using the Gauss-Newton algorithm [40] but the value of γ must be decided according to the eccentricity of the data under study. The transport process is said to be more efficient for higher values of α and lower values of β . If no metal is accumulated in the membrane, the parameters are expected to be the same for both phases. This allows their respective unification by weighted averaging considering each estimate quality (i.e. associated error due to lack of fitness). The parameters can be used (individually or combined by a desirability function) to optimize the system using design of experiments. A similar approach was previously reported by our group using factorial and central composite experimental designs to optimize a PIM system for chromium(VI) transport using adjustable parameters of empirical functions that describe the evolution of the system in time [41].

Lithium permeability coefficient as derived by integrated Fick's law can be obtained by the slope of the linear regression considering lithium concentrations changes in time in the feed solution, the solution's volume V and the membrane exposed area a [20].

$$\ln\left(\frac{C_{Li^+}}{C_{Li^+}^0}\right) = -\frac{P a}{V} t \quad (5)$$

The separation factor between lithium and other cation is defined as their concentration ratio Li^+/M^{n+} in the strip solution at any given time different from zero divided by the initial value of this ratio in the feed solution [42]. Other definitions referring to the ratio in the feed solution at the same given time [21,43] are more adequate for continuous membrane systems and will not be used. The separation factor should equal 1 at the beginning of the experiment indicating that no species has been separated yet. Higher separation factors indicate better selectivity for the interest species and separation factors smaller than 1 indicates that the undesired species is transported preferably across the membrane.

$$S_F(AB) = \frac{C_{Li^+,s}/C_{M^{n+},s}}{C_{Li^+,f}^0/C_{M^{n+},f}^0} \quad (6)$$

where concentrations may be in mole or mass units, subscripts s and f indicates strip and feed, respectively. The superscript 0 indicates initial value.

The optimization was performed using the simplex algorithm initially proposed by Spendler [44] and later modified by Nelder and Mead [45]. In the simplex optimization algorithm, each experimental variable represents a dimension in an abstract space in which the experiments define points called vertexes. A simplex is a geometric element defined as the simpler polytope possible in a n -dimensional space. The simpler polytope is formed by $n + 1$ vertexes meaning that initial simplex evaluation of n variables will require $n + 1$ experiments. The simplex in two and three-dimensional spaces are the well-known triangle and tetrahedron, respectively. After performing the experiments and a response has been assigned, one of the vertexes is discarded in favor of a new one that must be evaluated. The discarded vertex is the one with the worst response in the initial simplex or the second worst vertex in the previous simplex. Discarding a vertex and generating a new one is called a simplex movement. Possible movements in a two dimensional simplex are illustrated in Fig. 2. The process can be repeated until the optimum is reached or a response good enough is obtained. The algorithm has proven to be very useful for industrial and laboratory applications [46].

The algorithms were implemented in R and is available as the package `labsimplex` [47]. The optimization objective was to improve the speed of the transport process as long as transport efficiency and selectivity varied slightly with membrane and solution compositions. As

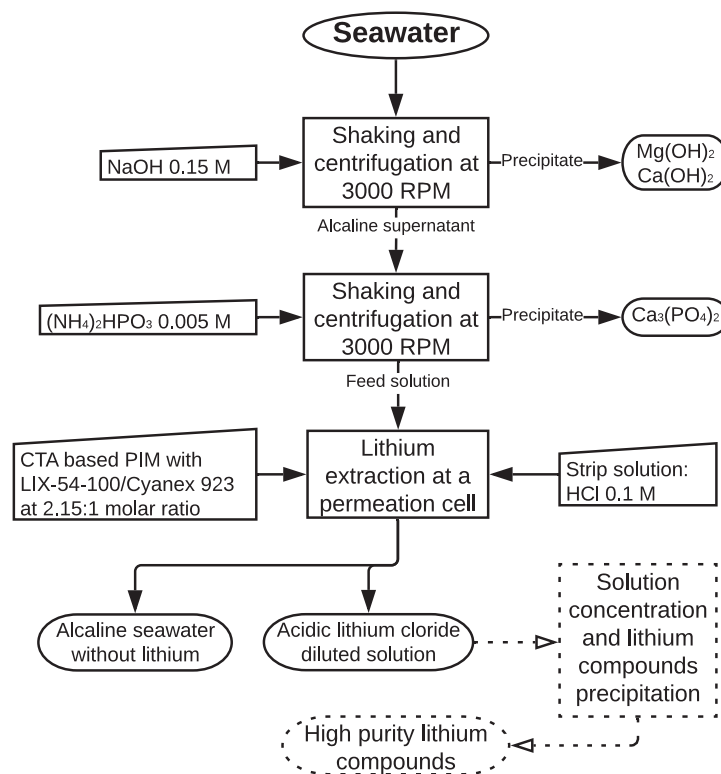


Fig. 11. Flow diagram of the lithium recovery process from seawater. Dashed paths indicate steps that were not considered in the present work.

mentioned above, while higher values of α relates to better final transport efficiency, smaller values of β represented faster transports. For this reason, the simplex optimization consisted on the minimization of the parameter β (or equivalently, the maximization of its inverse).

The separation factor Li^+/Na^+ was monitored in all transports during the optimization process to ensure that the selectivity was not sacrificed while improving lithium flux to the strip solution. For this purpose, sodium chloride was added to the feed solution at a molar ratio $\text{Na}^+:\text{Li}^+$ of 10:1.

3. Results and discussion

3.1. System optimization and uphill lithium transport

A regular initial simplex was constructed using the starting point and step size described in Table 2. The values of the variables (i.e. coordinates) of the experiments (i.e. vertexes) in resulting initial simplex are shown in the same Table. Variables studied were total carriers mass (X1, in mg), molar ratio LIX-54-100/Cyanex 923 (X2) assuming a molar mass of 246 and 348 g mol^{-1} for LIX-54-100 and Cyanex 923, respectively [28,29], ammonium hydroxide concentration in feed solution (X3, in mol kg^{-1}) and hydrochloric acid concentration in strip solution (X4, in mol kg^{-1}). The mass of base polymer was kept constant at 30 mg as it was determined that smaller amounts did not provided enough mechanical resistance to the membrane and higher values decreased lithium permeability.

Evolution in response against vertex number is shown in Fig. 3. Simplex movements are shown in Table 3. The starting point (vertex 1) provided a good response but a better local maxima is found in the ninth experiment.

Optimized membrane composition was 30 mg CTA as base polymer and 67 mg of the carriers in a molar ratio LIX-54-100/Cyanex 923 of 2.15:1. Final membrane mass and average thicknesses were 97 ± 2 mg and 14 ± 4 μm . The optimal carriers molar ratio is close to that previously reported in lithium solvent extraction by Pranolo et al. [9]. Under optimized conditions, lithium ions were completely transported to the strip phase within the first 6 h. No appreciable metal transport was observed when membranes containing only LIX-54-100 or Cyanex 923 were used. The transport profile under optimized conditions is shown in Fig. 4.

Metal accumulation in the membrane polymeric matrix can be determined by mass balance considering lithium fractions in both solutions. If the sum of the two values is significantly lower than 1, then some of the lithium is being retained in the membrane. No lithium significant accumulation is observed as the sum of feed and strip lithium fractions are between 1.00 and 1.05. Under these conditions, the lithium permeability coefficient is $2.1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$, similar to that reported in other liquid membranes systems for lithium transport [19,20,22].

3.2. Selectivity

Transport profiles for systems having lithium and other cations in feed solutions at several molar ratios are shown in Fig. 5. Final separation factors are summarized in Table 4. The system does not significantly transport neither sodium nor potassium. Magnesium is transported to the strip solution more efficiently than lithium does, even when magnesium concentration is two orders of magnitude higher than lithium concentration.

Poor selectivity towards magnesium in most lithium extraction

systems has been attributed to their almost identical ionic ratio [48] being 69 and 72 pm for lithium and magnesium, respectively. Also, magnesium as a divalent cation will be more strongly solvated by the LIX-54-100 than lithium. The system is then expected to exhibit poor selectivity towards the divalent cation calcium too. The application of the proposed system to a real water sample requires precipitation of magnesium and calcium ions from the solution before being fed to the system.

Permeability coefficients for sodium and potassium are low enough to avoid a significant fraction being transported to the strip solution in short times. However, their fluxes (defined as permeability coefficient multiplied by ion concentration on the feed solution [22]) are not insignificant and led to lithium flux diminution when present.

3.3. Membrane reuse and lithium concentration

The membrane had good performance when used several times but transport efficiency gradually decreases after each cycle. Fig. 6 shows the lithium depleted from the feed phase in 10 six-hour cycles. The final transported fraction to the strip phase after each cycle is shown in Fig. 7. Membrane instability arises from the fact that LIX-54-100 is lixiviated from the membrane to the feed solution as long as acid β -diketones solubility in aqueous solution increases with pH [49]. Transport efficiency in the tenth cycle is 61% of that in the first cycle meaning a 40% loss of capacity.

In lithium concentration experiments, only the feed solution was replaced between cycles. The transported fractions are shown in Fig. 8. As mentioned above, lithium transport proceeds against the concentration gradient due to hydronium ions coupled counter-transport. Lithium concentration on strip phase raises to almost three times the initial feed concentration after five six-hour cycles. As seen before, a decrease in the transport efficiency is observed after each feed solution replacement and longer times will be necessary to deplete the same lithium fraction from the feed solutions.

3.4. Synthetic and natural seawater lithium extraction

Magnesium and most calcium ions were precipitated from both artificial and natural seawater as hydroxides by adding sodium hydroxide to a final concentration of 0.15 mol kg⁻¹. Remaining calcium ions were precipitated in a second step by adding diammonium hydrogen phosphate to a final concentration of 0.005 mol kg⁻¹. Each precipitation step involved mechanical shaking of solution for 5 min and centrifugation at 3000 RPM for 5 min. As a consequence of the precipitation process, sodium ion concentration in feed solution increases from 0.47 mol kg⁻¹ to 0.62 mol kg⁻¹ and very low residual phosphates remain in solution. Excess hydroxide concentration was then enough to keep the desired hydronium concentration gradient that works as a driving force for the lithium transport to the strip solution.

Transport profiles for lithium, sodium and potassium for the synthetic seawater matrix in extraction studies are shown in Fig. 9. There is apparent total lithium transport to the strip solution but in the feed phase at the end of the process, there seems to be a remaining 15% of initial lithium present. This may be attributed to a translational matrix effect in the lithium quantification by FAES. Translational matrix effect can not be compensated by using the standard addition method as long as this method only corrects rotational matrix effects [30].

Considering the data of strip solution, lithium is transported with an efficiency between 96% and 100% within four hours and a half. Only 5% and 1.5% of sodium and potassium ions are transported to the strip solution, respectively. Separation factors of 55 and 120 are reached for sodium and potassium, respectively.

The lithium extraction from natural seawater raised up the pH of the strip solution due to sodium and potassium ions being transported across the membrane with the respective hydrogen ion exchange. If hydronium ions concentration gradient is not high enough, no lithium

transport occurs. To achieve lithium concentration, it was necessary to determine hydronium ions concentration in the strip phase at the end of each cycle and reset its value to 0.1 mol kg⁻¹ using hydrochloric acid 1 mol kg⁻¹.

In the feed solution, remaining hydroxide ions concentration after the use of excess sodium hydroxide to precipitate divalent metals was about 0.04 mol kg⁻¹. This value is too high for the use of the membrane and despite of accelerating the lithium transport in the first transport cycle, the selectivity is deteriorated. A good compromise between selectivity and efficiency was achieved at an initial hydroxide concentration in the feed phase of 0.02 mol kg⁻¹. Excess hydroxide ions were neutralized using hydrochloric acid 0.1 mol kg⁻¹. Transport profiles for lithium, sodium and potassium in the concentration studies involving natural seawater are shown in Fig. 10.

Lithium concentration in strip phase reaches 1.73 times the initial lithium concentration in feed phase after four cycles. The system selectivity towards sodium and specially, potassium, gets lower after each cycle. The membrane physical aging is evidenced in the membrane performance parameters deterioration. Membrane aging is faster in seawater matrix compares to that of the system in model solutions due to the high concentration of monovalent cations susceptible of being transported. Membrane degradation could be quantified by measuring the amount of LIX-54-100 lixiviated to feed solution using some spectrometric technique. However, membrane performance parameters deterioration are enough to determine if a membrane is not useful anymore. Final separation factors are 4.9 and 3.4 for sodium and potassium, respectively.

The flow diagram of the lithium extraction process from seawater is shown in Fig. 11. The final strip solution enriched with lithium is still too diluted to make proper use of it to get high purity level lithium compounds. Further solution concentration must be carried before lithium compounds precipitation [50]. Solar evaporation has been the way to go at industrial scale for lithium liquor enrichment [51] although vacuum evaporation has also been applied at pilot scale [50]. The forward osmosis using CTA based membranes has been reported for the enrichment of lithium liquors [52]. The suitability of the obtained strip solution to be used under some enrichment technique to get a high purity level compound is being further studied.

The proposed two stages precipitation process used to remove magnesium and calcium from seawater was simple and effective. The precipitate is stable and has good separability properties. However, the involved sodium hydroxide amount needed is big compared to that of the lithium content of the matrix. As a consequence of this issue, sodium concentration is risen making more complex the matrix. The magnesium and calcium precipitation protocol must be carefully studied if the lithium recovery process here proposed is going to be scaled up. An attractive alternative was recently reported by Diaz et al. who proposed membrane electrolysis to precipitate magnesium and calcium as the corresponding hydroxides [53]. The authors proposed the use of an anion exchange membrane which allows the two divalent cations hydroxides to be obtained as commercial valuable by-products without significant lithium losses [53]. The assessment of the suitability of this divalent cation removal process integration to the PIM seawater lithium extraction method is being evaluated and may be included in future work.

4. Conclusions

In this study, we firstly report the use of a PIM to selectively extract and concentrate lithium ions from alkaline diluted aqueous solutions. Extraction process finished after 6 h, time after which no appreciable lithium is transported. Undesired species like sodium and potassium are efficiently excluded in the transport process but a small fraction is transported to the strip solution. The system does not efficiently exclude divalent cations but them may be easily removed by simple precipitation procedures that do not represent an additional energy expenditure

since many lithium extraction processes currently employed already need divalent cations pre-removal.

Permeability coefficient for lithium under the optimized conditions is $2.1 \times 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$. Selectivity of system after divalent cations removal is $\text{Li}^+ \gg \text{Na}^+ > \text{K}$. Maximal separation factors against sodium and potassium on the natural seawater matrix are 40 and 110, respectively.

The PIM was used to successfully extract and concentrate lithium from natural seawater samples. It is necessary to monitor hydronium and hydroxide concentrations in strip and feed phases, respectively, at least at the beginning of the process. Sodium and potassium selectivity is deteriorated after few extraction cycles alongside other membrane performance parameters.

The proposed protocol could be adapted to a bigger scale of continuous operation but the environmental impact of lithium removal from the marine ecosystem must be evaluated. Nonetheless, due to the immense seawater volume on earth, a global average change of just $1 \mu\text{g L}^{-1}$ would require the lithium extraction of about 1.35 million tons which is bigger than the total lithium consumption in human history [8,54].

The driving force for lithium permeation is a difference in hydronium ion concentration between feed and strip solutions. It was determined that lithium facilitated transport does not occur when feed solution has no significant hydroxide concentration. Acidic carriers like LIX-54-100 need a pH above their pKa to dissociate and form the chelate with interest species. The LIX-54-100 pKa value was not determined but it would probably lie close to that of the benzoylacetone (9.61 [55]). However, acidic carriers trend to lixiviate from the membrane if in contact with a strong alkaline media [49]. Then, a relatively narrow range must be considered for feed solution alkalinity. On the other hand, a low acid concentration is enough to provide the hydrogen ions counter transport needed to drive lithium extraction. As shown in the Vertex 10 experiments, further increasing base and acid concentrations in feed and strip solution does not further increase transport speed. A deeper study involving the membrane transport parameters as a function of driving force is needed to improve system understanding.

CRedit authorship contribution statement

Cristhian Paredes:Software, Investigation, Visualization, Writing - original draft.**Eduardo Rodríguez de San Miguel:**Conceptualization, Investigation, Supervision, Writing - review & editing.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors would like to thank Q.F.B. María Guadalupe Espejel Maya for technical services. C. Paredes gratefully acknowledges the scholarship from the Mexican National Council for Science and Technology (CONACYT). This work was supported by DGAPA, UNAM (PAPIIT IN229219). Thanks are also due to Dra. Josefina de Gyves y Marciniak for helpful advisement during the development of the investigation and Q. Nadia Munguía Acevedo for laboratory support.

References

- [1] E.C. Everts, Lithium batteries: to the limits of lithium, *Nature* 526 (7575) (2015) 893–895, <https://doi.org/10.1038/526893a>.
- [2] K. Evans, *Lithium*, John Wiley & Sons Ltd, 2013, pp. 230–260, <https://doi.org/10.1002/9781118755341.ch10> Ch. 10.
- [3] G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, M. Bertau, Lithium market research – global supply, future demand and price development, *Energy Storage Mater.* 6 (2017) 171–179, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2016.11.004>.
- [4] J. Sterba, A. Krzemień, P.R. Fernández, C.E. García-Miranda, G.F. Valverde, Lithium mining: accelerating the transition to sustainable energy, *Resour. Policy* 62 (2019) 416–426, <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.05.002>.
- [5] J. Speirs, M. Contestabile, *The Future of Lithium Availability for Electric Vehicle Batteries*, Springer International Publishing, Cham, 2018, pp. 35–57, https://doi.org/10.1007/978-3-319-69950-9_2 Ch. 2.
- [6] N. Kress, Chapter 1 - introduction, in: N. Kress (Ed.), *Marine Impacts of Seawater Desalination*, Elsevier, 2019, pp. 1–10, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811953-2.00001-3>.
- [7] T. Hoshino, Preliminary studies of lithium recovery technology from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane, *Desalination* 317 (2013) 11–16, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.02.014>.
- [8] S. Yang, F. Zhang, H. Ding, P. He, H. Zhou, Lithium metal extraction from seawater, *Joule* 2 (9) (2018) 1648–1651, <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.006>.
- [9] Y. Pranolo, Z. Zhu, C.Y. Cheng, Hydrometallurgy separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923, *Hydrometallurgy* 154 (2015) 33–39, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.01.009>.
- [10] Kunugita, Kim, Komasa, Extraction and separation of lithium and sodium by a mixed extractant of β -diketone and neutral organic phosphoric acid, *Chemical Engineering paper* 15 (3) (1989) 504–510, <https://doi.org/10.1252/kakoronbunshu.15.504>.
- [11] B. Swain, Separation and purification of lithium by solvent extraction and supported liquid membrane, analysis of their mechanism: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 91 (2016) 2549–2562, <https://doi.org/10.1002/jctb.4976> (April).
- [12] M.S. Palagonia, D. Broglioli, F.L. Mantia, Lithium recovery from diluted brine by means of electrochemical ion exchange in a flow-through-electrodes cell, *Desalination* 475 (2020) 114192, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114192>.
- [13] F. Arroyo, J. Morillo, J. Usero, D. Rosado, H.E. Bakouri, Lithium recovery from desalination brines using specific ion-exchange resins, *Desalination* 468 (2019) 114073, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114073>.
- [14] T. Ryu, J. Shin, S.M. Ghoreishian, K.-S. Chung, Y.S. Huh, Recovery of lithium in seawater using a titanium intercalated lithium manganese oxide composite, *Hydrometallurgy* 184 (2019) 22–28, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.12.012>.
- [15] X. Liu, X. Chen, L. He, Z. Zhao, Study on extraction of lithium from salt lake brine by membrane electrolysis, *Desalination* 376 (2015) 35–40, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.013>.
- [16] Y. Li, Y. Zhao, H. Wang, M. Wang, The application of nanofiltration membrane for recovering lithium from salt lake brine, *Desalination* 468 (2019) 114081, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114081>.
- [17] A. Somrani, A. Hamzaoui, M. Pontie, Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (nf) and low pressure reverse osmosis (lpro), *Desalination* 317 (2013) 184–192, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.03.009>.
- [18] G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi, R. Barillon, D. Trébouet, Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes, *J. Membr. Sci.* 580 (2019) 62–76, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.03.013>.
- [19] T. Kinugasa, Y. Ono, Y. Kawamura, K. Watanabe, H. Takeuchi, Extraction of lithium ion from alkaline aqueous media by a liquid surfactant membrane, *J. Chem. Eng. Jpn* 28 (6) (1995) 673–678, <https://doi.org/10.1252/jcej.28.673>.
- [20] P. Ma, X.D. Chen, M. MD, Separation science and technology lithium extraction from a multicomponent mixture using supported liquid membranes, *Sep. Sci. Technol.* 35 (15) (2000) 2513–2533, <https://doi.org/10.1081/SS-100102353>.
- [21] A.D. Sharma, N.D. Patil, A.W. Patwardhan, R.K. Moorthy, P.K. Ghosh, A.D. Sharma, N.D. Patil, A.W. Patwardhan, R.K. Moorthy, Synergistic interplay between D2EHPA and TBP towards the extraction of lithium using hollow fiber supported liquid membrane, *Sep. Sci. Technol.* 51 (13) (2016) 2242–2254, <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1202280>.
- [22] C. Cai, F. Yang, Z. Zhao, Q. Liao, R. Bai, W. Guo, P. Chen, Y. Zhang, H. Zhang, Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I) and K(I) by a functional polymer inclusion membrane (PIM) system, *J. Membr. Sci.* 579, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.046>.
- [23] T. Kinugasa, H. Nishibara, Y. Muroo, Y. Kawamura, K. Watanabe, H. Takeuchi, Equilibrium and kinetics of lithium extraction by a mixture of lix54 and topo, *J. Chem. Eng. Jpn.* 27 (6) (1994) 815–818, <https://doi.org/10.1252/jcej.27.815>.
- [24] G.R. Harvianto, S.-H. Kim, C.-S. Ju, Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater, *Rare Metals* 35 (12) (2016) 948–953, <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0453-1>.
- [25] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (pims), *J. Membr. Sci.* 281 (1) (2006) 7–41, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.03.035>.
- [26] J. de Gyves, E. Rodríguez de San Miguel, Metal ion separations by supported liquid membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (6) (1999) 2182–2202, <https://doi.org/10.1021/ie980374p>.
- [27] M.I.G. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (pims), *J. Membr. Sci.* 415–416 (2012) 9–23, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.06.006>.
- [28] W. Mickler, E. Uhlemann, R. Herzsuh, B. Wenclawiak, L. Plaggenborg, The characterization of the active components in commercial β -diketone-type extractants lix 54 and mx 80 a, *Sep. Sci. Technol.* 27 (8–9) (1992) 1171–1179, <https://doi.org/10.1080/0149639208019031>.
- [29] E. Dziwinski, J. Szymonowski, Composition of cyanex® 923, cyanex® 925, cyanex®

- 921 and topo, Solvent Extr. Ion Exc. 16 (6) (1998) 1515–1525, <https://doi.org/10.1080/07366299808934592>.
- [30] S.L. Ellison, M. Thompson, Standard additions: myth and reality, *Analyst* 133 (8) (2008) 992–997, <https://doi.org/10.1039/b717660k>.
- [31] G. Salazar-alvarez, A.N. Bautista-flores, E. Rodríguez de San Miguel, M. Muhammed, J. de Gyves, Transport characterisation of a PIM system used for the extraction of Pb (II) using D2EHPA as carrier, *J. Membr. Sci.* 250 (2005) 247–257, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.09.048>.
- [32] H. Matsuoka, M. Aizawa, S. Suzuki, Uphill transport of uranium across a liquid membrane, *J. Membr. Sci.* 7 (1) (1980) 11–19, [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)83181-6](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)83181-6).
- [33] C.-V.I. Gherasim, G. Bourceanu, R.-I. Olariu, C. Arsene, Removal of lead(ii) from aqueous solutions by a polyvinyl-chloride inclusion membrane without added plasticizer, *J. Membr. Sci.* 377 (1) (2011) 167–174, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.042>.
- [34] D. Brown, *Tracker Video Analysis and Modeling Tool*, (July 2019).
- [35] F. Sun, D. Lu, J.S. Ho, T.H. Chong, Y. Zhou, Mitigation of membrane fouling in a seawater-driven forward osmosis system for waste activated sludge thickening, *J. Clean. Prod.* 241 (2019) 118373, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118373>.
- [36] A. Dickson, C. Goyet, *Handbook of Methods for the Analysis of the Various Parameters of the Carbon Dioxide System in Seawater*, Global Survey of Carbon Dioxide in the Oceans, U.S. Department of energy, 1994.
- [37] R Core Team, *R: A Language and Environment for Statistical Computing*, R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2019 URL <https://www.R-project.org/>.
- [38] C. Paredes, E.R. de San-Miguel, *Transmem: treatment of membrane-transport data*, r package version 0.1.0, URL, 2020. <https://CRAN.R-project.org/package=transmem>.
- [39] K.A. Johnson, R.S. Goody, The original Michaelis constant: translation of the 1913 Michaelis-Menten paper, *Biochemistry* 50 (39) (2011) 8264–8269, <https://doi.org/10.1021/bi201284u>.
- [40] C. Ritz, J.C. Streibig, *Nonlinear Regression with R*, Use R!, Springer-Verlag, New York, 2008, <https://doi.org/10.1007/978-0-387-09616-2>.
- [41] E. Rodríguez de San Miguel, X. Vital, J. de Gyves, Cr(vi) transport via a supported ionic liquid membrane containing cyphos ill101 as carrier: system analysis and optimization through experimental design strategies, *J. Hazard. Mater.* 273 (2014) 253–262, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.052>.
- [42] Q.B. Chen, Z.Y. Ji, J. Liu, Y.Y. Zhao, S.Z. Wang, J.S. Yuan, Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis: effect of coexisting cations on the migration of lithium, *J. Membr. Sci.* 548 (2018) 408–420, <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.040>.
- [43] J. Koros, H. Ma, T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane processes (Iupac recommendations 1996), *Pure Appl. Chem.* 68 (7) (1996) 1479–1489, <https://doi.org/10.1351/pac199668071479>.
- [44] W. Spendley, G.R. Hext, F.R. Himmworth, Sequential application of simplex designs in optimisation and evolutionary operation, *Technometrics* 4 (4) (1962) 441–461, <https://doi.org/10.1080/00401706.1962.10490033>.
- [45] J.A. Nelder, R. Mead, A simplex method for function minimization, *Comput. J.* 7 (4) (1965) 308–313, <https://doi.org/10.1093/comjnl/7.4.308>.
- [46] F. Walters, *Sequential Simplex Optimization: A Technique for Improving Quality and Productivity in Research, Development, and Manufacturing*, *Chemometrics Series*, CRC Press, 1991.
- [47] C. Paredes, J. Ágrede, *labsimplex: simplex optimization algorithms for laboratory applications*, r package version 0.1.2, URL, 2018. <https://github.com/CRParedes/labsimplex>.
- [48] G. Liu, Z. Zhao, L. He, Highly selective lithium recovery from high mg/li ratio brines, *Desalination* 474 (2020) 114185, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114185>.
- [49] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.* 42 (1989) 47–55, [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(00\)82364-9](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(00)82364-9).
- [50] S. Nishihama, K. Onishi, K. Yoshizuka, Selective recovery process of lithium from seawater using integrated ion exchange methods, *Solvent Extr. Ion Exc.* 29 (3) (2011) 421–431, <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.573435>.
- [51] B. Swain, Recovery and recycling of lithium: a review, *Sep. Purif. Technol.* 172 (2017) 388–403, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.031>.
- [52] J. Li, M. Wang, Y. Zhao, H. Yang, Y. Zhong, Enrichment of lithium from salt lake brine by forward osmosis, *R. Soc. Open Sci.* 5 (10) (2018) 180965, <https://doi.org/10.1098/rsos.180965>.
- [53] C.H. Díaz, N.A. Palacios, K. Verbeeck, A. PrévotEAU, K. Rabaey, V. Flexer, Membrane electrolysis for the removal of mg²⁺ and ca²⁺ from lithium rich brines, *Water Res.* 154 (2019) 117–124, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2019.01.050>.
- [54] United States Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2019*, United States Geological Survey, 2019, pp. 0–200, <https://doi.org/10.3133/70202434>.
- [55] K. Witt, E. Radzimska-Lenarcik, Studies of the aromatic β -diketones as extractant of copper ions, *E3S Web of Conference*, 18 2017, p. 1016, <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20171801016>.



CUANTIFICACIÓN DE CATIONES METÁLICOS

Para cuantificar los cationes metálicos se empleó un espectrómetro de absorción atómica Perkin-Elmer 3100 siguiendo las especificaciones recomendadas por el fabricante (Perkin-Elmer, 1996). El instrumento puede configurarse para trabajar en modo FAAS y en modo FAES. Las condiciones instrumentales empleadas para cada elemento se encuentran en la Tabla B.1. En todos los casos se usó una llama oxidante (azul) de aire/acetileno en relación de volumen 2:1.

Elemento	λ (nm)	RT (mg kg ⁻¹)	AR (nm)	TI (s)	ICL (mA)	Modelo
Litio	670.8	5 - 250 ($\times 10^{-3}$)	0.7	0.3	(FAES)	Lineal
		0.05 - 2.00	0.7	0.5	8	Lineal
Sodio	589.0	0.10 - 8.00	0.4	0.5	(FAES)	Cuadrático
Potasio	776.5	0.20 - 2.30	0.7	0.5	(FAES)	Cuadrático
Magnesio	285.2	0.23 - 1.16	0.7	0.5	verificar	
Calcio	427.7	1.00 - 5.15	0.7	0.5	verificar	

RT: Rango de trabajo; AR: Ancho de rendija; TI: Tiempo de integración; ICL: Intensidad de corriente de la lámpara

Tabla B.1: Condiciones instrumentales para la determinación de elementos por FAAS y FAES.

En el presente trabajo fue necesario trabajar con muestras altamente salinas como agua de mar (más de 35 g kg⁻¹ de sólidos disueltos). Estas muestras no podían ser diluidas para determinar la concentración del litio que se encuentra a un muy bajo nivel. Tras la lectura de tales disoluciones el efecto memoria del instrumento era evidente y recalcitrante. El amarillo color característico de la llama con sodio no desaparecía fácilmente si se esperaba a lavar la cámara de nebulización con protocolos normales como aspirar agua desionizada o ácido diluido por un par de minutos. Para minimizar el consumo de combustible y el tiempo requerido para eliminar el efecto memoria se propuso cerrar el flujo de acetileno y subir al máximo el flujo de aire mientras se aspira por el capilar una mezcla de ácido nítrico 2% con ácido clorhídrico 3% en agua desionizada. La mezcla de ácidos en combinación con el alto flujo de aire disminuyó considerablemente el tiempo requerido para limpiar la cámara y dejar el equipo listo para determinar el siguiente elemento.

B.1 Determinación de ion litio

La cuantificación de ion litio se abordó desde diversos enfoques dependiendo de las características del experimento realizado. Se usó curva de calibración por patrón externo con concordancia de matriz para experimentos en los que las matrices de las disoluciones de alimentación y de recuperación no variaron significativamente durante el proceso de transporte. Si durante el experimento una de las disoluciones varía sistemáticamente de manera medible en un solo parámetro que se conoce afecta la respuesta del método (e.g. aumento paulatino de iones sodio en la fase de recuperación), la técnica de cuantificación aplicada fue regresión plana. Finalmente, en experimentos que involucraron matrices complejas como agua de mar (sintética o natural), se cuantificó el ion litio haciendo uso de la adición estándar de un solo punto.

La disolución concentrada de ion litio que fue utilizada como patrón inicial fue preparada con carbonato de litio seco que se disolvió en un ligero exceso de ácido clorhídrico. Para la cuantificación por estándar externo con concordancia de matriz o con regresión multiparamétrica se utilizó FAAS y para la cuantificación por adición estándar de un solo punto se utilizó FAES que es más sensible a bajas concentraciones.

B.1.1 Concordancia de matriz

Las curvas de calibración por FAAS para ion litio en ácido clorhídrico 0.1 mol kg^{-1} (fase de recuperación) y en hidróxido de sodio 0.1 mol kg^{-1} (fase de alimentación) se muestran en la Figura B.1. Los estándares de calibración fueron preparados por dilución gravimétrica de la disolución concentrada.

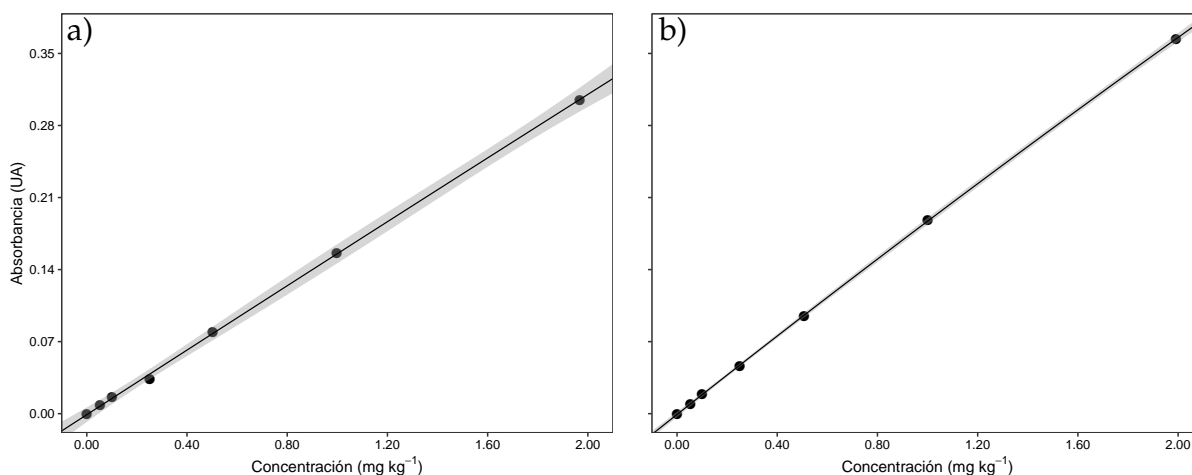


Figura B.1: Curvas de calibración para ion litio en ácido clorhídrico 0.1 mol kg^{-1} (a) y en hidróxido de sodio 0.1 mol kg^{-1} (b) por FAAS. Se incluyen las curvas de regresión lineal donde la zona sombreada gris es el intervalo de confianza para la regresión con una significancia del 99%.

Las ecuaciones que describen las curvas de calibración para la fase de recuperación y de alimentación se muestran en las Ecuaciones B.1 y B.2.

$$Abs_{670.8 \text{ nm}} = (0.000 \pm 0.001) + (0.156 \pm 0.002)C_{\text{Li}^+} \quad (\text{B.1})$$

2345

$$Abs_{670.8 \text{ nm}} = (0.000 \pm 0.001) + (0.183 \pm 0.002)C_{\text{Li}^+} \quad (\text{B.2})$$

donde la concentración de ion litio (C_{Li^+}) se encuentra en mg kg^{-1} . Hay diferencias estadísticamente significativas entre las pendientes de las curvas indicando que hay un efecto matriz presente que debe ser tenido en cuenta.

B.1.2 Regresión multiparamétrica (plana)

La presencia de iones sodio magnifica la señal de absorbancia de litio. Una regresión bivariada 2350 que considere la concentración de ion sodio entre las variables explicatorias puede mitigar el sesgo que se observa a causa de este factor. La regresión plana se hizo para considerar el efecto de cantidades variables de sodio que es transportado a la fase de recuperación durante el proceso de transporte. Un plano de regresión para valores de concentración de ion litio entre 0.05 y 2.00 mg kg^{-1} en presencia de cantidades variables de sodio (entre 0 y 250 mg kg^{-1}) se muestra 2355 en la Figura B.2. Los estándares de calibración fueron preparados gravimétricamente a partir de la dilución de disoluciones concentradas de cloruro de litio y de sodio.

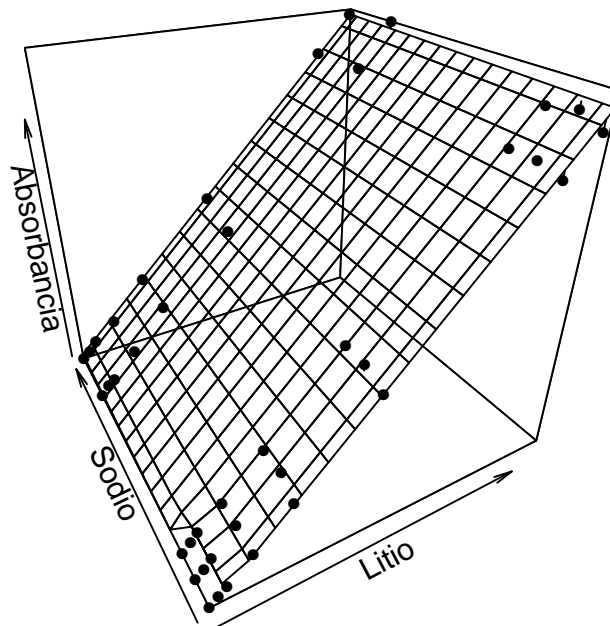


Figura B.2: Plano de calibración para ion litio considerando la concentración de sodio.

La relación con el ion litio es similar a la presentada en las curvas de la Figura B.1. Puede observarse una inclinación ligera en el plano a medida que aumenta la concentración de sodio.

2360 La ecuación del plano es:

$$Abs_{670.8\text{ nm}} = (-0.002 \pm 0.001) + (0.1588 \pm 0.0008)C_{\text{Li}^+} + (3.2 \pm 0.7) \times 10^{-5}C_{\text{Na}^+} \quad (\text{B.3})$$

donde la concentración de las especies está en mg kg^{-1} .

El intercepto del plano sigue sin ser estadísticamente diferente de cero. La dependencia de la señal frente a la concentración de ion litio y de sodio sí es estadísticamente significativa. La sensibilidad del método hacia el ion litio es cuatro órdenes de magnitud mayor que hacia el sodio. Sin embargo, la concentración de sodio en la disolución de recuperación puede aumentar mucho más rápido que la del ion litio con lo que el efecto llegaría a ser importante y la regresión multiparamétrica podría ser de utilidad. Para calcular la concentración de ion litio a partir de una medición de absorbancia empleando el plano de regresión es necesario conocer (medir) la concentración de sodio en las disoluciones.

2365

2370 B.1.3 Adición estándar de un solo punto

La disolución de recuperación sufre cambios drásticos cuando se extrae ion litio desde agua de mar sintética o natural. La mejor manera de contrarrestar el efecto matriz en la cuantificación de ion litio como consecuencia de estos cambios es por medio del método de adiciones estándar. La cuantificación de especies por adiciones estándar requiere que la señal del mesurando sea medida en conjunto con otras disoluciones enriquecidas con el mismo analito a determinar a un nivel conocido. La estrategia es eficiente para corregir los efectos matriz rotacionales cuyo efecto es un cambio en la sensibilidad del método (i.e. la pendiente de la curva de calibración) debido a la presencia de otros componentes.

2375

Las adición estándar asume que una respuesta nula es producida por una muestra en la que la concentración de analito es también nula. La manera más común de obtener un resultado implica graficar la señal medida contra la concentración de analito adicionada. Debe incluirse el dato de la señal de la muestra sin enriquecer que corresponde a la señal de la muestra original. La extrapolación de los datos obtenidos hasta su intercepto con el eje de las abscisas corresponde al inverso aditivo de la concentración del analito en la muestra original.

2380

Este método presenta la desventaja de que consume un mayor tiempo en la preparación de las muestras pues es equivalente a preparar una curva de calibración por cada muestra. Sin embargo, se ha demostrado que una cuantificación con buenas cualidades metrológicas puede obtenerse con la adición de un solo punto de muestra enriquecida (Ellison y Thompson, 2008). Se recomienda que la muestra original y la muestra enriquecida sean diluidas de igual manera para que los constituyentes de la matriz original se encuentren a la misma concentración en ambas disoluciones. Sin embargo, cuando el factor de dilución que sufre la muestra enriquecida como

2385

2390

consecuencia de la masa de disolución estándar adicionada es pequeño, este efecto es pequeño y puede ser despreciado.

En términos prácticos se divide la muestra disponible en dos viales, de los cuales en uno debe medirse la masa de disolución que ha sido agregada. El vial que contiene la masa conocida de disolución (m_0 , cerca de 600 mg en nuestro caso) es adicionado con una masa conocida (m_s , cerca de 60 mg) de disolución estándar de ion litio con concentración conocida ($C_{Li^+}^{stock}$, $530 \mu\text{g kg}^{-1}$). Se debe medir la señal de emisión de litio en la muestra original ($Em_{670.8 \text{ nm}}^0$) y de la muestra enriquecida que debe ser cuidadosamente homogeneizada antes de la medición ($Em_{670.8 \text{ nm}}^s$). La ecuación que se emplea en para conocer la concentración original de ion litio en la muestra ($C_{Li^+}^0$) es:

$$C_{Li^+}^0 = C_{Li^+}^{stock} \cdot \frac{Em_{670.8 \text{ nm}}^0 \left(\frac{m_s}{m_s + m_0} \right)}{Em_{670.8 \text{ nm}}^s - Em_{670.8 \text{ nm}}^0 \left(\frac{m_0}{m_s + m_0} \right)} \quad (\text{B.4})$$

Es indispensable que ambas mediciones de emisión atómica caigan en el rango lineal del método. Para esto, el máximo de emisión en el instrumento se configuró con el estándar que es añadido para enriquecer las muestras ($\sim 500 \mu\text{g kg}^{-1}$). Esto proporciona un excelente rango lineal entre 5 y $270 \mu\text{g kg}^{-1}$ como se muestra en la Figura B.3. Ninguna muestra original o enriquecida debe tener una emisión mayor a la del límite superior del rango lineal y si esto se presenta, la muestra debe ser diluida gravimétricamente.

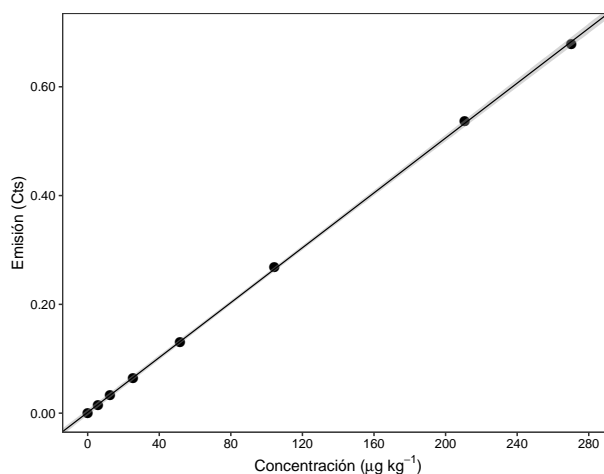


Figura B.3: Rango lineal de la emisión de litio a bajas concentraciones. Se incluye la curva de regresión lineal donde la zona sombreada gris es el intervalo de confianza para la regresión con una significancia del 99%.

B.2 Determinación de sodio y potasio

Las especies sodio y potasio fueron cuantificadas por FAES usando curvas de calibración por patrón externo que se ajustaron a polinomios de grado 2. Los estándares de calibración se prepararon por dilución sucesiva de disoluciones concentradas de estos cationes que fueron preparadas a partir de sus respectivas sales de cloruro secas. Para disminuir el sesgo en las

determinaciones, los estándares de calibración se prepararon en matrices similares a aquellas de las muestras considerando sus respectivos factores de dilución.

- 2415 La baja energía de ionización de los metales alcalinos los hace susceptibles de perder electrones en el proceso de atomización y sus especies iónicas no presentan las mismas líneas de absorción o emisión de las especies atómicas. Esto ocasiona una disminución en la señal de estos elementos que se conoce como *interferencia no espectral por ionización*. La mejor manera de corregir este tipo de interferencia es con la adición de un *amortiguador de ionización* que es una especie fácilmente
- 2420 ionizable (generalmente metales alcalinos) que debe encontrarse a concentraciones altas. Los amortiguadores de ionización más utilizados son sales cloruro de potasio, cesio, litio, y lantano a una concentración final en disolución de 0.1%.

- Ejemplos de las curvas de calibración para sodio y potasio se muestran en la Figura B.4. Las curvas fueron obtenidas usando cloruro de potasio para la determinación de sodio y cloruro de litio para la determinación de potasio (amortiguadores de ionización). En ambos casos se usó el
- 2425 estándar de más alta concentración para configurar el máximo de emisión respecto al cual son medidos los demás estándares y las muestras.

- Las curvas obtenidas presentan un excelente ajuste y el intervalo de confianza a un nivel de significancia de 0.99 es muy delgado. Se probó el desempeño de los cloruros de lantano y de cesio como supresores de ionización pero dieron lugar a curvas de calibración con muy mala
- 2430 correlación por lo que no fueron incluidas.

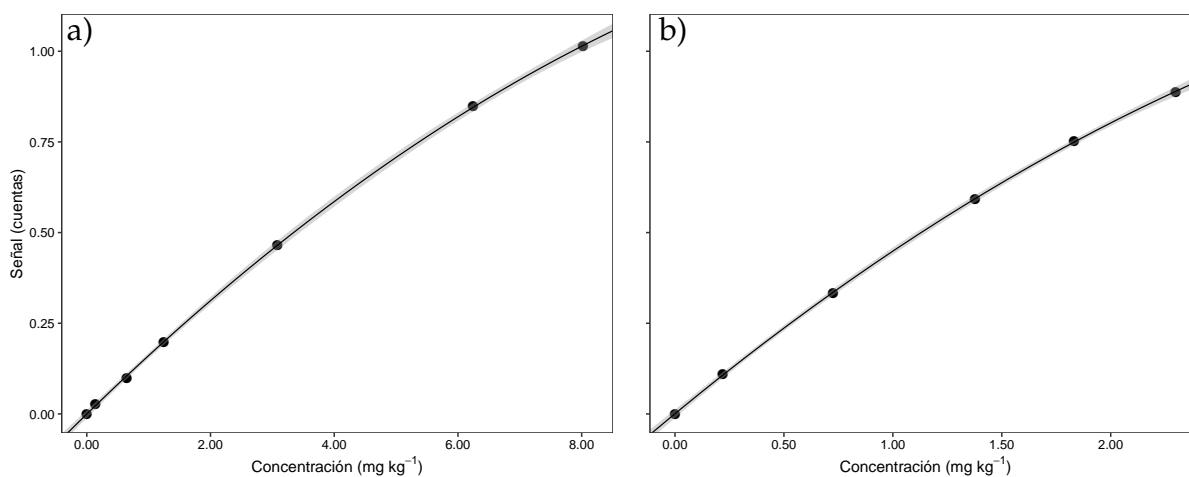


Figura B.4: Curvas de calibración para sodio en cloruro de potasio 0.1% (a) y potasio en cloruro de litio 0.1% (b) por FAES. Se incluyen las curvas de regresión cuadrática donde la zona sombreada gris es el intervalo de confianza para la regresión con una significancia del 99%.

Las respectivas ecuaciones que describen las curvas de calibración se muestran en las Ecuaciones B.5 y B.6. Los interceptos de las curvas con el eje de las ordenadas no son estadísticamente significativos.

$$Em_{589.0\text{ nm}} = (0.000 \pm 0.002) + (0.166 \pm 0.002)C_{\text{Na}^+} - (0.0049 \pm 0.0003)C_{\text{Na}^+}^2 \quad (\text{B.5})$$

$$Em_{776.5\text{ nm}} = (0.000 \pm 0.002) + (0.496 \pm 0.005)C_{K^+} - (0.047 \pm 0.002)C_{K^+}^2 \quad (\text{B.6})$$

donde la concentración de las especies (C_{M^+}) se encuentra en mg kg^{-1} . Los parámetros de las ecuaciones de regresión varían ligeramente en función de la temperatura de los estándares, la altura del quemador, el flujo del nebulizador y el instrumento que se utilice.

B.3 Determinación de magnesio y calcio

Las especies magnesio y calcio fueron cuantificadas por FAAS usando curvas de calibración por patrón externo que presentaron un buen ajuste a una función cuadrática y lineal, respectivamente. Los estándares de calibración se prepararon por dilución sucesiva de disoluciones concentradas de estos cationes que fueron preparadas a partir de sus respectivas sales de carbonato secas disueltas en un ligero exceso de ácido clorhídrico.

Estas especies forman compuestos refractarios cuando hay fosfatos en el medio. La formación de estos compuestos refractarios impide la atomización necesaria para que ocurra la absorción atómica y conduce a una disminución en la señal de estos elementos. Solucionar esta *interferencia química* es sencillo con la adición de cloruro de lantano al 0.1%. El lantano forma compuestos refractarios más estables que desplazan el equilibrio de formación de estos compuestos con calcio y magnesio y los liberan para que puedan ser cuantificados tranquilamente. El cloruro de lantano en disolución que fue adicionado a las muestras y a los estándares se preparó disolviendo óxido de lantano en ácido clorhídrico 1:1 y completando a la masa deseada con agua desionizada.

Ejemplares de las curvas de calibración de magnesio y calcio se muestran en la Figura B.5.

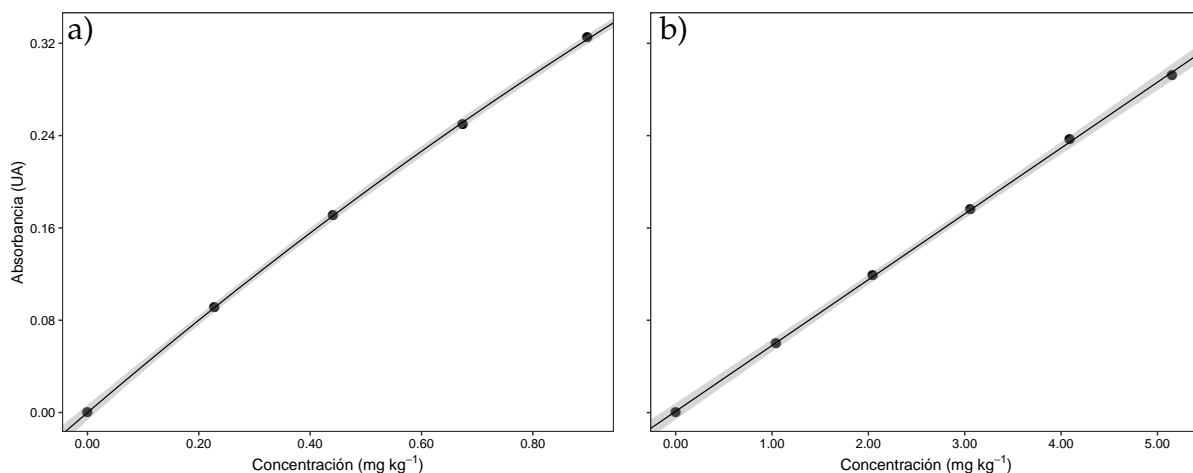


Figura B.5: Curvas de calibración para magnesio (a) y calcio (b) en cloruro de lantano 0.1% por FAAS. Se incluyen las curvas de regresión donde la zona sombreada gris es el intervalo de confianza para la regresión con una significancia del 99%.

Las respectivas ecuaciones que describen las curvas de calibración se muestran a continuación:

$$Abs_{285.2 \text{ nm}} = (0.000 \pm 0.001) + (0.412 \pm 0.005)C_{Mg^{2+}} - (0.057 \pm 0.004)C_{Mg^{2+}}^2 \quad (\text{B.7})$$

2455

$$Abs_{427.7 \text{ nm}} = (0.001 \pm 0.002) + (0.0570 \pm 0.0005)C_{Ca^{2+}} \quad (\text{B.8})$$

donde la concentración de las especies ($C_{M^{2+}}$) se encuentra en mg kg^{-1} .

B.4 Referencias

Ellison, S. L. y Thompson, M. 2008. Standard additions: myth and reality. *Analyst*, 133(8):992–997, 2008. doi: 10.1039/b717660k.

2460 Perkin-Elmer. *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectroscopy*. 1996.



DETERMINACIÓN DE VELOCIDAD DE GIRO EN PROPELAS

Los efectos hidrodinámicos modifican la velocidad a la que las especies llegan a la interfaz de la membrana con las disoluciones y pueden añadir variabilidad a los resultados experimentales. Estos efectos están dictaminados por la forma geométrica de la celda y de la propela, el volumen de la disolución, la ubicación espacial de la propela al interior de la semicelda y principalmente, su rapidez de rotación. 2465

La rapidez de giro de las propelas puede determinarse de manera precisa y rápida usando un tacómetro láser que mide el periodo de pulsos láser que son reflejados cada vez que un objeto en rotación completa una revolución. El uso de un tacómetro láser hace necesario fijar un adhesivo reflectivo en una de las paletas de la propela para permitir que la radiación del láser rebote hasta el detector del tacómetro. La necesidad del adhesivo reflectivo hace que la rapidez de giro de la propela no pueda medirse mientras ésta se encuentra sumergida en una disolución (i.e. durante un proceso de transporte) por riesgo a que el adhesivo se desprenda o peor aún, que contamine las muestras que se están estudiando. Se determinó que para determinar la rapidez de giro de las propelas sin añadir elementos extraños a estas puede usarse la cámara de un teléfono celular capaz de grabar videos en cámara lenta para posteriormente hacer uso de programas adecuados de procesamiento de datos en video. La capacidad del método depende de la frecuencia de obturación de la cámara, medida en Fotogramas por Segundo (FPS). 2470 2475

La celda de transporte con las propelas en rotación se ubica frente a un fondo oscuro y se graba durante 10 segundos usando una cámara de alta velocidad (Dual Camera iPhone 7 plus, Apple. 2480 240 FPS) mientras se encuentra en operación. El vídeo resultante se analiza usando la herramienta de perfil puntual Rojo-Verde-Azul (RGB) del programa Tracker creado por Brown (2019). La rapidez de rotación de ambas propelas puede determinarse usando el mismo video.

Primero debe importarse el video a Tracker haciendo clic en `File > Import > Video...` y seleccionando el archivo correspondiente. Cuando carguen todas los fotogramas del video, la ventana de Tracker lucirá similar a como se muestra en la Figura C.1. 2485

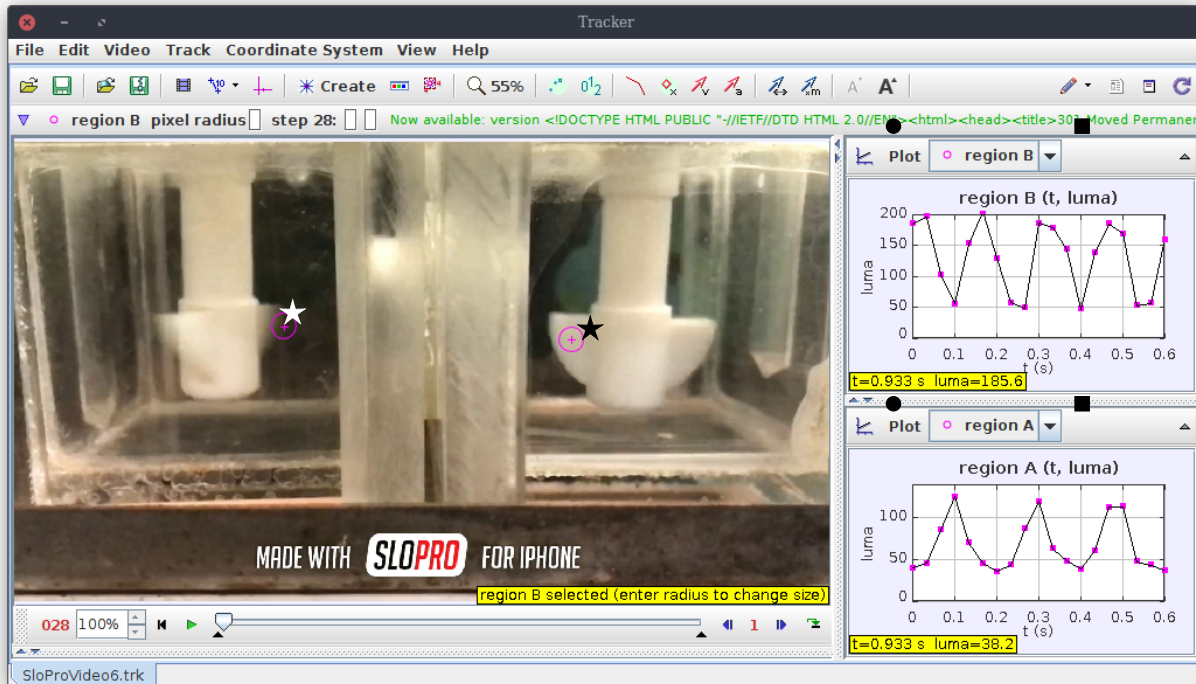


Figura C.1: Grabación del perfil RGB en los puntos apropiados (★) para determinar la rapidez de rotación de las propelas.

Los puntos que se monitorean deben coincidir con regiones de la imagen en donde pasan las paletas de la propela. Para la creación de los perfiles RGB se debe seleccionar **Create > RGB Region**. La posición del punto se marca haciendo clic en la región deseada mientras se sostiene la tecla **Shift**. Cuando se presiona el botón **Play** en la región inferior de la ventana, Tracker empieza a grabar el perfil RGB en cada punto y la información aparece en forma de tabla o de gráfico en la región derecha de la ventana.

La información de utilidad es la intensidad percibida (en unidades arbitrarias *luma*). La intensidad percibida presenta un pico cada que una de las aletas de la propela pasan por el punto de medición. Las propelas son simétricas y una revolución implica el paso de dos aletas por dicho punto. Los perfiles (uno por cada propela) deben exportarse como tablas de texto plano para su análisis. Para esto, debe cambiarse la representación de los resultados de modo gráfico a modo tabla, seleccionando en el esquema al lado izquierdo de **Plot** (marcado en la Figura C.1 con círculos negros) y seleccionando **Table View** en el menú desplegable. La información de ambos puntos (regiones A y B) debe aparecer en pantalla para que aparezcan disponibles en la ventana de exportación. Si solo una de las regiones aparece en ambas subventanas, la región faltante debe mostrarse haciendo clic en el menú desplegable marcado con un cuadrado negro en la Figura C.1 y seleccionando la región deseada. Para exportar las tablas de datos se hace clic en **File > Export > Data File...**. Se abre una ventana pequeña con cuatro menús desplegables donde se configura el archivo que va a ser generado. En **Data Table** se selecciona la región que se exportará y en **Cells** debe seleccionarse **All Cells**. En **Delimiter** lo más conveniente es

seleccionar `Comma` . Al hacer clic en `Save As...` el archivo puede guardarse en la ubicación que se desee. El proceso de exportación debe hacerse de manera independiente para cada perfil RGB.

Los archivos generados se procesan usando R (R Core Team, 2019). Las funciones se encargan de filtrar la información para eliminar ruido lumínico ambiental y cuentan el número de picos para 2510 obtener la rapidez de rotación usando la Ecuación C.1.

$$\Theta = \frac{Pck}{Ph} \cdot 7200 \quad (C.1)$$

donde Θ es la rapidez de giro, en RPM, Pck es el número de picos contados, Ph es el numero de fotogramas del video y 7200 es el factor requerido para convertir picos contados a revoluciones (2 picos por revolución), fotogramas a segundos (240 FPS) y segundos a minutos.

Las funciones que se usan son las siguientes:

2515

```

find_peaks <- function (x, m = 3) { ## source: https://github.com/stas-g/findPeaks
  shape <- diff(sign(diff(x, na.pad = FALSE)))
  pks <- sapply(which(shape < 0), FUN = function(i) {
    z <- i - m + 1
    z <- ifelse(z > 0, z, 1)
    w <- i + m + 1
    w <- ifelse(w < length(x), w, length(x))
    if (all(x[c(z:i, (i + 2):w)] <= x[i + 1])) {
      return(i + 1)
    } else {
      return(numeric(0))
    }
  })
  return(unlist(pks))
}

RobustRPM <- function (lum, fps = 240, n = 50, frac = 10, m = 3, plot = TRUE) {
  ngr <- trunc(length(lum) / frac)
  X <- vector()
  for (i in 1:frac) {
    lumi <- lum[((i - 1) * ngr + 1):(i * ngr)]
    peaks <- find_peaks(x = lumi, m = m)
    rev = length(peaks) / 2
    time = length(lumi) / 240 / 60
    X <- c(X, rev / time)
  }

  if (plot) {
    plot(lumi, xlim = c(1, n), type = 'o', xlab = 'Fotograma', ylab = 'Luminancia (lumas)')
    points(x = peaks, y = lumi[peaks], col = 2, pch = 8)
  }
  cat('Rapidez de rotacion:', trunc(mean(X), 0), '+-', trunc(2 * sd(X), 0), 'RPM')
  #return(X)
}

```

2520

2525

2530

2535

2540

2545

2550

El uso de las funciones para obtener el resultado se muestra a continuación:

```

2555 ## Cargamos los datos y visualizamos las primeras filas:
data <- read.table("example_1192", skip = 1, header = TRUE, sep = ',')
head(data, n = 10)
#      >          t          x          y          luma
#      > 1 0.00000000 -213.3333  5.824801  54.18125
#      > 2 0.03333333 -201.6837 -2.912400  39.82353
2560 #      > 3 0.06666667 -201.6837 -2.912400  48.86556
#      > 4 0.10000000 -201.6837 -2.912400  92.62610
#      > 5 0.13333333 -201.6837 -2.912400 154.28881
#      > 6 0.16666667 -201.6837 -2.912400  99.63448

2565 ## Corremos la funcion usando la columna que tiene los datos de luminancia:
RobustRPM(lum = data$luma, fps = 240, frac = 10, n = 50, m = 3, plot = TRUE)
#      > Rapidez de rotacion: 1192 +- 16 RPM. (95% de confianza)

```

Aparte del resultado numérico con incertidumbre, se produce el gráfico de luminancia percibida en función del fotograma para valores hasta ($n = 50$) como se muestra en la Figura C.2(a). El gráfico marca los puntos que fueron seleccionados como picos en el conjunto de datos ingresado. Esto permite verificar que oscilaciones en el ruido lumínico ambiental no sean contados como giros de la propela al presentar falsos máximos como podría observarse en la Figura C.2(b).

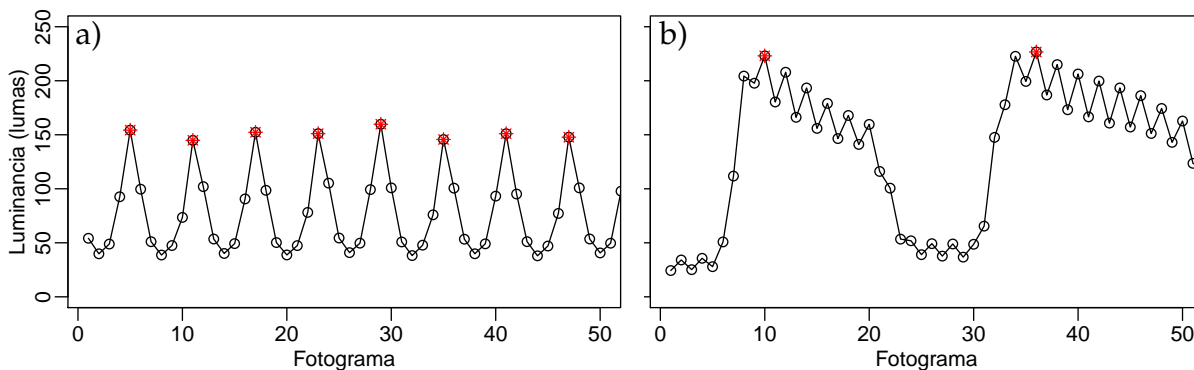


Figura C.2: Luminancia en función del fotograma para propelas girando a a) 1192 ± 16 y a b) 290 ± 17 RPM.

El método permite medir valores de rapidez de rotación de más de 1500 RPM. Este valor solo se encuentra limitado por la frecuencia máxima de obturación de la cámara de alta velocidad. El procesamiento del video en Tracker consume una cantidad apreciable de recursos del procesador por lo que se recomienda no tener muchos programas abiertos en la computadora al momento de hacerlo.

C.1 Referencias

2580 Brown, Douglas. Tracker video analysis and modeling tool, July 2019.

R Core Team. *R: A Language and Environment for Statistical Computing*. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, 2019. URL <https://www.R-project.org/>.



MICROTITULACIÓN GRAVIMÉTRICA ÁCIDO-BASE

Las microtitulaciones se usaron para determinar la concentración de iones hidronio en la disolución de alimentación utilizando alícuotas muy pequeñas (alrededor de $100 \mu\text{L}$). Esto fue necesario en los experimentos de concentración de litio a partir de agua de mar. La cantidad de la disolución de recuperación disminuía constantemente a causa de las numerosas alícuotas que se tomaron para cuantificar los cationes y no se podía disponer de grandes cantidades de esta disolución para el análisis por titulación. 2585

La titulación es una técnica bien establecida que permite cuantificar con gran exactitud la concentración de distintos mensurandos (Skoog et al., 2013). Las titulaciones gravimétricas presentan cualidades metrológicas mucho mejores a las titulaciones volumétricas (Ahumada et al., 2018). La poca fama de las titulaciones gravimétricas reside en el hecho de que al momento de su desarrollo, las balanzas analíticas de la época requerían protocolos largos y delicados para medir masas. Con las balanzas analíticas digitales robustas y veloces de hoy en día, las titulaciones gravimétricas representan muchas ventajas. Esta técnica debería ser implementada en alguna práctica de los laboratorios de docencia de química analítica como una forma útil de instruir a los estudiantes en metodologías analíticas de alta precisión. En el protocolo acá propuesto, la miniaturización de las cantidades de muestra de trabajo y de titulante plantean una ventaja adicional al reducir significativamente la cantidad de residuos generada. 2590
2600

La metodología propuesta emplea tubos de ensayo pequeños ($100 \times 13 \text{ mm}$) como celdas de titulación. La geometría de estas celdas resulta muy adecuada para titular pequeñas cantidades de muestra debido a la pequeña área en la que se distribuye la disolución: agitar la celda es fácil sin producir derrames, los reactivos se mezclan rápidamente y las pérdidas por evaporación disminuyen significativamente. Para adicionar el titulante se usa una micropipeta de 10 a $100 \mu\text{L}$. La detección de punto final se puede hacer con el indicador visual fenolftaleína disuelto al 1% en una mezcla isopropanol/agua en proporción 1:1. Las celdas de titulación se estabilizan en el plato 2605

de la balanza usando un matraz de Erlenmeyer de 25 mL. El esquema del montaje se muestra en la Figura D.1.

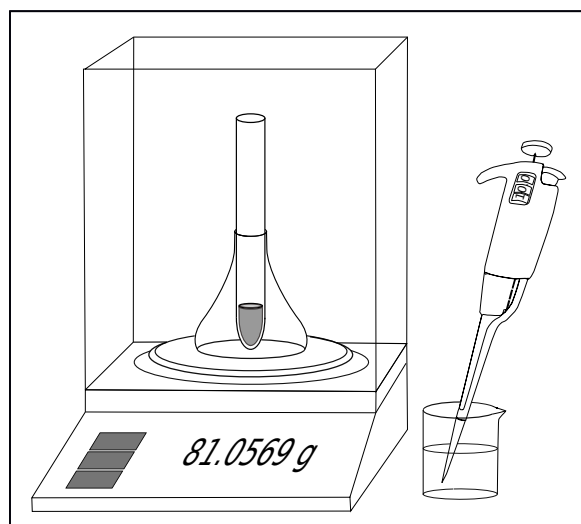


Figura D.1: Montaje para microtitulación gravimétrica.

2610 La masa se registra antes y después de añadir la muestra (m_0 y m_s , respectivamente), luego de añadir la disolución con indicador (m_i) y luego de añadir la disolución titulante hasta el punto final (m_f). La disolución titulante es hidróxido de sodio estandarizado (c_{NaOH}) con una disolución estándar de biftalato de potasio (también preparada gravimétricamente). La concentración de iones hidronio en la alícuota es:

$$C_{H^+} = \frac{m_f - m_i}{m_s - m_0} c_{NaOH} \quad (D.1)$$

2615 Si los reactivos se añaden con cuidado de manera tal que no se pierdan en las paredes de la celda de titulación, pueden determinarse concentraciones milimolares de ácido libre en volúmenes de muestra muy pequeños que serían muy difíciles de trabajar por métodos más convencionales usando bureta. La variación del método puede ser menor al 3%.

D.1 Referencias

2620 Ahumada, Diego A., Morales-Eraza, Laura, y Abella, Johana. 2018. Técnicas de titulación ácido-base: consideraciones metrológicas. *Revista Colombiana de Química*, 2018. doi: 10.15446/rev.colomb.quim.v48n1.72401.

Skoog, Douglas A., West, Donald M., Holler, F. James, y Crouch, Stanley R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Cengage Learning, 9 edition, 2013. ISBN 0495558281,9780495558286.



transmem PACKAGE USER MANUAL

Package ‘transmem’

April 17, 2020

Version 0.1.0

Type Package

Date 2020-4-17

Title Treatment of Membrane-Transport Data

Maintainer Cristhian Paredes <craparedesca@una1.edu.co>

Description Treatment and visualization of membrane (selective) transport data. Transport profiles involving up to three species are produced as publication-ready plots and several membrane performance parameters (e.g. separation factors as defined in Koros et al. (1996) <doi:10.1351/pac199668071479> and non-linear regression parameters for the equations described in Rodriguez de San Miguel et al. (2014) <doi:10.1016/j.jhazmat.2014.03.052>) can be obtained. Many widely used experimental setups (e.g. membrane physical aging) can be easily studied through the package's graphical representations.

License GPL (>= 2)

URL <https://github.com/Crparedes/transmem>

BugReports <https://github.com/Crparedes/transmem/issues>

Encoding UTF-8

LazyData true

RoxygenNote 7.0.2.9000

Roxygen list(old_usage = TRUE)

Depends R (>= 3.5.0)

Imports cmna,
ggformula,
ggplot2,
plot3D

Suggests knitr,
rmarkdown

R topics documented:

transmem-package	2
calibCurve	3
calibPlane	4
conc2frac	5
concentrationcycles	6
curvelithium	7
cyclesPlot	7
fixSecondary	8
multiPlotSP	9
permcoef	11
planelithium	12
reusecycles	12
seawaterLiNaK	13
sepfactor	14
signal2conc	15
transPlot	16
transPlotWR	18
transTrend	20

Index

22

transmem-package	<i>transmem: Treatment of membrane-transport data.</i>
------------------	--

Description

Treatment and visualization of membrane (selective) transport data. Transport profiles involving up to three species are produced as publication-ready plots and several membrane performance parameters (e.g. separation factors as defined in Koros et al. (1996) <doi:10.1351/pac199668071479> and non-linear regression parameters for the equations described in Rodriguez de San Miguel et al. (2014) <doi:10.1016/j.jhazmat.2014.03.052>) can be obtained. Many widely used experimental setups (e.g. membrane physical aging) can be easily studied through the package's graphical representations.

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unal.edu.co>
 Eduardo Rodriguez de San Miguel, <erdsmsg@unam.mx>

References

C. Paredes, E. Rodriguez de San Miguel, Polymer inclusion membrane for the recovery and concentration of lithium from seawater. Master thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, México, 2020.

`calibCurve`

3

<code>calibCurve</code>	<i>Calculates regression curve for external standard calibration.</i>
-------------------------	---

Description

Polynomial regression curves for external standard calibration are calculated to later convert signals into concentration values.

Usage

```
calibCurve(curve, order = 1, badpoint = NULL, intercept = TRUE, plot = TRUE)
```

Arguments

<code>curve</code>	Data frame of numeric vectors named 'Conc' and 'Signal' containing the concentrations and the signals, respectively.
<code>order</code>	Regression curve order. 1 for linear (default) and 2 for quadratic.
<code>badpoint</code>	Numeric vector with the points to be ignored in the regression. This allows the easy elimination of outliers without losing the stored measurement information.
<code>intercept</code>	Logical. If TRUE, the default, the intercept is calculated normally instead of being forced to 0.
<code>plot</code>	Logical. If TRUE, the default, the calibration data is plotted.

Details

A linear method (i.e `lm()`) is applied to obtain the regression curve.

Value

Model of the calibration curve.

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unal.edu.co>
Eduardo Rodriguez de San Miguel, <erdsmsg@unam.mx>

See Also

[calibPlane](#) when using more than one explanatory variable.

Examples

```
data(curvelithium)
model1 <- calibCurve(curve = curvelithium, order = 1)
model2 <- calibCurve(curve = curvelithium, order = 2)
summary(model1)
summary(model2)
```

<code>calibPlane</code>	<i>Calculates regression plane for external standard calibration.</i>
-------------------------	---

Description

A bivariated regression plane for external standard calibration is calculated to later convert signals into concentration values. It differs from `calibCurve` in the number of explanatory variables, 2 in this case. This function is useful when some interference effect is being considered such as the magnification of the interest species signal due to the presence of another (known) species in the same sample.

Usage

```
calibPlane(plane, badpoint = NULL, plot = TRUE, lines = 13, theta = -30,
           phi = 40, xlab = "Species 1", ylab = "Species 2", zlab = "Signal",
           pch = 18, cex = 2)
```

Arguments

<code>plane</code>	Data frame of numeric vectors named 'Conc', 'Conc.S' and 'Signal'. The vectors must contain the concentrations of the main species (the one whose concentration in the samples is to be known) and the secondary species (the interferent), and the standard's signals, respectively.
<code>badpoint</code>	Numeric vector with the points to be ignored in the regression. This allows the easy elimination of outliers without losing the stored measurement information.
<code>plot</code>	Logical. If TRUE, the default, the calibration data is plotted.
<code>lines</code>	Number of lines to use in the mesh of the plane in the plot.
<code>theta</code>	Azimuthal angle at which the plane is visualized.
<code>phi</code>	Altitude angle at which the plane is visualized.
<code>xlab</code>	Label for X axis (main species concentration).
<code>ylab</code>	Label for Y axis (secondary species concentration).
<code>zlab</code>	Label for Z axis (response).
<code>pch</code>	Plotting symbols available in R.
<code>cex</code>	The size of pch symbols.

Details

A linear method (i.e. `lm()`) is applied to obtain the regression equation. The user must verify model assumptions such as normal distribution of residuals.

Value

Model of the calibration plane

`conc2frac`

5

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unal.edu.co>
 Eduardo Rodriguez de San Miguel, <erdsmsg@unam.mx>

Examples

```
data(planelithium)
planeModel <- calibPlane(plane = planelithium)
summary(planeModel$model)
```

`conc2frac`*Creates a data frame as a complete self-contained transport data set***Description**

The function transforms the data contained in concentration vectors of feed and strip phases to a data frame that contains the complete data of a transport process. This new data frame can be used by several functions inside the package. The output data frame may contain normalized fractions remaining in the feed and already transported to the strip phase, or the original data provided in concentration units.

Usage

```
conc2frac(feed, strip, time = NULL, correct.strip = FALSE, normalize = TRUE)
```

Arguments

<code>feed</code>	Numeric vector with concentrations in the feed phase.
<code>strip</code>	Numeric vector with concentrations in the strip phase.
<code>time</code>	Numeric vector with time at which the aliquots were sampled. It is an optional parameter. If not provided, regular unitary time intervals are assumed.
<code>correct.strip</code>	Logical. If FALSE, the default, the information about the amount transported to the strip phase is used as received but if it is set to TRUE, the initial concentration in the strip phase is subtracted to all concentrations in the same phase. This is particularly useful when the blank signal is significative or there is background noise.
<code>normalize</code>	Logical. If TRUE, the default, all concentrations are divided by the initial concentration in the feed phase to give results in fraction units.

Details

The change in concentration of species in the feed and strip phases as a function of time are the main magnitudes being measured in processes involving transport across membranes. The best form to deal with such data is inside a dataframe containing the information about the concentration of given species in both phases and the time transurred.

Usually, this function is required after using `signal2conc` wich convert instrumental signals to concentrations.

6

*concentrationcycles***Value**

Data frame with the transport process information

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unal.edu.co>

Eduardo Rodríguez de San Miguel, <erdsmsg@unam.mx>

Examples

```
transData <- conc2frac(feed = c(0.200, 0.169, 0.152, 0.141, 0.138),
                      strip = c(0.000, 0.035, 0.045, 0.062, 0.069),
                      time = c(0, 2, 4, 6, 8))
print(transData)
```

concentrationcycles *Lithium concentration results using a membrane*

Description

A list of 5 datasets, each of one with the transport data of each cycle in a concentration experiment of lithium using a polymer inclusion membrane.

Usage

`concentrationcycles`

Format

A list of 5 data frames with 10 rows and 3 variables:

Time Time in hours of each aliquot taken during the experiment

Phase Phase of corresponding aliquot, Feed or Strip

Fraction Remaining lithium concentration in the feed solution or transported lithium concentration to the strip solution

Source

C. Paredes, E. Rodríguez de San Miguel, Polymer inclusion membrane for the recovery and concentration of lithium from seawater. Master thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, México, 2020.

`curvelithium`

7

<code>curvelithium</code>	<i>External standard calibration curve for lithium in water.</i>
---------------------------	--

Description

A dataset containing the concentrations and emission signals of aqueous lithium standards measured by Flame Atomic Emission Spectrometry (FAES) at a Perkin-Elmer 3100 Atomic Absorption Spectrometer.

Usage

```
curvelithium
```

Format

A data frame with 8 rows and 2 variables:

Conc lithium concentration in the standards, in mg/kg

Signal emission signal of lithium at 670.8 nm, in arbitrary units

Source

C. Paredes, E. Rodriguez de San Miguel, Polymer inclusion membrane for the recovery and concentration of lithium from seawater. Master thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, México, 2020.

<code>cyclesPlot</code>	<i>Plots transport profiles for processes involving several cycles</i>
-------------------------	--

Description

Given the data (data frames) of a transport process that was carried in several cycles (e.g. membrane reuse or metal concentration studies), plots the transport profiles like in a continuous experiment indicating the end of each cycle

Usage

```
cyclesPlot(trans, xlab = "Time (h)", ylab = expression(Phi), xlim = NULL,
           ylim = NULL, xbreaks = NULL, ybreaks = NULL, size = 1.8,
           legend = FALSE)
```

Arguments

trans	List containing the (ordered) transport data of each cycle. Each data frame must be generated using <code>conc2frac</code> .
xlab	Label to be used for x axis. Text and expression allowed.
ylab	Label to be used for y axis. Text and expression allowed.
xlim	Numeric vector of limits for X-axis.
ylim	Numeric vector of limits for X-axis.
xbreaks	Numeric vector of x-axis breaks.
ybreaks	Numeric vector of x-axis breaks.
size	Size used for points in the plot.
legend	Logical. If FALSE, the default, the legend is not included.

Details

If a concentration experiment has been made through the cycles, it is recommended the y-axis to be in concentration scale instead of fractions. To get the transport data frame in concentration units use `conc2frac(..., normalize = FALSE)`. For more details see `conc2frac`.

Most transmem graphical representations are made using the package `ggplot2` so the function returns a `ggplot2` object that can be assigned to a variable for further modification.

Value

Plot of the transport process carried in several cycles

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unal.edu.co>
Eduardo Rodriguez de San Miguel, <erdsmsg@unam.mx>

References

Wickham H (2016). `ggplot2`: Elegant Graphics for Data Analysis. Springer-Verlag New York. ISBN 978-3-319-24277-4, <https://ggplot2.tidyverse.org>.

fixSecondary

Interpolates secondary species concentration at missing time values

Description

If the secondary species concentration is determined in just a fraction of the aliquots and for some reason, the concentration in all the aliquots is required or desired, the function fits a polynomial trend line to the existing data and interpolates the concentration in missing aliquots.

multiPlotSP

9

Usage

```
fixSecondary(conc, time, compTime, order = 2)
```

Arguments

<code>conc</code>	Species concentration original vector.
<code>time</code>	Times at which given concentrations were determined.
<code>compTime</code>	Times at which the given species concentration must be interpolated.
<code>order</code>	Order of the polynomial to be fitted to data (1 or 2). Default to 2.

Value

Vector of interpolated concentrations at times provided in `compTime`.

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unal.edu.co>
 Eduardo Rodriguez de San Miguel, <erdsmsg@unam.mx>

`multiPlotSP`*Plots several single-phase transport profiles overlayed*

Description

Given a list of several complete transport data, the function overlays the transport profiles in a defined phase. The function is useful in membrane reuse experiments as transport profile deterioration is easily visualized.

Usage

```
multiPlotSP(trans, phase = "strip", trend = NULL, legend = FALSE,
  xlab = "Time (h)", ylab = expression(Phi), xlim = NULL, ylim = NULL,
  xbreaks = NULL, ybreaks = NULL, size = 3, plot = TRUE, shape = 15,
  bw = FALSE, arw = FALSE, arw.pos = NULL, arw.txt = NULL,
  txt.pos = NULL, txt.size = NULL)
```

Arguments

<code>trans</code>	List of data frames with the complete transport information of interest species. Must be generated using <code>conc2frac</code> . This is the only non-optional parameter.
<code>phase</code>	Phase to be represented in the plot: 'strip', the default, or 'feed'.
<code>trend</code>	List of Non-linear regression models of the main species transport profil. Generated using <code>transTrend</code> .
<code>legend</code>	Logical. If FALSE, the default, the legend is not included.
<code>xlab</code>	Label to be used for x axis. Text and expression allowed.

<code>ylab</code>	Label to be used for y axis. Text and expression allowed.
<code>xlim</code>	Numeric vector of limits for X-axis.
<code>ylim</code>	Numeric vector of limits for Y-axis.
<code>xbreaks</code>	Numeric vector of x-axis breaks.
<code>ybreaks</code>	Numeric vector of y-axis breaks.
<code>size</code>	Size used for points in the plot.
<code>plot</code>	Logical. If TRUE, the default, the plot is printed in the current graphical device.
<code>shape</code>	Shape to use in the points to be plotted.
<code>bw</code>	Logical, if FALSE, the default, a color version of the plot is given. If a black and white version is required, it must be set to TRUE.
<code>arw</code>	Logical default to FALSE. If TRUE, a vertical arrow is drawn in the plot. Its use is recommended when a trend along the profiles is to be indicated.
<code>arw.pos</code>	Numeric vector of the coordinates of the arrow if <code>arw = TRUE</code> . The format is (x0, x1, y0, y1)
<code>arw.txt</code>	Text to be (optionally) printed alongside the arrow.
<code>txt.pos</code>	Numeric vector of the position of the center of the text provided in <code>arw.txt</code> . The format is (x, y). If not provided, the text is located close to the arrow but a little alignment could be required.
<code>txt.size</code>	Size of the text accompanying the arrow.

Details

Most `transmem` graphical representations are made using the package `ggplot2` so the function returns a `ggplot2` object that can be assigned to a variable for further modification.

Value

Plot with the overlaid transport profiles for a single phase

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unal.edu.co>
Eduardo Rodriguez de San Miguel, <erdsmsg@unam.mx>

Examples

```
data(reusecycles)
# First step is to get trend lines for each cycle:
trend <- list()
for (i in 1:length(reusecycles)) {
  trend[[i]] <- transTrend(trans = reusecycles[[i]])
}
# Default plot using colors:
multiPlotSP(trans = reusecycles, trend = trend, legend = TRUE)

# Black and white plot including an arrow:
```

permcoef

11

```
multiPlotSP(trans = reusecycles, trend = trend, legend = TRUE, bw = TRUE,
            arw = TRUE, arw.pos = c(6.1, 6.1, 0.8, 0.6),
            arw.txt = 'Cycle', txt.pos = c(6.15, 0.7))
```

`permcoef`*Calculates permeability coefficients***Description**

Permeability coefficients across a membrane as derived from integrated Fick's law can be obtained from transport data according to the equation

$$\ln\left(\frac{C}{C^0}\right) = -\frac{P a}{V}t$$

where P is the permeability coefficient, a is the membrane exposed area, C and C^0 are the species concentrations at any time and at initial time in the feed phase, respectively, and V is solution volume.

Usage

```
permcoef(trans, conc0 = NULL, vol, area, units = c("cm^3", "cm^2", "h"))
```

Arguments

<code>trans</code>	Data frame with the complete transport information of interest species. Must be generated using <code>conc2frac</code> .
<code>conc0</code>	Initial concentration of the species in the feed solution. The value may be extracted from transport information if the data frame provided in <code>trans</code> is not normalized. See <code>conc2frac</code> for details.
<code>vol</code>	Volume of the feed solution.
<code>area</code>	Membrane exposed area to the feed solution.
<code>units</code>	Units in which volume, area and time are provided. Volume and area are function's parameters while the time is extracted from the <code>trans</code> data frame.

Details

Species concentration units may be arbitrary as long as the permeability coefficient is calculated using the change in concentration ratio which is, as most ratios, adimensional

Value

Permeability coefficient for species in meters per second.

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unal.edu.co>

Eduardo Rodriguez de San Miguel, <erdsmg@unam.mx>

12

reusecycles

`planelithium` *Bivariate calibration plane for lithium in presence of sodium.*

Description

A dataset containing the concentrations of lithium and sodium combined standards and absorbance signals measured by Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) at a Perkin-Elmer 3100 Atomic Absorption Spectrometer.

Usage

`planelithium`

Format

A data frame with 40 rows and 3 variables:

Conc lithium concentration in the standards, in mg/kg

Signal absorbance signal of lithium at 670.8 nm, in absorbance units

Conc.S sodium concentration in the standards, in mg/kg

Source

C. Paredes, E. Rodriguez de San Miguel, Polymer inclusion membrane for the recovery and concentration of lithium from seawater. Master thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, México, 2020.

`reusecycles` *Membrane reuse capability to transport lithium*

Description

A list of 10 datasets, each of one with the transport data of each cycle in a reuse capability experiment of a polymeric inclusion membrane selective to lithium ions.

Usage

`reusecycles`

Format

A list of 10 data frames with 10 rows and 3 variables:

Time Time in hours of each aliquot taken during the cycle

Phase Phase of corresponding aliquot, Feed or Strip

Fraction Remaining lithium fraction in the feed solution or transported lithium fraction to the strip solution

seawaterLiNaK

13

Source

C. Paredes, E. Rodríguez de San Miguel, Polymer inclusion membrane for the recovery and concentration of lithium from seawater. Master thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, México, 2020.

seawaterLiNaK

Lithium, sodium and potassium transport profiles across a membrane

Description

A list of 6 datasets containing by duplicate the transport profiles for lithium, sodium, and potassium from a synthetic simplified seawater matrix using a polymer inclusion membrane selective to lithium. Lithium samples were taken every 45 minutes during 4.5 hours while sodium and potassium determinations were made in samples taken every 1.5 hours.

Usage

seawaterLiNaK

Format

A list of 6 data frames (two for each lithium, sodium, and potassium) with 14 or 8 rows and 3 variables:

Time Time in hours of each aliquot taken during the experiment

Phase Phase of corresponding aliquot, Feed or Strip

Fraction Remaining lithium concentration in the feed solution or transported lithium concentration to the strip solution

Source

C. Paredes, E. Rodríguez de San Miguel, Polymer inclusion membrane for the recovery and concentration of lithium from seawater. Master thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, México, 2020.

sepfactor	<i>Calculates separation factors between two transported species</i>
-----------	--

Description

Given the transport data frames of two species, the function calculates the separation factors of the main species A against a secondary species B for each sample taken. If the dataset of secondary species is smaller than that of the main species (e.g. if secondary species were determined in only half the aliquots), the transport profile is completed using `fixSecondary` function and a message will be printed.

Usage

```
sepfactor(main, secon, order = 2, mode = "batch", plot = TRUE)
```

Arguments

<code>main</code>	Main species transport data. Must be a data frame generated using <code>conc2frac</code> , data normalization is indifferent.
<code>secon</code>	Undesired species transport data. Must be a data frame generated using <code>conc2frac</code> , data normalization is indifferent.
<code>order</code>	Gives the polinomia order to be used if the secondary species information needs to be corrected due to missing data.
<code>mode</code>	Operation mode of the membrane system. Only 'batch' and 'continuous' allowed. For semicontinuous systems the separation factor is calculated as for continuous systems.
<code>plot</code>	Logical. If TRUE, the default, the plot is printed in the current graphical device.

Details

Separation factor for batch systems at any time different from zero is defined as

$$SF_{A/B}(t) = \frac{C_a/C_b}{C_a^0/C_b^0}$$

where C_a and C_b are the concentrations of A and B, respectively, in the strip solution at a time t , and C_a^0 and C_b^0 are the concentrations of A and B, respectively, in the feed phase at $t = 0$ (Chen et al., 2018).

For continuous or semicontinuous systems, the separation factor is calculated according to the equation

$$SF_{A/B}(t) \frac{C_{a,s}/C_{b,s}}{C_{a,f}/C_{b,f}}$$

where $C_{a,s}$, $C_{b,s}$ are A and B concentrations in the strip phase at a time t and $C_{a,f}$, $C_{b,f}$ are the concentrations of A and B in the feed solution at a time t (Koros and Shimidzu, 1996). Separation factor at $t = 0$ equals 1 indicating that no species separation has occurred yet.

`signal2conc`

15

Value

Data frame with two variables: Time in the same units as provided data and SF with the separation factors at each time.

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unal.edu.co>
Eduardo Rodriguez de San Miguel, <erdsmsg@unam.mx>

References

Q. B. Chen, Z. Y. Ji, J. Liu, Y. Y. Zhao, S. Z. Wang, J. S. Yuan, Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis: Effect of coexisting cations on the migration of lithium, *Journal of Membrane Science* 548 (2018) 408-420. doi:10.1016/j.memsci.2017.11.040.505

J. Koros, H. Ma, T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane processes (iupac recommendations 1996), *Pure and Applied Chemistry* 68 (7) (1996) 1479-1489. doi:10.1351/pac199668071479.

Examples

```
data(seawaterLiNaK)
sepfactor(main = seawaterLiNaK$Lithium.1,
           secon = seawaterLiNaK$Sodium.1)
sepfactor(main = seawaterLiNaK$Lithium.1,
           secon = seawaterLiNaK$Potassium.1)
```

`signal2conc`*Converts signals into concentration by using given model.*

Description

After a calibration model is established (either by using `calibCurve` or `calibPlane`), the function interpolates the signals of samples to get the associated concentrations.

Usage

```
signal2conc(signal, model, dilution = NULL, planar = FALSE, Conc.S = NULL)
```

Arguments

<code>signal</code>	Numeric vector of signals to be interpolated.
<code>model</code>	Regression model of the calibration. Must be obtained using <code>calibCurve</code> or <code>calibPlane</code> .
<code>dilution</code>	Numeric vector of dilution factors applied to samples before measurement
<code>planar</code>	Logical, default to FALSE. It must be set to TRUE if more than one explanatory variable is used. A planar calibration model must be provided to model parameter.

16

transPlot

Conc.S Numeric vector of the concentrations of the interferent species to be considered when a planar calibration model is provided to `model`. It is taken into account if `planar = TRUE`.

Value

Numeric vector of species concentrations.

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unal.edu.co>
Eduardo Rodriguez de San Miguel, <erdsmsg@unam.mx>

Examples

```
# A regression model is needed:
data(curvelithium)
model <- calibCurve(curve = curvelithium, order = 2)

signal <- c(0.395, 0.259, 0.188, 0.141, 0.110, 0.095, 0.084)
(conc <- signal2conc(signal = signal, model = model))
```

`transPlot`*Plots transport profiles of single run experiments*

Description

Given the transport complete information of the interest species and, optionally, secondary and tertiary species, the function plots transport profiles including (if given) non-linear regression models that can be obtained using [transTrend](#).

Usage

```
transPlot(trans, trend = NULL, secondary = NULL, tertiary = NULL,
  sec.trend = "spline", lin.secon = FALSE, span = 0.75, legend = FALSE,
  xlab = "Time (h)", ylab = expression(Phi), xlim = NULL, ylim = NULL,
  xbreaks = NULL, ybreaks = NULL, size = 2.8, bw = FALSE, srs = 0.8,
  plot = TRUE)
```

Arguments

trans Data frame with the complete transport information of interest species. Must be generated using [conc2frac](#). This is the only non-optional parameter.

trend Non-linear regression model of the main transport profile generated using [transTrend](#).

secondary Secondary species transport data frame (see [conc2frac](#)).

tertiary Tertiary species transport data frame (see [conc2frac](#)).

transPlot

17

<code>sec.trend</code>	Type of trend line to be used for secondary and tertiary species data. Default is 'spline' but 'linear', 'loess' and 'logarithmic' are also allowed.
<code>lin.secon</code>	Deprecated. Use <code>sec.trend = 'linear'</code> instead.
<code>span</code>	Amount of smoothing when <code>sec.tred = 'loess'</code> . Is a value between 0 and 1. Default is 0.75
<code>legend</code>	Logical. If FALSE, the default, the legend is not included.
<code>xlab</code>	Label to be used for x axis. Text and expression allowed.
<code>ylab</code>	Label to be used for y axis. Text and expression allowed.
<code>xlim</code>	Numeric vector of limits for X-axis.
<code>ylim</code>	Numeric vector of limits for X-axis.
<code>xbreaks</code>	Numeric vector of x-axis breaks.
<code>ybreaks</code>	Numeric vector of x-axis breaks.
<code>size</code>	Size used for points in the plot.
<code>bw</code>	Logical, if FALSE, the default, a color version of the plot is given. If a black and white version is required, it must be set to TRUE.
<code>srs</code>	Relative size of the void space in shapes of the plot when <code>bw = TRUE</code> . Needs to be adjusted according to the graphical device resolution and desired appearance.
<code>plot</code>	Logical. If TRUE, the default, the plot is printed in the current graphical device.

Details

Most `transmem` graphical representations are made using the package `ggplot2` so the function returns a `ggplot2` object that can be assigned to a variable for further modification.

This function has a version that uses replicated experiments and may be useful to illustrate repeatability. For more information see [transPlotWR](#).

Value

Plot of the transport profile considering all provided species.

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unal.edu.co>

Eduardo Rodriguez de San Miguel, <erdsmsg@unam.mx>

References

Wickham H (2016). `ggplot2`: Elegant Graphics for Data Analysis. Springer-Verlag New York. ISBN 978-3-319-24277-4, <https://ggplot2.tidyverse.org>.

Examples

```

data(seawaterLiNaK)
trend <- transTrend(trans = seawaterLiNaK$Lithium.1, model = 'paredes')
transPlot(trans = seawaterLiNaK$Lithium.1, trend = trend,
          secondary = seawaterLiNaK$Sodium.1,
          tertiary = seawaterLiNaK$Potassium.1)
transPlot(trans = seawaterLiNaK$Lithium.1, trend = trend,
          secondary = seawaterLiNaK$Sodium.1,
          tertiary = seawaterLiNaK$Potassium.1, bw = TRUE, srs = 0.75)
transPlot(trans = seawaterLiNaK$Lithium.1, trend = trend,
          secondary = seawaterLiNaK$Sodium.1,
          tertiary = seawaterLiNaK$Potassium.1, bw = TRUE, srs = 0.5)

```

transPlotWR

*Plots transport profiles of replicated experiments***Description**

The function works the same way as [transPlot](#) but requires several experimental data sets that must be concatenated in lists. This allows the process reproducibility to be evaluated in the analysis of the results.

Usage

```

transPlotWR(trans, trend = NULL, secondary = NULL, tertiary = NULL,
            legend = FALSE, xlab = "Time (h)", ylab = expression(Phi),
            xlim = NULL, ylim = NULL, xbreaks = NULL, ybreaks = NULL,
            lin.secon = FALSE, sec.trend = "spline", span = 0.75,
            explicit = FALSE, size = 3, plot = TRUE, bw = FALSE, srs = 0.8)

```

Arguments

trans	List of data frames with the complete transport information of interest species. Must be generated using conc2frac . This is the only non-optional parameter.
trend	List of Non-linear regression models of the main species transport profil. Generated using transTrend .
secondary	List of secondary species transport data frame (see conc2frac).
tertiary	List of tertiary species transport data frame (see conc2frac).
legend	Logical. If FALSE, the default, the legend is not included.
xlab	Label to be used for x axis. Text and expression allowed.
ylab	Label to be used for y axis. Text and expression allowed.
xlim	Numeric vector of limits for X-axis.
ylim	Numeric vector of limits for X-axis.
xbreaks	Numeric vector of x-axis breaks.

transPlotWR

19

<code>ybreaks</code>	Numeric vector of x-axis breaks.
<code>lin.secon</code>	Deprecated. Use <code>sec.trend = 'linear'</code> instead.
<code>sec.trend</code>	Type of trend line to be used for secondary and tertiary species data. Default is 'spline' but 'linear', 'loess' and 'logarithmic' are also allowed.
<code>span</code>	Amount of smoothing when <code>sec.tred = 'loess'</code> . Is a value between 0 and 1. Default is 0.75
<code>explicit</code>	Logical, if FALSE, the default, transport informations are averaged and plotted using errorbars that with the standard deviation values. If TRUE, all provided data is plotted in the same graphic.
<code>size</code>	Size used for points in the plot.
<code>plot</code>	Logical. If TRUE, the default, the plot is printed in the current graphical device.
<code>bw</code>	Logical, if FALSE, the default, a color version of the plot is given. If a black and white version is required, it must be set to TRUE.
<code>srs</code>	Relative size of the void space in shapes of the plot when <code>bw = TRUE</code> . Needs to be adjusted according to the graphical device resolution and desired appearance.

Details

Most `transmem` graphical representations are made using the package `ggplot2` so the function returns a `ggplot2` object that can be assigned to a variable for further modification.

Value

Plot of replicated transport profiles including all provided species

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unal.edu.co>
Eduardo Rodriguez de San Miguel, <erdsmsg@unam.mx>

References

Wickham H (2016). `ggplot2`: Elegant Graphics for Data Analysis. Springer-Verlag New York. ISBN 978-3-319-24277-4, <https://ggplot2.tidyverse.org>.

Examples

```
data(seawaterLiNaK)
# Transport data frames and transport NLS regresions must be in lists
lithium <- list(seawaterLiNaK$Lithium.1, seawaterLiNaK$Lithium.2)
sodium <- list(seawaterLiNaK$Sodium.1, seawaterLiNaK$Sodium.2)
potassium <- list(seawaterLiNaK$Potassium.1, seawaterLiNaK$Potassium.2)
trend <- list(transTrend(trans = seawaterLiNaK$Lithium.1),
             transTrend(trans = seawaterLiNaK$Lithium.1))

transPlotWR(trans = lithium, trend = trend, secondary = sodium,
            tertiary = potassium, bw = TRUE, srs = 0.75)
transPlotWR(trans = lithium, trend = trend, secondary = sodium,
            tertiary = potassium, bw = TRUE, srs = 0.5)
```

transTrend	<i>Fits trend equations that model transport profiles</i>
------------	---

Description

Given a transport profile dataset, the results may be studied and compared in terms of empirical functions that describe the transport process in terms of regression parameters that can be associated with the performance of the membrane system. The parameters are obtained by non-linear regression and are independent for each solution at both sides of the membrane. This is particularly useful when performing system optimizations since the parameters can be used as response variables depending on the optimization goal.

Usage

```
transTrend(trans, model = "paredes", eccen = 1)
```

Arguments

<code>trans</code>	Data frame with the complete transport information of interest species. Must be generated using <code>conc2frac</code> . This is the only non-optional parameter.
<code>model</code>	Model to be used in the regression. Default to 'paredes' but 'rodriguez' also allowed. See details.
<code>eccen</code>	Eccentricity factor (γ) for the model when model is set to 'paredes'.

Details

Two empirical equations have been implemented in the function. In the 'rodriguez' model (Rodriguez de San Miguel et al., 2014), the fractions (Φ) in feed or strip phases as a function of time (t) are fitted to

$$\Phi(t) = Ae^{-t/d} + y_0$$

where A , d and y_0 are the parameters to be found. In this model, parameter d determines the steepness of the species concentration change in time, y_0 reflects the limiting value to which the profiles tend to at long pertraction times and A is not supposed to play an important role in the transport description. The parameters of each phase are summarized in the functions G_{feed} and G_{strip} for the feed and strip phases:

$$G_{feed} = \frac{1}{y_0 d}, \quad G_{strip} = \frac{y_0}{d}$$

The bigger each G function, the better the transport process.

In the 'paredes' model (Paredes and Rodriguez de San Miguel, 2020), the transported fractions to the strip solution and from the feed solution are adjusted to the equations:

$$\Phi_s(t) = \frac{\alpha_s t^\gamma}{\beta_s^{-1} + t^\gamma}$$

$$\Phi_f(t) = 1 - \frac{\alpha_f t^\gamma}{\beta_f^{-1} + t^\gamma}$$

respectively. In those equations, adjustable parameters α and β relates the maximum fraction transported at long pertraction times and the steepness of the concentration change, respectively. γ is an eccentricity factor to improve the adjustment and does not need to be changed for systems under similar conditions. The subscripts s and f means strip and feed phases, respectively.

The later model has the disadvantage over the former that the equation to use depends on the phase to be modeled but has the great advantage that if no significant accumulation is presented in the membrane, the parameters α and β should be quite similar for both phases and a consensus value can be obtained in various simple ways, while the other model yields quite different parameters for each phase. Paredes parameters are combined by using meta-analysis tools that consider the associated uncertainty of each one due to lack of fit to get summarized, lower-uncertainty results. Besides, once the γ parameter has been chosen, the later model uses only two parameters and while comparing models with similar performance, the simpler the better.

Value

A list of 4 or 5 components (depending on the model chosen) with the regression information for each phase, the eccentricity factor (only in Paredes model), the name of the model used, and the summarized results of the regression: G_{feed} and G_{strip} values for the Rodriguez model or summarized α and β parameters with associated uncertainty for the Paredes model.

Author(s)

Cristhian Paredes, <craparedesca@unam.mx>

Eduardo Rodriguez de San Miguel, <erdsmsg@unam.mx>

References

E. Rodriguez de San Miguel, X. Vital, J. de Gyves, Cr(vi) transport via a supported ionic liquid membrane containing cyphos il101 as carrier: System analysis and optimization through experimental design strategies, *Journal of Hazardous Materials* 273 (2014) 253 - 262.
doi:10.1016/j.jhazmat.2014.03.052.

C. Paredes, E. Rodriguez de San Miguel, Polymer inclusion membrane for the recovery and concentration of lithium from seawater. Master thesis, Universidad Nacional Autónoma de México, México City, México, 2020.

Index

*Topic **datasets**

- concentrationcycles, [6](#)
- curvelithium, [7](#)
- planelithium, [12](#)
- reusecycles, [12](#)
- seawaterLiNaK, [13](#)

[calibCurve](#), [3](#), [4](#), [15](#)

[calibPlane](#), [3](#), [4](#), [15](#)

[conc2frac](#), [5](#), [8](#), [9](#), [11](#), [16](#), [18](#), [20](#)

[concentrationcycles](#), [6](#)

[curvelithium](#), [7](#)

[cyclesPlot](#), [7](#)

[fixSecondary](#), [8](#), [14](#)

[multiPlotSP](#), [9](#)

[permcoef](#), [11](#)

[planelithium](#), [12](#)

[reusecycles](#), [12](#)

[seawaterLiNaK](#), [13](#)

[sepfactor](#), [14](#)

[signal2conc](#), [5](#), [15](#)

[transmem-package](#), [2](#)

[transPlot](#), [16](#), [18](#)

[transPlotWR](#), [17](#), [18](#)

[transTrend](#), [9](#), [16](#), [18](#), [20](#)