



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

TECNOLOGÍAS DE CONCENTRACIÓN DE LITIO ALTERNATIVAS A LAS POZAS DE EVAPORACIÓN

MICHELLE LEE YIN

Tesis para optar al grado de
Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Profesor Supervisor:
ÁLVARO VIDELA LEIVA

Santiago de Chile, Agosto, 2020

© 2020, Michelle Lee Yin



PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATOLICA DE CHILE
ESCUELA DE INGENIERIA

TECNOLOGÍAS DE CONCENTRACIÓN DE LITIO ALTERNATIVAS A LAS POZAS DE EVAPORACIÓN

MICHELLE LEE YIN

Tesis presentada a la Comisión integrada por los profesores:

ÁLVARO VIDELA LEIVA

PATRICIO ROMERO GUAJARDO

CATALINA POLANCO PALACIOS

ENZO SAUMA SANTIS

Para completar las exigencias del grado de
Magíster en Ciencias de la Ingeniería

Santiago de Chile, Agosto, 2020

A mi familia y amigos, por siempre
estar ahí.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por ser la razón que me ha permitido llegar a donde estoy en estos momentos.

Agradezco también al profesor Álvaro Videla por su apoyo y compromiso en el desarrollo de este trabajo.

Gracias al equipo del laboratorio: Eduardo, Patricia y Don Manuel por sus consejos prácticos y apoyo con las pruebas de laboratorio.

Finalmente, agradezco al equipo de la oficina: Cristóbal, Daniel, Diego, Matías y Nissim, quienes fueron un gran apoyo en el desarrollo de esta tesis e hicieron todos los días mucho más entretenidos.

INDICE GENERAL

	Pág.
AGRADECIMIENTOS	iii
INDICE DE TABLAS	vi
INDICE DE FIGURAS.....	vii
RESUMEN.....	x
ABSTRACT	xi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. Contexto general de la industria del litio.....	1
1.2. Descripción del proceso productivo actual en el Salar de Atacama.....	3
1.3. Descripción del problema.....	6
1.4. Hipótesis.....	9
1.5. Metodología.....	10
2. TECNOLOGÍAS POTENCIALES.....	11
2.1. Tecnologías de concentración no selectiva	13
2.1.1. Destilación simple.....	13
2.1.2. Osmosis reversa	15
2.1.3. Osmosis directa.....	17
2.1.4. Destilación por membrana	18
2.2. Tecnologías de concentración selectiva	20
2.2.1. Adsorción	20
2.2.2. Electrodialisis.....	21
2.2.3. Electroquímica	23

2.2.4.	Extracción por solvente.....	25
2.2.5.	Flotación iónica.....	26
2.2.6.	Intercambio iónico	28
2.2.7.	Nanofiltración	29
2.2.8.	Precipitación.....	31
3.	ANÁLISIS CUALITATIVO DE LAS TECNOLOGÍAS PRESENTADAS	32
3.1.	Indicadores	32
3.2.	Análisis cualitativo	34
3.3.	Selección de tecnologías alternativas	46
4.	ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE TECNOLOGÍAS SELECCIONADAS	48
4.1.	Materiales y métodos.....	51
4.1.1.	Diseño experimental.....	51
4.1.2.	Preparación de la salmuera.....	53
4.1.3.	Montaje experimental.....	53
4.1.4.	Procedimiento experimental.....	56
4.1.5.	Parámetros de medición	57
4.1.6.	Parámetros operacionales de la membrana	58
4.2.	Resultados, discusión y análisis	58
4.2.1.	Efecto de la temperatura.....	58
4.2.2.	Efecto de la concentración de la salmuera	62
4.2.3.	Efecto del caudal de alimentación.....	63
4.2.4.	Efecto del tamaño de poro de la membrana	65
4.2.5.	Nivel de rechazo de sales	66
4.2.7.	Aplicación industrial	68
5.	CONCLUSIONES.....	81

BIBLIOGRAFÍA.....	85
ANEXOS.....	99
ANEXO 1	100
Recuperación de agua y variación del flux en el tiempo.....	100

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1 Composición característica salmuera Salar de Atacama.....	2
Tabla 3.1 Factor de enriquecimiento y selectividad de diferentes tecnologías.	36
Tabla 3.2 Capacidad de procesamiento y recuperación de diferentes tecnologías.	39
Tabla 4.1 Matriz experimental.	52
Tabla 4.2 Composición salmuera elaborada.	53
Tabla 4.3 Especificaciones de las membranas (Sterlitech, 2020).	58
Tabla 4.4 Composición química destilados finales.	67
Tabla 4.5 Concentración final de litio.	68
Tabla 4.6 Estimación de agua recuperada al utilizar MD entre las pozas de evaporación.	76
Tabla 5.1 Análisis FODA de la tecnología de destilación por membrana.	81

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Principales usos del litio.	2
Figura 1.2 Principales fuentes de litio.....	2
Figura 1.3 Diagrama actual proceso productivo de litio.	4
Figura 1.4 Solubilidades de NaCl, KCl, MgCl ₂ , LiCl y CaCl ₂ (Rumble, 2018).....	5
Figura 1.5 Diagrama pozas de evaporación.	5
Figura 1.6 Proyección tasa de evaporación de agua en la producción de litio en Chile. ...	6
Figura 1.7 Comparación consumo de agua potable y agua evaporada en industria del litio.....	7
Figura 1.8 Balance de caudales en la cuenca del Salar de Atacama	8
Figura 1.9 Diagrama del proceso productivo propuesto.	9
Figura 2.1 Diagrama proceso de producción alternativo 1.	11
Figura 2.2 Mapa de tecnologías investigadas.	12
Figura 2.3 Diagrama proceso de producción alternativo 2.	13
Figura 2.4 Diagrama esquemático de MSF.....	14
Figura 2.5 Diagrama esquemático de MED.....	14
Figura 2.6 Diagrama esquemático de MVC.....	15
Figura 2.7 Diagrama esquemático de RO (BAYSAL ARITMA MÜHENDİSLİK, 2020).	16
Figura 2.8 Diagrama esquemático de FO (AQUAPORIN, 2020)	17
Figura 2.9 Diagrama esquemático MD.	19
Figura 2.10 Diagrama esquemático de adsorción.	20
Figura 2.11 Diagrama esquemático de electrodiálisis (Z. yong Ji et al., 2017).....	22
Figura 2.12 Diagrama esquemático de electroquímica (Liu, Chen, Zhao, & Liang, 2014).	24

Figura 2.13 Diagrama esquemático de extracción por solvente (Nichols, 2020).	25
Figura 2.14 Diagrama esquemático de flotación iónica (Taseidifar, Makavipour, Pashley, & Rahman, 2017).....	27
Figura 2.15 Diagrama esquemático de intercambio iónico (General Water Company, 2020)	28
Figura 2.16 Diagrama esquemático de nanofiltración.	30
Figura 3.1 Análisis cualitativo. Selectividad - Factor de enriquecimiento.	34
Figura 3.2 Análisis cualitativo. Recuperación - Capacidad.	38
Figura 3.3 Análisis cualitativo. OPEX - CAPEX.	41
Figura 3.4 Análisis cualitativo. Subproductos - Grado de desarrollo de la tecnología. ...	44
Figura 3.5 Línea de proceso alternativa 1.	47
Figura 3.6 Línea de proceso alternativa 2.	47
Figura 4.1 Diagrama del montaje de destilación por membrana.	55
Figura 4.2 Foto el montaje experimental.	55
Figura 4.3 Modulo de destilación por membrana Sterlitech.	56
Figura 4.4 Efecto de la temperatura casos 80°C y 60°C con barras de error.	60
Figura 4.5 Efecto de la temperatura. Flux promedio.	61
Figura 4.6 Flux promedio según la temperatura.	61
Figura 4.7 Efecto de la concentración de sales.	63
Figura 4.8 Efecto del caudal de alimentación.	64
Figura 4.9 Efecto del tamaño de poro de la membrana.....	66
Figura 4.10 Capacidad de procesamiento según área de membrana activa.	70
Figura 4.11 Relación lineal entre flux y salinidad de la salmuera.	72
Figura 4.12 Recuperación de agua y variación del flux en el tiempo	73
Figura 4.13 Diagrama simplificado del sistema intercalado de destilación por membrana y pozas.	75
Figura 4.14 Agua recuperada si se reemplazan las pozas de evaporación por sistemas de destilación por membrana.	77

Figura 4.15 Agua recuperada si se reemplazan las pozas de evaporación por sistemas de destilación por membrana (Salmuera con 270 g/L de NaCl, Solubilidad NaCl de 310 g/L).....79

Figura 4.16 Agua recuperada si se reemplazan las pozas de evaporación por sistemas de destilación por membrana (Salmuera con 217 g/L de NaCl, Solubilidad NaCl de 280 g/L).....79

RESUMEN

La producción de carbonato de litio ha ido en constante aumento gracias a la industria de los autos eléctricos. Actualmente, los procesos productivos de este insumo a partir de salmueras presentan un elevado impacto ambiental debido a los grandes niveles de evaporación de agua que son generados en las pozas de evaporación solar. Existen diferentes tecnologías alternativas con potencial para reemplazar y/o apoyar el método de producción actual, con el objetivo de lograr una industria más sustentable en el tiempo. Se realizó una revisión de las diferentes tecnologías disponibles en la literatura, se analizó su posible aplicación en la industria del litio, fueron comparadas y evaluadas mediante el uso de diferentes indicadores y el uso de juicio experto, para finalmente entregar una pauta de cuáles tecnologías lideran como mejores candidatas, junto con la proposición de líneas de proceso alternativas. Dentro de las tecnologías analizadas, destacan las tecnologías de destilación y destilación por membrana. Se realizaron pruebas de concepto a nivel laboratorio de esta última tecnología, en donde se obtuvieron los valores de *flux* de esta tecnología bajo diferentes condiciones, utilizando salmueras altamente salinas. Los resultados muestran que al trabajar a una mayor temperatura y a mayores caudales de alimentación se obtienen mayores valores de *flux*. Por otro lado, esta tecnología es más eficiente con salmueras con menores concentraciones, por lo que es recomendable su uso en las etapas iniciales de concentración. Además, las membranas utilizadas permiten un rechazo del 99.99% de las sales, sin pérdida de litio en el proceso.

ABSTRACT

Lithium carbonate production has been steadily increasing thanks to the electric car industry. Currently, production processes for lithium from brines have a high environmental impact due to high levels of water evaporation generated in solar evaporation ponds. There are different alternative technologies with potential to replace or support the current production method, with the aim of achieving a more sustainable industry. A review of the different technologies available in the literature was carried out and their possible application in the lithium industry was analyzed. They were compared and evaluated using different indicators and the use of expert judgment, to finally provide a guideline of which technologies lead as best candidates, along with proposing alternatives process lines. Among the technologies analyzed, distillation and membrane distillation technologies stand out. Concept tests were carried out at laboratory level for membrane distillation, where the flux values of this technology were obtained under different conditions, using highly saline brines as feed. The results show that operating at higher temperatures and higher flow rates, higher flux values are obtained. On the other hand, this technology is more efficient with brines with lower concentrations, so its use is recommended in the initial stages of concentration. In addition, the membranes used allow 99.99% rejection of salts, without loss of lithium in the process.

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Contexto general de la industria del litio

El litio es un metal cuya importancia ha incrementado considerablemente en los últimos años debido a su utilización en la producción de baterías de litio para el mercado de los autos eléctricos (Choubey, Kim, Srivastava, Lee, & Lee, 2016; Grosjean, Herrera Miranda, Perrin, & Poggi, 2012). También presenta aplicaciones en otras industrias, tales como la producción de cerámicas, vidrios, lubricantes, entre otros.

En la Figura 1.1 se presentan los principales usos y los porcentajes asociados a cada uno (Munk et al., 2016). Se espera que la demanda de litio siga en aumento en los próximos años acorde al aumento del uso de baterías de litio, tanto en el mercado automovilístico como tecnológico, por lo que el foco estará puesto en las fuentes de litio y los procesos productivos para explotarlo eficientemente (Meshram, Pandey, & Mankhand, 2014).

Las principales fuentes o depósitos de litio son salmueras, rocas pegmatitas y granitos, arcillas enriquecidas y otras fuentes como aguas geotérmicas, zeolitas o cuencas petrolíferas, tal como se indica en la Figura 1.2 (British Geological Survey, 2016). Las salmueras en general se ubican en Chile, Argentina, Bolivia, EE. UU. y China. Por otro lado, los depósitos minerales de litio se ubican en diversos lugares del mundo, tales como Australia, Brasil, China, EE. UU, Canadá, varias zonas de Europa, Zimbabue, entre otros (Gruber et al., 2011; Munk et al., 2016).

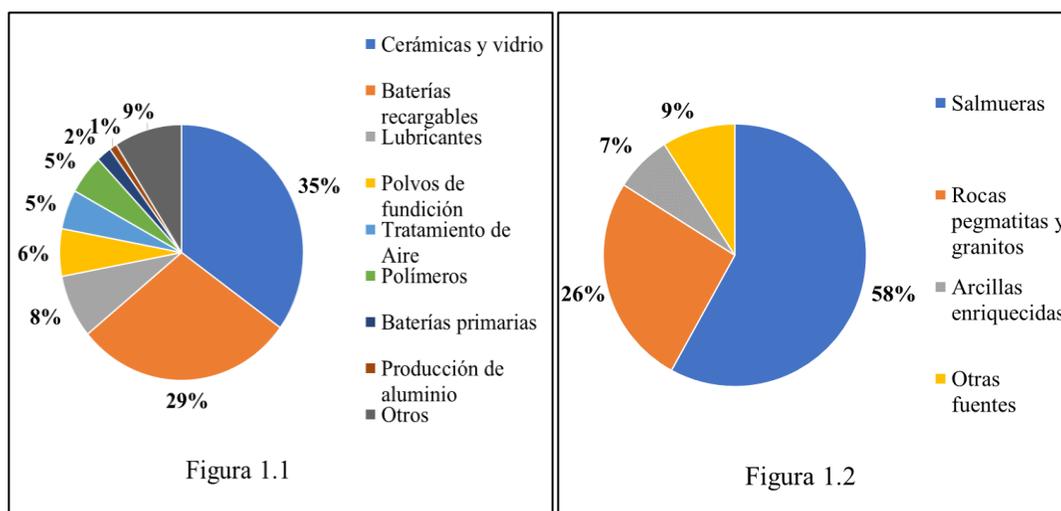


Figura 1.1 Principales usos del litio.

Figura 1.2 Principales fuentes de litio.

En esta tesis, el enfoque será puesto en las salmueras, específicamente, el caso de la salmuera proveniente del Salar de Atacama en Chile. Este recurso es el altamente atractivo debido a que es el depósito de litio más grande del mundo (Gruber et al., 2011), además de presentar ventajas frente a otras salmueras debido a su alto contenido de litio y su baja razón de Li/Mg, junto con otras características propicias de la zona donde están ubicadas, que favorecen la explotación de este recurso. En la Tabla 1.1, se presenta la composición característica de la salmuera presente en el Salar de Atacama.

Tabla 1.1 Composición característica salmuera Salar de Atacama
(An et al., 2012; British Geological Survey, 2016; Grosjean et al., 2012)

Elemento	Li	Mg	K	Na	Ca	Cl	B
Concentración	0.17%	1.03%	2.18%	7.26%	0.04%	14.72%	0.05%

1.2. Descripción del proceso productivo actual en el Salar de Atacama

Actualmente, las empresas que explotan litio desde el Salar de Atacama son SQM y Albemarle (COCHILCO, 2014). El proceso productivo considera como paso inicial una serie de etapas de evaporación de agua por pozas mediante el uso de energía solar, lo que permite aumentar las concentraciones de litio en la salmuera gracias a la precipitación de diversas sales tales como NaCl, KCl y MgCl₂ (Tran & Luong, 2015; Wilkomirsky, 1999).

Tal como se presenta en la Figura 1.3, la solución concentrada luego es sometida a un proceso de remoción de boro mediante extracción por solvente, para obtener una solución libre de boro. Esta solución después es sometida a un proceso de purificación en donde mediante la adición de reactivos tales como cal y carbonato de calcio, se precipitan el magnesio y calcio restantes. Finalmente, a partir de la salmuera purificada y la adición de carbonato de sodio, es posible obtener como producto final carbonato de litio, el cual se separa de la solución para ser procesado y así poder ser posteriormente comercializado (Albemarle, 2016; SQM, 2016).

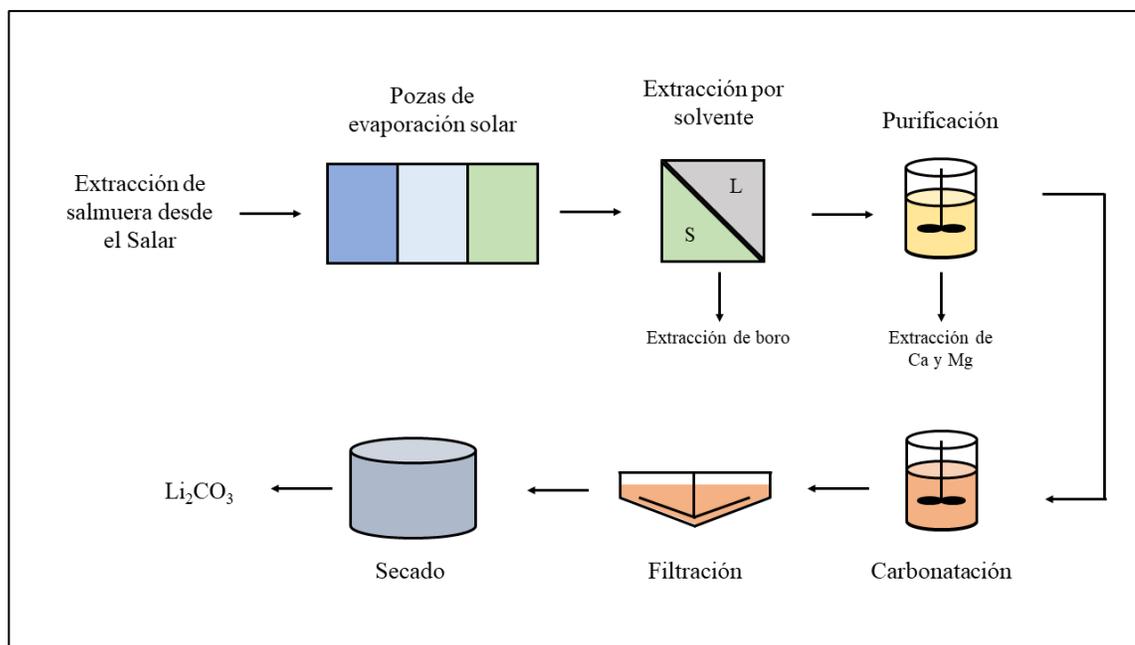


Figura 1.3 Diagrama actual proceso productivo de litio.

1.2.1. Concentración por pozas de evaporación

La concentración de litio mediante pozas de evaporación, proceso que se abordará en mayor detalle posteriormente, es capaz de concentrar las salmueras desde un 0.2% a un 6% de litio aproximadamente. Gracias a las diferentes solubilidades de las sales presentes en la salmuera, es posible lograr una cristalización fraccionada a medida que ocurre la evaporación de agua, en donde se precipitan las impurezas y el litio, al ser más soluble, queda en solución a medida que avanza la salmuera en el proceso, tal como se indica en la Figura 1.4.

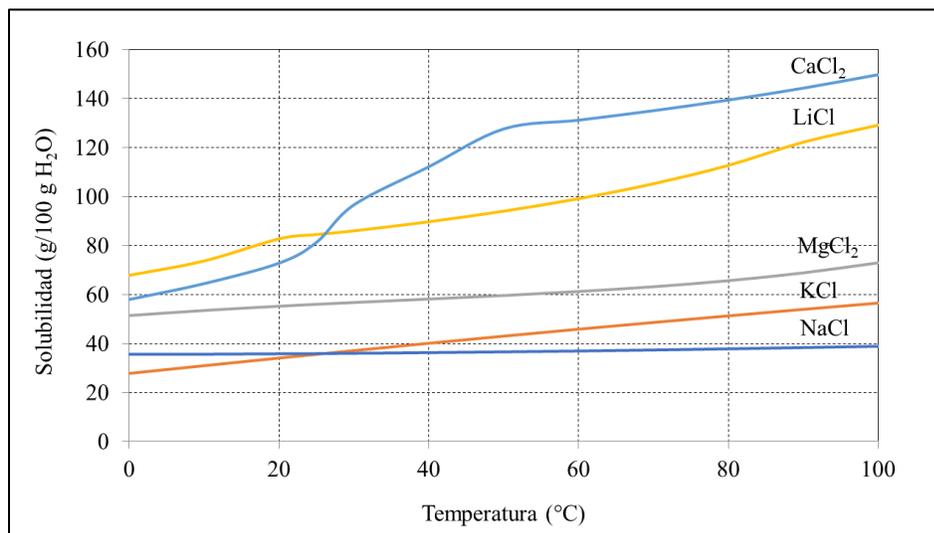


Figura 1.4 Solubilidades de NaCl, KCl, MgCl₂, LiCl y CaCl₂ (Rumble, 2018).

Por lo tanto, tal como se indica en la Figura 1.5, a medida que ocurre la evaporación de agua, se produce la concentración y saturación de la salmuera, donde poco a poco se precipitan las sales de NaCl, KCl y MgCl₂, las cuales pueden ser consideradas como subproductos del proceso. Se estima que la recuperación de litio en este proceso es de alrededor de un 55% (Albemarle, 2016), lo que indica que el proceso no logra una separación efectiva del litio y parte de Li se pierde, posiblemente por precipitación o por impregnación en otras sales.

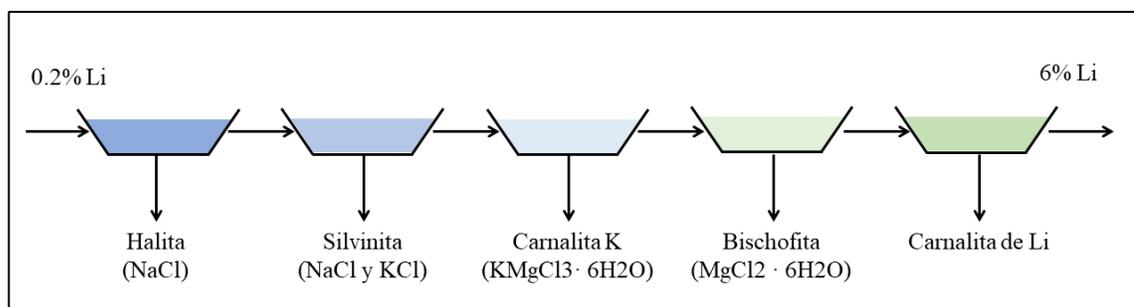


Figura 1.5 Diagrama pozas de evaporación.

1.3. Descripción del problema

El proceso para la concentración de la salmuera requiere la evaporación de grandes cantidades de agua, donde se evapora sobre el 95% del agua presente en las salmueras, equivalente a aproximadamente 170.000 litros de agua de salmuera por cada tonelada de carbonato de litio producida (Albemarle, 2016). Si consideramos que actualmente se producen al año cerca de 150.000 toneladas de carbonato de litio, esto implica que cada año se evaporan 25 millones de metros cúbicos de agua y que esta cantidad irá en aumento a medida que aumente la producción de litio, sobre todo ahora que se proyecta un alza en la producción gracias a los proyectos de expansión de las empresas SQM y Albemarle (Albemarle, 2016; SQM, 2016).

En la Figura 1.6 se muestra cómo ha sido el aumento en la tasa de evaporación de agua de las salmueras extraídas desde el Salar de Atacama y sus proyecciones futuras (Comisión Especial Investigadora, 2016; Minería Chilena, 2018; U.S. Geological Survey, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018).

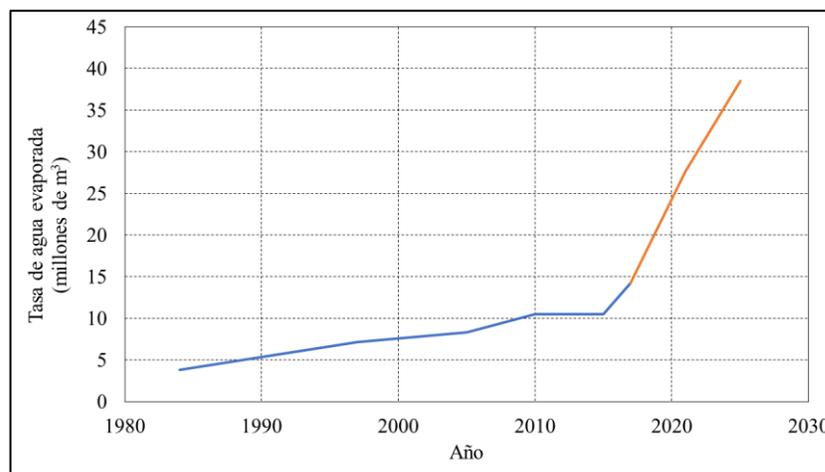


Figura 1.6 Proyección tasa de evaporación de agua en la producción de litio en Chile.

A modo de comparación, en la Figura 1.7 se presenta la estimación del consumo de agua potable en la región de Antofagasta y el agua evaporada en la producción de carbonato de litio, en base a datos de INE (Instituto Nacional de Estadísticas) (2017) y Minería Chilena (2018). Se observa que para el año 2025, la cantidad de agua evaporada en la industria del litio casi alcanzará el consumo de agua potable, lo que da cuenta del gran impacto en uso de agua que tiene esta industria. Este ejemplo busca ilustrar el orden de magnitud del agua evaporada en la industria del litio, pero cabe destacar que su uso no es de carácter doméstico.

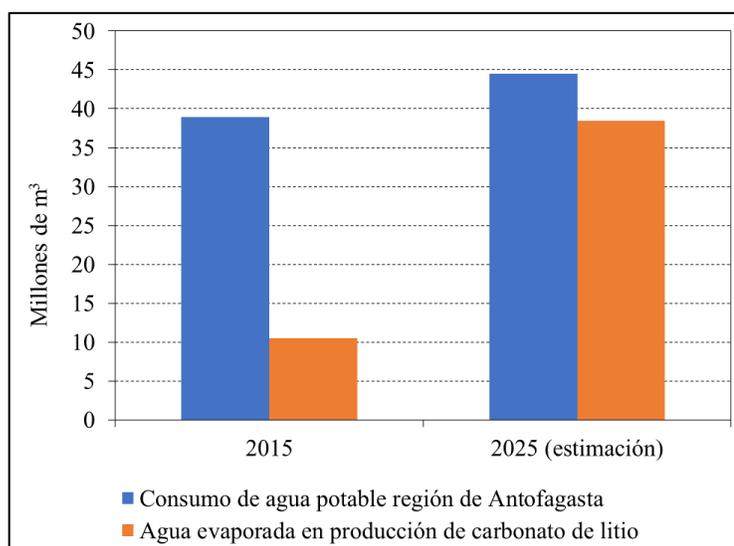


Figura 1.7 Comparación consumo de agua potable y agua evaporada en industria del litio.

Estudios hidrogeológicos han realizado un balance de los caudales de agua de la cuenca del Salar de Atacama bajo régimen de explotación del recurso, cuyos resultados se presentan en la Figura 1.8. Como se observa, existe un déficit en el balance de los recursos de agua producto de la extracción de agua, que son principalmente de la industria minera del cobre y la industria del litio.

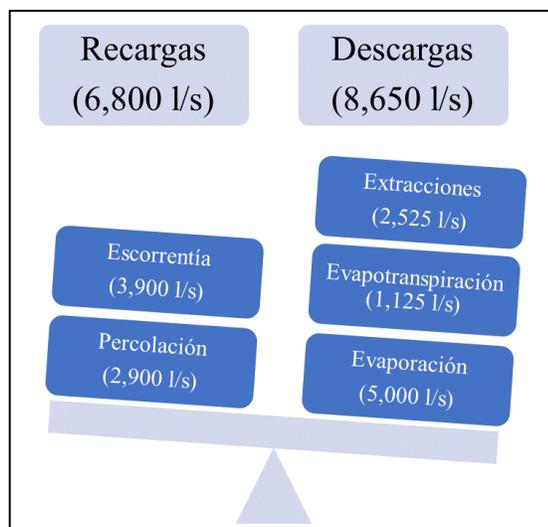


Figura 1.8 Balance de caudales en la cuenca del Salar de Atacama
(Elaborado partir de datos de Comité de Minería no Metálica CORFO, 2018).

Estudios indican que la sobre extracción de aguas puede generar cambios climáticos locales y modificar la tasa de evaporación natural del sistema. Los cambios en la tasa de evaporación tienen impacto directo en el nivel de almacenamiento de los acuíferos y en los niveles freáticos de los mismos. Lo anterior podría poner en riesgo la presencia de lagos y, por ende, afectar el ecosistema asociado a este sector (Marazuela, Vázquez-Suñé, Ayora, & García-Gil, 2020; Scheihing & Tröger, 2018).

Sumado a lo anterior, se deben considerar las interacciones existentes entre los diferentes sistemas hidrogeológicos. En el caso de la cuenca del Salar de Atacama, se han registrado interconexiones de aguas subterráneas de salmuera y agua dulce (Comité de Minería no Metálica CORFO, 2018). La extracción de salmuera puede provocar la entrada de agua dulce para suplir el volumen extraído (Border & Sawyer, 2014), lo que puede afectar fuentes de agua para uso humano o agrícola de las comunidades cercanas.

Frente a este escenario, es que se requieren sistemas de producción de litio más eficientes y más sustentables, capaces de: (1) disminuir la extracción de salmuera, pero manteniendo la producción de carbonato de litio al aumentar la recuperación de litio en el proceso; y/o (2) lograr extraer selectivamente el litio desde la salmuera o recuperar el agua evaporada, de forma que la salmuera baja en litio o el agua puedan ser reinyectados al salar, de manera de mantener la recarga hídrica sin afectar la concentración de los puntos de extracción.

Como ya fue mencionado anteriormente, la concentración mediante pozas de evaporación solar es en donde ocurre una mayor pérdida de agua. Existen diversas tecnologías de concentración y de extracción selectiva con potencial de reemplazar y/o apoyar el sistema actual de pozas, cuya posible aplicación en la industria del litio debe ser evaluada considerando diferentes parámetros como su factibilidad de aplicación, los rendimientos esperados, sus niveles de producción, entre otros.

1.4. Hipótesis

Es posible identificar y clasificar diversas tecnologías alternativas con potencial de reemplazar a las pozas de evaporación en el proceso de concentración de litio, que permitan una transición hacia procesos más eficientes, que permitan una reducción del consumo de agua y sean costo efectivas en el corto plazo.

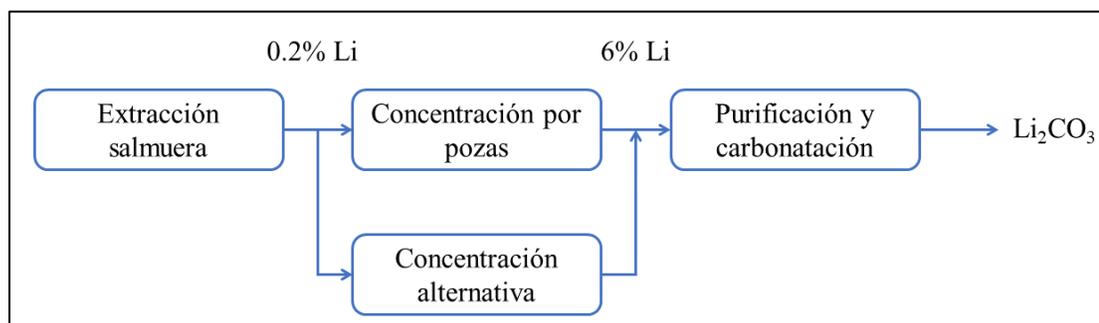


Figura 1.9 Diagrama del proceso productivo propuesto.

1.4.1. Objetivo general

Identificar las tecnologías con alto potencial para reemplazar y/o apoyar al actual método de concentración de litio mediante pozas de evaporación.

1.4.2. Objetivos específicos

Los objetivos específicos son los siguientes:

- (1) Identificar tecnologías emergentes potenciales y determinar su grado de desarrollo
- (2) Proponer líneas de proceso alternativas a la actual, basadas en estas tecnologías, que permitan reducir el consumo de agua
- (3) Definir indicadores que permitan clasificar las diferentes tecnologías, desde aquellas con mayor a menor potencial
- (4) Caracterizar y calificar las diferentes tecnologías mediante los indicadores propuestos
- (5) Seleccionar las tecnologías con mayor potencial y realizar pruebas de concepto
- (6) Identificar aquellas falencias en las tecnologías de mayor potencial que aún requieren mayor investigación y proponer los pasos a seguir.

1.5. Metodología

La metodología propuesta considera una búsqueda exhaustiva de fuentes bibliográficas referentes a tecnologías actuales y emergentes que se puedan aplicar para la concentración de salmueras, en conjunto con una investigación y análisis del actual estado de estas tecnologías. Se realizará una conceptualización de propuestas de aplicación industrial basadas en estas tecnologías, considerando modificaciones y balances en el proceso actual. Además, en base a investigaciones previas y conocimiento experto, se analizará el uso de diversos indicadores que permitan realizar una evaluación cualitativa y/o cuantitativa de cada tecnología, para posteriormente realizar un análisis comparativo. Se realizarán pruebas de concepto en aquellos casos que son de mayor interés.

2. TECNOLOGÍAS POTENCIALES

En este capítulo se describirán de forma general una serie de tecnologías potenciales que pueden ser aplicables en el reemplazo de las pozas de evaporación. Se dividirán en 2 categorías: tecnologías de concentración no selectiva y tecnologías de concentración selectiva. La primera categoría contempla aquellas que concentran la salmuera sin discriminar entre un compuesto u otro, donde el foco está en la extracción de agua de la solución para concentrar los solutos (Figura 2.1).

La segunda categoría abarca aquellas tecnologías que selectivamente extraen determinados iones de la salmuera, donde pueden, por un lado, extraer las impurezas para obtener una salmuera purificada/enriquecida o, por el otro, separar solamente el litio, de lo que se obtiene una solución rica en litio (Figura 2.3). El diagrama que indica todas las tecnologías estudiadas y cómo fueron clasificadas se presenta en la Figura 2.2.

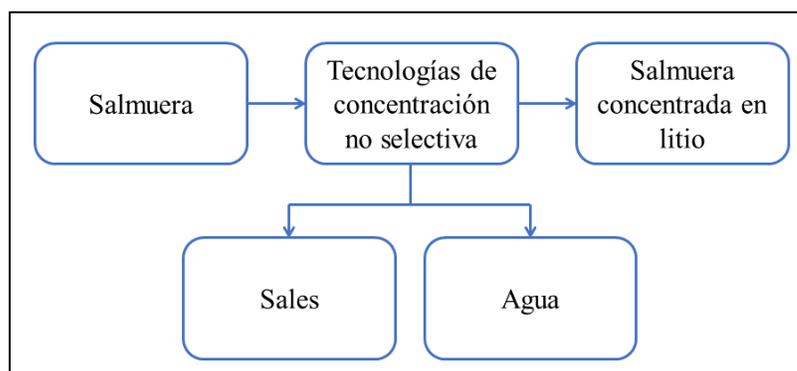


Figura 2.1 Diagrama proceso de producción alternativo 1.

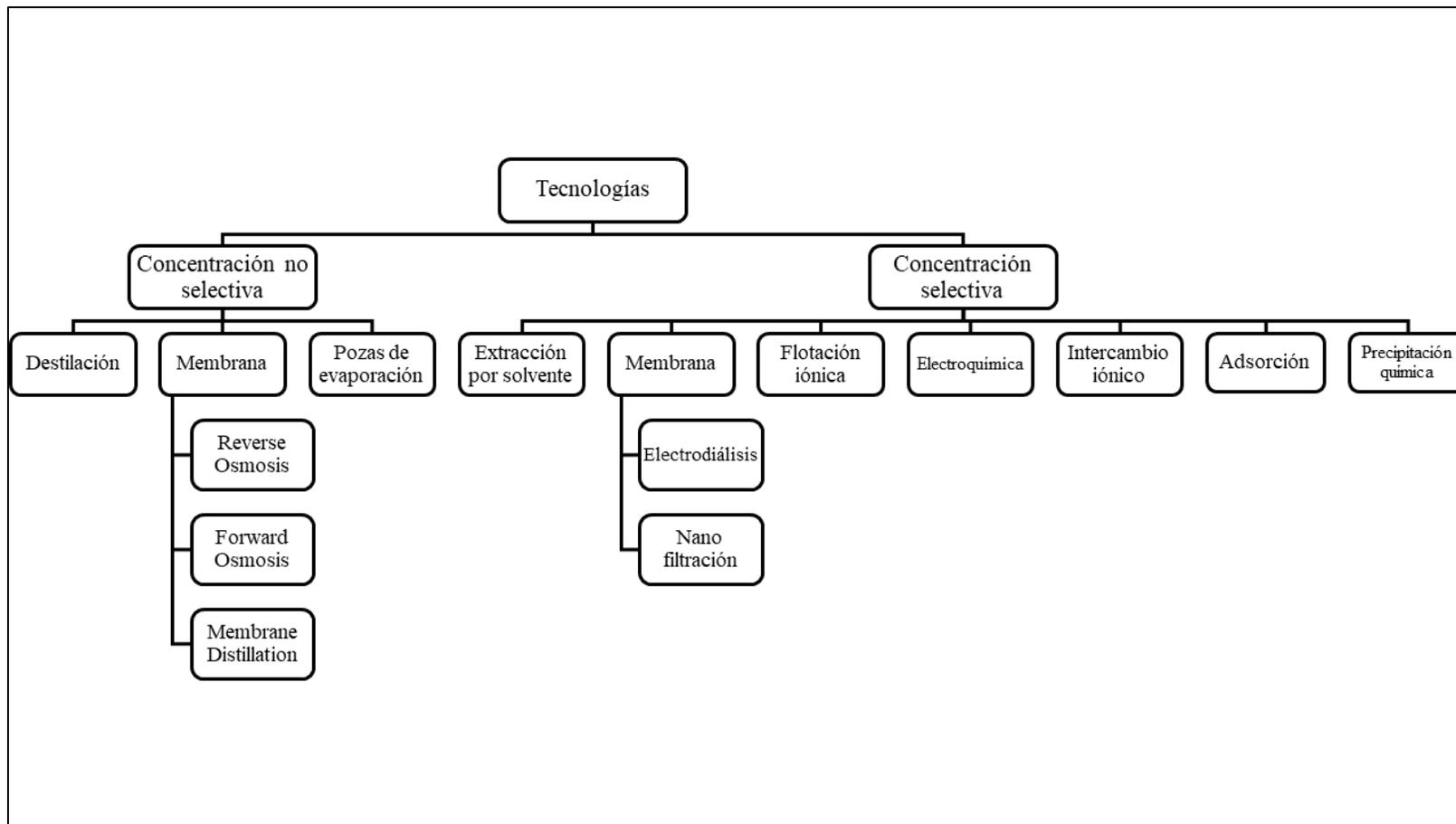


Figura 2.2 Mapa de tecnologías investigadas.

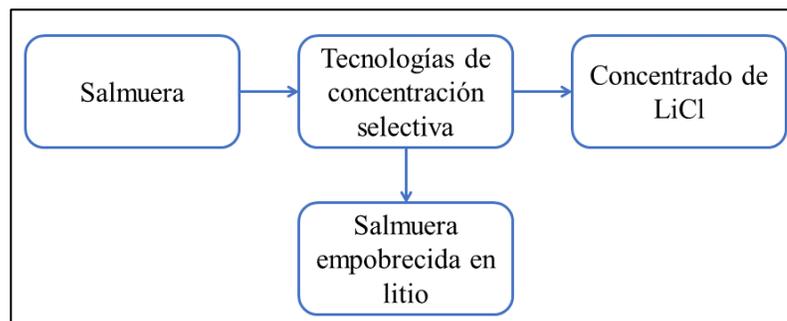


Figura 2.3 Diagrama proceso de producción alternativo 2.

2.1. Tecnologías de concentración no selectiva

2.1.1. Destilación simple

La destilación simple es un proceso en donde se pueden separar los componentes de una sustancia mediante la ebullición y condensación del solvente, donde, en caso de tratarse de una salmuera, los componentes presentes en la sustancia cristalizan producto del aumento en su concentración y menor solubilidad. El método de separación sigue las mismas pautas que el de las pozas de evaporación, pero se diferencian en que este proceso permite la recuperación del agua evaporada, además de entregar un sistema de evaporación controlado.

La destilación a gran escala se ha utilizado por varios años en la industria de desalinización de agua de mar, donde las principales plantas utilizan los procesos de *Multi-stage flash distillation* (MSF), *Multiple effect distillation* (MED) y *Mechanical vapor compression* (MVC) (Wade, 2001), los cuales utilizan energía calórica o eléctrica para la evaporación. Estos procesos se diferencian según su diseño y mecanismo de operación, sin embargo, el principio físico es el mismo.

El proceso de MSF consiste en que la salmuera es calentada a temperaturas cercanas al punto de ebullición y luego es sometida a una serie de etapas de intercambiadores de calor, en las cuales una parte del agua es evaporada por destilación flash y luego condensada. El

mismo vapor generado por la destilación es aprovechado para calentar la salmuera de alimentación (Figura 2.4). De la forma similar, MED también consta de diferentes etapas de evaporación y condensación, pero se diferencia con MSF en que la evaporación del agua ocurre por contacto directo con los tubos en los cuales se transporta vapor obtenido de la destilación, que luego es condensado (Figura 2.5). Por último, MVC a diferencia de los dos anteriores, en general cuenta de solo una etapa y utiliza un sistema de compresión de vapor como fuente de calor (Figura 2.6).

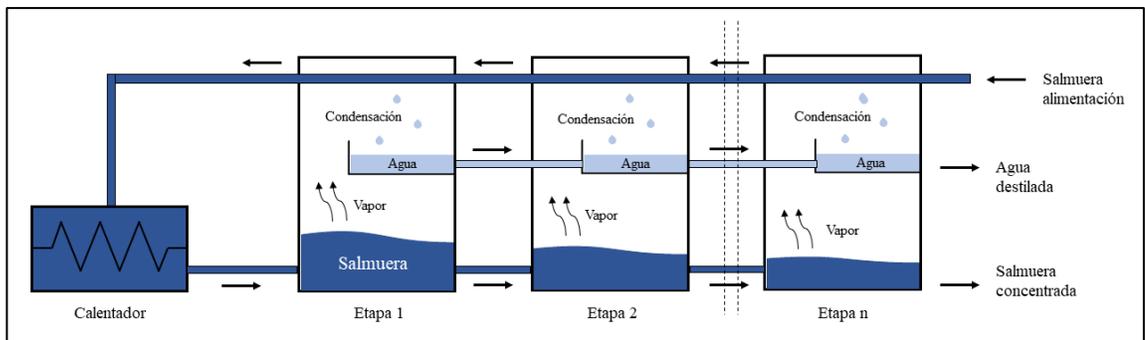


Figura 2.4 Diagrama esquemático de MSF.

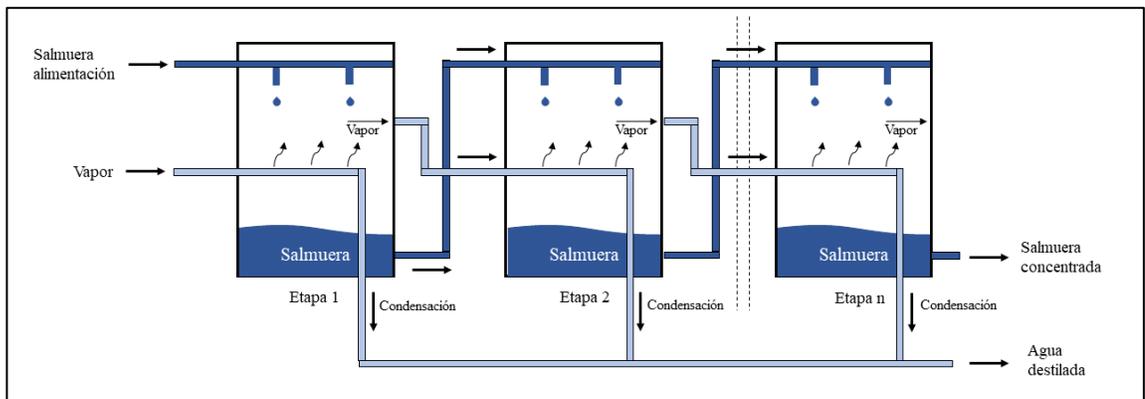


Figura 2.5 Diagrama esquemático de MED.

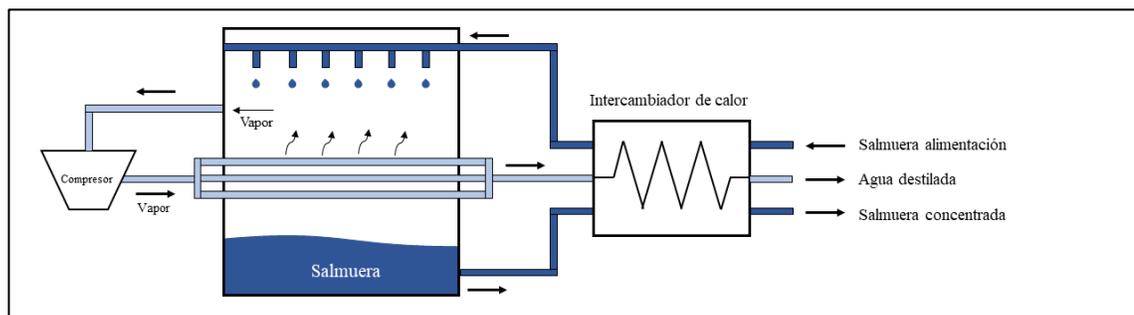


Figura 2.6 Diagrama esquemático de MVC.

Esta tecnología incurre en costos energéticos para lograr la evaporación de agua, situación que no ocurre con las pozas de evaporación solar. Esto también implica altos costos en materia de inversión, lo cual no la convierte en una tecnología atractiva en comparación a las pozas, como también ocurre con otras de las tecnologías que se analizarán posteriormente. Sin embargo, en vistas de obtener una operación más sustentable, con un menor consumo de agua, y ante la posibilidad de que a futuro existan restricciones en la industria en el consumo de agua, el proceso de destilación es una opción viable.

2.1.2. Osmosis reversa

La osmosis reversa (RO: *reverse osmosis*) es una tecnología bastante conocida y utilizada en la industria de la desalinización de agua para la producción de agua potable. Su mecanismo se basa en el uso de una membrana semipermeable, que sólo permite el paso de agua e impide el paso de sales. Mediante la aplicación de presión, se sobrepasa la presión osmótica que regula la migración de solutos y se promueve el paso de agua a través de la membrana para obtener agua purificada.

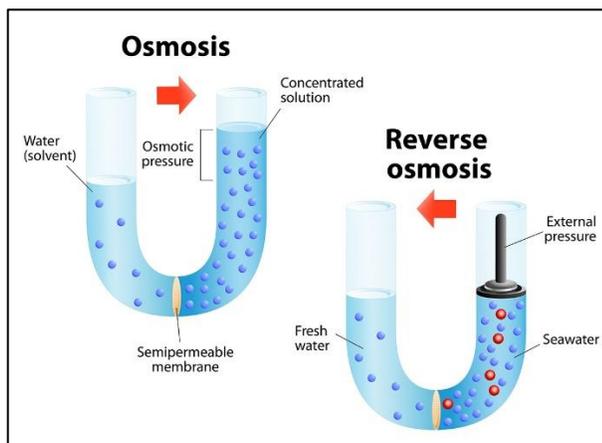


Figura 2.7 Diagrama esquemático de RO (BAYSAL ARITMA MÜHENDİSLİK, 2020).

En caso de que fuese posible su aplicación en el proceso de concentración del litio, la osmosis reversa permitiría tratar la salmuera con el fin de obtener por un lado agua con un bajo contenido de sales y, por el otro, una salmuera concentrada, cuya concentración de sales dependerá del porcentaje de recuperación de agua del sistema. En general, los sistemas de osmosis reversa tienen recuperaciones de agua alrededor del 50% (Van der Bruggen & Vandecasteele, 2002), por lo que la concentración de sales del concentrado sería el doble que la concentración inicial de la salmuera.

A pesar de lo mencionado anteriormente, RO es una tecnología cuya aplicación no es factible para el tratamiento de salmueras desde el Salar de Atacama debido a las altas salinidades que estas poseen, que son por sobre los 300 g/L. Esto se debe a que, a mayor salinidad, mayor es la presión que se debe aplicar para su funcionamiento y RO solo se puede aplicar para salmueras con salinidades menores a 50 g/L, debido a que la presión que se requiere aplicar para a esta salinidad es el límite de presión que puede soportar la membrana (Bartholomew, Mey, Arena, Siefert, & Mauter, 2017; Shaffer et al., 2013). Por estas razones, mientras no se desarrollen membranas capaces de soportar mayores presiones, RO queda descartada de las tecnologías potenciales que podrían reemplazar a las pozas de evaporación.

2.1.3. Osmosis directa

La osmosis directa (FO: *forward osmosis*) es una tecnología que, a diferencia de RO, aprovecha la presión osmótica y la utiliza como fuerza motriz para el paso de agua a través de la membrana, es decir, sigue un proceso de osmosis tradicional. Para lograr lo anterior, se utiliza una “solución de extracción” que está altamente concentrada, para promover el flujo de agua hacia ella y así retirar el agua de la salmuera, concentrándola. Para poder recuperar el agua extraída, generalmente se eligen soluciones de extracción concentradas con compuestos que puedan ser fácilmente eliminados de la solución.

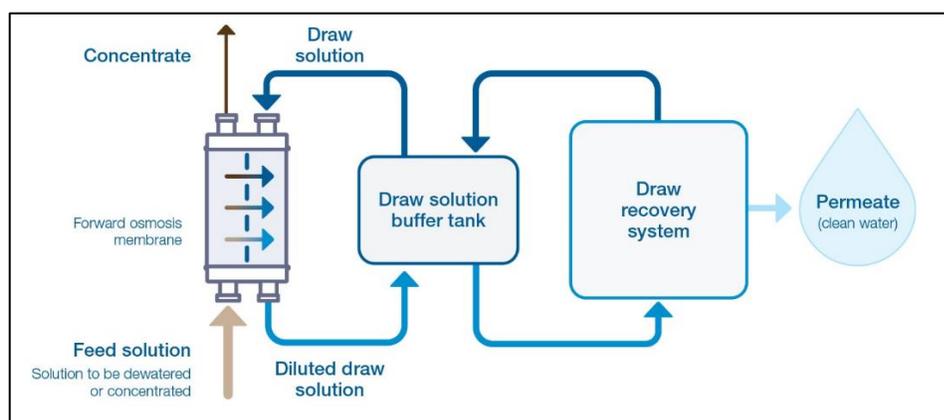
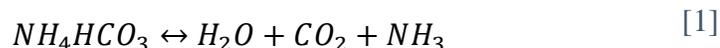


Figura 2.8 Diagrama esquemático de FO (AQUAPORIN, 2020)

En la desalinización de salmueras, se ha propuesto el uso de soluciones de extracción basadas en NH_3/CO_2 , las cuales se elaboran mediante la disolución de bicarbonato de amonio (NH_4HCO_3) en agua. Al calentar la solución de extracción, esta sal se descompone en amoníaco (NH_3) y bicarbonato de sodio (CO_2) (Ecuación [1]), lo que permite su posterior extracción de la solución de forma simple mediante procesos de destilación a baja temperatura (McGinnis, Hancock, Nowosielski-Slepowron, & McGurgan, 2013; Shaffer et al., 2013). Esta tecnología debería poder utilizarse para desalinizar soluciones

con altas salinidades, como las salmueras de litio, siempre y cuando se utilice una solución de extracción de mayor concentración que la salmuera y que posteriormente se pueda tratar con el fin de obtener agua limpia, apta para utilizarse con otros fines.



Como las salmueras son soluciones altamente concentradas, encontrar una solución de extracción apropiada es donde se pueden encontrar las mayores dificultades. La principal desventaja de esta tecnología es que sufre de mucha obstrucción de la membrana pues no utiliza una presión artificial para forzar el paso de líquido a través de esta, lo que la hace menos eficiente respecto a otras tecnologías de membrana. Por otro lado, al no utilizar presión artificial, no incurre en elevados consumos energéticos, a costa de un bajo nivel de producción. Por ahora, esta tecnología está en un estado de desarrollo inmaduro, dado que hasta el momento no se ha aplicado a escala industrial.

2.1.4. Destilación por membrana

La destilación por membrana (MD: *membrane distillation*) es una tecnología emergente que permite el tratamiento de salmueras mediante una separación de tipo líquido-vapor, donde la fuerza motriz es la diferencia de presión parcial de vapor de agua producto de un gradiente térmico. Se basa en la separación mediante el paso de vapor de agua a través de los poros de una membrana hidrofóbica, que solo permite el paso de vapor y no el de líquido.

Por un lado, la salmuera es calentada y entra en contacto con la membrana, la cual por el otro lado está en contacto con agua destilada, que es mantenida a menores temperaturas que la salmuera. El vapor atraviesa la membrana y se transporta desde el lado de la salmuera al lado del destilado, concentrando así la salmuera inicial, tal como se indica en la Figura 2.9. Esta tecnología puede operar a menores temperaturas, entre 60°C a 80°C,

en comparación las requeridas en los procesos de destilación convencionales (Pérez-González, Urriaga, Ibáñez, & Ortiz, 2012).

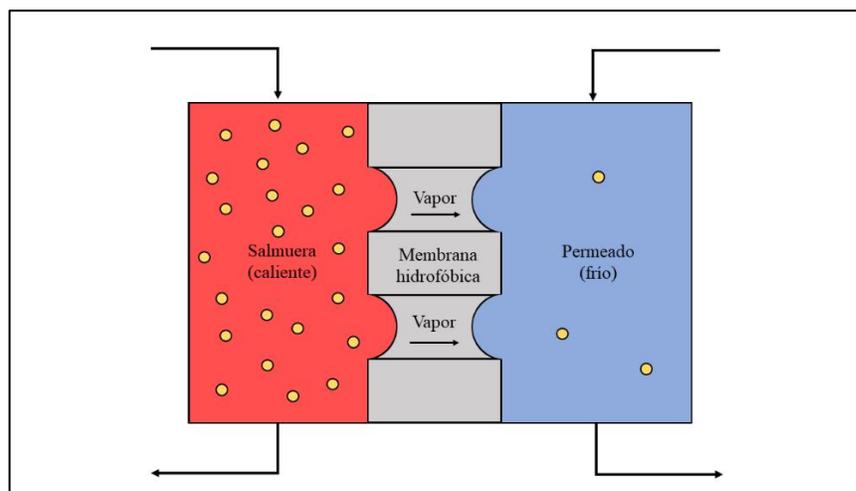


Figura 2.9 Diagrama esquemático MD.

Desde el punto de vista de su aplicación en el litio, esta tecnología sería similar a la de destilación, donde por un lado se puede recuperar el vapor de agua que pase a través de la membrana y por el otro se concentra la salmuera y se pueden ir recolectando las sales que van precipitando según su solubilidad. Algunos investigadores han probado esta tecnología para tratar soluciones salinas, donde han obtenido positivos resultados e incluso han alcanzado recuperaciones de agua del 80% (X. Ji et al., 2010; Mericq, Laborie, & Cabassud, 2010).

Esto la convierte en una tecnología atractiva para reemplazar las pozas de evaporación, sin embargo, aún deben realizarse estudios adicionales respecto a ella, debido a que es una tecnología que aún no se aplica a nivel industrial y los resultados presentes en diversas investigaciones son muy dispares entre sí. Dada la ubicación geográfica de la producción de litio en Chile, el calor necesario para calentar la salmuera en un sistema de destilación por membrana podría provenir de la energía solar directa.

2.2. Tecnologías de concentración selectiva

2.2.1. Adsorción

La adsorción es un mecanismo de separación en el cual ciertos iones, átomos o moléculas de una solución líquida o un gas, pueden ser preferencialmente retenidos en la superficie de un material sólido, llamado adsorbente. Estos elementos pueden ser tanto impurezas como el producto de interés que se desea separar. El proceso consiste en circular la solución a purificar a través del adsorbente, el cual retiene selectivamente ciertos elementos. Una vez llegado al límite de adsorción del compuesto, se procede con la desorción de este material, que generalmente es mediante un lavado con una solución específica, donde se pueden recuperar los elementos capturados previamente y el adsorbente puede volver a utilizarse para repetir el proceso.

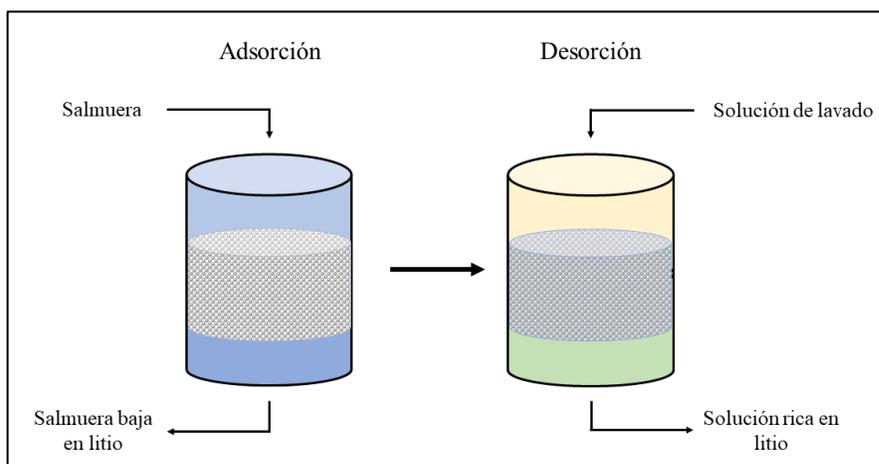


Figura 2.10 Diagrama esquemático de adsorción.

En el caso del litio, se han realizado diversas investigaciones en donde se utilizan tamices o membranas compuestas por MnO_2 como material adsorbente, las cuales han demostrado presentar una buena selectividad para los iones de litio frente a los iones de Na^+ y Mg^{2+} , además de altas recuperaciones de litio a partir de agua de mar y salmueras elaboradas (Nishihama, Onishi, & Yoshizuka, 2011; Park et al., 2016; Q. H. Zhang, Sun, Li, Jiang,

& Yu, 2007). También se ha probado el uso de otros óxidos, tales como TiO_2 , que han presentado capacidades de adsorción similares a las de los tamices de MnO_2 además de buena selectividad para el litio (Chitrakar, Makita, Ooi, & Sonoda, 2014).

Actualmente, en Argentina está en desarrollo una planta de extracción de litio en base a esta tecnología por parte de la empresa Eramet. Este proyecto promete una recuperación de litio del 90% y la posibilidad de devolver la salmuera depurada a los salares (Eramet, 2019). Su proceso se basa en la extracción selectiva de litio por adsorción mediante la utilización de un material sólido de fórmula $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, el cual es posteriormente descargado del material preferiblemente con una solución de NaCl . Dentro del proceso, recomiendan que la salmuera se encuentre en temperaturas entre 10°C a 70°C para un mejor desempeño (Boualleg, Lafon, Burdet, & Soulairol, 2016).

Los resultados que presentan estas investigaciones resultan ser muy positivos para esta tecnología, lo que la convierte en una alternativa atractiva para el reemplazo de las pozas de evaporación o para etapas de purificación debido a su alta selectividad. Otros parámetros críticos se deberán analizar para medir el potencial de esta tecnología, tales como la capacidad de producción y costos, entre otros. Un punto a tomar en consideración es la cantidad de solución de lavado requerida para extraer el litio del material adsorbente y si existe la posibilidad de reutilizar esta solución, ya que esto implicaría una constante inyección de agua en el proceso, que va en contra del objetivo buscado en este trabajo.

2.2.2. Electrodialisis

La electrodialisis es un proceso que utiliza membranas de intercambio iónico y el potencial electroquímico como fuerza motriz para la movilización y separación de los iones en una determinada solución. La configuración tradicional consiste en varias celdas separadas entre sí por una serie intercalada de membranas de intercambio catiónico y aniónico, todo esto ubicado en medio de dos electrodos. Los iones de la solución de alimentación se desplazan selectivamente a través de las membranas debido al potencial

eléctrico, donde los cationes migran hacia el cátodo y los aniones hacia el ánodo respectivamente. Como resultado se obtiene una solución concentrada y una solución diluida (Figura 2.11).

Respecto a su aplicación en la separación de litio, diversas investigaciones que utilizan membranas de intercambio iónico selectivas para iones monovalentes han presentado favorables resultados en la separación selectiva de litio con respecto al magnesio (Chen et al., 2018; P. Y. Ji et al., 2018; Z. yong Ji et al., 2017; Nie, Sun, Song, & Yu, 2017). Cuando se utilizaron soluciones de dos o tres compuestos basados en cloruros de litio, sodio, potasio y magnesio; los resultados demuestran que es posible separar el magnesio del litio sin mayores dificultades, sin embargo, la coexistencia de otros cationes monovalentes como el sodio y potasio provocan una competitividad migratoria con el litio, lo que afecta de forma negativa la separación Mg^{2+}/Li^{+} (Chen et al., 2018; P. Y. Ji et al., 2018).

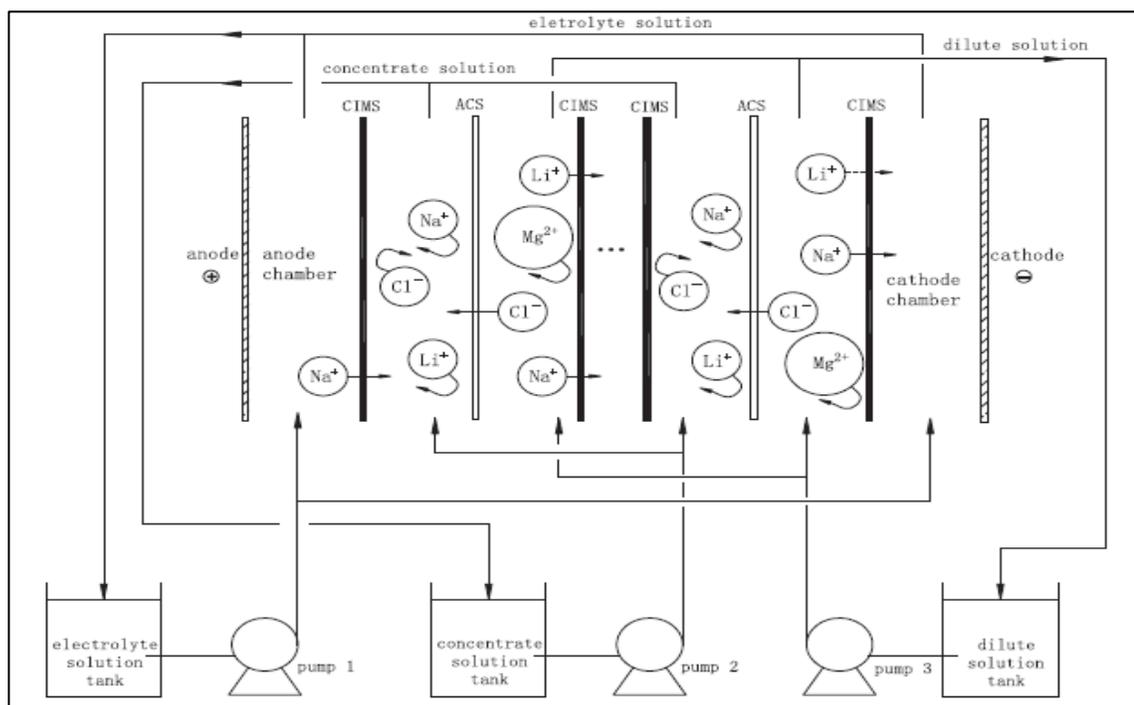


Figura 2.11 Diagrama esquemático de electrodiálisis (Z. yong Ji et al., 2017)

Otros estudios analizan la separación de litio en salmueras y agua de mar, donde los resultados demuestran que la electrodiálisis selectiva es un método efectivo para reducir la razón Mg/Li gracias a que es capaz de reducir la concentración de magnesio en la solución (Guo et al., 2018; Z. yong Ji et al., 2017; Nie et al., 2017). Existe otro método que utiliza una membrana impregnada con un líquido iónico para recuperar litio a partir de agua de mar, la cual es selectiva para el litio dado que sólo iones de litio pueden permear a través de la membrana (Hoshino, 2013).

Por lo tanto, en base a los antecedentes presentados, la electrodiálisis se presenta como una tecnología atractiva para ser aplicable en la concentración de litio, sobre todo para soluciones que presentan mayores concentraciones de litio y magnesio y menores concentraciones de iones interferentes como el Na^+ y el K^+ . Cabe destacar que estas tecnologías han sido evaluadas en soluciones de menor concentración que las presentes en el Salar de Atacama, por lo que deberá analizarse su utilización frente a estas salmueras es específico. Igualmente, deberán tomarse en consideración indicadores adicionales para definir el potencial de esta tecnología, pues su mayor desventaja podría ser el consumo intensivo de energía eléctrica.

2.2.3. Electroquímica

La extracción de metales mediante electroquímica se basa en el uso de electrodos en una celda electrolítica en la cual se encuentra la solución. Mediante la aplicación de un potencial eléctrico, se promueve el transporte y captura de iones de interés en uno de los electrodos, ánodo o cátodo, según la carga del ion a extraer. Una vez capturados los iones, se invierte el potencial eléctrico para liberar los iones capturados en una solución de descarga, de lo que se obtiene una solución enriquecida. La extracción selectiva de los iones dependerá de la composición de los electrodos utilizados.

Una de las configuraciones electroquímicas para la extracción de litio se basa en el uso de un electrodo tipo batería (FePO_4 , Mn_2O_4) que captura selectivamente los iones de litio y

otro electrodo que permita mantener el equilibrio de carga en la solución, que puede ser tanto mediante la captura de aniones (Calvo & Marchini, 2014) o la liberación de cationes a la solución (Tröcoli, Battistel, & La Mantia, 2015). Una vez cargado el cátodo, se sumerge en una solución limpia de descarga donde se revierte la reacción con la consecuente liberación de los iones de litio y la captura/liberación de los otros iones que mantienen el balance. Este proceso puede repetirse reutilizando los mismos electrodos.

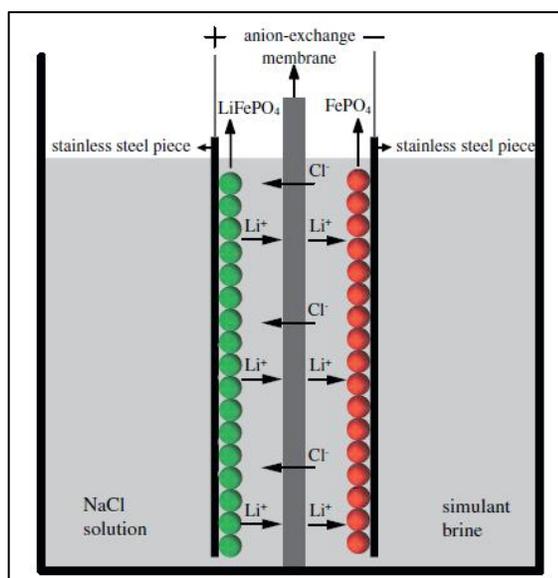


Figura 2.12 Diagrama esquemático de electroquímica (Liu, Chen, Zhao, & Liang, 2014).

Otra de las configuraciones utiliza una membrana de intercambio aniónico monovalente, la cual divide la celda electroquímica y permite en un lado contener la solución de origen y en el otro la solución de descarga, cada una con uno de los electrodos sumergidos. Algunos de los pares de electrodos utilizados son $\text{FePO}_4/\text{LiFePO}_4$ y $\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{LiMn}_2\text{O}_4$. Los iones de litio presentes en la solución son capturados selectivamente en los electrodos sin litio y el litio presente en el otro electrodo se libera a la solución de descarga. A través de la membrana circulan iones de cloro para mantener el equilibrio de cargas (Liu et al., 2014; Zhao et al., 2017).

Estos métodos han demostrado ser efectivos en la extracción selectiva de litio, ya que permiten separar el litio del sodio y del magnesio gracias a la selectividad que presentan los electrodos, lo que la convierte en una tecnología atractiva. Sin embargo, existen otros indicadores que también deberán tomarse en consideración para determinar el potencial de esta tecnología, los cuales pueden ser desventajosos respecto a otras alternativas, tales como la capacidad de procesamiento y consumo energético.

2.2.4. Extracción por solvente

La extracción por solventes es una tecnología de separación de tipo líquido-líquido en donde se utiliza una fase orgánica que contiene moléculas orgánicas llamadas extractantes. Cuando esta fase orgánica entra en contacto con una solución, captura determinados iones y los extrae de la solución (Figura 2.13). Debido a que el orgánico y la solución son inmiscibles entre sí, es posible separar el orgánico cargado y la solución empobrecida en dos fases. Para recuperar los iones capturados por el orgánico, este debe pasar por una etapa de lavado posterior donde se descargan los iones.

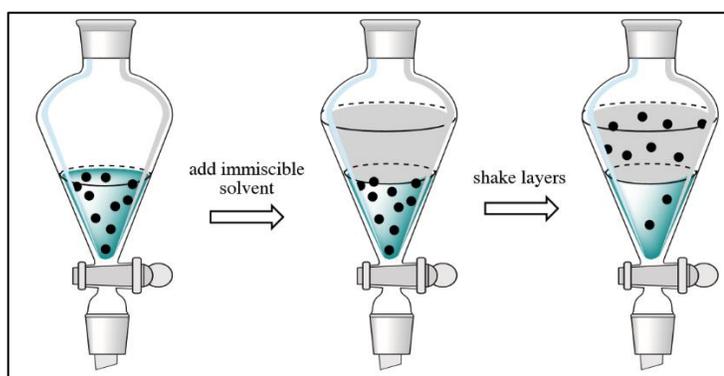


Figura 2.13 Diagrama esquemático de extracción por solvente (Nichols, 2020).

Existen varias investigaciones respecto a la aplicación de extracción por solvente para la extracción selectiva de litio, las cuales en general han presentado buenos desempeños en

diversos tipos de soluciones. Algunos de los extractantes utilizados son D2EHPA¹ y LIX54² (Hano, Matsumoto, Ohtake, Egashira, & Hori, 1992; Pranolo, Zhu, & Cheng, 2015) que han presentado buena selectividad del litio frente al sodio.

Otro de los extractantes utilizados es el TBP³, que se aplica en conjunto de un co-extractante que generalmente contiene elementos de Fe (Song, Huang, Qiu, Li, & He, 2017; Xiang, Liang, Zhou, Qin, & Fei, 2017; Yu, Fan, Guo, & Deng, 2019; L. Zhang et al., 2017). Estos estudios han señalado que este extractante es selectivo para el litio en soluciones que contienen sodio y magnesio, lo que convierte la extracción por solvente como una tecnología atractiva para la extracción selectiva de litio a partir de salmueras, dado que podrían aplicarse en reemplazo de las pozas de evaporación.

Quizás, uno de los mayores desafíos que presenta esta tecnología es asegurar la no contaminación de las salmueras empobrecidas con material orgánico de origen sintético. A partir del circuito SX se espera el retorno de la salmuera empobrecida al Salar de Atacama, por lo que se debe evitar que cualquier contaminante que pueda ser arrastrado en el proceso. Este aspecto puede ser un obstáculo en la incorporación de este sistema en la extracción de litio.

2.2.5. Flotación iónica

La flotación iónica es un proceso de separación que se basa en el uso de espuma como mecanismo de transporte de iones, la cual tiene una carga contraria a la del ion que se desea extraer. Para lograr lo anterior, se utilizan colectores aniónicos o catiónicos con propiedades hidrofóbicas que se añaden a la solución. La celda, que contiene la solución en conjunto con el colector, debe contar con un sistema que genere burbujas en la solución, las cuales están superficialmente cargadas gracias al colector. Los iones son atraídos a

¹ Di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid

² α -acetylm-dodecylacetophenone

³ Tributyl phosphate

estas burbujas y se adhieren a ellas, a medida que estas ascienden hacia la superficie de la solución, donde finalmente son separadas de la solución (Figura 2.14).

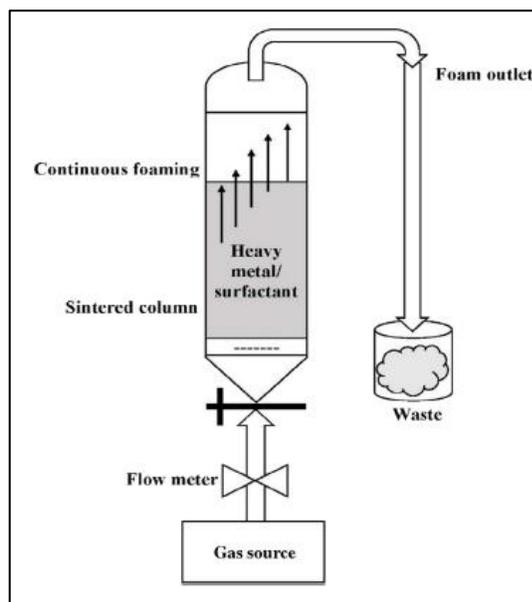


Figura 2.14 Diagrama esquemático de flotación iónica (Taseidifar, Makavipour, Pashley, & Rahman, 2017).

Las investigaciones en las cuales se ha utilizado flotación iónica para el litio, más que analizar si es posible utilizar esta tecnología para la extracción selectiva de litio, tienen como propósito de estudio determinar la selectividad entre diversos iones. No se ha encontrado aplicación industrial de esta tecnología en la producción de litio o de espudomeno.

Una serie de resultados han demostrado que el orden de extracción de los iones presenta una relación con la carga de los iones y con el número atómico, donde a mayor carga y mayor número atómico, mayor es la extracción de ese ion (Matsuoka et al., 2018; Micheau, Schneider, Girard, & Bauduin, 2015; Schulz & Warr, 1998). Bajo estos indicios, es posible inferir que el litio, al ser el ion con menor número atómico y menor carga presente en las salmueras, es el que se extraería en último lugar, lo cual puede ser favorable

para la separación de litio, dado que es posible extraer de la salmera otros iones como Mg^{2+} , Na^+ y K^+ .

A pesar de lo anterior, debe tomarse en consideración el grado de selectividad de los iones, dado que igualmente puede presentarse una co-extracción de litio a lo largo del proceso, que se reflejaría en una menor recuperación de este metal. Respecto a este tema, no existen bases científicas suficientes que puedan entregar indicios respecto a este indicador ni mayor información respecto de la aplicación de esta tecnología para la separación de litio.

2.2.6. Intercambio iónico

El intercambio iónico es un mecanismo que permite purificar soluciones mediante el intercambio de iones, de forma tal que puede extraer impurezas de las soluciones o, por el otro lado, extraer los elementos que son de interés. El proceso estándar consiste en una columna de resinas de intercambio iónico a través de la cual fluye la solución de alimentación, en donde las resinas retienen los iones que se desean extraer. Una vez alcanzado el límite de capacidad de extracción que posee la resina, se procede con el lavado de la resina para retirar los iones extraídos. Finalmente, se realiza la regeneración de la resina para poder volver a utilizarla.

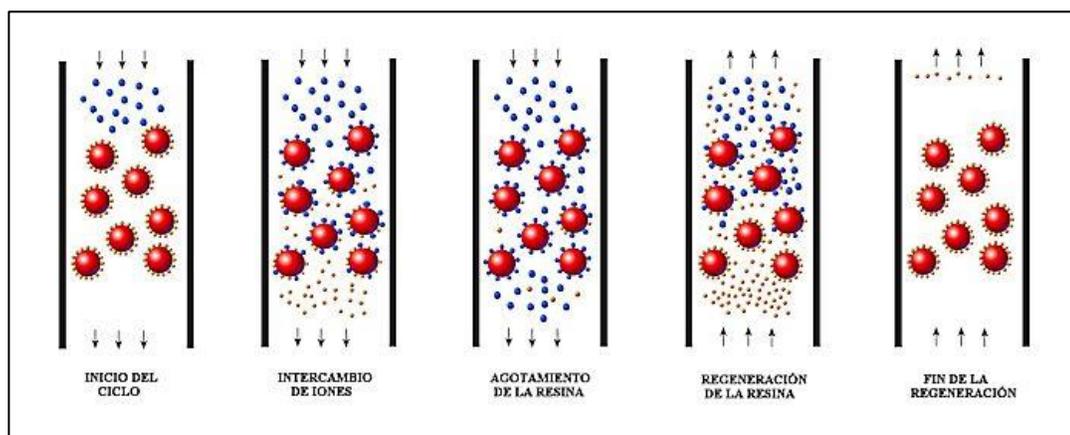


Figura 2.15 Diagrama esquemático de intercambio iónico (General Water Company, 2020)

En el caso específico del litio, actualmente se utilizan resinas de intercambio iónico en las últimas etapas del proceso de producción con el objetivo de eliminar trazas de elementos y así obtener una mayor pureza en sus productos finales (Tran & Luong, 2015). Sin embargo, existen estudios que analizan el uso de resinas en soluciones menos purificadas, como concentrados de agua de mar o lixiviados de roca. Estos se basan en la utilización de dos resinas, en las que la solución pasa primero por una de las resinas para la remoción de los iones divalentes (Mg^{2+} y Ca^{2+}) y luego por la segunda para la remoción de Na^+ , lo que ha permitido soluciones purificadas sin mayores pérdidas de litio en el proceso (Abe, Asijati, Hayashi, & Ichsan, 1980; Nishihama et al., 2011).

Más allá de los resultados que mostraron estas resinas, son pocos los estudios en esta materia que permitan entregar una conclusión respecto a la factibilidad de aplicación de esta tecnología en reemplazo de las pozas de evaporación, sobre todo en materia de su aplicación a salmueras de altas salinidades o los niveles de saturación que presentan las resinas, entre otros.

2.2.7. Nanofiltración

La nanofiltración es un proceso de separación por membrana, cuya fuerza motriz está dada por la presión. La separación se realiza según tamaño, donde sólo determinadas moléculas o iones pueden atravesar la membrana según el tamaño de poro que esta posea. Otro factor que influye en la separación es el equilibrio de Gibbs-Donnan, el cual establece que debe haber un equilibrio de potencial a ambos lados de la membrana, lo que puede impedir el paso de ciertos iones con el fin de mantener las condiciones de electroneutralidad. Del proceso, se obtienen dos soluciones resultantes, donde una es el permeado y la otra el concentrado.

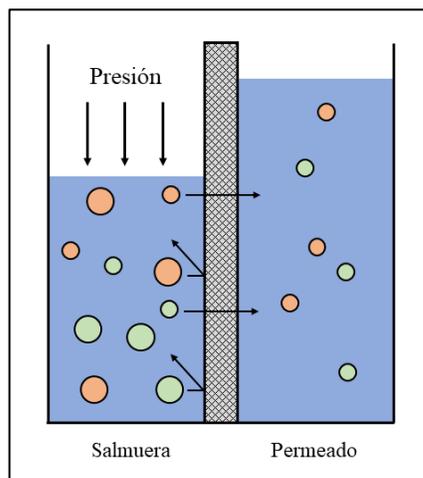


Figura 2.16 Diagrama esquemático de nanofiltración.

Existen investigaciones que analizan el uso de nanofiltración para la extracción de litio a partir de salmueras, con un énfasis en la separación de litio en soluciones con alta presencia de magnesio (X. Li et al., 2015a; Somrani, Hamzaoui, & Pontie, 2013; Wen, Ma, Zhu, He, & Deng, 2006; H. Z. Zhang, Xu, Ding, & Tang, 2017). En el caso de algunas membranas comerciales, éstas han presentado una buena separación entre el litio y el magnesio, pero una mala separación frente al sodio (Somrani et al., 2013; Wen et al., 2006). También, varias investigaciones se han enfocado en la elaboración de membranas de nanofiltración cargadas positivamente mediante polimerización, las cuales han presentado una mejor separación del litio frente al magnesio en comparación a las membranas comerciales (X. Li et al., 2015a; H. Z. Zhang et al., 2017).

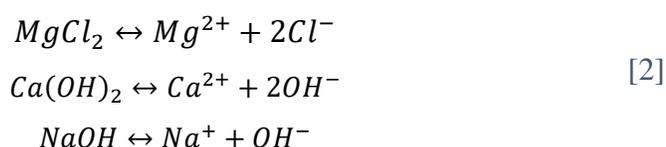
A pesar de que a nivel de selectividad la nanofiltración presenta resultados similares a los de la electrodiálisis, se ha observado que las soluciones utilizadas en la primera tecnología son salmueras diluidas de baja salinidad (menor al agua de mar), lo que implica que operacionalmente se requeriría la utilización de agua para poder diluir las salmueras, lo que va en contra del objetivo de estudio de esta tesis. Además, según Wen et al., la nanofiltración tiene un mayor consumo energético y un mayor consumo de agua que la electrodiálisis, lo que la convierte en una tecnología alternativa de menor potencial.

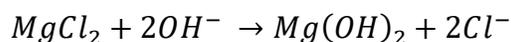
2.2.8. Precipitación

La precipitación es un proceso conocido y ampliamente utilizado para la purificación de soluciones, en el cual se adiciona un reactivo a una solución y, producto de una reacción química que origina un producto de baja solubilidad, se genera entonces un producto sólido que es posteriormente separado por algún proceso de separación líquido-sólido. Al igual que en las pozas de evaporación, la precipitación depende de la solubilidad de los compuestos, los cuales serán precipitados una vez se alcance su límite de solubilidad.

En la industria actual del litio, la precipitación se utiliza en etapas posteriores a las pozas de evaporación, en primera instancia para purificar la salmuera concentrada y luego para la formación de carbonato de litio (Boryta, 2000; Wilkomirsky, 1999). Varios estudios analizan la posibilidad de utilizar la precipitación en las primeras etapas del proceso, en donde se presentan dos enfoques, uno en donde se busca precipitar las impurezas y otro en donde el objetivo es la precipitación directa del litio.

Respecto a la precipitación de impurezas, principalmente del magnesio, varios estudios han evaluado el uso de reactivos como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH y algunos fosfatos, donde se han obtenido positivos resultados debido a la precipitación de la mayoría del magnesio y la poca pérdida de litio en el proceso (An et al., 2012; He, Xu, Song, Liu, & Zhao, 2017; Um & Hirato, 2014; J. L. Xiao, Sun, Song, Li, & Yu, 2015). Por ejemplo, uno de los casos de precipitación es el que se representa en el conjunto de reacciones de la Ecuación [2], en donde es posible precipitar $\text{Mg}(\text{OH})_2$ mediante $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o NaOH . Esto permitiría prescindir de las últimas etapas de las pozas de evaporación que buscan precipitar el magnesio, no obstante, debe evaluarse el gran consumo de reactivos que requeriría este proceso.





En el caso de la precipitación directa de litio, se ha analizado el uso de aluminio para lograr obtener un complejo de litio-aluminio (Hamzaoui, Hammi, & M'nif, 2007; Liu, Zhong, Chen, & Zhao, 2018). También existe una patente en donde se plantea agregar un material fosforoso para la precipitación de fosfato de litio, aprovechando la baja solubilidad de este compuesto (Chong et al., 2014). Ambas técnicas han demostrado ser efectivas en la extracción de litio, sin embargo, la duda se presenta en cómo este proceso afectará a las etapas posteriores del proceso, es decir, si estos precipitados pueden ser comercializados en ese formato o deberán procesarse para obtener productos de litio más comunes.

3. ANÁLISIS CUALITATIVO DE LAS TECNOLOGÍAS PRESENTADAS

Para analizar y comparar las tecnologías recién presentadas, se utilizaron una serie de indicadores para poder evaluar el potencial que estas poseen y así poder determinar cuáles presentan un mayor atractivo para reemplazar y/o apoyar a las pozas de evaporación en el proceso de concentración de litio.

3.1. Indicadores

Los indicadores utilizados se presentan y describen a continuación:

- Factor de enriquecimiento: es la capacidad que tiene la tecnología de aumentar la concentración del elemento de interés, en este caso, de litio. Se calcula según la Ecuación 3, donde EF es factor de enriquecimiento, C_i es la concentración inicial y C_f la concentración final.

$$EF = \frac{C_f}{C_i} \quad [3]$$

- **Selectividad:** es la capacidad de la tecnología de separar los elementos de interés de las impurezas. Se consideraron la selectividad de litio frente al sodio (Li/Na) y del litio frente al magnesio (Li/Mg) como las principales impurezas. En este trabajo la selectividad es definida como la capacidad de concentrar iones de interés en el producto final relativa a la concentración de los otros elementos.
- **Recuperación:** es el porcentaje del elemento de interés que se recupera, o, en otras palabras, que no se pierde durante el proceso de concentración. Se calcula según la Ecuación 4, donde R es la recuperación, C_i es la concentración inicial, V_i el volumen inicial, C_f la concentración final y V_f el volumen final.

$$R(\%) = \frac{C_f \cdot V_f}{C_i \cdot V_i} \cdot 100 \quad [4]$$

- **Capacidad de producción:** este indicador se refiere a la cantidad de salmuera que es capaz de procesar la tecnología en un periodo de tiempo, por ejemplo, metros cúbicos por día.
- **CAPEX:** es la inversión requerida para instalar la tecnología por tonelada de carbonato de litio producida / cantidad de metros cúbicos de salmuera tratada.
- **OPEX:** es el costo operacional de la tecnología por tonelada de carbonato de litio producida / cantidad de metros cúbicos de salmuera tratada.
- **Grado de desarrollo de la tecnología:** se refiere al nivel de madurez, desarrollo e implementación de la tecnología.

- Subproductos: es respecto a si la tecnología permite la obtención o no de subproductos, lo cuales pueden tener o no valor comercial. Como subproducto, se consideran principalmente las sales NaCl, KCl y bischofita.

3.2. Análisis cualitativo

Según los indicadores ya definidos previamente, fue posible calificar cualitativamente las tecnologías presentadas. El criterio para posicionar cada una de las tecnologías presenta un sustento tanto en base a datos cuantitativos como en conceptos cualitativos, todos obtenidos a partir de fuentes bibliográficas. En los casos donde no fue posible la obtención de información suficiente, se utilizó el apoyo de juicio experto. El resumen de este análisis se observa en las Figura 3.1- Figura 3.4.

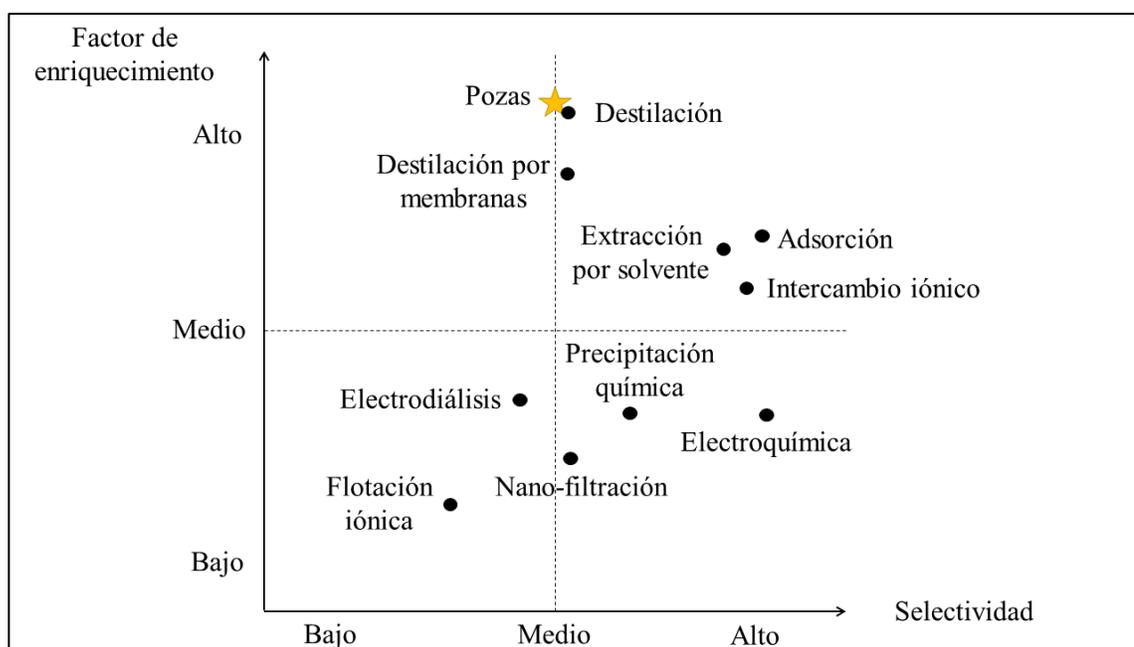


Figura 3.1 Análisis cualitativo. Selectividad - Factor de enriquecimiento.

Idealmente, se desea una tecnología que posea un alto factor de enriquecimiento y selectividad, ya que esto permitiría la obtención de soluciones con mayores cantidades de litio y menores impurezas, lo que facilitaría los procesos posteriores en la producción de carbonato de litio. Las pozas de evaporación poseen un factor de enriquecimiento cercano a 30, dado que son capaces de concentrar el litio desde un 0.2% a un 6% aproximadamente, por lo que se espera encontrar una tecnología con un rendimiento similar.

Dentro de las tecnologías analizadas, las tecnologías basadas en destilación (destilación y destilación por membrana) deberían alcanzar magnitudes similares a las pozas debido a que utilizan el mismo método de concentración, es decir, evaporar agua, pero con la diferencia de que estas tecnologías recuperan el agua en vez de liberarla al ambiente. Debido a esta misma razón, es que la selectividad de las pozas y de las tecnologías de destilación también son similares, dado que ambas se basan en la solubilidad del sistema de sales presente en la salmuera.

Existen otras tecnologías como extracción por solvente, adsorción e intercambio iónico, que presentan alta selectividad de litio frente al sodio y magnesio, pero que entregan menores factores de enriquecimiento que las pozas de evaporación, con valores que varían entre 1 a 11. Sin embargo, igualmente es posible que sean capaces de lograr un factor de enriquecimiento mayor si, por ejemplo, estas tecnologías son capaces de reprocesar la solución concentrada que entregan como producto, en otras palabras, realizar reiteradas veces el mismo proceso. Esto dependerá de las limitaciones que presente cada tecnología.

El resto de las tecnologías evaluadas, tales como electroquímica, electrodiálisis, nanofiltración y flotación iónica no alcanzan a ser competitivas con las pozas debido a que no son capaces de enriquecer las salmueras o, incluso, requieren la adición de agua para trabajar debido a las altas concentraciones de la salmuera, por lo que terminan por diluir la solución en su proceso de extracción de litio y, además, van en contra del propósito de identificar una tecnología que permita reducir el consumo de agua. Respecto a su selectividad, en general se presenta una alta selectividad Li/Mg, pero una baja selectividad de Li/Na. Esta información puede observarse en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Factor de enriquecimiento y selectividad de diferentes tecnologías.

Tecnología	Factor de enriquecimiento	Selectividad Li/Na	Selectividad Li/Mg	Referencias
Pozas	30	Alta	Baja	(Albemarle, 2016; SQM, 2016)
Destilación simple	~ 30	Alta	Baja	⁴
Destilación por membrana	~ 30	Alta	Baja	⁴
Extracción por solvente	2 – 11	Alta	Alta	(Bukowsky & Uhlemann, 1993; Hano et al., 1992; Harvianto, Kim, & Ju, 2016; Pranolo et al., 2015; Shi, Jing, & Jia, 2016; Song et al., 2017; Virolainen et al., 2016; Xiang et al., 2017; Yu et al., 2019; L. Zhang et al., 2017)
Electrodialisis	0.2 – 2	Baja	Alta	(Chen et al., 2018; Guo et al., 2018; Hoshino, 2013; P. Y. Ji et al., 2018; Z. yong Ji et al., 2017;

⁴ Se consideraron los mismos valores que el de las pozas dado que también se basan en la evaporación como método de concentración.

				McGovern et al., 2014; Nie et al., 2017)
Adsorción	4 – 32	Alta	Alta	(Chitrakar et al., 2014; Nishihama et al., 2011; Park et al., 2016; J. L. Xiao et al., 2015; Q. H. Zhang et al., 2007)
Nanofiltración	1	Baja	Alta	(X. Li et al., 2015b; Somrani et al., 2013; Wen et al., 2006; H. Z. Zhang et al., 2017)
Electroquímica	0.2 – 2	Alta	Alta	(Calvo & Marchini, 2014; Liu et al., 2014; Tröcoli et al., 2015; Zhao et al., 2017)
Flotación iónica	-	Baja	-	(Matsuoka et al., 2018; Micheau et al., 2015; Schulz & Warr, 1998)
Intercambio iónico	1 – 6	Alta	Alta	(Abe et al., 1980; Nishihama et al., 2011)
Precipitación química	-	-	Alta	(An et al., 2012; Chong et al., 2014; Hamzaoui et al., 2007; He et al., 2017; Liu et al., 2018; Um & Hirato, 2014; C. Xiao,

				Xiao, Zeng, & Gao, 2016)
--	--	--	--	-----------------------------

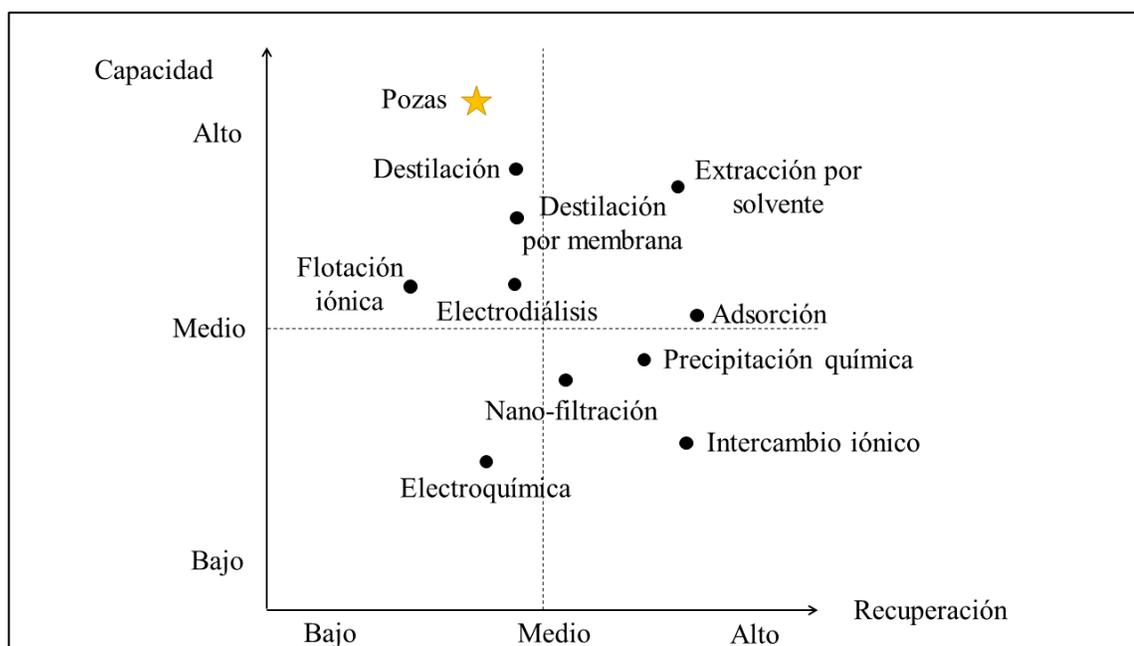


Figura 3.2 Análisis cualitativo. Recuperación - Capacidad.

Para el indicador capacidad, lo que se desea es una tecnología de alta capacidad, capaz de procesar los altos caudales que se extraen de salmuera. Como referencia, actualmente, la empresa Albemarle posee cuotas de extracción de 442 (L/s) de salmuera para la producción de litio a partir de posas de evaporación (Albemarle, 2016). Las pozas de evaporación poseen grandes capacidades dado que contemplan varias hectáreas, lo que además no es una limitante en la zona del Salar de Atacama.

Otras tecnologías que presentan altas capacidades son aquellas que se aplican en industrias caracterizadas por procesar caudales de rangos similares a los presentados en la industria

de litio en Chile, como es el caso de las industrias de desalinización de agua y la de procesamiento de minerales como el cobre. De ellas provienen algunas tecnologías como destilación, destilación por membrana, electrodiálisis, extracción por solvente y flotación iónica, entre otras.

Respecto a la recuperación, como ya fue mencionado en la sección 1.2.1, actualmente las pozas de evaporación presentan una recuperación de litio cercana al 55%, lo que indica que cerca de la mitad del litio extraído se pierde en el proceso, posiblemente debido a percolación, encapsulamiento y/o precipitación de sales (El-Badry, 2013). Las tecnologías de separación selectiva en general presentan mejores recuperaciones que las pozas de evaporación, tal como se indica en la Tabla 3.2, lo que se traduce en mayores beneficios económicos.

En el caso de las tecnologías de concentración no selectiva como destilación y destilación por membrana, como no han sido estudiadas para la concentración de litio, se desconocen las recuperaciones que podrían alcanzar, sin embargo, al tratarse de procesos que extraen de agua y precipitan de sales, al igual que las pozas, pero con la diferencia de ser procesos cerrados y controlados, se espera que logren recuperaciones similares o incluso mejores que el caso actual.

Tabla 3.2 Capacidad de procesamiento y recuperación de diferentes tecnologías.

Tecnología	Capacidad	Recuperación	Referencias
Pozas	Alta	55%	(Albemarle, 2016; SQM, 2016)
Destilación simple	Alta	> 55%	⁵

⁵ Se consideraron los mismos valores que el de las pozas dado que también se basan en la evaporación como método de concentración.

Destilación por membrana	Alta*	> 55%	⁵
Extracción por solvente	Alta	~ 85%	(Bukowsky & Uhlemann, 1993; Hano et al., 1992; Harvianto et al., 2016; Pranolo et al., 2015; Shi et al., 2016; Song et al., 2017; Virolainen et al., 2016; Xiang et al., 2017; Yu et al., 2019; L. Zhang et al., 2017)
Electrodialisis	Alta	60%	(Chen et al., 2018; Guo et al., 2018; Hoshino, 2013; P. Y. Ji et al., 2018; Z. yong Ji et al., 2017; McGovern et al., 2014; Nie et al., 2017)
Adsorción	Baja	91%	(Chitrakar et al., 2014; Nishihama et al., 2011; Park et al., 2016; J. L. Xiao et al., 2015; Q. H. Zhang et al., 2007)
Nanofiltración	Media	76%	(X. Li et al., 2015b; Somrani et al., 2013; Wen et al., 2006; H. Z. Zhang et al., 2017)
Electroquímica	Baja	-	(Calvo & Marchini, 2014; Liu et al., 2014; Tröcoli et al., 2015; Zhao et al., 2017)
Flotación iónica	Media	-	(Matsuoka et al., 2018; Micheau et al., 2015; Schulz & Warr, 1998)
Intercambio iónico	Baja	99%	(Abe et al., 1980; Nishihama et al., 2011)
Precipitación química	Media	83%	(An et al., 2012; Chong et al., 2014; Hamzaoui et al., 2007; He et al.,

			2017; Liu et al., 2018; Um & Hirato, 2014; C. Xiao et al., 2016)
--	--	--	--

*Dependerá según el área activa de la membrana

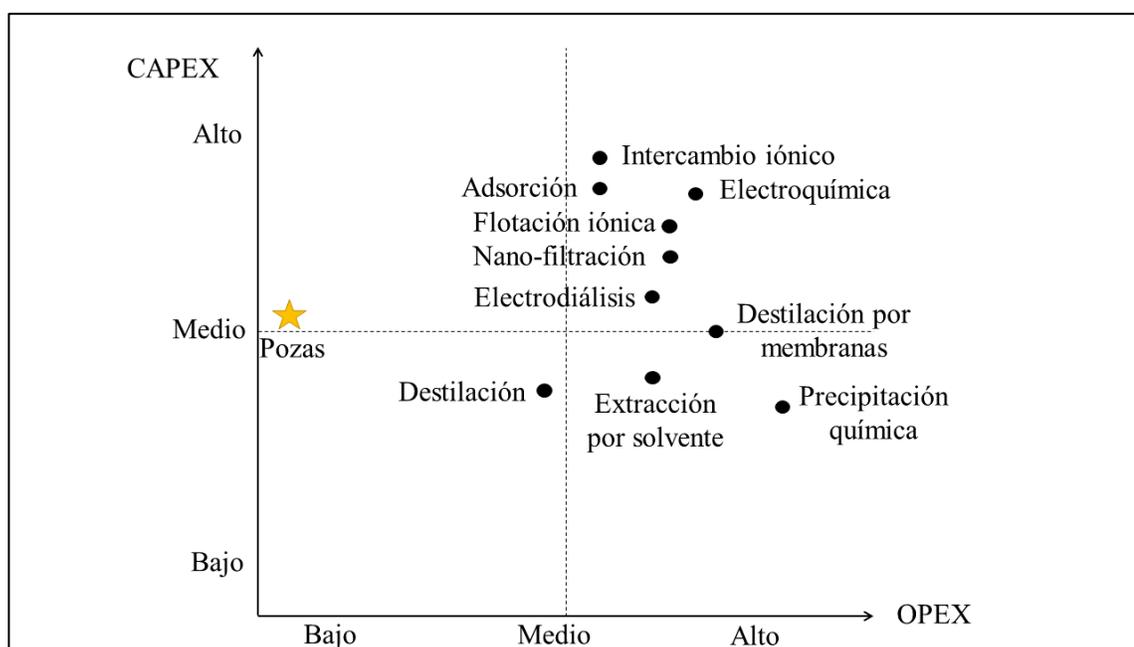


Figura 3.3 Análisis cualitativo. OPEX - CAPEX.

Es necesario tener en consideración que la clasificación previa es conservadora, pues no todas las tecnologías pueden alcanzar el objetivo de concentrar salmueras hasta un 6% Li. Dichas tecnologías requerirán aún de pozas de evaporación u otra tecnología que le permita concentrar, incrementando el CAPEX y, probablemente el OPEX. Un análisis cuantitativo requerirá asociar el CAPEX y el OPEX a la química de entrada de la salmuera.

Al realizar el análisis de las tecnologías respecto a sus CAPEX (*Capital Expenditure*) y OPEX (*Operational Expenditure*), las pozas de evaporación son las que lideran al tener menores costos, dado que utilizan el sol como fuente de energía, no requieren el uso de equipos en su proceso y su gran capacidad de procesamiento, que disminuye los costos unitarios de inversión (costo por metro cúbico de salmuera tratada al día) gracias a economías de escala.

En base al mismo análisis, se espera que las otras tecnologías de mayor capacidad también sean las que presentan menores CAPEX, donde el caso contrario ocurre con las tecnologías de menor capacidad de procesamiento como intercambio iónico, adsorción y electroquímica. Además, el grado de desarrollo de la tecnología también influye en los costos, tanto de CAPEX como OPEX, donde tecnologías maduras presentan menores costos al estar más desarrolladas y las tecnologías más nuevas aún requieren mejoras que permitan abaratar costos.

Sobre el OPEX en sí, precipitación química es posiblemente la más costosa debido a que requeriría un uso intensivo de reactivos en su proceso para la producción de litio a escala industrial, a lo que se suma el costo en energía requerido para el funcionamiento del sistema. Detrás de esta tecnología, siguen las de destilación al requerir mayor consumo energético calórico para lograr la evaporación de la salmuera, y electroquímica que utiliza energía eléctrica para promover el desplazamiento de iones.

En el resto de las alternativas, los costos son principalmente en el consumo energético para el bombeo de la salmuera y, según corresponda, en reactivos necesarios en la operación, además de los costos en mantención, los que son transversales a todas las tecnologías. Por lo tanto, como requieren un menor consumo energético, se espera que los costos operacionales sean menores en comparación a las tecnologías mencionadas en primera instancia.

Tecnología	CAPEX (USD\$/m ³ /día)	OPEX (USD\$/m ³)	Referencias
Pozas	2,300 – 7,200	-	(Americas, 2019; Blanco, 2019; LSC Lithium Corporation, 2019; NEO Lithium Corp, 2019)
Destilación simple	1,500 – 4,800	0.6 – 4.0	(Almar Water Solutions, 2016; Carrasco & Platzer, 2017; Irving Moch, Jr., William R. Querns, Querns Engineering Services, & Darlene Steward, Boulder Research Enterprise, 2008; M. Khayet, 2013; Wittholz, O'Neill, Colby, & Lewis, 2008)
Destilación por membrana	500 – 3,000	1.2 – 40	(Carrasco & Platzer, 2017; Fraunhofer Chile, 2016; Mohamed Khayet & Matsuura, 2011; Macedonio et al., 2014; Zaragoza, Andrés-Mañas, & Ruiz-Aguirre, 2018)
Extracción por solvente	1,100 – 4,000	1.3 – 3.0	(ENAMI, 2012; International Enexo Ltd., 2013; West Coast Environmental and Ingeneering, 2010; Wood Independent Mining Consultants Inc., 2018)
Electrodialisis	2,000 – 3,600	0.5 – 6.4	(Carrasco & Platzer, 2017; McGovern et al., 2014; Sajtar & Bagley, 2009; Winter, 2018)
Adsorción	2,600 – 5,900	No disponible	(JDS Energy & Mining Inc., 2017; Kaminak Gold

			Corporation, 2016; Lycopodium Minerals Canada Ltd, 2018; Monument Mining Ltd., 2019)
Nanofiltración	No disponible	No disponible	
Electroquímica	No disponible	No disponible	
Flotación iónica	No disponible	No disponible	
Intercambio iónico	No disponible	No disponible	
Precipitación química	No disponible	No disponible	

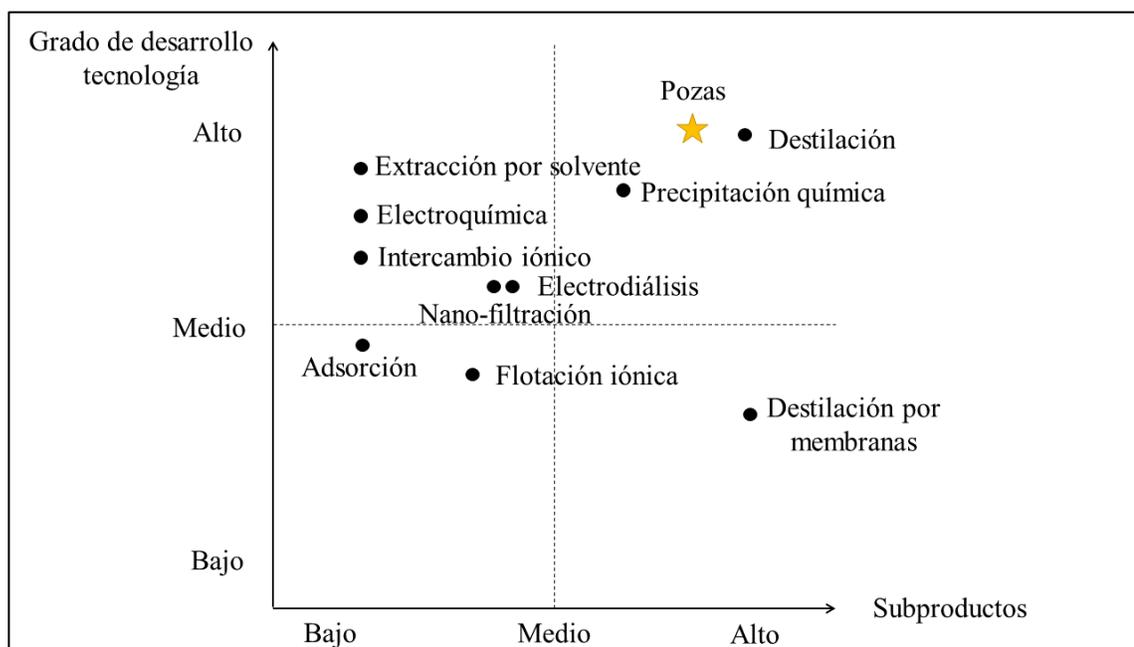


Figura 3.4 Análisis cualitativo. Subproductos - Grado de desarrollo de la tecnología.

Las pozas de evaporación permiten la obtención de sales como subproductos del proceso, tales como halita, silvinita y bischofita, lo que entrega un valor agregado a la utilización de este método de producción. Dentro de las tecnologías que podrían entregar estos mismos subproductos, están las tecnologías de precipitación química, destilación y destilación por membrana. Como se ha mencionado anteriormente en el caso de estas dos últimas tecnologías mencionadas, esto es debido a que la extracción de agua promueve la precipitación de sales.

Las otras tecnologías, como extraen selectivamente el litio a partir de la salmuera, sólo permitirían obtener, por un lado, una solución concentrada de litio y, por el otro, una salmuera empobrecida. Para poder generar valor a partir del resto de elementos presentes en la salmuera, como sodio, el potasio y/o el magnesio, se requerirían de procesos adicionales con el cual tratar la solución empobrecida para la extracción de estos recursos, por lo que dejarían de considerarse como subproductos.

Finalmente, en referencia al grado de desarrollo de la tecnología, existen muchas tecnologías maduras, donde muchas de ellas han sido utilizadas y desarrolladas por décadas a nivel industrial. La ventaja de estas tecnologías es que son conocidas y utilizadas globalmente, por lo que son de fácil implementación, además, por años han sido perfeccionadas en niveles de eficiencia y productividad. Algunos ejemplos son los procesos de destilación y pozas que se utilizan desde la antigüedad o las tecnologías de extracción por solvente y electroquímica, que llevan años utilizándose en la minería metálica.

Las tecnologías más recientes serían las de flotación iónica y destilación por membranas, que aún son tecnologías emergentes, que requieren más desarrollo y estudios para dar el salto a su aplicación a niveles industriales. Sin embargo, al aún estar en etapas de desarrollo, existen varias oportunidades de mejora y presentan alto potencial de a futuro convertirse en tecnologías disruptivas que generen cambios en la industria.

3.3. Selección de tecnologías alternativas

A partir del análisis realizado en la sección anterior, es posible identificar cuáles tecnologías poseen un mayor potencial. Dentro de las alternativas presentadas, la que se presenta como mejor candidata según los diferentes indicadores utilizados es la de destilación, la cual es capaz de reproducir el mismo proceso de concentración que las pozas de evaporación, sin la necesidad de intervenir los procesos posteriores, ya que puede trabajar desde la misma salmuera extraída desde el salar y obtener los mismos productos.

La ventaja de las tecnologías de destilación frente a la evaporación es que permite la recuperación de agua, además de permitir un mayor control del proceso, resultando en una mejora y optimización de los procesos. El agua recuperada puede utilizarse con otros fines o incluso reinyectarse a los afluentes que alimentan al Salar de Atacama. La destilación por etapas permite un alto control de la salmuera entre reactores y usualmente se combina con sistemas de separación sólido-líquido, como filtros y espesadores, para ir removiendo de manera controlada el precipitado.

El mayor consumo energético e inversión podrían ser una desventaja. Estas desventajas podrían compensarse si es que el proceso puede acoplarse a una fuente de energía más económica, como la energía solar. Además de que puede considerarse como una opción “verde” debido a la recuperación de agua en el proceso. Bajo los mismos argumentos, destilación por membrana también resulta ser una alternativa interesante, al tratarse de una tecnología emergente e innovadora, pero que aún necesita mayor desarrollo para utilizarse a grandes escalas.

En base a la información anterior, es que se postula como línea de proceso alternativa el uso de destilación simple o destilación por membrana como reemplazo a las pozas de evaporación, las cuales concentrarán la salmuera desde un 0.2% a un 6% de Li (Figura 3.5). Con ello, la evaporación por pozas sería reemplazada completamente por un sistema controlado sin pérdida de agua. También existe la alternativa de solo reemplazar una parte de las pozas de evaporación, donde estas tecnologías trabajarían como complemento de

las pozas de evaporación. En dicho caso, lo recomendable sería que se utilizaran en las etapas iniciales para poder recuperar la mayor cantidad de agua, como se muestra en la Figura 3.6.

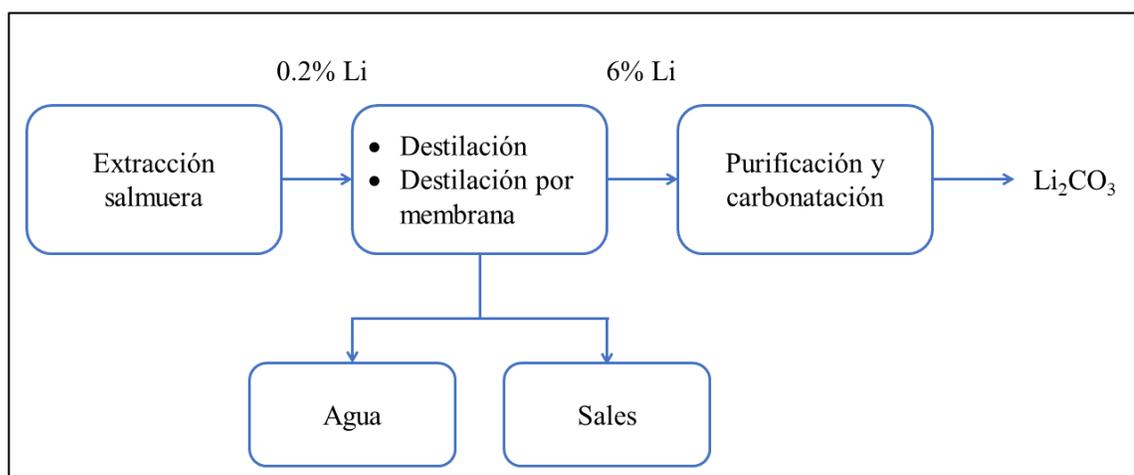


Figura 3.5 Línea de proceso alternativa 1.

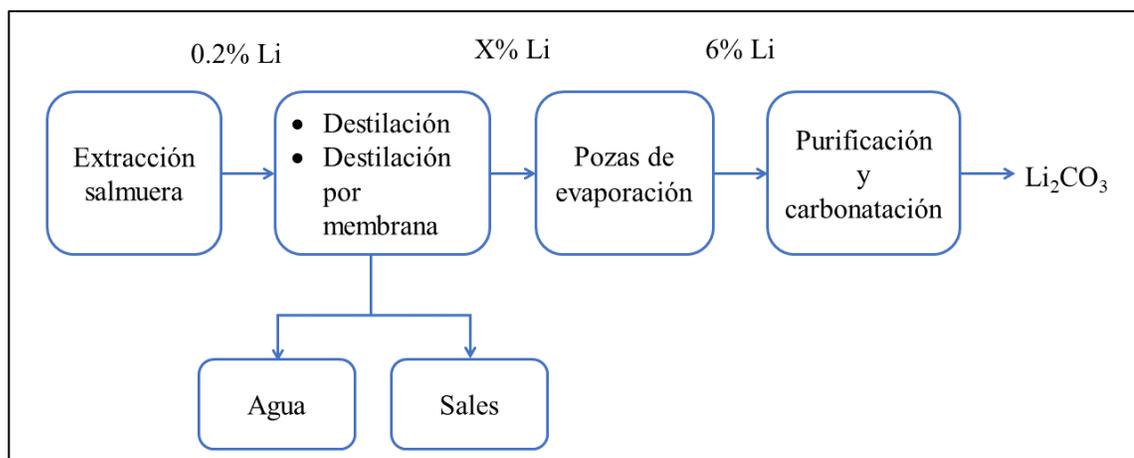


Figura 3.6 Línea de proceso alternativa 2.

4. ANÁLISIS EXPERIMENTAL DE TECNOLOGÍAS SELECCIONADAS

Una vez seleccionadas las tecnologías con mayor potencial, se procede con la realización de pruebas de concepto mediante experimentos a escala de laboratorio. Se evaluó específicamente la tecnología de destilación por membrana, al tratarse de la más innovadora y emergente, con el fin de determinar su funcionamiento y desempeño frente a salmueras similares a las obtenidas desde el Salar de Atacama, identificar los desafíos que aún existen para su aplicabilidad en la industria, específicamente en la producción de litio, y proponer futuros ámbitos a investigar y desarrollar respecto a esta tecnología.

Tal como se mencionó en el punto 2.1.4, la tecnología de destilación por membrana es un proceso de separación cuya fuerza motriz es el gradiente de presión que se genera a partir de un diferencial de temperatura. En una interfaz vapor-líquido, el vapor traspasa a través de una membrana hidrofóbica desde el lado donde está la solución de alimentación calentada al lado del permeado, que se encuentra a menor temperatura.

Existen diferentes configuraciones de destilación por membrana, tales como *Direct Contact Membrane Distillation* (DCMD), *Vacuum Membrane Distillation* (VMD), *Air Gap Membrane Distillation* (AGMD), *Permeate Gap Membrane Distillation* (PGMD), entre otras. Estas se diferencian según el método utilizado para generar el gradiente de presión. En esta investigación se utilizará DCMD al ser la más simple y fácil de implementar en laboratorio.

El *flux* (J) representa la transferencia de masa del sistema, es decir, el flujo de agua permeada que circula a través de la membrana. Esta es una variable proporcional al gradiente de presión de vapor entre ambos lados de la membrana, la cual puede expresarse según la siguiente fórmula (Adham, Hussain, Matar, Dores, & Janson, 2013; González,

Amigo, & Suárez, 2017; Mohamed Khayet & Matsuura, 2011; Koo, Han, Sohn, Lee, & Hwang, 2013):

$$J = B_m (P_f(T_f, C_f) - P_p(T_p, C_f)) \quad [5]$$

Donde B_m representa el coeficiente de transporte de masa de la membrana, P_f y P_p la presión de vapor en la alimentación y el permeado, respectivamente. La presión de vapor, a su vez, es dependiente de la temperatura (T) y de la concentración de la solución (C). Mientras mayor sea el gradiente de presión en el sistema, mayor será el flujo transmembrana. La relación entre la presión de vapor y la temperatura se puede obtener a partir de la ecuación de Antoine, presentada en la Ecuación [6], donde a , b y c son constantes específicas según cada componente (Duong, Cooper, Nelemans, Cath, & Nghiem, 2015; Koo et al., 2013; Macedonio et al., 2014). Según esta ecuación, al aumentar la temperatura, la presión crece de forma exponencial, por ende, si existe una diferencia de temperatura entre la alimentación y el permeado, se generará un diferencial de presión que incrementará el *flux*.

$$P(T) = \exp\left(a - \frac{b}{T - c}\right) \quad [6]$$

Por otro lado, según la ley de Raoult, la concentración de sales en una solución afecta la presión parcial de vapor, donde a mayor presencia de sales, menor es la presión parcial de vapor, como se define en la Ecuación [7], donde γ es el coeficiente de actividad, x la fracción molar del soluto y P_0 la presión parcial del solvente, que generalmente es agua (Macedonio et al., 2014). Esto indica que una mayor concentración de sales en la alimentación afecta negativamente al *flux*, debido a que disminuye la presión parcial y, en consecuencia, el diferencial de presión entre el lado de alimentación y el permeado.

$$P(C) = \gamma(1 - x)P_0 \quad [7]$$

El coeficiente de transporte de masa de la membrana B_m puede ser determinado a partir del número de Knudsen, que permite definir cuál es mecanismo que gobierna de operación de la membrana, que puede ser según el modelo de difusión de Knudsen, difusión molecular o una combinación de ambos. El número de Knudsen (K_n) es un número adimensional que se define según la Ecuación [8], donde λ es el recorrido medio libre molecular (*mean free path*) y L la longitud característica que, en este caso, puede ser representado por el tamaño de poro de la membrana (Mohamed Khayet & Matsuura, 2011). Esta ecuación indica que el tamaño de poro de la membrana es determinante al momento de establecer qué modelo describe el transporte de masa a través de la membrana.

$$K_n = \frac{\lambda}{L} \quad [8]$$

Para el caso de DCMD (Direct Contact Membrane Distillation), generalmente se modela con la combinación de los dos modelos ya mencionados, que es cuando el valor de K_n , se encuentra entre 0.01 y 1. En ese caso, la transferencia de masa de la membrana puede ser expresado según la Ecuación [9]. Donde R es la constante de los gases, T la temperatura, τ la tortuosidad, del poro, δ el espesor de la membrana, M_w el peso molecular del agua, P la presión dentro del poro de la membrana, D_w el coeficiente de difusión, ρ_a la presión de aire en el poro de la membrana y r el radio del poro en la zona de transición (González et al., 2017; Mohamed Khayet & Matsuura, 2011).

$$B_m = \frac{\pi}{RT} \frac{1}{\tau\delta} \left[\left(\frac{2}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M_w} \right)^{\frac{1}{2}} r^3 \right)^{-1} + \left(\frac{PD_w}{\rho_a} r^2 \right)^{-1} \right]^{-1} \quad [9]$$

Sumado a la transferencia de masa, en el proceso de destilación por membrana también se presenta un proceso de transferencia de calor a través de la membrana, asociado a la transferencia misma de vapor a través de la membrana y conducción de calor en la membrana. La transferencia de calor en el sistema se considera un factor clave en la eficiencia del sistema de destilación por membrana, ya que influye en la temperatura y el gradiente de presión del sistema. Este efecto generalmente se representa mediante el coeficiente de polarización de temperatura (θ) (Mohamed Khayet & Matsuura, 2011).

Este coeficiente se define según la Ecuación [10], donde $T_{m,f}$ y $T_{m,p}$ son la temperatura transmembrana de la alimentación y del permeado, respectivamente, y $T_{b,f}$ y $T_{b,p}$ son la temperatura del fluido (*bulk temperature*) de la alimentación y del permeado, respectivamente. Se ha observado que este coeficiente es dependiente de diversos factores, tales como la temperatura de alimentación, los flujos de alimentación y las características de la membrana (Mohamed Khayet & Matsuura, 2011; Srisurichan, Jiratananon, & Fane, 2006).

$$\theta = \frac{T_{m,f} - T_{m,p}}{T_{b,f} - T_{b,p}} \quad [10]$$

4.1. Materiales y métodos

4.1.1. Diseño experimental

Este experimento tiene como objetivo evaluar el comportamiento de esta tecnología frente a salmueras altamente salinas, presentes en el proceso de producción de litio. La variable

de mayor interés es *flux*, al ser el principal parámetro operacional que caracteriza a las tecnologías de membrana. Otra variable de interés a determinar es el nivel de rechazo de sales de la membrana, para determinar qué tan efectiva es esta tecnología para la producción de agua con bajas concentraciones de sales y la concentración de litio.

Dentro de los factores que influyen en el funcionamiento del proceso, se van a evaluar la temperatura de salmuera, el caudal de alimentación de la salmuera, la concentración de la salmuera y el tamaño de poro de la membrana utilizada. Para evaluar el efecto de la temperatura, se trabajaron a temperaturas de salmuera de 80°C, 60°C, 40°C y 25°C. La temperatura de destilado se mantuvo cerca a los 25°C. Para evaluar el efecto del caudal, se utilizaron dos caudales de alimentación de salmuera (Q_f) de 10.2 L/h y 7.5 L/h. El caudal de alimentación del destilado (Q_d) se mantuvo constante con un valor de 12.6 L/h. Se utilizaron dos tipos de salmuera y dos tipos de membrana, cuyos detalles se describen más adelante. La presión no fue controlada a lo largo del experimento. En la Tabla 4.1 se detalla la matriz experimental.

Tabla 4.1 Matriz experimental.

Ensayo	Salinidad (g/L)	Temperatura (°C)	Caudal alimentación (L/h)	Membrana
1	365.03	80	10.2	PVDF100
2 (réplica ensayo 1)	365.03	80	10.2	PVDF100
3 (réplica ensayo 1)	365.03	80	10.2	PVDF100
4	365.03	60	10.2	PVDF100
5 (réplica ensayo 4)	365.03	60	10.2	PVDF100
6 (réplica ensayo 4)	365.03	60	10.2	PVDF100
7	365.03	80	7.5	PVDF100
8	543.59	80	10.2	PVDF100

9	365.03	40	10.2	PVDF100
10	365.03	25	10.2	PVDF100
11	365.03	80	10.2	PVDF20

4.1.2. Preparación de la salmuera

Debido a las complejidades regulatorias de conseguir y trasladar salmueras reales desde el Salar de Atacama, es que se decidió trabajar con salmueras ideales. Se utilizaron dos tipos de salmueras, las cuales fueron elaboradas mediante la disolución de sales de grado analítico de NaCl, KCl, MgCl₂·6H₂O y CaCl₂·2H₂O de Merck KGaA y sales de LiCl de grado técnico/analítico de Albemarle en agua destilada. Su composición se indica en la Tabla 4.2.

La salmuera 1 es una representación simplificada de la salmuera extraída desde Salar de Atacama. La salmuera 2 representa a la salmuera concentrada obtenida tras la precipitación de las sales de NaCl y KCl mediante pozas de evaporación, cuya concentración de iones se basa en datos entregados por Albemarle.

Tabla 4.2 Composición salmuera elaborada.

Muestra	Concentración (g/L)						Salinidad (g/L)
	Li ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	
Salmuera 1	2.64	12.98	24.50	85.40	0.00	138.50	365.03
Salmuera 2	20.50	83.75	0.79	1.32	2.19	194.49	543.59

4.1.3. Montaje experimental

La tecnología de destilación por membrana posee diferentes tipos de configuraciones, según el mecanismo de funcionamiento utilizado. Para este experimento, se utilizará la configuración *direct contact membrane distillation* (DCMD).

El diagrama y foto del montaje para las pruebas de destilación por membrana se presenta en la Figura 4.1 y Figura 4.2. Se utilizó una celda de destilación por membrana de la empresa Sterlitech, modelo CF016A-FO (Figura 4.3). La salmuera fue almacenada en un recipiente de 1 L y se calentó mediante un calefactor de elaboración propia, controlado por computador mediante Arduino. El destilado fue almacenado en un recipiente de 500 ml y fue enfriado mediante el uso de un serpentín de cobre a través del cual circuló agua fría.

Ambos recipientes fueron ubicados sobre balanzas analíticas de marca Revel modelo JA-SERIES. Se utilizaron mangueras de silicona Masterflex modelo C-Flex L/S 17 y bombas peristálticas para promover el flujo de las soluciones a través de la celda de destilación por membrana. La bomba utilizada para circular la salmuera era de marca Shenchen modelo BT100N y la utilizada para circular el destilado era una bomba Thermo Scientific 72-320-046.

La temperatura de las soluciones fue medida mediante una termocupla tipo K, donde la temperatura de la salmuera fue registrada mediante Arduino en un computador y la del destilado mediante un medidor portátil de temperatura de marca Hanna Instruments modelo HI8424.

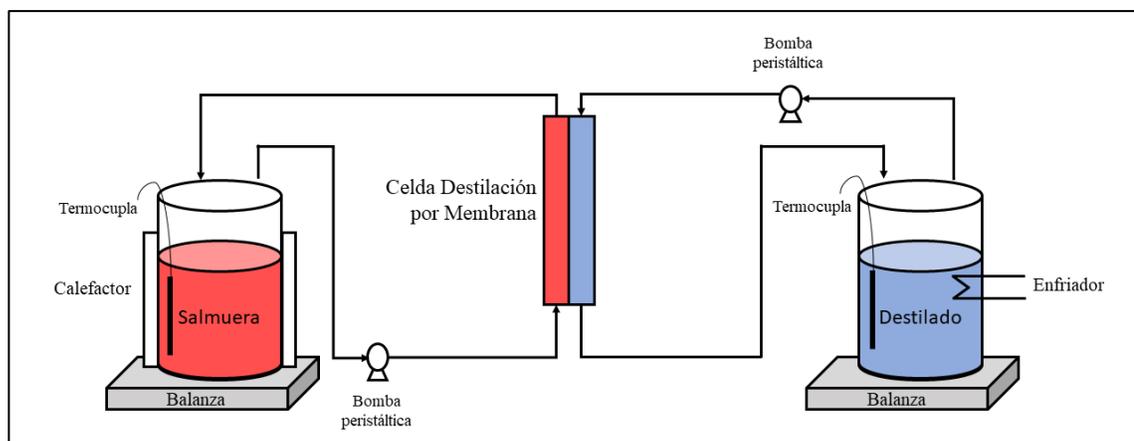


Figura 4.1 Diagrama del montaje de destilación por membrana.

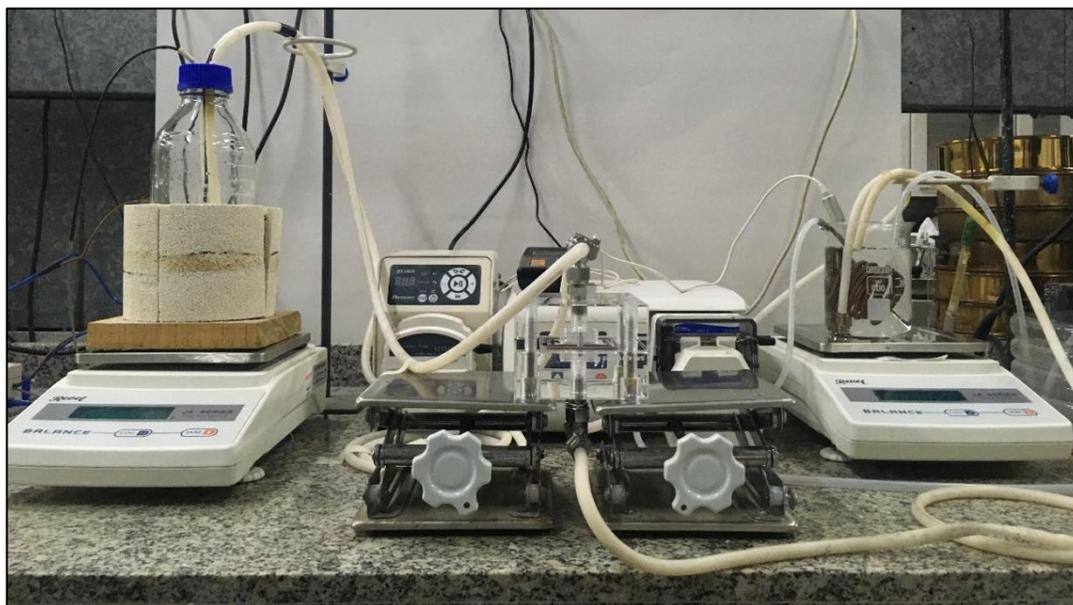


Figura 4.2 Foto el montaje experimental.

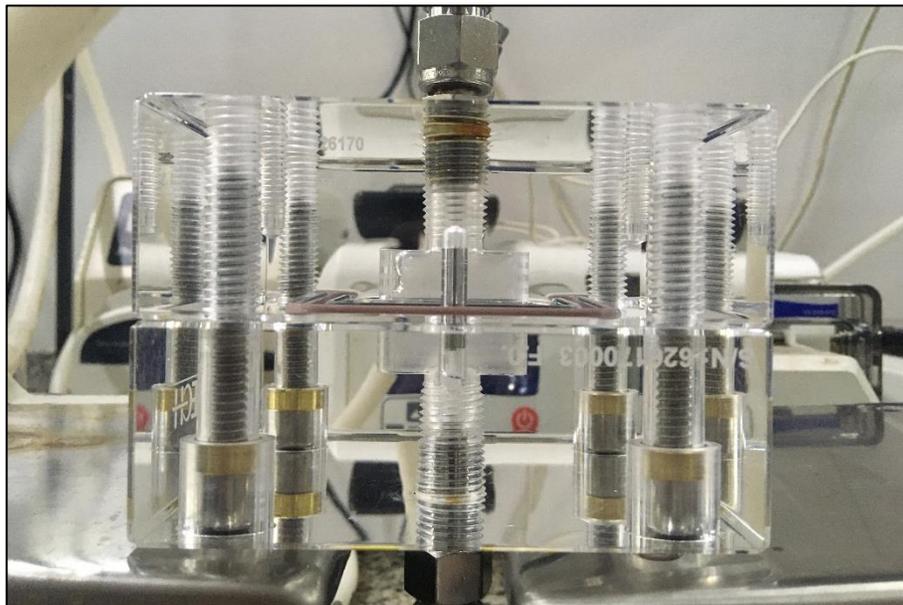


Figura 4.3 Modulo de destilación por membrana Sterlitech.

4.1.4. Procedimiento experimental

Se realizaron ensayos preliminares para establecer el procedimiento experimental y tiempos de trabajo requeridos en el trabajo, los cuales se detallan a continuación:

Primero, se instala la membrana a utilizar en el módulo de destilación por membrana y se pre-acondiciona el sistema, donde mediante las bombas peristálticas se hace circular agua destilada en todo el sistema por un periodo de 30 minutos. Una vez cumplido este tiempo, se drena toda el agua.

Posteriormente, se procede con el traspaso de la salmuera elaborada a un recipiente en el cual se calienta la solución mediante el calefactor. Este proceso dura entre 20 a 60 minutos, dependiendo de la temperatura objetivo de la prueba a realizar. Mientras es calentada la salmuera, se procede con agregar agua destilada en el recipiente correspondiente al destilado y montar el sistema de enfriamiento compuesto por el serpentín y la fuente de agua fría.

Una vez alcanzada la temperatura objetivo, se procede con la activación de las bombas peristálticas y se deja en funcionamiento el sistema por un periodo de 10 minutos para permitir la estabilización del sistema. Terminado este tiempo, se deja funcionar el sistema por un periodo de 4 horas. Cada 10 minutos se realiza un registro de la temperatura y de la masa, tanto de la salmuera como del destilado.

Finalmente, tras transcurridas las 4 horas, se procede con la toma de muestras del lado del destilado y el almacenamiento de la salmuera concentrada. El destilado es posteriormente llevado a un análisis químico mediante absorción atómica (AA). El sistema de destilación por membrana luego es lavado con agua potable, con el fin de eliminar la presencia de sales y salmuera residuales, lo que lo deja listo para la realización de un nuevo ensayo experimental.

4.1.5. Parámetros de medición

En las pruebas, la principal medición es el *flux* de vapor de agua permeada a través de la membrana en función del tiempo, el cual fue determinado según la Ecuación [11] (Fraunhofer Chile, 2016), donde J es *flux* (kg/m²/h), A es el área efectiva de la membrana (m²), m es la masa del destilado/salmuera (kg) y t es el tiempo (h).

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{(m_2 - m_1)}{(t_2 - t_1)} \quad [11]$$

Además, se realizaron análisis químicos del destilado final para determinar el rechazo de sales de la membrana, el cual fue estimado según la Ecuación [12], donde C_f es la concentración de sales la alimentación y C_d es la concentración de sales del destilado.

$$\text{Salt Rejection} = \frac{C_f - C_d}{C_f} \cdot 100 \quad [12]$$

4.1.6. Parámetros operacionales de la membrana

Se utilizaron membranas comerciales de marca Novamem, tipo PVDF100 y PDVF20, elaboradas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) con tamaño de poro de 0.1 μm y 0.02 μm , respectivamente. El área activa de ambas membranas es de 20.6 cm^2 . Mayores detalles de presentan en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Especificaciones de las membranas (Sterlitech, 2020).

Membrana	Material	Tamaño de poro (μm)	Espesor (μm)	pH	Rango temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
PVDF100	PVDF	0.1	50	1-12	≤ 120
PVDF20	PVDF	0.02	50	1-12	≤ 120

4.2. Resultados, discusión y análisis

4.2.1. Efecto de la temperatura

Para esta evaluación experimental, el cálculo del *flux* fue medido en base a la variación de masa en el tiempo en a base a la Ecuación [11] presentada anteriormente. Los resultados obtenidos al evaluar diferentes temperaturas de salmuera se presentan en la Figura 4.4, Figura 4.5 y Figura 4.6. Se observa que el *flux* alcanza un equilibrio después de

transcurridos aproximadamente 90 minutos de operación, por lo que los valores promedio de *flux* se considerarán a partir de ese momento. El *flux* promedio fue de 3.70 kg/m²/h, 1.33 kg/m²/h, 0.81 kg/m²/h y -0.35 kg/m²/h para las temperaturas de 80°C, 60°C, 40°C y 25°C respectivamente. Esto indica que, a mayor diferencial de temperatura, mayor es el *flux* de agua, por ende, mayor es la recuperación de agua en el proceso, lo que coincide con los resultados de otros estudios (Duong et al., 2015; Koo et al., 2013; Mericq et al., 2010; Singh & Sirkar, 2012).

Al comparar el *flux* obtenido para las diferentes temperaturas, es posible notar que el resultado de flux para 80°C es casi 3 veces mayor al de 60°C y 4.5 veces mayor que el de 40°C. En otras palabras, al disminuir el diferencial de temperatura (ΔT) en un 36.4%, el *flux* se vio afectado con una disminución del 64% y al disminuir el ΔT en un 72.7%, el flux bajó un 78.1%.

De lo anterior, es posible presumir que la relación entre *flux* y temperatura no es lineal, sino más bien pareciese que mientras mayor sea la temperatura, el incremento en *flux* será más pronunciado, lo que se puede explicar por la Ecuación [6] presentada anteriormente. Sin embargo, para comprobar esta suposición se requiere el desarrollo de pruebas experimentales adicionales, que escapan del alcance de esta tesis.

En base a estos resultados, se concluye que el diferencial de temperatura de funcionamiento del sistema debiese ser el máximo posible de operar con el fin de poder maximizar la cantidad de agua recuperada. Trabajar a mayores temperaturas implicará mayores costos operacionales y una mayor complejidad a nivel técnico, sin embargo, esto se compensa con el beneficio entregado por el aumento de producción de agua, donde debe encontrarse un punto de equilibrio entre ambos.

En el caso de 25°C, donde no existe una diferencia de temperatura entre la alimentación y el permeado, se observa que el *flux* registrado presenta un valor negativo. Este comportamiento puede deberse a que el gradiente de presión de vapor deja de verse influenciada por la temperatura y empiezan a predominar otros parámetros como la concentración de la salmuera, lo que provoca este resultado. De esto se deduce que, para

que la tecnología pueda funcionar correctamente, debe existir siempre una diferencia de temperatura que promueva este paso de agua. Por lo tanto, el diferencial de temperatura entre la salmuera y el permeado es un parámetro clave que juega un rol fundamental en el desempeño de la tecnología.

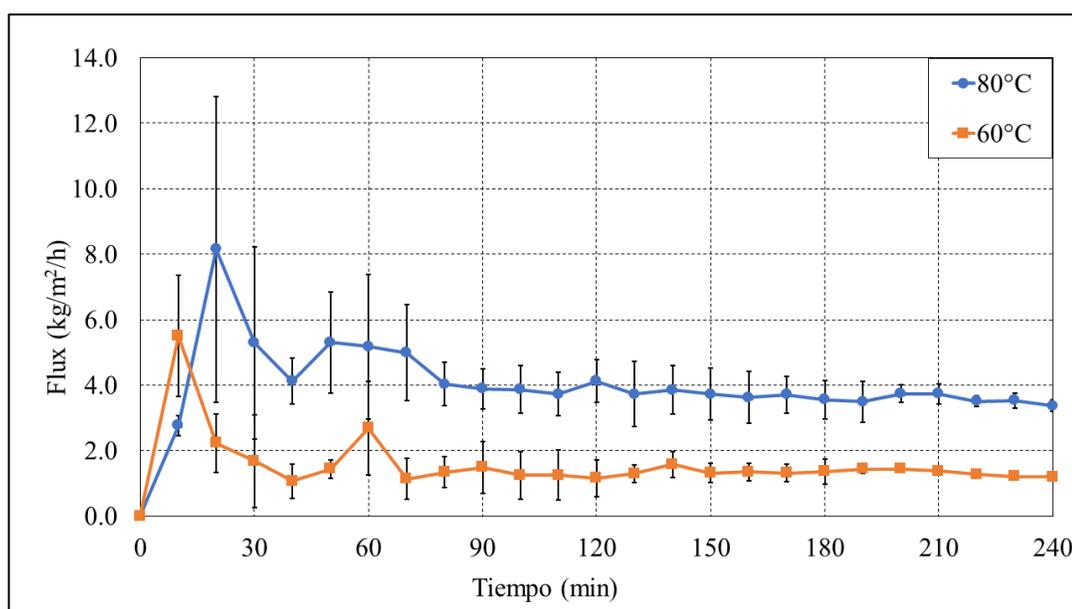


Figura 4.4 Efecto de la temperatura casos 80°C y 60°C con barras de error.

(Salmuera 1, $Q_f = 10.2$ L/h, $Q_d = 12.6$ L/h, PVDF100)

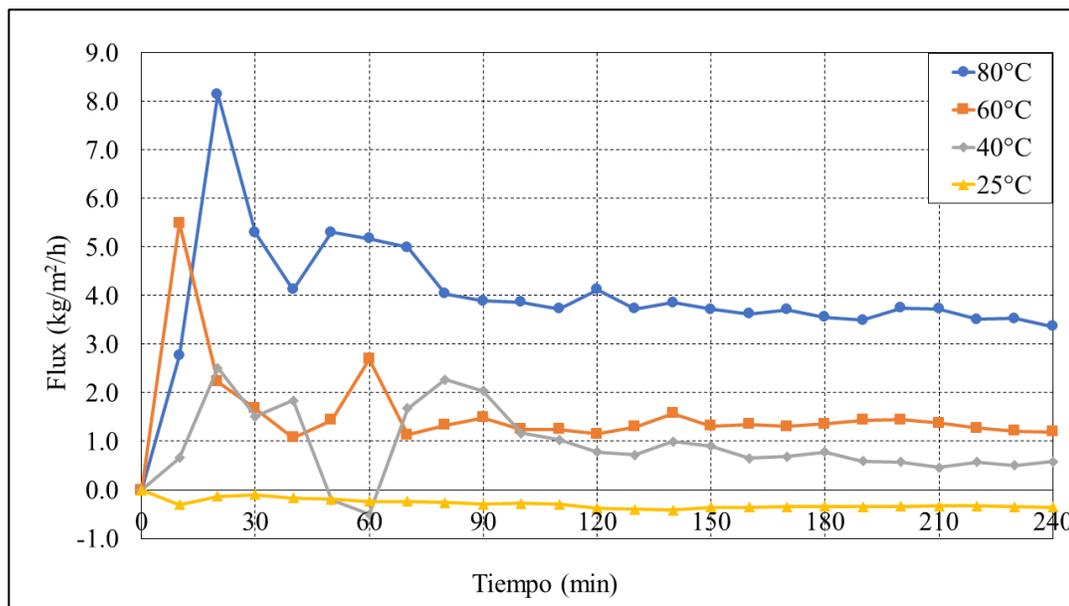


Figura 4.5 Efecto de la temperatura. Flux promedio.

(Salmuera 1, $Q_f=10.2$ L/h, $Q_d = 12.6$ L/h, PVDF100)

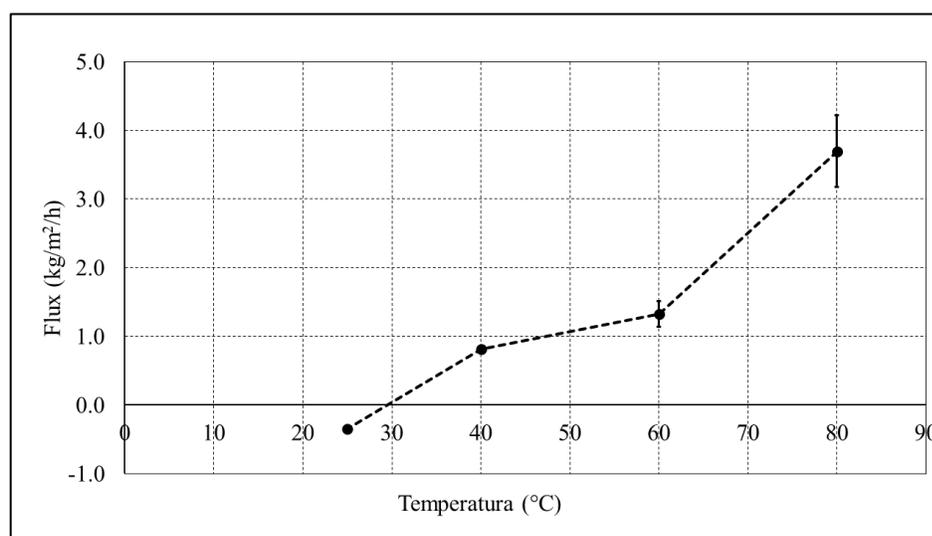


Figura 4.6 Flux promedio según la temperatura.

(Salmuera 1, $Q_f=10.2$ L/h, $Q_d = 12.6$ L/h, PVDF100)

4.2.2. Efecto de la concentración de la salmuera

Otro parámetro que influye en el *flux* es la concentración de la salmuera, donde a mayor concentración, menor es el *flux*, como ya fue descrito anteriormente (J. Li, Guan, Cheng, & Liu, 2015; Mericq et al., 2010; Quist-Jensen, Ali, Mondal, Macedonio, & Drioli, 2016). Dado los tipos de salmuera que fueron utilizadas, que son altamente salinas, los valores de *flux* obtenidos en este experimento son menores a los reportados en otros estudios de esta tecnología, que en general utilizan soluciones de menores concentraciones (Duong et al., 2015; Koo et al., 2013; J. Li et al., 2015).

En la Figura 4.7 se observa el efecto de la concentración de la solución. Como se mencionó en el párrafo anterior, se observa una disminución en el *flux* a medida que aumenta la salinidad de la solución, donde el *flux* promedio es de 3.70 y 0.71 kg/h/m² para las soluciones de 365 g/L y 543.6 g/L, respectivamente. Al aumentar la salinidad en cerca de un 50%, se obtiene una reducción del *flux* en un 80%, por ende, se espera que mientras menor sea la salinidad, más eficiente será el sistema. Además, también es posible inferir que debe existir una salinidad límite sobre la cual esta tecnología ya no es capaz de operar.

Por otro lado, al observar los gráficos con las curvas de flux en función del tiempo, se observa que estas presentan una tendencia a disminuir en el tiempo. Este comportamiento se asocia a que, a medida que el sistema está en funcionamiento, la salmuera se está concentrando debido a la recuperación de agua. Entonces, debido al efecto de la concentración de la solución en la recuperación de agua, es que se presenta comportamiento a medida que pasa el tiempo.

A diferencia de otros parámetros como la temperatura, el caudal o las características de la membrana; la salinidad de la salmuera obtenida desde los pozos de extracción es una variable que no es posible controlar. Por lo tanto, en este caso, el conocer el efecto de la salinidad en el *flux* permite definir en qué etapa del proceso de concentración es más recomendable implementar esta tecnología. Dado los resultados, se prevé que la tecnología de destilación por membrana sería más eficiente en las primeras etapas del proceso de producción de litio, donde la concentración de sales es menor.

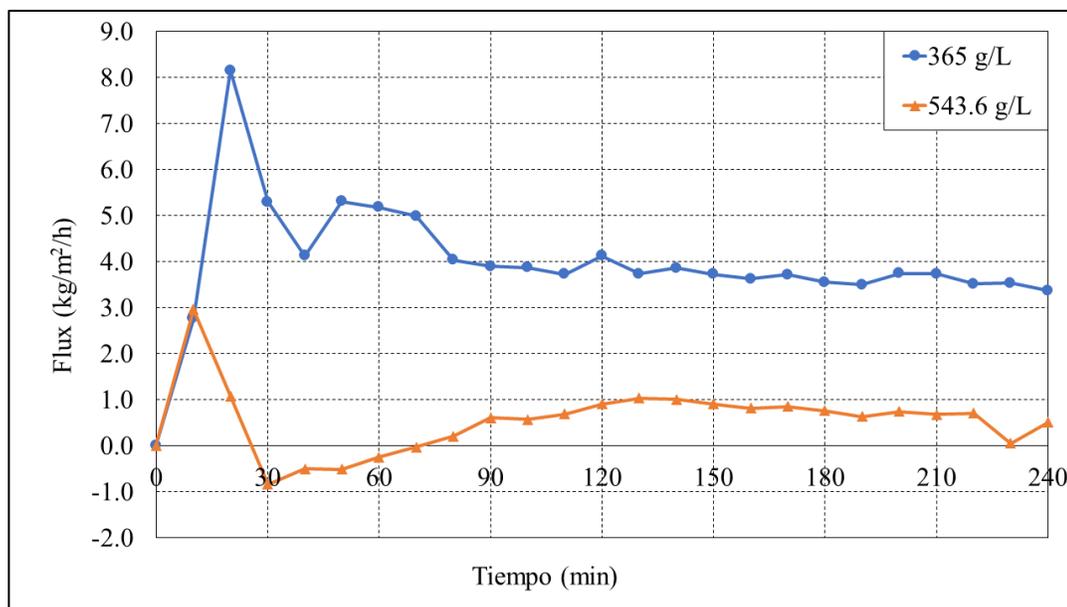


Figura 4.7 Efecto de la concentración de sales.

($T = 80^{\circ}\text{C}$, $Q_f = 10.2 \text{ L/h}$, $Q_d = 12.6 \text{ L/h}$, PVDF100)

4.2.3. Efecto del caudal de alimentación

El caudal de alimentación es otro de los parámetros que influyen en el sistema. En base a otros estudios, a menor caudal de alimentación, menor es el *flux*, lo que se debe a la reducción de la temperatura de polarización (Mohamed Khayet & Matsuura, 2011; Koo et al., 2013; Srisurichan et al., 2006), lo que coincide con los resultados presentados en la Figura 4.8, donde los valores promedios de *flux* son de 3.70 y 1.01 kg/h/m² para los caudales de 10.2 y 7.5 L/h, respectivamente.

Al disminuir el caudal en un 25%, se muestra una disminución del *flux* en un 72.7%, lo que refleja el potente efecto que tiene esta variable en el desempeño del sistema. Por lo tanto, el *flux* incrementa al aumentar el caudal de alimentación. Al igual que en el caso de la temperatura, este es un parámetro que es posible controlar, por lo que, preliminarmente, se recomienda operar a un mayor caudal para maximizar la producción de agua.

Al comparar el efecto del caudal de alimentación con el efecto de la temperatura, se observa que, para los rangos evaluados, el caudal es el que posee una mayor influencia en el *flux* dado que una disminución en este parámetro en un 25% produjo un mayor efecto que al disminuir el ΔT en un 36.4%. Sin embargo, en base a la teoría que modela el funcionamiento de este sistema, la diferencia de temperatura es la que más aporta al diferencial de presión de vapor.

Dado estos resultados, se determina que el caudal de alimentación tiene una gran implicancia en el desempeño de esta tecnología. Con el fin de evaluar de forma más robusta el efecto del caudal, se recomienda a futuro la realización de pruebas adicionales, en donde se evalúe una mayor cantidad de escenarios, para poder definir si el comportamiento del *flux* frente a esta variable sigue aumentando de forma progresiva al aumentar el caudal o si en algún momento alcanza un umbral límite en donde su efecto deja de ser significativo.

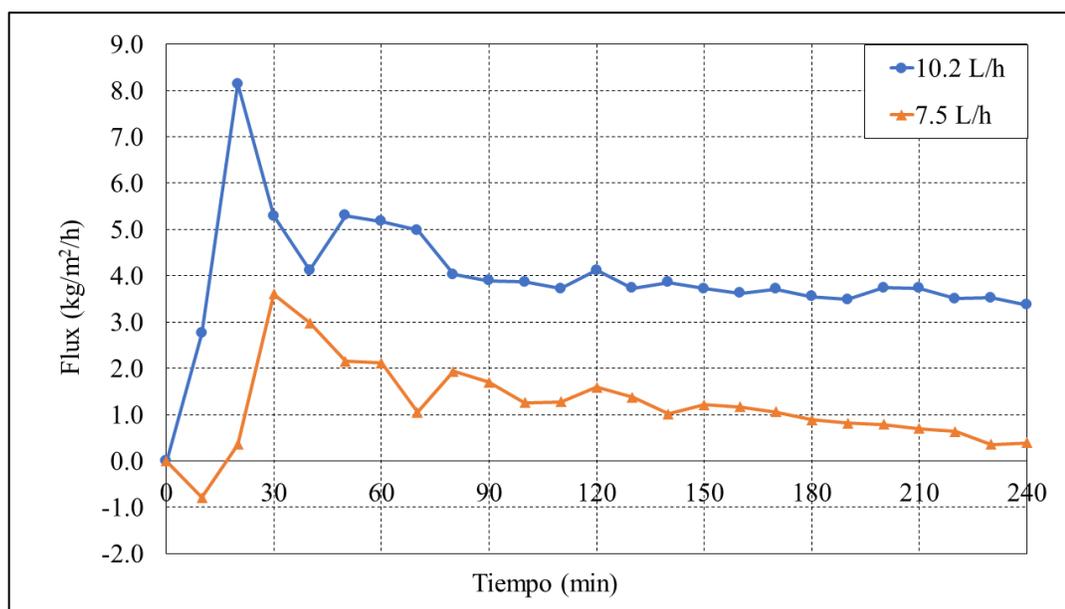


Figura 4.8 Efecto del caudal de alimentación.

(Solución 1, $T = 80^{\circ}\text{C}$, $Q_d = 12.6 \text{ L/h}$, PVDF100)

4.2.4. Efecto del tamaño de poro de la membrana

Adicional a la temperatura, concentración de la salmuera y caudal de alimentación, existe otra serie de parámetros operacionales que poseen gran influencia en los resultados, sobre todo tales asociados a las características de las membranas utilizadas (material, tamaño de poro, espesor, porosidad, entre otros), la cual juega un rol fundamental en el desempeño del sistema. En este estudio, solo se evaluó el efecto del tamaño de poro de la membrana.

En la Figura 4.9 se presentan los resultados obtenidos al utilizar membranas con diferentes tamaños de poro. En este caso se observa que la membrana con poros más pequeños presenta un menor desempeño con un *flux* promedio de 1.51 kg/m²/h. Al disminuir en 10 veces el tamaño de poro, ocurrió una disminución de un 59.2% en el *flux*, por lo que, dentro de las dos membranas utilizadas, la PVDF100 presenta un mejor desempeño a para este sistema.

Se observa que el efecto que tiene el tamaño de poro en el desempeño del sistema es menor en comparación a los otros parámetros evaluados, como la temperatura y el caudal, por lo que, sin antes optimizar estos otros parámetros, definir el tamaño de poro de la membrana pasa a ser objetivo secundario. Pese a esto, se requiere la evaluación de una mayor variedad de membranas, en donde se evalúen otras características como el material, espesor o porosidad, para poder definir cuál es la más apropiada para utilizar en el caso específico del tratamiento de salmueras altamente concentradas, como las salmueras presentes en el Salar de Atacama.

El *fouling*, es decir, la depositación de partículas en la membrana, no fue evaluado en esta tesis, pero es otro de los factores importantes a tomar en consideración, ya que afectan de forma negativa el desempeño de la membrana al bloquear el paso de vapor a través de la membrana. Existen diversos factores que influyen en que ocurra este fenómeno, como las características de la salmuera, las características de la membrana y factores operacionales, principalmente.

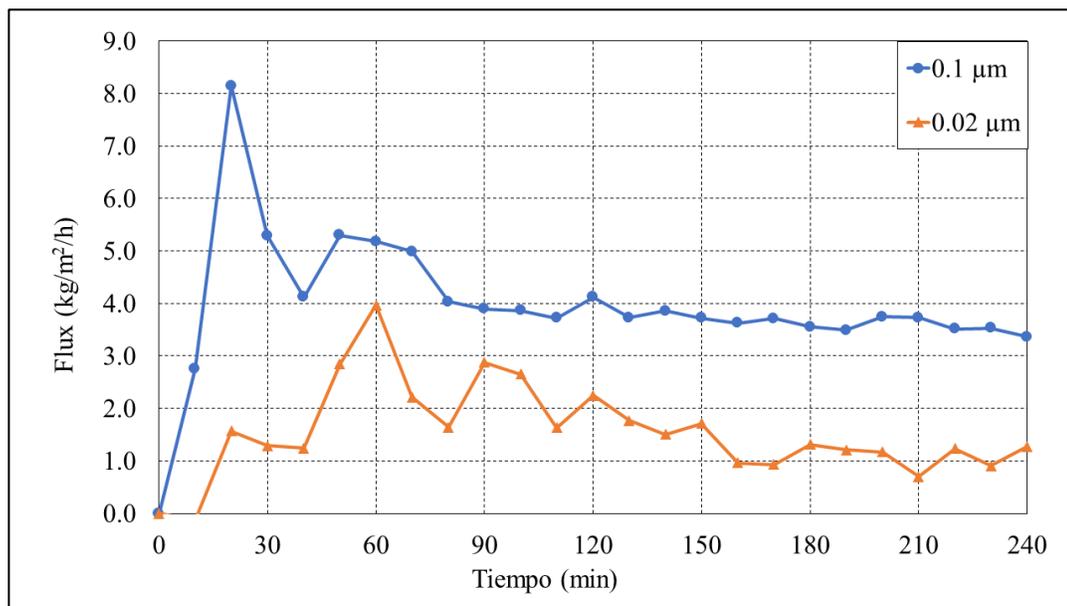


Figura 4.9 Efecto del tamaño de poro de la membrana.

(Solución 1, $T = 80^{\circ}\text{C}$, $Q_f = 10.2 \text{ L/h}$, $Q_d = 12.6 \text{ L/h}$)

4.2.5. Nivel de rechazo de sales

En la Tabla 4.4 se presenta el análisis químico de los destilados al final de realizado el experimento, para cada una de las membranas utilizadas. Se observa una mínima concentración de sales, donde los únicos elementos presentes fueron sodio y potasio. Para el cálculo del nivel de rechazo de sales, se utilizó la Ecuación [12] presentada anteriormente. En el caso de la membrana PVDF100, la tasa de rechazo de sales fue de un 99.996% y en el de la membrana PVDF20 fue de un 99.999%, lo que demuestran el gran nivel de separación que puede lograr este proceso.

De los resultados, se puede observar que la membrana de menor tamaño de poro, a pesar de haber presentado un menor *flux*, posee un mayor nivel de rechazo de sales. Por lo tanto, se esperaría que membranas con mayor tamaño de poro, permitirían un mayor paso de vapor de agua a costa de un mayor arrastre de contaminantes. Por otro lado, cabe destacar

que en este experimento no se observa pérdida de litio en el proceso de concentración, lo que implica que es posible lograr una recuperación del 100% de litio en el proceso.

Tabla 4.4 Composición química destilados finales.

(Solución 1, $Q_f = 10.2$ L/h, $Q_d = 12.6$ L/h)

Muestra	Concentración (mg/L)			
	Li ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺
Ensayo 1 (PVDF100)	0.0	0.0	2.82	6.76
Ensayo 2 (PVDF100)	0.0	0.0	0.38	1.10
Ensayo 3 (PVDF100)	0.0	0.0	1.20	3.40
Ensayo 4 (PVDF100)	0.0	0.0	0.22	0.71
Ensayo 5 (PVDF100)	0.0	0.0	12.90	3.20
Ensayo 6 (PVDF100)	0.0	0.0	0.39	0.98
Ensayo 11 (PVDF20)	0.0	0.0	0.0	0.09

4.2.6. Concentración final de litio

En la Tabla 4.5 se muestra la concentración final de litio calculada en base a la cantidad de agua recuperada para cada uno de los ensayos realizados. Coincidente a los resultados de *flux* presentados anteriormente, se observa un mayor aumento de la concentración para los experimentos realizados a una temperatura de 80°C.

Tanto la recuperación de agua y la concentración final de litio son variables dependientes del *flux*, del tiempo de procesamiento y el área de membrana activa. Mientras mayor sea el tiempo de procesamiento y el área de membrana utilizada, mayor será la recuperación de agua en el tiempo y, por ende, mayor será la concentración final de litio en la salmuera.

Por lo tanto, son parámetros operacionales importantes a considerar al momento de analizar la aplicación de esta tecnología.

Con respecto a la precipitación de sales, a pesar del aumento en la concentración de sales en la salmuera, no fue posible observar la presencia de cristales en la salmuera final, posiblemente asociado a que no se obtuvieron los niveles de concentración necesarios para alcanzar los límites de solubilidad de las sales presentes.

Tabla 4.5 Concentración final de litio.

Ensayo	Recuperación de agua (%)	Factor de enriquecimiento	Concentración inicial Li (g/L)	Concentración final Li (g/L)
1	5.53%	1.06	2.64	2.79
2	5.84%	1.06	2.64	2.80
3	5.26%	1.06	2.64	2.79
4	1.86%	1.02	2.64	2.69
5	2.03%	1.02	2.64	2.69
6	1.99%	1.02	2.64	2.69
7	0.66%	1.01	2.64	2.66
8	0.83%	1.01	20.50	20.67
9	0.96%	1.01	2.64	2.67
10	-0.59%	0.99	2.64	2.62
11	2.10%	1.02	2.64	2.70

4.2.7. Aplicación industrial

Los procesos de destilación por membrana aún no son aplicados a nivel industrial, principalmente debido a que se trata de una tecnología emergente, en la cual todavía existe incertidumbre en aspectos de eficiencia y costos. Sin embargo, por estas mismas razones,

presenta un elevado potencial de mejora a medida que se vayan realizando más estudios y pruebas a nivel experimental y piloto.

En este experimento, en el escenario base se logró obtener un *flux* promedio de 3.70 kg/m²/h. Al comparar este valor con otras tecnologías de tratamiento de agua, como osmosis reversa que presenta valores de *flux* de 10-60 kg/m²/h (Lilane, Saifaoui, Hariss, Jenkal, & Chouiekh, 2019), el resultado obtenido es notoriamente inferior, sin embargo, se debe destacar que el tipo de soluciones tratada por esta tecnología es diferente. Estos valores de osmosis reversa hacen referencia a su aplicación en agua de mar, mientras que el experimento realizado fue en base a una solución altamente salina (casi 30 veces la salinidad del agua de mar), la cual no puede ser tratada por osmosis reversa.

4.2.7.1. Estimación de la recuperación de agua

En la Figura 4.10 se presenta la curva de las posibles cantidades de agua que esta tecnología es capaz de recuperar según la cantidad de área de membrana activa, en base a los resultados experimentales obtenidos para el caso de 80°C y la membrana utilizada, bajo el supuesto de que el *flux* promedio se mantiene durante la operación. Se observa que se requerirían cerca de 100,000 m² de membrana para alcanzar una recuperación de agua de 10,000 m³/día, que es equivalente a casi un cuarto de la capacidad de extracción de salmuera actual de Albemarle (Albemarle, 2016).

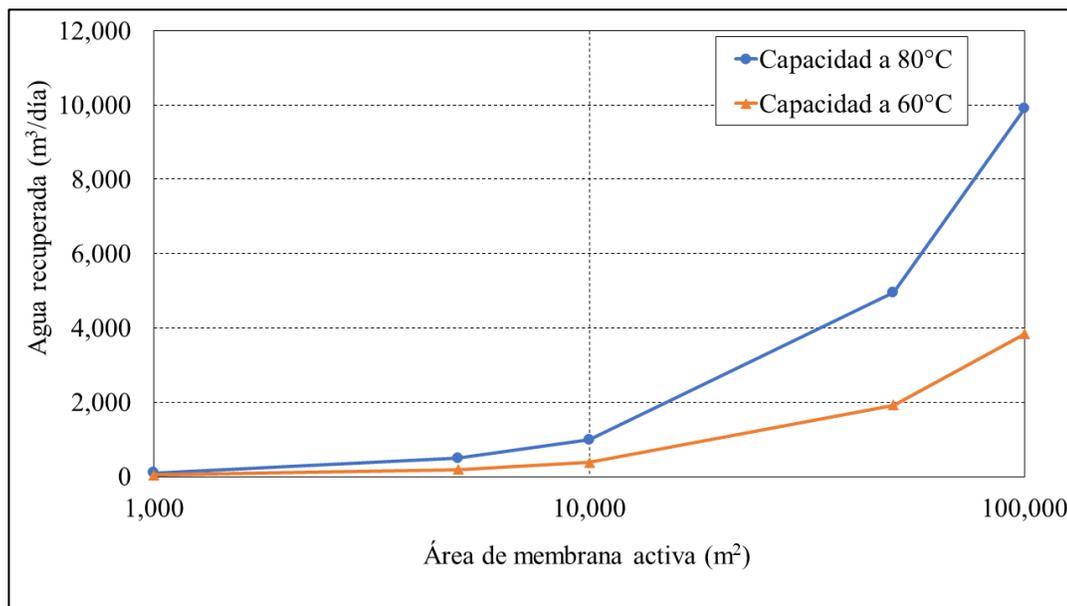


Figura 4.10 Capacidad de procesamiento según área de membrana activa.

Por otro lado, en base a los resultados experimentales también es posible estimar la cantidad de recuperación de agua del sistema respecto al volumen inicial de alimentación y proyectar cómo varía el *flux* producto de la concentración de la salmuera a medida que se recupera el agua, bajo el supuesto de que no se precipitan sales durante este periodo y sin considerar un límite en la capacidad de procesamiento.

Esta estimación se realizó en base al *flux* promedio medido para una temperatura de 80°C de acuerdo a lo estimado en los experimentos 1, 2 y 3, que es de 3.71 kg/m²/h. Con este *flux* y la utilización del área de membrana activa del módulo que es de 20.6 cm², es posible estimar la cantidad de agua que se recupera por hora, como una fracción del agua inicial (Ecuación [13]). En base a este dato, es posible a su vez estimar el factor de enriquecimiento (FE) de la salmuera según la cantidad de agua recuperada (Ecuación [14] y [15]) y la salinidad de la salmuera (Ecuación [16]), sin considerar precipitación en el proceso.

$$\text{Recuperación de agua}_t(\%) = \frac{\text{Flux}_t \cdot A_{\text{membrana}} \cdot \Delta t}{\text{Volumen inicial}} \quad [13]$$

$$FE_t = \frac{\text{Concentración de Litio}_t}{\text{Concentración inicial Litio}} \quad [14]$$

Donde la concentración final puede ser estimada en base a la cantidad de agua recuperada, dado que no existe pérdida de sales en el sistema. Por lo tanto, el factor de enriquecimiento se puede calcular de la siguiente forma:

$$FE_t = \frac{1}{1 - \text{Recuperación de agua}_t(\%)} \quad [15]$$

$$\text{Salinidad}_t = \text{Salinidad}_{\text{inicial}} \cdot FE_t \quad [16]$$

A partir de los resultados presentados en la Figura 4.8, donde se evaluaron dos salmueras de salinidad 365 g/L y 543.6 g/L, se puede suponer una relación lineal entre el *flux* y la salinidad, como se muestra en la Figura 4.11. Con ello, se puede estimar para cada salinidad un valor de *flux* resultante.

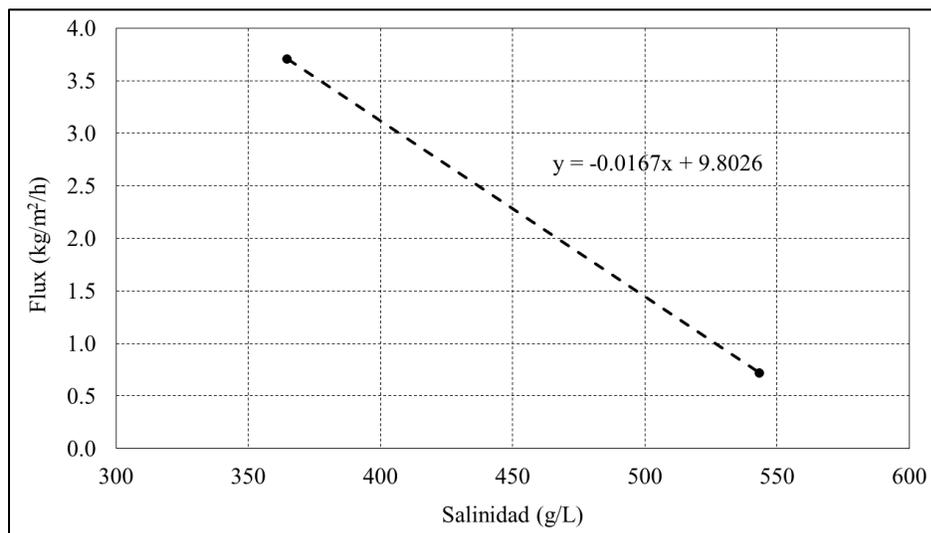


Figura 4.11 Relación lineal entre *flux* y salinidad de la salmuera.

A partir de estos supuestos es posible estimar cómo varía la recuperación de agua y el *flux* según el tiempo en que la salmuera es expuesta en la membrana. Esta estimación se presenta en la Figura 4.12. Se puede observar que, en base a las membranas y el sistema evaluado, es posible llegar a recuperar cerca de un 38% del agua de la salmuera si se deja funcionar el sistema el tiempo suficiente.

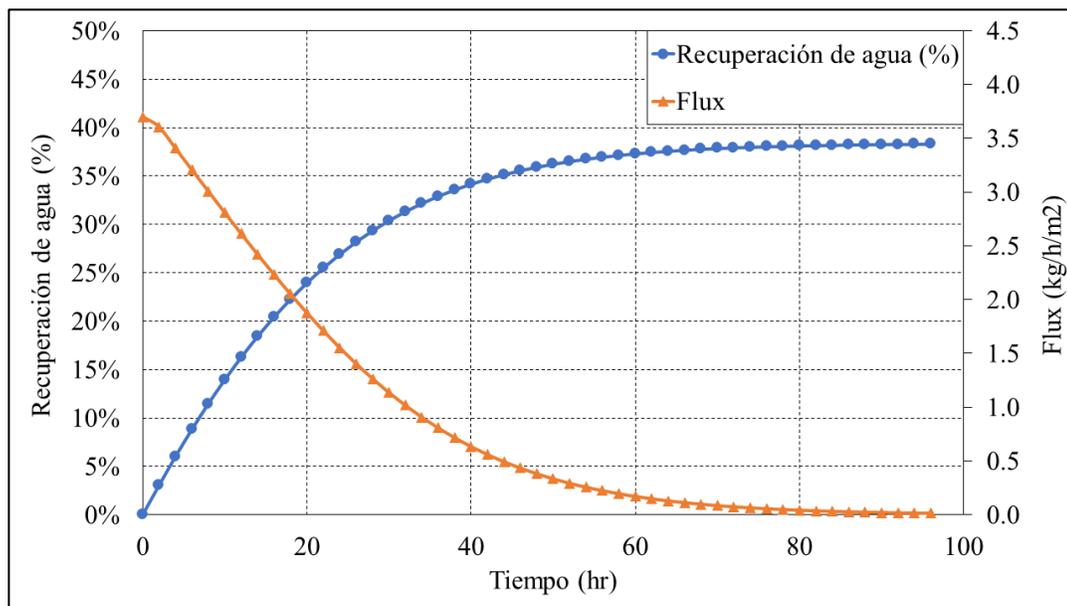


Figura 4.12 Recuperación de agua y variación del *flux* en el tiempo

Como se puede observar, a medida que se recupera el agua, aumenta la salinidad de la salmuera, lo que a su vez reduce el *flux*, alcanzando valores cercanos a cero a una salinidad de 590 g/L (

ANEXO 1). Dado que las salmueras tienen presencia de distintas sales, se espera que en la realidad precipiten las sales menos solubles antes de alcanzar concentraciones tan altas como la mencionada. Por lo tanto, para estimar de mejor forma como varía el *flux* en el proceso y cómo influye en la recuperación de agua, se recomienda ejecutar ensayos que permitan obtener un mayor conocimiento respecto a cómo es variación de salinidad en el tiempo y en qué momento ocurre la precipitación de sales.

4.2.7.2. Aplicación a un sistema de pozas

En esta sección se busca analizar la aplicación de esta tecnología en las pozas de la empresa Albemarle, la cual tiene un nivel de extracción de salmuera de 442 L/s equivalentes a cerca de 13.7 millones de metros cúbico al año. De acuerdo a la Figura 4.12 y los datos en el

ANEXO 1, sería posible recuperar cerca del 30% del agua extraída, cerca de 4.1 millones de metros cúbicos de agua al año, si solo se considera una etapa de destilación por membrana aplicada por un tiempo de residencia de 30 horas, lo que elevaría la salinidad de la salmuera desde 365 g/L a 524 g/L. En este caso, de acuerdo a la Figura 4.11, se requerirían más de 100,000 m² de membrana para poder recuperar el volumen de agua indicado. Esto significa que la aplicación de esta tecnología podría verse limitada por el área de membrana activa requerida para poder procesar tales magnitudes. Adicionalmente, hay que considerar que la presencia de precipitados que pudiesen aparecer en la salmuera disminuiría la superficie activa de membrana.

Considerando una solubilidad media de NaCl de 310 g/L en la salmuera y que la concentración de cloruro de sodio en la salmuera es de 217 g/L, se estima que se requeriría una evaporación de agua del 30% para precipitar NaCl. Por lo tanto, se puede plantear el uso de una serie de membranas de destilación en donde se vaya recuperando agua hasta alcanzar los puntos de saturación para luego alimentar una poza en donde ocurra la precipitación.

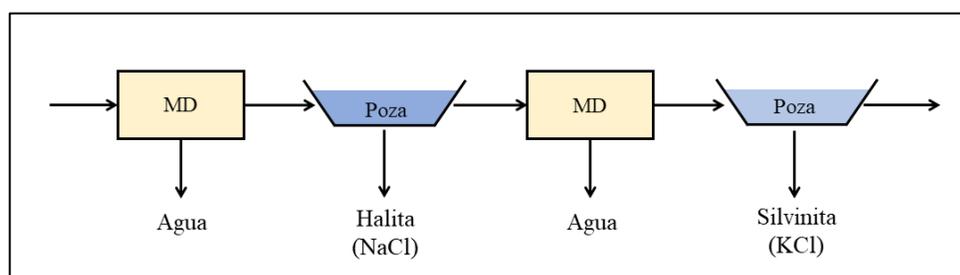


Figura 4.13 Diagrama simplificado del sistema intercalado de destilación por membrana y pozas.

En la primera etapa se concentra la salmuera hasta el punto de saturación del NaCl, en la segunda se precipita el NaCl en una poza, en la tercera etapa la salmuera avanza a un nuevo paso de destilación por membrana hasta el punto de saturación del KCl, donde en

una cuarta etapa donde se precipita el KCl en una poza, y así sucesivamente, tal como se presenta en la Figura 4.13. Este sistema tendría la ventaja de reducir el número de pozas requeridas y recuperar el agua.

En base al escenario planteado, es posible estimar la cantidad de agua que sería posible recuperar al implementar sistemas de destilación por membrana entre pozas con la capacidad de extraer el 30% del agua. Al considerar nuevamente el nivel de extracción de salmuera de Albemarle, se presentan en la Tabla 4.6 y Figura 4.14 las estimaciones de recuperación de agua, las concentraciones estimadas de NaCl y KCl, y el área de membrana requerida en cada etapa. Además, en base a las concentraciones de NaCl y KCl, se propuso en qué paso deberían ubicarse las pozas de evaporación.

Tabla 4.6 Estimación de agua recuperada al utilizar MD entre las pozas de evaporación.

Etapa MD	Salmuera (millones m ³ /año)	Salmuera (%)	Agua recuperada (millones m ³ /año)	Concentración NaCl (g/L)	Concentración KCl (g/L)	Flujo (m ³ /hr)	Área membrana (m ²)	Concentración de litio (g/L)
0	13.94	100.0%	0	217	46.7			2.64
1	13.94	100.0%	4.18	310	66.7	477.36	129,016	3.77
2	9.76	70.0%	2.93		95.3	334.15	90,311	5.39
3	6.83	49.0%	2.05		136.2	233.91	63,218	7.70
4	4.78	34.3%	1.43		194.5	163.73	44,253	11.00
5	3.35	24.0%	1.00		277.9	114.61	30,977	15.71
6	2.34	16.8%	0.70		396.9	80.23	21,684	22.44
7	1.64	11.8%	0.49			56.16	15,179	32.06
8	1.15	8.2%	0.34			39.31	10,625	45.80
9	0.80	5.8%	0.24			27.52	7,438	65.42
10	0.56	4.0%	0.17			19.26	5,206	93.46

Como se puede observar, es posible recuperar grandes cantidades de agua, las cuales van disminuyendo a medida que la salmuera va avanzando, debido a la disminución del

volumen a tratar. El área de membrana requerida presenta el mismo comportamiento, donde disminuye a medida que es menor el agua a recuperar.

Al considerar solo las dos primeras pozas, ya se logra extraer poco más de la mitad del agua presente en el sistema y ya al alcanzar la poza de precipitación de KCl, se estima una recuperación de casi el 90% del agua.

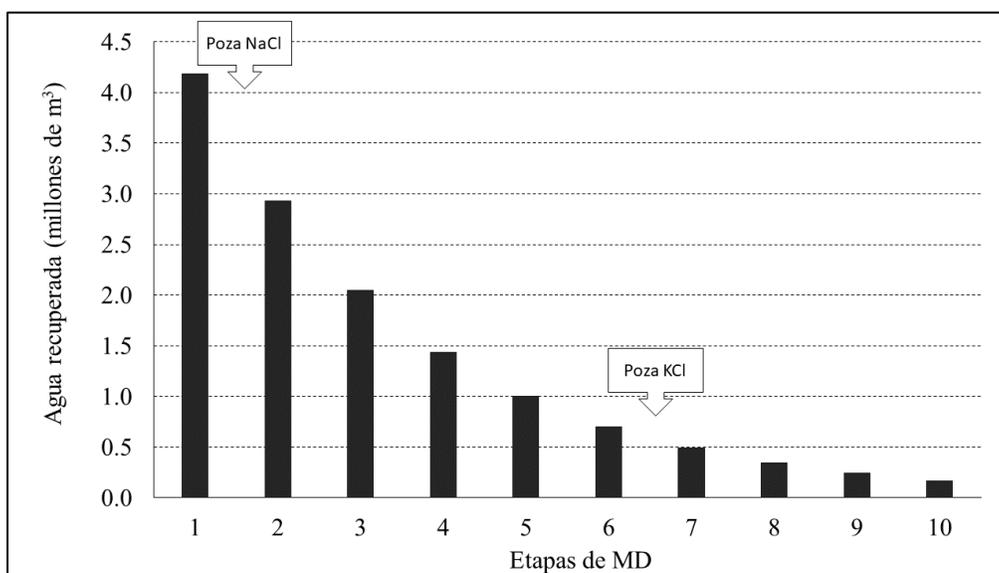


Figura 4.14 Agua recuperada si se reemplazan las pozas de evaporación por sistemas de destilación por membrana.

Debido a que las concentraciones de la salmuera son variables en el tiempo y a que la solubilidad del NaCl en estos sistemas puede llegar a ser menor a 300 g/L es que se decidió complementar este análisis mediante dos escenarios adicionales: el primero en donde la concentración de entrada de NaCl en la salmuera es mayor, con un valor de 270 g/L pero la solubilidad media del NaCl sigue siendo de 310 g/L, y un segundo escenario en donde la concentración de entrada de NaCl en la salmuera se mantiene en 217 g/L pero la solubilidad media del NaCl es menor, con un valor de 280 g/L.

Como se puede observar en la Figura 4.15, frente a un caso en donde es mayor la concentración de entrada, la primera etapa de MD requeriría recuperar una menor cantidad de agua para alcanzar el límite de solubilidad de la halita. Lo que desplaza las mayores recuperaciones de agua a las etapas posteriores y también implicaría la adición de una etapa adicional de MD antes de alcanzar la poza de precipitación de KCl.

Por otro lado, en la Figura 4.16, correspondiente al caso en donde la solubilidad de NaCl es menor al caso base, también se observa una disminución en la recuperación de agua de la primera etapa, aunque menos patente que el caso anterior. Igualmente se requeriría de una etapa adicional de MD para alcanzar la poza de KCl, sin embargo, al ser menor la cantidad de agua que recuperaría esta etapa, eventualmente podría analizarse si es una etapa realmente necesaria o no.

Estudios posteriores serán necesarios para evaluar el real comportamiento de esta tecnología al trabajar en pruebas de larga duración y en varias etapas, además de estudiar las posibles ineficiencias que podría presentar este sistema, por ejemplo, el *fouling* de la membrana producto de la precipitación de sales en el módulo de destilación. Para enfrentar este inconveniente, se han planteado diversas alternativas, entre ellas, la limpieza mecánica de las membranas o simplemente un equilibrio de diferentes parámetros operacionales que disminuyan este efecto (Warsinger, Swaminathan, Guillen-Burrieza, Arafat, & Lienhard V, 2015). En el último tiempo, diversos estudios se han enfocado en la elaboración de membranas más resistentes (Wang & Lin, 2017).

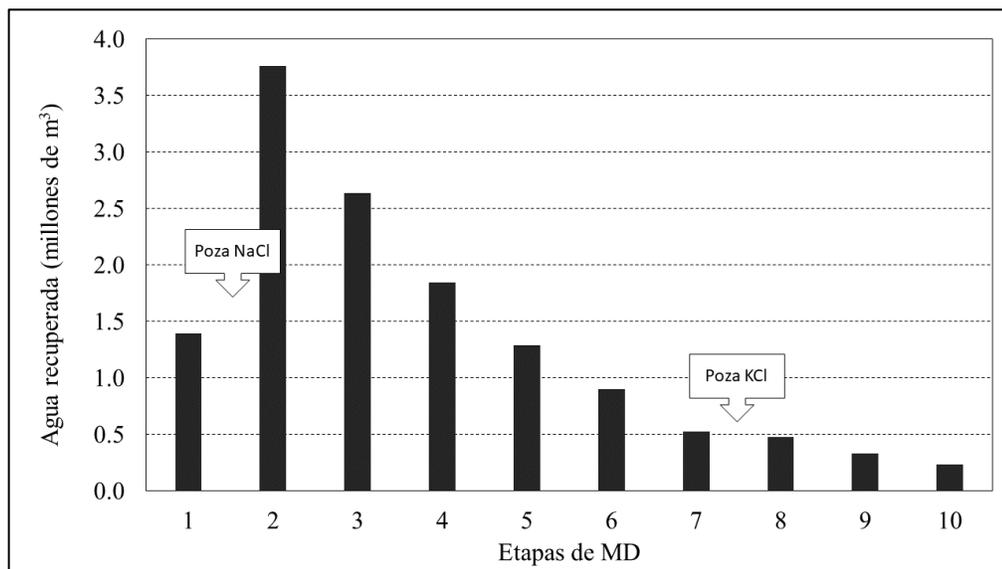


Figura 4.15 Agua recuperada si se reemplazan las pozas de evaporación por sistemas de destilación por membrana (Salmuera con 270 g/L de NaCl, Solubilidad NaCl de 310 g/L).

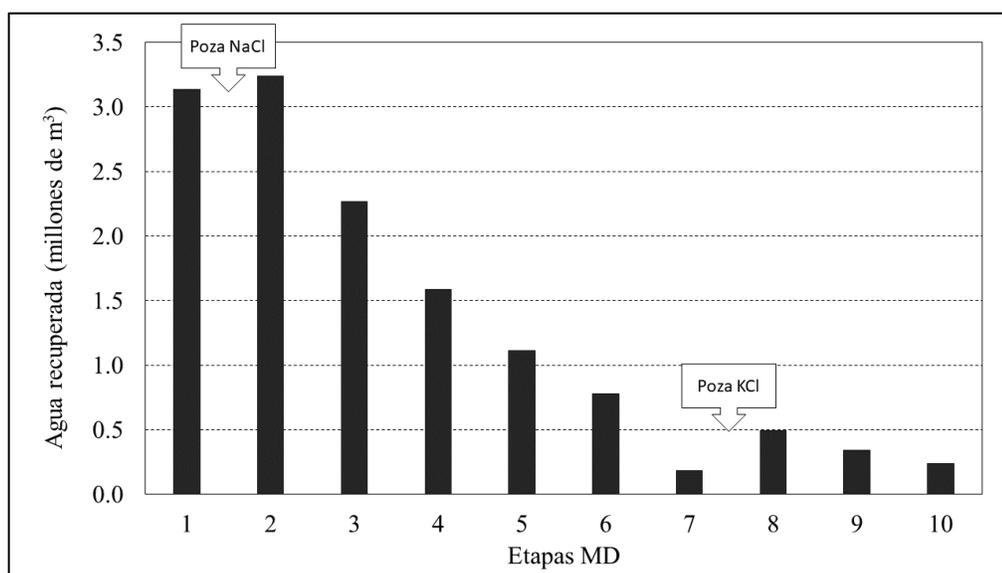


Figura 4.16 Agua recuperada si se reemplazan las pozas de evaporación por sistemas de destilación por membrana (Salmuera con 217 g/L de NaCl, Solubilidad NaCl de 280 g/L).

Dado los antecedentes presentados, se recomienda analizar el uso de esta tecnología como reemplazo de las pozas de evaporación debido a que es capaz de recuperar una cantidad significativa de agua en el proceso. Esta tecnología demuestra ser más eficiente frente a salmueras menos salinas, por lo que su uso debiese ser en las primeras etapas de concentración o en etapas intermedias previas a la precipitación masiva de sales, para evitar la obstrucción de la membrana debido a los precipitados.

Debido a los altos requerimientos de área de membrana requeridos para procesar elevados volúmenes de salmuera, es que se recomienda en primera instancia realizar pruebas pilotos procesando sólo una fracción del total del flujo de alimentación. Además, al comienzo de la operación será requerido un inventario inicial de agua para el destilado, el cual ya no será requerido a futuro ya que se obtendrá de la misma agua recuperada.

Dentro de las alternativas de utilización del agua recuperada, esta puede ser reinyectada al salar para regular la recarga hídrica del sector o puede ser empleada como agua de uso industrial en otras etapas del proceso de producción de la industria del litio. Además, debido a la baja presencia de sales en el destilado final, podría analizarse la posibilidad uso del agua como agua de regadío o similares, para uso de las comunidades cercanas.

Existen razones en contra de inyección de salmueras en aguas subterráneas por la posibilidad de contaminar acuíferos producto de su salinidad (Afrasiabi & Shahbazali, 2011), sin embargo, como en este caso la salmuera estaría retornando a su fuente de origen, este riesgo desaparece. Estudios adicionales serán requeridos para evaluar si existen otros efectos que puedan ser perjudiciales producto de la reinyección de salmuera al salar.

Como punto aparte, esta tecnología también tiene la posibilidad de poder acoplarse con fuentes de energía renovable, al no requerir elevados consumos de energía térmica debido a que puede trabajar a temperaturas menores a los 100 °C. Esto es sumamente atractivo, sobre todo en el caso de Chile y sectores como el Salar de Atacama, que cuentan altos niveles de radiación.

5. CONCLUSIONES

Tras un análisis cualitativo de diversas tecnologías, fue posible postular a las tecnologías de destilación y destilación por membrana como las mejores candidatas capaces de reemplazar las pozas de evaporación en el proceso de producción de litio, dado que presentan un buen posicionamiento frente a otras tecnologías en base a indicadores tales como capacidad de producción, selectividad, recuperación de litio, costos, entre otros; además de ser tecnologías más sustentables con el medio ambiente al permitir la recuperación de agua en el proceso. De lo anterior, se desprende un análisis FODA de la tecnología de destilación por membrana, presentado en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Análisis FODA de la tecnología de destilación por membrana.

<p>Fortalezas</p> <ul style="list-style-type: none"> • Tecnología que permite la recuperación de agua en el proceso de concentración de litio, lo que la postula como una alternativa de producción más sustentable y amigable con el medio ambiente. • A diferencia de otras tecnologías, permite el tratamiento de aguas altamente salinas. • Ha ganado notoriedad dentro de comunidad científica, lo que conlleva un aumento en investigaciones y estudios para el desarrollo de esta tecnología. 	<p>Oportunidades</p> <ul style="list-style-type: none"> • Al ser una tecnología emergente, aun presenta múltiples puntos de mejora, lo que abre las puertas a la obtención de mayor eficiencia en su funcionamiento. • Es posible asociar esta tecnología a fuentes de energía renovable, como la energía solar, lo que disminuiría los costos de operación. • Cambios en las normativas de extracción de salmuera y producción de litio que impongan medidas de recuperación de aguas a las empresas.
--	--

	<ul style="list-style-type: none"> • Podría permitir la recuperación de agua con menores pérdidas de litio si es que se evitan las pérdidas por impregnación y coprecipitación.
<p>Debilidades</p> <ul style="list-style-type: none"> • Es una tecnología aún no implementada a nivel industrial, por lo que aún se requieren mayores estudios para poder obtener una mejor base de datos, sobre todo para estimaciones de costos. • Presenta un elevado consumo energético para calentar y mantener la temperatura de la salmuera, debido a la pérdida de calor en el sistema. • Existe el riesgo de daño y obstrucción para algunos tipos de membrana debido a las características de la salmuera, lo que se traduce en una limitación en el tipo de material que se puede utilizar en las membranas. 	<p>Amenazas</p> <ul style="list-style-type: none"> • La aparición de otra tecnología emergente que presente mayores expectativas. • Que ocurra un salto tecnológico en tecnologías maduras ya existentes, que permitan su implementación en soluciones altamente salinas. • Poco incentivo de las empresas en buscar métodos de concentración más sustentables.

Al realizar una prueba de concepto a nivel de laboratorio de la tecnología de destilación por membrana, se observa que el parámetro del gradiente de temperatura es fundamental en el proceso. Al disminuir el ΔT en un 36.4% y en un 72.7%, el *flux* se vio afectado con una disminución del 64% y un 78.1%, respectivamente. Por lo tanto, mientras mayor sea el diferencial de temperatura, el *flux* presentará un aumento más acentuado. Otro parámetro influyente es el caudal de alimentación, donde mientras mayor sea el caudal, mayor es el *flux*. Los resultados muestran que al disminuir el caudal en un 25%, el *flux* disminuye en un 72.7%

En el caso de la concentración de la salmuera, mientras más concentrada sea la salmuera, menor es el *flux*, por lo que se recomienda aplicar esta tecnología en las etapas iniciales del proceso de concentración para obtener una mayor recuperación de agua. Respecto a características de la membrana, al utilizar una membrana con tamaño de poro de 0.02 μm , el *flux* se redujo en un 59.2% en comparación con una membrana de 0.1 μm . Sumado a lo anterior, ambas membranas presentaron un alto nivel de rechazo de sales, superior al 99.99%, lo que demuestra la eficiencia de separación de esta tecnología.

Al analizar su posible implementación a nivel industrial, fue posible observar que tiene el potencial de recuperar grandes cantidades de agua, donde se estima que puede llegar a recuperar un 38% del agua presente en la salmuera al considerar una etapa de destilación por membrana. Se propuso un sistema de funcionamiento simplificado que intercala sistemas de destilación de membranas con pozas de destilación, el cual lograría recuperar casi un 90% de agua antes de la precipitación de KCl. Para evaluar su uso en múltiples etapas, se requerirían pruebas de laboratorio adicionales para evaluar el comportamiento de esta tecnología en experimentos de larga duración. En comparación con otras tecnologías de membranas, tales como osmosis reversa, el requerimiento de área de membrana para MD es más elevado, sin embargo, presenta la gran ventaja de poder trabajar con salmueras de alta salinidad sin alterar de forma significativa el proceso de producción y los métodos de precipitación.

Para reforzar esta investigación, como trabajos futuros, deben realizarse más pruebas con una mayor variedad de salmueras y salinidades para establecer de mejor forma la relación entre *flux* y salinidad. Además, en experimentos de larga duración debe analizarse el efecto que tenga la formación de cristales en la ocurrencia del *fouling* en la membrana y el funcionamiento del sistema. También será necesario analizar si en estos casos ocurrirá pérdida de litio hacia el permeado o por impregnación y coprecipitación con otras sales.

Para complementar los análisis realizados, otros aspectos adicionales deben ser tomados en consideración, tales como la evaluación de diferentes configuraciones de destilación por membrana como VMD, AGMD y PGMD, con tal de definir cuál es más apropiada

para el tratamiento de las salmueras de litio. Además, estimaciones de costos operacionales e inversión son esenciales para decidir si implementar esta tecnología. El efecto del *fouling* en la eficiencia de las membranas afectará fuertemente el OPEX, por lo tanto, debiese existir estudios que permitan incorporar en las evaluaciones los efectos en la vida útil de las membranas, tasa de mantención y la disponibilidad, en función de la química de la salmuera. Adicionalmente, modelos termodinámicos en conjunto de análisis de consumo energético serán necesarios para estimar los costos operacionales. Debido a la escasez de información económica de esta tecnología, es que se sugiere realizar las estimaciones de inversión en base a otras tecnologías de membrana más maduras, tales como osmosis reversa o electrodiálisis.

Los resultados presentados permiten tener una primera aproximación de la utilización de la tecnología de destilación por membrana en los procesos de concentración de litio en el Salar de Atacama, la cual la convierten en una alternativa atractiva en el ámbito de recuperación de agua, además de la posibilidad que tiene de anclarse a fuentes de energía renovables, como la energía solar. Se recomienda a futuro realizar estudios adicionales, como evaluar una mayor cantidad de escenarios operacionales, realizar experimentos de larga duración y comparar diferentes tipos de configuraciones, que permitan complementar y entregar más información respecto a esta tecnología y permita así dar un paso más para su posible aplicación industrial.

BIBLIOGRAFÍA

- Abe, M., Asijati, E., Hayashi, K., & Ichsan, A. (1980). Ion-Exchange Separation of Lithium from Large Amounts of Sodium, Calcium, and Other Elements by a Double Column of Dowex 50W-X8 and Crystalline Antimonic(V) Acid. *Analytical Chemistry*, 52(3), 524–527. <https://doi.org/10.1021/ac50053a034>
- Adham, S., Hussain, A., Matar, J. M., Dores, R., & Janson, A. (2013). Application of Membrane Distillation for desalting brines from thermal desalination plants. *Desalination*, 314, 101–108. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.01.003>
- Afrasiabi, N., & Shahbazali, E. (2011). Ro brine treatment and disposal methods. *Desalination and Water Treatment*, 35(1–3), 39–53. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.3128>
- Albemarle. (2016). *Declaración de Impacto Ambiental - Proyecto Ampliación Planta La Negra Fase 3*.
- Almar Water Solutions. (2016). *Desalination Technologies and Economics: CAPEX, OPEX & Technological Game Changers to Come*. Retrieved from [http://www.cmimarseille.org/sites/default/files/newsite/library/files/en/1.6_C_Cosin_Desalination technologies and economics_ capex%2C opex and technological game changers to come -ilovepdf-compressed.pdf](http://www.cmimarseille.org/sites/default/files/newsite/library/files/en/1.6_C_Cosin_Desalination%20technologies%20and%20economics_capex%20opex%20and%20technological%20game%20changers%20to%20come-ilovepdf-compressed.pdf)
- Americas, L. (2019). NI 43 – 101 TECHNICAL REPORT Updated Mineral Resource Estimate for the Cauchari-Olaroz Project, Jujuy Province, Argentina.
- An, J. W., Kang, D. J., Tran, K. T., Kim, M. J., Lim, T., & Tran, T. (2012). Recovery of lithium from Uyuni salar brine. *Hydrometallurgy*, 117–118, 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.02.008>
- AQUAPORIN. (2020). Forward Osmosis. Retrieved from <https://aquaporin.com/what-is-forward-osmosis/>

Bartholomew, T. V., Mey, L., Arena, J. T., Siefert, N. S., & Mauter, M. S. (2017). Osmotically assisted reverse osmosis for high salinity brine treatment. *Desalination*, 421(December 2016), 3–11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.04.012>

BAYSAL ARITMA MÜHENDİSLİK. (2020). Seawater Reverse Osmosis Systems (SWRO). Retrieved from <http://www.baysalaritma.com/field-activity/seawater-reverse-osmosis-systems-swro>

Blanco, M. S. (2019). DEFINITIVE FEASIBILITY STUDY OF MSB BLANCO LITHIUM CARBONATE PROJECT Atacama Region , Chile.

Border, S., & Sawyer, L. (2014). Evaporites and brines – geological, hydrological and chemical aspects of resource estimation. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section B: Applied Earth Science*, 123(2), 95–106. <https://doi.org/10.1179/1743275814Y.00000000053>

Boryta, D. (2000). United States Patent 6,077,962.

Boualleg, M., Lafon, O., Burdet, F. A. P., & Soulairol, R. C. J. R. (2016). Method of preparing an adsorbent material shaped in the absence of binder and method of extracting lithium from saline solutions using said material. Patent WO2015097202A1.

British Geological Survey. (2016). Commodity Profiles Lithium, (June). Retrieved from www.MineralsUK.com

Bukowsky, H., & Uhlemann, E. (1993). Selective Extraction of Lithium Chloride from Brines. *Separation Science and Technology*, 28(6), 1357–1360. <https://doi.org/10.1080/01496399308018042>

Calvo, E. J., & Marchini, F. (2014). United States Patent Application Publication (US 2014/0076734 A1, 1(19).

Carrasco, F., & Platzer, W. (2017). *INFORME 2017- Estudio de Tecnología de Membranas de Destilación*.

Chen, Q. B., Ji, Z. Y., Liu, J., Zhao, Y. Y., Wang, S. Z., & Yuan, J. S. (2018). Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis: Effect of coexisting cations on the migration of lithium. *Journal of Membrane Science*, 548(8), 408–420. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.040>

Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K., & Sonoda, A. (2014). Lithium recovery from salt lake brine by H_2TiO_3 . *Dalton Transactions*, 43(23), 8933–8939. <https://doi.org/10.1039/c4dt00467a>

Chong, U., Kim, K. Y., Song, C. H., Jang, Y. S., Jeung, K.-U., & Jung, S. R. (2014). United States Patent Application Publication - US 2014/0348734 A1, 1(19).

Choubey, P. K., Kim, M. S., Srivastava, R. R., Lee, J. C., & Lee, J. Y. (2016). Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89, 119–137. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>

COCHILCO. (2014). La Explotación Del Litio En Chile En El Contexto Del Mercado Internacional.

Comisión Especial Investigadora. (2016). *La participación de toda empresa u organismo público en la exploración, procesamiento, explotación, exportación y transporte de litio, así como de las características del contrato suscrito entre Corfo y SQM para la explotación de dicho metal*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>

Comité de Minería no Metálica CORFO. (2018). Estudio de modelos hidrogeológicos conceptuales integrados , para los salares de Atacama , Maricunga y Pedernales, 368.

Duong, H. C., Cooper, P., Nelemans, B., Cath, T. Y., & Nghiem, L. D. (2015). Optimising thermal efficiency of direct contact membrane distillation by brine recycling for small-scale seawater desalination. *Desalination*, 374, 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.07.009>

El-Badry, H. (2013). Development of Solar Ponds Optimization Model: Arab Potash Solar

System—A Case Study. *Natural Resources*, 04(01), 82–91.
<https://doi.org/10.4236/nr.2013.41010>

ENAMI. (2012). *Declaración de Impacto Ambiental - Planta LIX-SX-EW 400 TMF MES Tocopilla*.

Eramet. (2019). Proceso de extracción directa de Eramet.

Fraunhofer Chile. (2016). *SQM - MEMBRANE DISTILLATION Enhancement of Brine Concentration and Water Recovery*.

General Water Company. (2020). Intercambio Iónico. Retrieved from <https://gwc.com.ar/agua/intercambio-ionico/#prettyPhoto>

González, D., Amigo, J., & Suárez, F. (2017). Membrane distillation: Perspectives for sustainable and improved desalination. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 80(April 2016), 238–259. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.078>

Grosjean, C., Herrera Miranda, P., Perrin, M., & Poggi, P. (2012). Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1735–1744. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.023>

Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Kesler, S. E., Everson, M. P., & Wallington, T. J. (2011). Global lithium availability: A constraint for electric vehicles? *Journal of Industrial Ecology*, 15(5), 760–775. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2011.00359.x>

Guo, Z. Y., Ji, Z. Y., Chen, Q. B., Liu, J., Zhao, Y. Y., Li, F., ... Yuan, J. S. (2018). Prefractionation of LiCl from concentrated seawater/salt lake brines by electrodialysis with monovalent selective ion exchange membranes. *Journal of Cleaner Production*, 193, 338–350. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.077>

Hamzaoui, A. H., Hammi, H., & M'nif, A. (2007). Operating conditions for lithium recovery from natural brines. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 52(12), 1859–

1863. <https://doi.org/10.1134/S0036023607120091>

Hano, T., Matsumoto, M., Ohtake, T., Egashira, N., & Hori, F. (1992). Recovery of lithium from geothermal water by solvent extraction technique. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *10*(2), 195–206. <https://doi.org/10.1080/07366299208918100>

Harvianto, G. R., Kim, S. H., & Ju, C. S. (2016). Solvent extraction and stripping of lithium ion from aqueous solution and its application to seawater. *Rare Metals*, *35*(12), 948–953. <https://doi.org/10.1007/s12598-015-0453-1>

He, L., Xu, W., Song, Y., Liu, X., & Zhao, Z. (2017). Selective removal of magnesium from a lithium-concentrated anolyte by magnesium ammonium phosphate precipitation. *Separation and Purification Technology*, *187*, 214–220. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.04.028>

Hoshino, T. (2013). Preliminary studies of lithium recovery technology from seawater by electrodialysis using ionic liquid membrane. *Desalination*, *317*, 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.02.014>

INE (Instituto Nacional de Estadísticas). (2017). *Informe Anual de Medio Ambiente 2017*. Retrieved from <https://www.ine.cl/docs/default-source/publicaciones/2017/informe-anual-de-medio-ambiente-2017.pdf?sfvrsn=8%0A>

International Enexco Ltd. (2013). NI 43-101 PRE-FEASIBILITY STUDY ON THE CONTACT COPPER PROJECT, 1–15.

Irving Moch, Jr., I. M. & A., William R. Querns, Querns Engineering Services, L., & Darlene Steward, Boulder Research Enterprise, L. (2008). WT Cost II Modeling the Capital and Operating Costs of Thermal Desalination Processes Utilizing a Recently Developed Computer Program that Evaluates Membrane Desalting , Electrodialysis , and Ion Exchange Plants, (130), 52. Retrieved from <https://www.usbr.gov/research/AWT/reportpdfs/report130.pdf>

JDS Energy & Mining Inc. (2017). FEASIBILITY STUDY TECHNICAL REPORT ON

THE MAGINO PROJECT, ONTARIO, CANADA.

Ji, P. Y., Ji, Z. Y., Chen, Q. B., Liu, J., Zhao, Y. Y., Wang, S. Z., ... Yuan, J. S. (2018). Effect of coexisting ions on recovering lithium from high Mg²⁺/Li⁺ ratio brines by selective-electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 207(8), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.06.012>

Ji, X., Curcio, E., Al Obaidani, S., Di Profio, G., Fontananova, E., & Drioli, E. (2010). Membrane distillation-crystallization of seawater reverse osmosis brines. *Separation and Purification Technology*, 71(1), 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.11.004>

Ji, Z. yong, Chen, Q. bai, Yuan, J. sheng, Liu, J., Zhao, Y. ying, & Feng, W. xian. (2017). Preliminary study on recovering lithium from high Mg²⁺/Li⁺ ratio brines by electrodialysis. *Separation and Purification Technology*, 172, 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.08.006>

Kaminak Gold Corporation. (2016). *NI 43-101 Feasibility Study Technical Report for the Coffee Gold Project, Yukon Territory, Canada.*

Khayet, M. (2013). Solar desalination by membrane distillation: Dispersion in energy consumption analysis and water production costs (a review). *Desalination*, 308, 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.07.010>

Khayet, Mohamed, & Matsuura, T. (2011). *Direct Contact Membrane Distillation. Membrane Distillation.* <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53126-1.10010-7>

Koo, J., Han, J., Sohn, J., Lee, S., & Hwang, T. M. (2013). Experimental comparison of direct contact membrane distillation (DCMD) with vacuum membrane distillation (VMD). *Desalination and Water Treatment*, 51(31–33), 6299–6309. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.780817>

Li, J., Guan, Y., Cheng, F., & Liu, Y. (2015). Treatment of high salinity brines by direct contact membrane distillation: Effect of membrane characteristics and salinity. *Chemosphere*, 140, 143–149. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.006>

Li, X., Zhang, C., Zhang, S., Li, J., He, B., & Cui, Z. (2015a). Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation. *Desalination*. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.027>

Li, X., Zhang, C., Zhang, S., Li, J., He, B., & Cui, Z. (2015b). Preparation and characterization of positively charged polyamide composite nanofiltration hollow fiber membrane for lithium and magnesium separation. *Desalination*, 369, 26–36. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.027>

Lilane, A., Saifaoui, D., Hariss, S., Jenkal, H., & Chouiekh, M. (2019). Materials Today : Proceedings Modeling and simulation of the performances of the reverse osmosis membrane. *Materials Today: Proceedings*, (xxxx). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.694>

Liu, X., Chen, X., Zhao, Z., & Liang, X. (2014). Effect of Na⁺ on Li extraction from brine using LiFePO₄/FePO₄ electrodes. *Hydrometallurgy*, 146, 24–28. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.03.010>

Liu, X., Zhong, M., Chen, X., & Zhao, Z. (2018). Separating lithium and magnesium in brine by aluminum-based materials. *Hydrometallurgy*, 176(September 2017), 73–77. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.005>

LSC Lithium Corporation. (2019). Preliminary Economic Assessment (PEA) - Pozuelos - Pastos Grandes Project NI 43-101 Technical Report Salta, Argentina, (January).

Lycopodium Minerals Canada Ltd. (2018). *NI 43-101 TECHNICAL REPORT FEASIBILITY STUDY OF THE BOMBORÉ GOLD PROJECT BURKINA FASO*.

Macedonio, F., Ali, A., Poerio, T., El-Sayed, E., Drioli, E., & Abdel-Jawad, M. (2014). Direct contact membrane distillation for treatment of oilfield produced water. *Separation and Purification Technology*, 126, 69–81. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.02.004>

Marazuela, M. A., Vázquez-Suñé, E., Ayora, C., & García-Gil, A. (2020). Towards more

sustainable brine extraction in salt flats: Learning from the Salar de Atacama. *Science of the Total Environment*, 703, 135605. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135605>

Matsuoka, K., Miura, H., Karima, S., Taketaka, C., Ouno, S., & Moroi, Y. (2018). Removal of alkali metal ions from aqueous solution by foam separation method. *Journal of Molecular Liquids*, 263, 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.136>

McGinnis, R. L., Hancock, N. T., Nowosielski-Slepowron, M. S., & McGurgan, G. D. (2013). Pilot demonstration of the NH₃/CO₂ forward osmosis desalination process on high salinity brines. *Desalination*, 312, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.11.032>

McGovern, R. K., Weiner, A. M., Sun, L., Chambers, C. G., Zubair, S. M., & Lienhard V, J. H. (2014). On the cost of electrodialysis for the desalination of high salinity feeds. *Applied Energy*, 136, 649–661. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.050>

Mericq, J. P., Laborie, S., & Cabassud, C. (2010). Vacuum membrane distillation of seawater reverse osmosis brines. *Water Research*, 44(18), 5260–5273. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.06.052>

Meshram, P., Pandey, B. D., & Mankhand, T. R. (2014). Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 150, 192–208. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012> Review

Micheau, C., Schneider, A., Girard, L., & Bauduin, P. (2015). Evaluation of ion separation coefficients by foam flotation using a carboxylate surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 470, 52–59. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.049>

Minería Chilena. (2018). El litio en Chile y el mundo: Proyecciones hacia 2025. Retrieved from <http://www.mch.cl/reportajes/litio-chile-mundo-proyecciones-hacia-2025/#>

Monument Mining Ltd. (2019). *Selinsing Gold Sulphide Project - NI 43-101 Technical*

Report Project Number AU10173.

Munk, L. A., Hynek, S. A., Bradley, D., Boutt, D. F., Labay, K., & Jochens, H. (2016). Lithium brines: A global perspective. *Reviews in Economic Geology*, *18*, 339–365.

NEO Lithium Corp. (2019). *Preliminary Feasibility Study (PFS) - 3Q Project NI 43-101 Technical Report Catamarca, Argentina.*

Nichols, L. (2020). Extraction. Retrieved from [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistry_Lab_Techniques_\(Nichols\)](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Organic_Chemistry/Book%3A_Organic_Chemistry_Lab_Techniques_(Nichols))

Nie, X. Y., Sun, S. Y., Song, X., & Yu, J. G. (2017). Further investigation into lithium recovery from salt lake brines with different feed characteristics by electrodialysis. *Journal of Membrane Science*, *530*(September 2016), 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.02.020>

Nishihama, S., Onishi, K., & Yoshizuka, K. (2011). Selective recovery process of lithium from seawater using integrated ion exchange methods. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, *29*(3), 421–431. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.573435>

Park, M. J., Nisola, G. M., Vivas, E. L., Limjuco, L. A., Lawagon, C. P., Seo, J. G., ... Chung, W. J. (2016). Mixed matrix nanofiber as a flow-through membrane adsorber for continuous Li⁺ recovery from seawater. *Journal of Membrane Science*, *510*, 141–154. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.062>

Pérez-González, A., Urtiaga, A. M., Ibáñez, R., & Ortiz, I. (2012). State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. *Water Research*, *46*(2), 267–283. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.10.046>

Pranolo, Y., Zhu, Z., & Cheng, C. Y. (2015). Separation of lithium from sodium in chloride solutions using SSX systems with LIX 54 and Cyanex 923. *Hydrometallurgy*, *154*, 33–39. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.01.009>

Quist-Jensen, C. A., Ali, A., Mondal, S., Macedonio, F., & Drioli, E. (2016). A study of

membrane distillation and crystallization for lithium recovery from high-concentrated aqueous solutions. *Journal of Membrane Science*, 505, 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.01.033>

Rumble, J. (2018). *CRC Handbook of Chemistry and Physics (Internet Version)* (99th ed.).

Sajtar, E. T., & Bagley, D. M. (2009). Electrodialysis reversal: Process and cost approximations for treating coal-bed methane waters. *Desalination and Water Treatment*, 2(1–3), 278–286. <https://doi.org/10.5004/dwt.2009.259>

Scheihing, K., & Tröger, U. (2018). Local climate change induced by groundwater overexploitation in a high Andean arid watershed, Laguna Lagunillas basin, northern Chile. *Hydrogeology Journal*, 26(3), 705–719. <https://doi.org/10.1007/s10040-017-1647-4>

Schulz, J. C., & Warr, G. G. (1998). Selective flotation of ions by macrocyclic complexation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37(7), 2807–2811. <https://doi.org/10.1021/ie970905u>

Shaffer, D. L., Arias Chavez, L. H., Ben-Sasson, M., Romero-Vargas Castrillón, S., Yip, N. Y., & Elimelech, M. (2013). Desalination and reuse of high-salinity shale gas produced water: Drivers, technologies, and future directions. *Environmental Science and Technology*, 47(17), 9569–9583. <https://doi.org/10.1021/es401966e>

Shi, C., Jing, Y., & Jia, Y. (2016). Solvent extraction of lithium ions by tri-n-butyl phosphate using a room temperature ionic liquid. *Journal of Molecular Liquids*, 215, 640–646. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.025>

Singh, D., & Sirkar, K. K. (2012). Desalination of brine and produced water by direct contact membrane distillation at high temperatures and pressures. *Journal of Membrane Science*, 389, 380–388. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.11.003>

Somrani, A., Hamzaoui, A. H., & Pontie, M. (2013). Study on lithium separation from salt lake brines by nanofiltration (NF) and low pressure reverse osmosis (LPRO).

Desalination, 317, 184–192. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.03.009>

Song, J., Huang, T., Qiu, H., Li, X. M., & He, T. (2017). Recovery of lithium from salt lake brine of high Mg/Li ratio using Na[FeCl₄ * 2TBP] as extractant: Thermodynamics, kinetics and processes. *Hydrometallurgy*, 173(July), 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.08.003>

SQM. (2016). *Declaración de Impacto Ambiental - Ampliación Faena Salar del Carmen*.

Srisurichan, S., Jiratananon, R., & Fane, A. G. (2006). Mass transfer mechanisms and transport resistances in direct contact membrane distillation process. *Journal of Membrane Science*, 277(1–2), 186–194. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.028>

Taseidifar, M., Makavipour, F., Pashley, R. M., & Rahman, A. F. M. M. (2017). Removal of heavy metal ions from water using ion flotation. *Environmental Technology and Innovation*, 8(July 2017), 182–190. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2017.07.002>

Tran, T., & Luong, V. T. (2015). *Lithium Production Processes. Lithium Process Chemistry*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-801417-2.00003-7>

Tröcoli, R., Battistel, A., & La Mantia, F. (2015). Nickel Hexacyanoferrate as Suitable Alternative to Ag for Electrochemical Lithium Recovery. *ChemSusChem*, 8(15), 2514–2519. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500368>

U.S. Geological Survey. (2012). *USGS Mineral Commodity Summary 2012 - Lithium*.

U.S. Geological Survey. (2013). *USGS Mineral Commodity Summary 2013 - Lithium*.

U.S. Geological Survey. (2014). *USGS Mineral Commodity Summary 2014 - Lithium*.

U.S. Geological Survey. (2015). *USGS Mineral Commodity Summary 2015 - Lithium*.

U.S. Geological Survey. (2016). *USGS Mineral Commodity Summary 2016 - Lithium*.

U.S. Geological Survey. (2017). *USGS Mineral Commodity Summary 2017 - Lithium*.

U.S. Geological Survey. (2018). *USGS Mineral Commodity Summary 2018 - Lithium*.

Um, N., & Hirato, T. (2014). Precipitation behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and $\text{Mn}(\text{OH})_2$ from CaCl_2 , MgCl_2 , and MnCl_2 in $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ solutions and study of lithium recovery from seawater via two-stage precipitation process. *Hydrometallurgy*, *146*, 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.006>

Van der Bruggen, B., & Vandecasteele, C. (2002). Distillation vs. membrane filtration: Overview of process evolutions in seawater desalination. *Desalination*, *143*(3), 207–218. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00259-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00259-X)

Virolainen, S., Fallah Fini, M., Miettinen, V., Laitinen, A., Haapalainen, M., & Sainio, T. (2016). Removal of calcium and magnesium from lithium brine concentrate via continuous counter-current solvent extraction. *Hydrometallurgy*, *162*, 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.02.010>

Wade, N. M. (2001). Distillation of plant development and cost update. *Desalination*, *136*(1–3), 3–12. [https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(01\)00159-X](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(01)00159-X)

Wang, Z., & Lin, S. (2017). Membrane fouling and wetting in membrane distillation and their mitigation by novel membranes with special wettability. *Water Research*, *112*, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.022>

Warsinger, D. M., Swaminathan, J., Guillen-Burrieza, E., Arafat, H. A., & Lienhard V, J. H. (2015). Scaling and fouling in membrane distillation for desalination applications: A review. *Desalination*, *356*, 294–313. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.06.031>

Wen, X., Ma, P., Zhu, C., He, Q., & Deng, X. (2006). Preliminary study on recovering lithium chloride from lithium-containing waters by nanofiltration. *Separation and Purification Technology*, *49*(3), 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2005.10.004>

West Coast Environmental and Ingeneering. (2010). National Instrument 43-101 Preliminary Feasibility Study Technical Report of the Getty Copper Project Kamloops Mining Division British Columbia, Canada.

Wilkomirsky, I. (1999). United States Patent - US5993759.

<https://doi.org/10.1197/jamia.M1139.Adar>

Winter, A. G. (2018). System-Level Cost and Performance Optimization for Electrodialysis Reversal Desalination, (210).

Wittholz, M. K., O'Neill, B. K., Colby, C. B., & Lewis, D. (2008). Estimating the cost of desalination plants using a cost database. *Desalination*, 229(1–3), 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.023>

Wood Independent Mining Consultants Inc. (2018). Minera Tres Valles Copper Project Salamanca, Coquimbo Region, Chile NI 43-101 Technical Report.

Xiang, W., Liang, S., Zhou, Z., Qin, W., & Fei, W. (2017). Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction using tributyl phosphate/FeCl₃ in methyl isobutyl ketone. *Hydrometallurgy*, 171(December 2016), 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.04.007>

Xiao, C., Xiao, L., Zeng, L., & Gao, C. (2016). Thermodynamic study on removal of magnesium from lithium chloride solutions using phosphate precipitation method. *Xiyou Jinshu/Chinese Journal of Rare Metals*, 40(2), 149–154. <https://doi.org/10.13373/j.cnki.cjrm.2016.02.009>

Xiao, J. L., Sun, S. Y., Song, X., Li, P., & Yu, J. G. (2015). Lithium ion recovery from brine using granulated polyacrylamide-MnO₂ ion-sieve. *Chemical Engineering Journal*, 279, 659–666. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.075>

Yu, X., Fan, X., Guo, Y., & Deng, T. (2019). Recovery of lithium from underground brine by multistage centrifugal extraction using tri-isobutyl phosphate. *Separation and Purification Technology*, 211(July 2018), 790–798. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.054>

Zaragoza, G., Andrés-Mañas, J. A., & Ruiz-Aguirre, A. (2018). Commercial scale membrane distillation for solar desalination. *Npj Clean Water*, 1(1), 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41545-018-0020-z>

Zhang, H. Z., Xu, Z. L., Ding, H., & Tang, Y. J. (2017). Positively charged capillary nanofiltration membrane with high rejection for Mg^{2+} and Ca^{2+} and good separation for Mg^{2+} and Li^{+} . *Desalination*, 420(July), 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.07.011>

Zhang, L., Li, L., Shi, D., Li, J., Peng, X., & Nie, F. (2017). Selective extraction of lithium from alkaline brine using HBTA-TOPO synergistic extraction system. *Separation and Purification Technology*, 188, 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.028>

Zhang, Q. H., Sun, S., Li, S., Jiang, H., & Yu, J. G. (2007). Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal MnO_2 . *Chemical Engineering Science*, 62(18–20), 4869–4874. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.016>

Zhao, M. Y., Ji, Z. Y., Zhang, Y. G., Guo, Z. Y., Zhao, Y. Y., Liu, J., & Yuan, J. S. (2017). Study on lithium extraction from brines based on $LiMn_2O_4/Li_{1-x}Mn_2O_4$ by electrochemical method. *Electrochimica Acta*, 252, 350–361. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.178>

ANEXOS

ANEXO 1

Recuperación de agua y variación del flux en el tiempo.

Tiempo (hr)	Recuperación de agua (%)	Factor de enriquecimiento	Salinidad (g/L)	Flux (kg/m ² /h)
0	0%	1.000	365.0	3.70
2	3.0%	1.031	376.5	3.61
4	6.0%	1.064	388.4	3.41
6	8.8%	1.097	400.3	3.21
8	11.5%	1.130	412.3	3.01
10	13.9%	1.162	424.2	2.81
12	16.3%	1.194	435.9	2.61
14	18.4%	1.226	447.4	2.42
16	20.4%	1.256	458.6	2.23
18	22.3%	1.286	469.5	2.05
20	23.9%	1.315	479.9	1.88
22	25.5%	1.342	489.9	1.71
24	26.9%	1.368	499.3	1.55
26	28.2%	1.392	508.2	1.41
28	29.3%	1.415	516.6	1.27
30	30.4%	1.436	524.3	1.14
32	31.3%	1.456	531.4	1.02
34	32.2%	1.474	538.0	0.91
36	32.9%	1.490	544.0	0.81
38	33.6%	1.505	549.5	0.72
40	34.2%	1.519	554.4	0.63
42	34.7%	1.531	558.8	0.56
44	35.1%	1.542	562.8	0.49
46	35.6%	1.552	566.4	0.43
48	35.9%	1.560	569.5	0.38
50	36.2%	1.568	572.3	0.33
52	36.5%	1.575	574.8	0.29
54	36.7%	1.581	577.0	0.26
56	37.0%	1.586	578.9	0.22

58	37.1%	1.591	580.6	0.20
60	37.3%	1.595	582.1	0.17
62	37.4%	1.598	583.5	0.15
64	37.6%	1.602	584.6	0.13
66	37.7%	1.604	585.6	0.11
68	37.8%	1.607	586.5	0.10
70	37.8%	1.609	587.2	0.09
72	37.9%	1.611	587.9	0.07
74	38.0%	1.612	588.5	0.06
76	38.0%	1.614	589.0	0.06
78	38.1%	1.615	589.4	0.05
80	38.1%	1.616	589.8	0.04
82	38.2%	1.617	590.2	0.04
84	38.2%	1.618	590.4	0.03
86	38.2%	1.618	590.7	0.03
88	38.2%	1.619	590.9	0.02
90	38.3%	1.619	591.1	0.02
92	38.3%	1.620	591.3	0.02
94	38.3%	1.620	591.4	0.02
96	38.3%	1.621	591.5	0.01
98	38.3%	1.621	591.7	0.01
100	38.3%	1.621	591.8	0.01