

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**DETERMINACIÓN DEL POTENCIAL DE
APROVECHAMIENTO DEL LITIO CONTENIDO EN
LAS SALMUERAS VOLCÁNICAS DE COSTA RICA
PARA SU USO EN LA FABRICACIÓN DE BATERÍAS**

INFORME DE PRÁCTICA DIRIGIDA SOMETIDA A
CONSIDERACIÓN DE LA ESCUELA DE INGENIERÍA
QUÍMICA COMO REQUISITO FINAL PARA OPTAR POR EL
GRADO DE LICENCIATURA EN INGENIERÍA QUÍMICA

**ARIEL ALEXANDRA VENEGAS BRICEÑO
B47546**

CIUDAD UNIVERSITARIA RODRIGO FACIO
SAN JOSÉ, COSTA RICA
2021

Determinación del potencial de aprovechamiento del litio contenido en las salmueras volcánicas de Costa Rica para su uso en la fabricación de baterías

Informe del proyecto de graduación presentado ante la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica como requisito final para optar por el grado de Licenciada en Ingeniería Química.

Sustentante:

Ariel Alexandra Venegas Briceño.

Tribunal examinador:



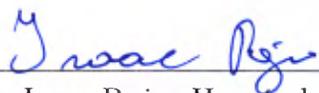
Ing. Esteban Richmond Salazar
Docente
Escuela de Ingeniería Química

Presidente del tribunal



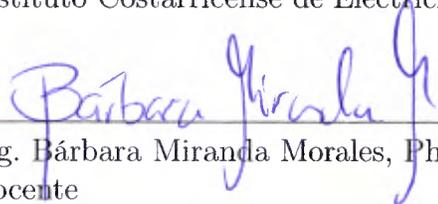
Ing. René Mora Casal, Ph.D
Docente
Escuela de Ingeniería Química

Director del proyecto



Ing. Isaac Rojas Hernández.
Asesor Técnico
Instituto Costarricense de Electricidad

Lector



Ing. Bárbara Miranda Morales, Ph.D.
Docente
Escuela de Ingeniería Química

Lectora



Ing. Aldo Mora Alvarado
Docente
Escuela de Ingeniería Química

Lector

DEDICATORIA

A mis papás, mis hermanas, mi abuela, mi madrina y toda mi familia; por permitirme llegar hasta acá, por todo el apoyo y el amor que cada día me dan, son mi mayor soporte e inspiración.

A mis amigos y amigas de la vida, mis amigos y amigas de la Universidad y las Guías y los Scouts; porque la vida los puso a cada uno de ustedes en mi camino y así formaron parte de mi etapa universitaria, los guardo en mi corazón para siempre.

AGRADECIMIENTOS Y RECONOCIMIENTOS

A mi director, el profesor René Mora, a mi lector/ asesor técnico, Isaac Rojas y a mi lectora, la profesora Bárbara Miranda, por todo el tiempo, la ayuda y guía durante el proceso.

Un especial agradecimiento a las personas que me brindaron su ayuda, su tiempo, su consejo y conocimiento:

Olman Arias, Yenory Lara y el personal del Instituto Costarricense de Electricidad (ICE).

Diego González y al Centro de Investigación en Electroquímica y Energía Química (CELEQ) de la Universidad de Costa Rica.

Alejandro Rodríguez, María Martínez y el Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Costa Rica (OVSICORI) de la Universidad Nacional.

Una importante mención a mi papá Jaime Durán, a Rubén Rodríguez y a Olman Arias Valverde por sus consejos y ayuda técnica durante el proyecto.

RESUMEN

El objetivo general de la presente investigación consistió en determinar el potencial de aprovechamiento del litio contenido en las salmueras volcánicas de Costa Rica para su aplicación en la fabricación de baterías, mediante la cuantificación de litio en las fuentes, así como su recuperación en procesos de extracción. Para esto, se trabajó con las salmueras geotérmicas de los Proyectos Las Pailas y Miravalles V del Instituto Costarricense de Electricidad, ambos ubicados en Guanacaste.

Inicialmente, se cuantificó las especies contenidas en las salmueras geotérmicas analizadas, tales como litio, silicio, boro, arsénico, hierro, sodio, potasio, calcio, bicarbonatos, fósforo, sulfatos, azufre, cloro y otras especies mediante técnicas cuantitativas como Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS), Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), Cromatografía de Iones, Titulación Alcalina para determinación del carbono inorgánico disuelto y Fluorescencia de Rayos X.

Además, a partir de investigación bibliográfica de algunos de los métodos de extracción de sales de litio tales como co-precipitación, adsorción e intercambio iónico, extracción con solventes y procesos electroquímicos se seleccionaron las tecnologías involucradas en los últimos como proceso de extracción de sales de litio a partir de salmuera geotérmica. Posteriormente, se llevó a cabo un estudio de prefactibilidad técnica y estimación de costos para la construcción de dicha planta piloto de extracción de una sal de litio en un proyecto geotérmico en el país que estuvo conformada por una electrodiálisis convencional. A partir de esto, se construyó una planta piloto para la extracción de sales de litio, en donde se utilizaron las muestras de salmueras geotérmicas de los Proyectos Geotérmicos Las Pailas y Miravalles V, del Instituto Costarricense de Electricidad.

Con esto, se determinó que es posible obtener concentraciones de litio de entre 7,16 - 13,50 mg/L en las muestras concentradas que pasan posterior a una etapa de electrodiálisis en una planta piloto. Se recomienda que la planta piloto cuente con una etapa de pre tratamiento de la salmuera que permita remover las impurezas presentes, así como favorecer el proceso de concentración de una sal de litio.

Índice

	<i>Página</i>
DEDICATORIA	III
AGRADECIMIENTOS Y RECONOCIMIENTOS	V
RESUMEN	VII
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 1: DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO EN LA MATRIZ ELÉCTRICA	3
1.1 Aplicación de dispositivos de almacenamiento energético en la red eléctrica	3
1.2 Tipos de almacenamiento energético	10
1.3 Baterías electroquímicas de almacenamiento energético clásicas	12
1.3.1 Parámetros de elección de baterías electroquímicas por parte del consumidor	14
1.3.2 Principales baterías electroquímicas clásicas de tipo secundario en el mercado energético	17
1.3.3 Funcionamiento general de las baterías electroquímicas de tipo ión-litio	20
CAPÍTULO 2: MERCADO MUNDIAL DE LAS BATERÍAS DE TIPO IÓN-LITIO	23
2.1 Generalidades del litio	23
2.2 Mercado mundial de las baterías de tipo ión-litio	24
2.2.1 Evolución del mercado mundial de baterías de ión-litio	24
2.2.2 Manufactura de baterías de tipo ión-litio	26
2.3 Fuentes naturales de extracción de sales de litio	29
2.3.1 Salmueras geotérmicas	30
2.3.2 Minerales	31

2.3.3	Agua de mar	32
-------	-----------------------	----

CAPÍTULO 3: SALMUERAS GEOTÉRMICAS EN COSTA RICA COMO FUENTE DE OBTENCIÓN DE SALES DE LITIO 35

3.1	Proyectos geotérmicos en Costa Rica	35
3.1.1	Obtención de la salmuera en los proyectos geotérmicos Miravalles y Las Pailas	39
3.1.2	Generalidades de los proyectos geotérmicos Miravalles y Las Pailas, Guanacaste	40
3.2	Caracterización de las salmueras geotérmicas en las unidades generadoras Miravalles V y Las Pailas I, Guanacaste, Costa Rica	44
3.2.1	Medición de parámetros potenciométricos en las salmueras geotérmicas de Miravalles V y Las Pailas:	45
3.2.2	Cuantificación de especies en las salmueras geotérmicas de Miravalles V y Las Pailas:	48
3.2.3	Determinación de las fases de litio presentes en las muestras analizadas a partir de simulaciones con el software <i>PHREEQC</i> :	57

CAPÍTULO 4: MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE SALES DE LITIO A PARTIR DE SALMUERAS GEOTÉRMICAS 61

4.1	Métodos de extracción de sales de litio a partir de salmueras	61
4.1.1	Procesos de co-precipitación	61
4.1.2	Procesos de adsorción e intercambio iónico	64
4.1.3	Procesos de extracción con solventes	67
4.1.4	Procesos electroquímicos	68
4.2	Elección del método de extracción de sales de litio a partir de salmueras geotérmicas para su aplicación en una planta piloto	74
4.2.1	Elección de la familia de métodos de extracción de sales de litio	74
4.2.2	Elección del método de extracción por proceso electroquímico	76

CAPÍTULO 5: DIMENSIONAMIENTO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UNA PLANTA PILOTO PARA LA OBTENCIÓN DE SALES DE LITIO CONTENIDAS EN SALMUERAS GEOTÉRMICAS	93
5.1 Dimensionamiento de una celda de electrodiálisis para la extracción de sales de litio en las salmueras geotérmicas	95
5.1.1 Principios de electrodiálisis	96
5.1.2 Dimensionamiento y construcción de la celda de electrodiálisis	98
5.2 Evaluación de la celda de electrodiálisis	104
5.2.1 Evaluación de los materiales	104
5.2.2 Experimento en la celda de electrodiálisis	112
5.3 Proceso propuesto para la extracción de sales de litio a partir de salmueras geotérmicas	130
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	133
NOMENCLATURA	137
BIBLIOGRAFÍA	139
APÉNDICES	149
A DATOS EXPERIMENTALES	149
A.1 Cuantificación de especies presentes en las muestras iniciales de Las Pailas y Miravalles V	149
A.2 Cuantificación de especies y parámetros potenciométricos en las muestras de concentrados de Las Pailas y Miravalles V, posterior a la etapa de electrodiálisis.	151
A.3 Cuantificación de especies y parámetros potenciométricos en las muestras de diluidos de Las Pailas y Miravalles V, posterior a la etapa de electrodiálisis.	153
A.4 Especiación de las muestras de reinyección por simulación	154
A.5 Caídas de corriente durante la etapa de electrodiálisis	155
A.6 Curvas de consumo energético en la etapa de electrodiálisis	160

B	RESULTADOS INTERMEDIOS	162
B.1	Dimensiones del diseño de la celda de electrodiálisis	162
B.2	Consumo energético en la etapa de electrodiálisis	164
C	MUESTRA DE CÁLCULO	166
C.1	Cálculo del volumen del líquido contenido en la celda de electrodiálisis diseñada	166
C.2	Balances de masa en la celda de electrodiálisis	167
C.3	Cálculo del consumo energético en la etapa de electrodiálisis para la muestra de reinyección en Las Pailas	171

Índice de cuadros

Cuadro 1.1 Características principales de las baterías de plomo-ácido (Díaz-González <i>et al.</i> , 2012).	18
Cuadro 1.2 Características principales de las baterías alcalinas (Díaz-González <i>et al.</i> , 2012).	19
Cuadro 1.3 Características principales de las baterías de ión-litio (Díaz-González <i>et al.</i> , 2012); (Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, 2017).	20
Cuadro 2.4 Concentración en agua de mar y comparaciones entre cantidades en agua de mar y minerales de los cinco principales iones disueltos (Bardi, 2010).	33
Cuadro 3.5 Parámetros potenciométricos de las muestras iniciales de Las Pailas y Miravalles V (Elaboración propia).	45
Cuadro 3.6 Especies representativas presentes en las muestras de reinyección de los Proyectos Geotérmicos Las Pailas y Miravalles (Elaboración propia).	52
Cuadro 3.7 Especies representativas en las muestras de entrada al proceso de generación y salida del intercambiador de calor en el Proyecto geotérmico Miravalles V (Elaboración propia).	53
Cuadro 3.8 Composición del litio contenido en las muestras analizadas de Reinyecciones en Pailas y Miravalles, obtenidos mediante el software <i>PHREEQC</i> (Elaboración propia).	59
Cuadro 4.9 Puntaje utilizado en la Tabla de Decisión para cada categoría en específico (Elaboración propia).	77
Cuadro 4.10 (Continuación) Puntaje utilizado en la Tabla de Decisión para cada categoría en específico (Elaboración propia).	78
Cuadro 4.11 Tabla de Decisión para la elección del método electroquímico a utilizar (Elaboración propia).	80

Cuadro 4.12 Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.1 de (Kano <i>et al.</i> , 1993) (Elaboración propia).	81
Cuadro 4.13 Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.2 de (Pasta <i>et al.</i> , 2012) (Elaboración propia).	83
Cuadro 4.14 Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.3 de (Lee <i>et al.</i> , 2013) (Elaboración propia).	84
Cuadro 4.15 Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.4 de (Jiang <i>et al.</i> , 2014) (Elaboración propia).	86
Cuadro 4.16 Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.5 de (Kim <i>et al.</i> , 2015) (Elaboración propia).	87
Cuadro 4.17 Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.6 de (Marchini, 2018) (Elaboración propia).	89
Cuadro 4.18 Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.7 de (Hoshino, 2015) (Elaboración propia).	91
Cuadro 5.19 Comparación de las especies encontradas en las muestras de Las Pailas y Miravalles V, con respecto a las reportadas en Hatchobaru, Japón (Yanagase <i>et al.</i> , 1983) y Wairakei, Nueva Zelanda (Mroczek <i>et al.</i> , 2015) (Elaboración propia).	94
Cuadro 5.20 Volúmenes de líquido contenidos en la celda de electrodiálisis (Elaboración propia).	99
Cuadro 5.21 Masa de líquido contenido en la celda de electrodiálisis (Elaboración propia).	100
Cuadro 5.22 Dimensiones de la celda de electrodiálisis (Elaboración propia).	100

Cuadro 5.23 Costo de los reactivos y equipos involucrados en la etapa de electrodiálisis del proceso planteado (Elaboración propia).	105
Cuadro 5.24 Consumo energético en la etapa de electrodiálisis en la para la celda diseñada (Elaboración propia).	117
Cuadro 5.25 Especies representativas presentes en las muestras de reinyección de los Proyectos Geotérmicos Las Pailas y Miravalles posterior a la etapa de electrodiálisis (Elaboración propia).	118
Cuadro 5.26 Especies representativas en las muestras de entrada del proceso de generación eléctrica y salida del intercambiador de calor en el Proyecto geotérmico Miravalles V posterior a la etapa de electrodiálisis (Elaboración propia).	119
Cuadro 5.27 Cambios en las concentraciones del litio en las muestras originales y las muestras de concentrados posterior a su paso por la etapa de electrodiálisis (Elaboración propia).	125
Cuadro A.1 Carbono inorgánico disuelto en las muestras iniciales de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de Titulación de Alcalinidad, brindados por el OVSICORI de la Universidad Nacional (Elaboración propia).	149
Cuadro A.2 Cuantificación de especies en las muestras iniciales de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de Cromatografía de iones, brindados por el OVSICORI de la Universidad Nacional (Elaboración propia).	149
Cuadro A.3 Cuantificación de especies en las muestras de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de ICP-MS/OES, brindados por el CELEQ de la Universidad de Costa Rica y el OVSICORI, de la Universidad Nacional (Elaboración propia).	150
Cuadro A.4 Cuantificación de especies en las muestras iniciales de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de Fluorescencia de rayos X, brindados por el CELEQ de la Universidad de Costa Rica (Elaboración propia).	151

Cuadro A.5 Parámetros potenciométricos de las muestras de concentrados de Las Pailas y Miravalles V, posterior a la etapa de electrodiálisis (Elaboración propia).	151
Cuadro A.6 Cuantificación de especies posterior a la etapa de electrodiálisis en las muestras de concentrados de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de Cromatografía de iones, brindados por el OVSICORI de la Universidad Nacional (Elaboración propia).	152
Cuadro A.7 Carbono inorgánico disuelto en las muestras de concentrados posterior a la etapa de electrodiálisis de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de titulación de alcalinidad, brindados por el OVSICORI de la Universidad Nacional (Elaboración propia).	152
Cuadro A.8 Parámetros potenciométricos de las muestras de diluidos de Las Pailas y Miravalles V, posterior a la etapa de electrodiálisis (Elaboración propia).	153
Cuadro A.9 Cuantificación de especies posterior a la etapa de electrodiálisis en las muestras de diluidos de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de Cromatografía de iones, brindados por el OVSICORI de la Universidad Nacional (Elaboración propia).	153
Cuadro A.10 Carbono inorgánico disuelto en las muestras de diluidos posterior a la etapa de electrodiálisis de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de titulación de alcalinidad, brindados por el OVSICORI de la Universidad Nacional (Elaboración propia).	154
Cuadro A.11 Especiación del litio presente en las muestras analizadas de reinyección, obtenidos mediante el software <i>PHREEQC</i> bajo condiciones operacionales, en términos de molalidad (Elaboración propia).	154
Cuadro A.12 Caída de corriente a través del tiempo, a una tensión constante de 15,1 V en la celda de electrodiálisis para la solución de NaCl 800 mg/L (Elaboración propia).	155
Cuadro A.13 Caída de corriente a través del tiempo, a una tensión constante de 15,1 V en la celda de electrodiálisis para la muestra de reinyección Las Pailas (Elaboración propia).	156

Cuadro A.14 Caída de corriente a través del tiempo, a una tensión constante de 15 V en la celda de electrodiálisis para la muestra de reinyección Miravalles V (Elaboración propia).	157
Cuadro A.15 Caída de corriente a través del tiempo, a una tensión constante de 15 V en la celda de electrodiálisis para la muestra de entrada Miravalles V (Elaboración propia).	158
Cuadro A.16 Caída de corriente a través del tiempo, a una tensión constante de 15 V en la celda de electrodiálisis para la muestra de salida del intercambiador de calor en Miravalles V (Elaboración propia). . .	159
Cuadro B.17 Alturas de los componentes de la celda (Elaboración propia).	162
Cuadro B.18 Ancho de los componentes de la celda (Elaboración propia).	162
Cuadro B.19 Aberturas en la celda (Elaboración propia).	162
Cuadro B.20 Cálculo del largo de la celda (Elaboración propia).	163
Cuadro B.21 Ajustes polinómicos de las curvas de caída de corriente a través del tiempo (Elaboración propia).	164
Cuadro B.22 Consumo energético (kWh) para la etapa de electrodiálisis en la muestra de NaCl 800 mg/L (Elaboración propia).	164
Cuadro B.23 Consumo energético (kWh) para la etapa de electrodiálisis en la muestra de reinyección de Las Pailas (Elaboración propia). . . .	165
Cuadro B.24 Consumo energético (kWh) para la etapa de electrodiálisis en la muestra de reinyección de Miravalles V (Elaboración propia). . .	165
Cuadro B.25 Consumo energético (kWh) para la etapa de electrodiálisis en la muestra de entrada de Miravalles V (Elaboración propia). . . .	165
Cuadro B.26 Consumo energético (kWh) para la etapa de electrodiálisis en la muestra de salida de Miravalles V (Elaboración propia).	165

Índice de figuras

Figura 1.1	Porcentaje del consumo de energía procedente de combustibles fósiles en el mundo, periodo 2010-2015 (Banco Mundial, 2021).	4
Figura 1.2	Proyecciones de generación de electricidad anual para el periodo 2020-2024 según el tipo de fuente (Instituto Costarricense de Electricidad, 2020).	5
Figura 1.3	Emisiones Unitarias del Sistema Eléctrico Nacional proyectadas para Costa Rica durante el periodo 2019-2034 (Instituto Costarricense de Electricidad, 2019).	6
Figura 1.4	Picos de demanda para el 3-4 de setiembre 2020 (Centro Nacional de Control de Energía, Instituto Costarricense de Electricidad, 2020).	7
Figura 1.5	Picos de demanda para el 7-8 de setiembre 2020 (Centro Nacional de Control de Energía, Instituto Costarricense de Electricidad, 2020).	8
Figura 1.6	Picos de demanda para el 9-10 de setiembre 2020 (Centro Nacional de Control de Energía, Instituto Costarricense de Electricidad, 2020).	8
Figura 1.7	Diagrama general de una batería de almacenamiento de tipo celda electroquímica en sus ciclos de carga y descarga (Fernández y Hermana, 2019).	13
Figura 1.8	Diagrama general de la configuración de una celda en una batería de tipo ión-litio (Leuthner, 2018).	21
Figura 2.9	Proyecciones años 2010-2025 de la demanda de las kilo toneladas de carbonato de litio en el mundo (Choubey <i>et al.</i> , 2016).	26
Figura 3.10	Diagrama general de una planta geotérmica de flasheo simple (Villarino, 2020), adaptado de (Valdimarsson, 2011).	37
Figura 3.11	Diagrama general de una planta geotérmica binaria (Villarino, 2020), adaptado de (Valdimarsson, 2011).	38
Figura 3.12	Propuesta de Proceso por Simbol Materials (Ormand, 2014).	41

Figura 3.13 Ubicación de los yacimientos geotérmicos en la zona norte de Costa Rica (Instituto Costarricense de Electricidad, 2015).	42
Figura 3.14 Representación gráfica de las concentraciones (en mg/L) de las especies mayoritarias en la muestra de Las Pailas, reinyección (Elaboración propia).	52
Figura 3.15 Representación gráfica de las concentraciones (en mg/L) de las especies mayoritarias en la muestra de Miravalles V, reinyección (Elaboración propia).	53
Figura 3.16 Representación gráfica de las concentraciones (en mg/L) de las especies mayoritarias en la muestra de Miravalles V, entrada (Elaboración propia).	54
Figura 3.17 Representación gráfica de las concentraciones (en mg/L) de las especies mayoritarias en la muestra de Miravalles V, salida (Elaboración propia).	54
Figura 3.18 Comparación de las concentraciones de litio presentes en las muestras de salmueras geotérmicas en Las Pailas y Miravalles V (Elaboración propia).	56
Figura 4.19 Diagrama general de un sistema de electrodiálisis convencional en configuración continua (Velásquez, 2019).	71
Figura 4.20 Diagrama general del sistema de recuperación de litio en configuración de supercapacitor con electrodos λ -MnO ₂ /carbono activado (Kim <i>et al.</i> , 2015).	72
Figura 5.21 Diagrama general de una celda de electrodiálisis (Gmar y Chagnes, 2019).	98
Figura 5.22 Diagrama general de la celda de electrodiálisis diseñada (Arias y Venegas, 2021).	101
Figura 5.23 Celda de electrodiálisis construida en el laboratorio (Elaboración propia).	103
Figura 5.24 Sistema de electrodiálisis utilizado el laboratorio (Elaboración propia).	103

- Figura 5.25** Membrana inflada cuando se encuentra en contacto con líquido (Elaboración propia) 107
- Figura 5.26** Diagrama de los separadores acrílicos ubicados entre membranas, sin rejillas (a), con rejillas (b y c) (Elaboración propia) 108
- Figura 5.27** Acabado con cloroformo como método de unión entre piezas de acrílico (Elaboración propia) 109
- Figura 5.28** Película formada por el uso de pegamento como método de unión entre piezas de acrílico (Elaboración propia) 109
- Figura 5.29** Contaminación de las muestras producto del desprendimiento de cobre del electrodo en el compartimento anódico (Elaboración propia) 111
- Figura 5.30** Recipientes con las muestras concentradas, posterior a una filtración, enviados para el análisis de cuantificación de especies (Elaboración propia) 111
- Figura 5.31** Curva de consumo energético para la muestra de NaCl 800 mg/L a 15,1 V (Elaboración propia). 114
- Figura 5.32** Curva de consumo energético para la muestra de reinyección de Las Pailas a 15 V (Elaboración propia). 116
- Figura 5.33** Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Las Pailas, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte I (Elaboración propia). 121
- Figura 5.34** Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Las Pailas, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte II (Elaboración propia). 121
- Figura 5.35** Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Reinyección Miravalles, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte I (Elaboración propia). . 122
- Figura 5.36** Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Reinyección Miravalles, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte II (Elaboración propia). . 122

Figura 5.37 Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Entrada a Miravalles, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte I (Elaboración propia).	123
Figura 5.38 Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Entrada a Miravalles, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte II (Elaboración propia).	123
Figura 5.39 Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Salida Miravalles, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte I (Elaboración propia).	124
Figura 5.40 Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Salida Miravalles, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte II (Elaboración propia).	124
Figura 5.41 Diagrama de Flujo de Proceso para la etapa de electrodiálisis diseñada (Elaboración propia).	130
Figura 5.42 Balances de masa y energía para la etapa de electrodiálisis (Elaboración propia).	130
Figura 5.43 Diagrama de bloques del proceso propuesto, aplicado para los proyectos geotérmicos Miravalles V y Las Pailas (Elaboración propia).	132
Figura 7.44 Curva de consumo energético para la muestra de reinyección de Miravalles a 15 V (Elaboración propia).	160
Figura 7.45 Curva de consumo energético para la muestra de entrada de Miravalles a 15 V (Elaboración propia).	160
Figura 7.46 Curva de consumo energético para la muestra de salida del intercambiador de Miravalles a 15 V (Elaboración propia).	161
Figura 8.47 Extracto del código de entrada para la simulación en <i>PH-REEQC</i> parte 1 (Elaboración propia).	173
Figura 8.48 Extracto del código de entrada para la simulación en <i>PH-REEQC</i> parte 2 (Elaboración propia).	173
Figura 8.49 Extracto del código de entrada para la simulación en <i>PH-REEQC</i> parte 3 (Elaboración propia).	174

Figura 8.50 Extracto del código de entrada para la simulación en <i>PH-REEQC</i> parte 4 (Elaboración propia).	174
Figura 8.51 Extracto del código de entrada para la simulación en <i>PH-REEQC</i> parte 5 (Elaboración propia).	175
Figura 8.52 Extracto del código de salida para la simulación en <i>PH-REEQC</i> parte 1 (Elaboración propia).	175
Figura 8.53 Extracto del código de salida para la simulación en <i>PH-REEQC</i> parte 2 (Elaboración propia).	176
Figura 8.54 Extracto del código de salida para la simulación en <i>PH-REEQC</i> parte 3 (Elaboración propia).	176
Figura 8.55 Diagrama general de la celda de electrodiálisis diseñada (Arias y Venegas, 2021).	177
Figura 8.56 Diagrama de Flujo de Proceso para la etapa de electrodiálisis diseñada (Elaboración propia).	178

INTRODUCCIÓN

El almacenamiento energético utilizando baterías de tipo celda electroquímica en Costa Rica permiten un apoyo a la red de distribución de electricidad, así como en la generación y transmisión de ésta. Costa Rica presenta un uso variado respecto a las fuentes renovables de energía utilizadas en la generación eléctrica, además de la variabilidad relacionada a la disponibilidad de la energía en dichas fuentes. Es común tener excesos y faltantes de energía dependiendo del momento del día y la demanda energética que se presente, ya que el sistema eléctrico funciona respecto a un constante balanceo entre la generación y la demanda. El Instituto Costarricense de Electricidad busca velar por el funcionamiento continuo del sistema eléctrico mediante el constante suministro de energía a la población y garantizar su disponibilidad.

El litio es el elemento que ofrece las mejores características en términos de costos, rendimientos y características tanto físicas como electroquímicas como materia prima para baterías. Esto da paso a un mercado del litio el cual tiende a aumentar según proyecciones planteadas. La búsqueda de fuentes alternativas para la extracción de este material toma importancia debido a la demanda prevista para los próximos años en un mercado que se encuentra en crecimiento.

Una de las fuentes de litio que se busca explorar más a fondo son las salmueras volcánicas debido a que presentan niveles de litio que las posicionan como fuente potencial. Por ejemplo, se ha contabilizado la presencia de 10 mg/L de litio en zonas como Hatchobaru en Japón (Yanagase *et al.*, 1983) y 11 mg/L en Wairakei Nueva Zelanda (Mroczek *et al.*, 2015). En nuestro país se tienen estimaciones de concentraciones entre los 3-10 mg/L de litio en algunas zonas del país como Guanacaste, según datos del Instituto Costarricense de Electricidad.

Por otro lado, los proyectos geotérmicos de Costa Rica trabajan con corrientes másicas de salmueras geotérmicas considerablemente altas, las cuales son re inyectadas para dar paso al ciclo de generación nuevamente. Parte de dichas salmueras puede ser utilizada para obtener productos de valor agregado, como lo son las sales de litio. Aunque el aporte a nivel mundial del litio a extraer por parte de fuentes con

concentraciones de litio como las de los casos de Pailas, Miravalles, Hatchobaru o Wairakei es significativamente menor al que aportan potencias como Chile, Argentina o Estados Unidos, puede ser suficiente para un proyecto a escala nacional para la extracción de sales de litio en los siguientes años.

CAPÍTULO 1: DISPOSITIVOS DE ALMACENAMIENTO ENERGÉTICO EN LA MATRIZ ELÉCTRICA

1.1. Aplicación de dispositivos de almacenamiento energético en la red eléctrica

Los dispositivos de almacenamiento energético en una red eléctrica ofrecen diferentes aplicaciones, tales como la integración de un mayor nivel de fuentes renovables de energía variables, además de permitir utilizar energía almacenada durante los denominados "picos de demanda", así como velar por la calidad de la red, entre otras aplicaciones.

Integración de un mayor nivel de fuentes renovables de energía variables en la red eléctrica

Durante los últimos años, se ha buscado implementar con más fuerza el uso de diferentes fuentes de energía que no sean dependientes de los combustibles fósiles debido a las emisiones de gases que estas implican, especies como el dióxido de carbono, gases invernaderos y otros como NO_x y SO_x son altamente nocivos para la salud. Las fuentes renovables de energía surgen como principal alternativa ante los cambios que se buscan implementar en la matriz eléctrica. Éstas consisten en aquellas que se obtienen a partir de fuentes naturales y que a su vez, son capaces de regenerarse naturalmente (Ríos *et al.*, 2015)

Según estadísticas de la Agencia Internacional de Energía, en el 2015 el mundo generaba energía eléctrica procedente de combustibles fósiles en un 79,6 %, disminuyendo su dependencia desde el año 2010 que correspondía a un 81 % como se puede apreciar en la Figura 1.1. Uno de los países que más contribuye a la generación de estas emisiones es China, el cual aumentó sus emisiones de dióxido de carbono en el periodo 2018-2019 entre un 1,7 % -2 % según la Oficina Nacional de Estadística de China (NBS).

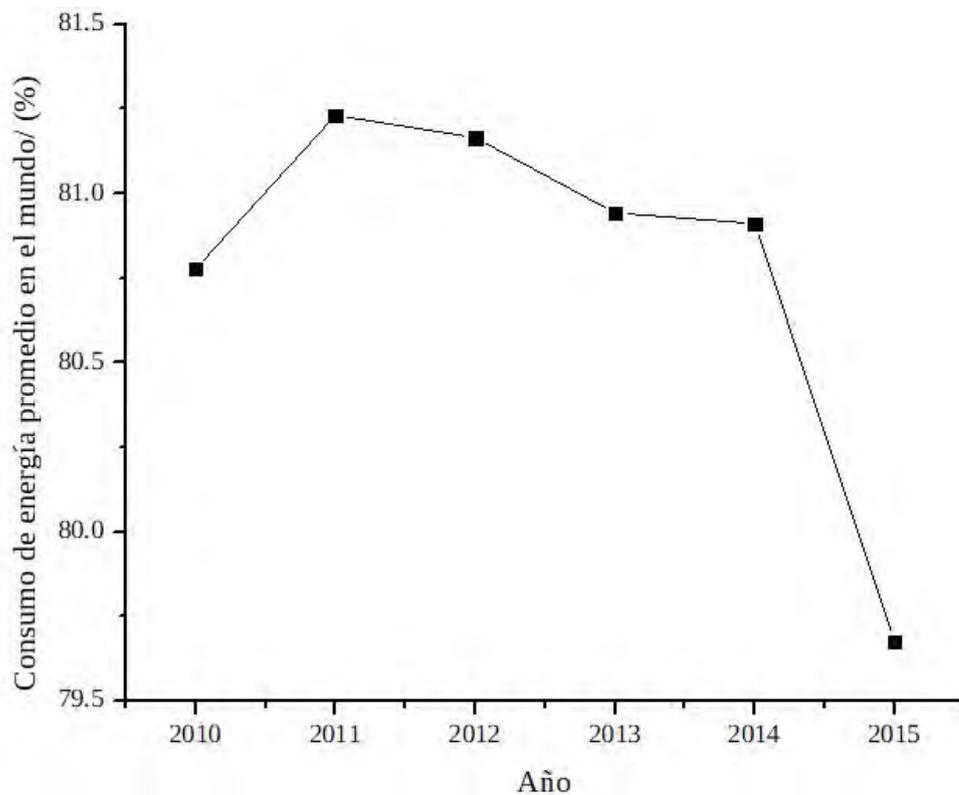


Figura 1.1. Porcentaje del consumo de energía procedente de combustibles fósiles en el mundo, periodo 2010-2015 (Banco Mundial, 2021).

En el caso de Costa Rica, la matriz eléctrica del país según proyecciones del Instituto Costarricense de Electricidad para el periodo 2020-2024 consistirá entre un 98-99 % de generación de electricidad a partir de fuentes renovables de energía, tendencia que ha estado presente desde el año 2014 (Instituto Costarricense de Electricidad, 2020). Para el año 2020, la energía hidroeléctrica representó un 71,92 % de la generación, la geotérmica un 14,63 %, la eólica un 12,65 %, la solar y biomasa un 0,59 % y un 0,21 % de los combustibles fósiles. En la Figura 1.2 se puede apreciar la conformación de la generación eléctrica para el periodo 2020-2024 proyectada por el Instituto Costarricense de Electricidad. Al mismo tiempo, recursos renovables como el biogás, residuos sólidos municipales y biocombustibles se perfilan como fuentes emergentes y que podrían ser utilizadas en los próximos 15 años (Instituto Costarricense de Electricidad, 2019).

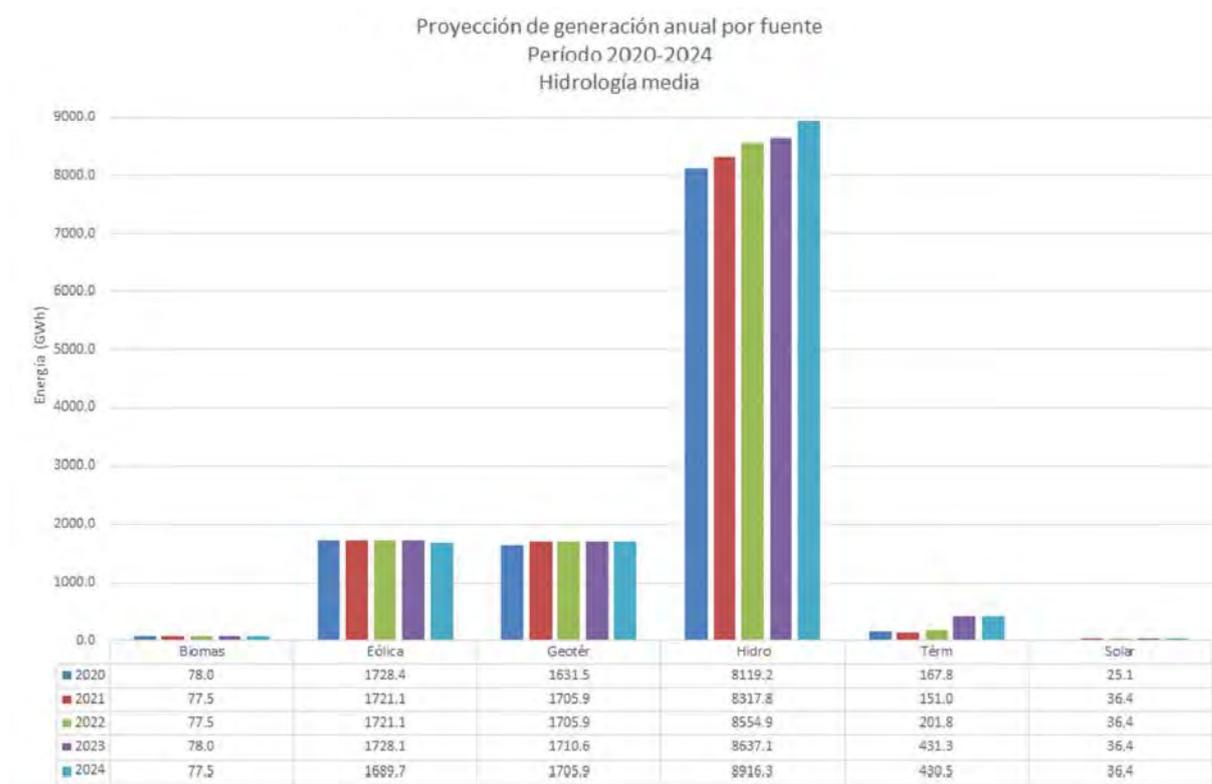


Figura 1.2. Proyecciones de generación de electricidad anual para el periodo 2020-2024 según el tipo de fuente (Instituto Costarricense de Electricidad, 2020).

Costa Rica como país tiene como meta la reducción de emisiones de dióxido de carbono. A nivel de la matriz eléctrica nacional, el Instituto Costarricense de Electricidad proyecta que las emisiones unitarias de dióxido de carbono ($t\ CO_2 / (GWh)$) entre el año 2019 y 2034 se encontrarán en el rango entre los 33 y los 52 $t\ CO_2 / (GWh)$. Como podemos observar en la Figura 1.3, la reducción de las emisiones unitarias de dióxido de carbono del sistema hasta el año 2028 se da gracias al efecto que tiene el proyecto hidroeléctrico Reventazón, el cual resulta muy eficaz para reducir el nivel de emisiones. El aumento eventual en las emisiones podrían darse debido al uso del recurso térmico disponible que respalda la variabilidad de las fuentes renovables de energía (Instituto Costarricense de Electricidad, 2019).

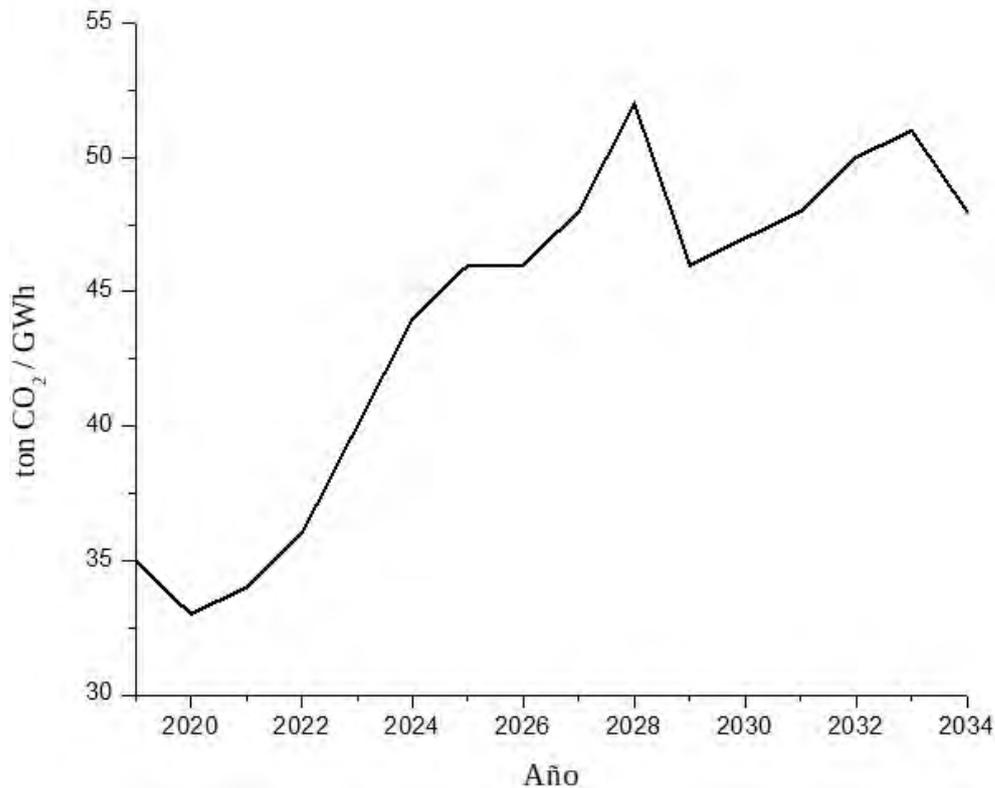


Figura 1.3. Emisiones Unitarias del Sistema Eléctrico Nacional proyectadas para Costa Rica durante el periodo 2019-2034 (Instituto Costarricense de Electricidad, 2019).

Sin embargo, uno de los principales inconvenientes de algunas de las fuentes renovables de energía como la eólica, la solar y los proyectos hidroeléctricos a filo de agua, radica en la variabilidad de la propia fuente. Esto da paso al inconveniente relacionado con la gestión de la energía que se produce, ya que hay casos en donde hay una dependencia directa con respecto a las condiciones atmosféricas del día, como sucede en el caso de la eólica, la solar y la hidroeléctrica a filo de agua o del momento del día en donde se busque generar, como en el caso de la solar. La manera en que se gestione dicha energía para que pueda ser despachada en el momento en que sea necesaria dentro del sistema eléctrico del país da paso al uso de dispositivos de almacenamiento energético como apoyo, para además asegurar la predictibilidad de la fuente y compensar las variaciones de frecuencia generados por las fuentes renovables.

Picos de demanda

La demanda pico de electricidad puede darse en varios puntos del día en un país. Por ejemplo, según datos del Instituto Costarricense de Electricidad en nuestro país se tiene una demanda pico de lunes a viernes entre las 11:00 am y 2:00 pm, así como las 6:00 pm y 8:00 pm. En las Figuras 1.7, 1.5, 1.6, se para los días 3-4 de setiembre 2020, 7-8 de setiembre 2020 y 9-10 de setiembre 2020, respectivamente, correspondientes a toda una semana del mes mencionado, en donde se puede apreciar que los picos de demanda son constantes.

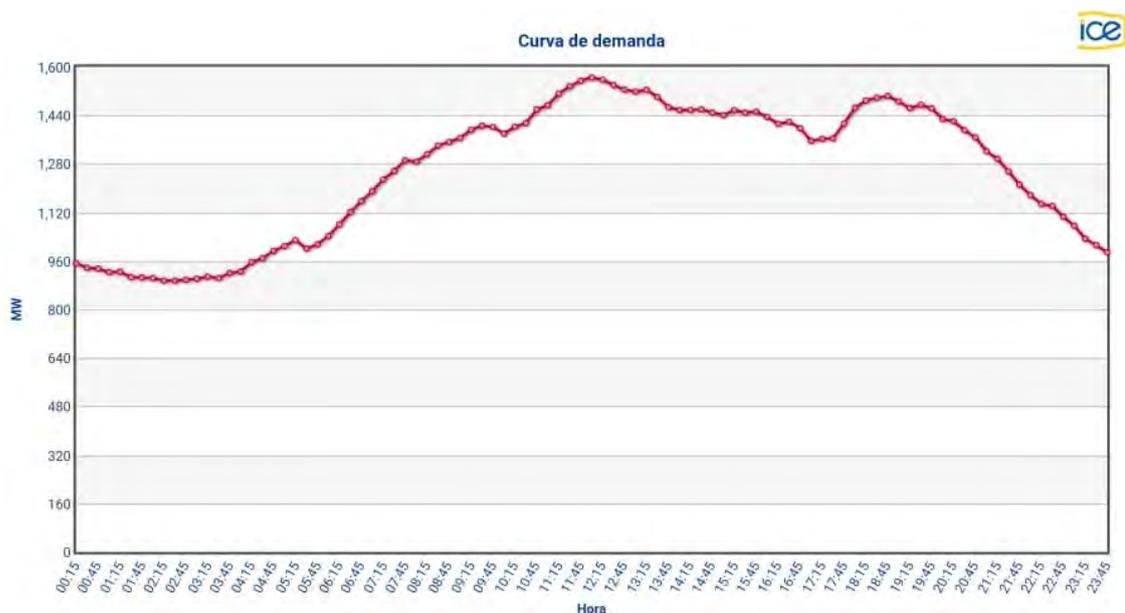


Figura 1.4. Picos de demanda para el 3-4 de setiembre 2020 (Centro Nacional de Control de Energía, Instituto Costarricense de Electricidad, 2020).

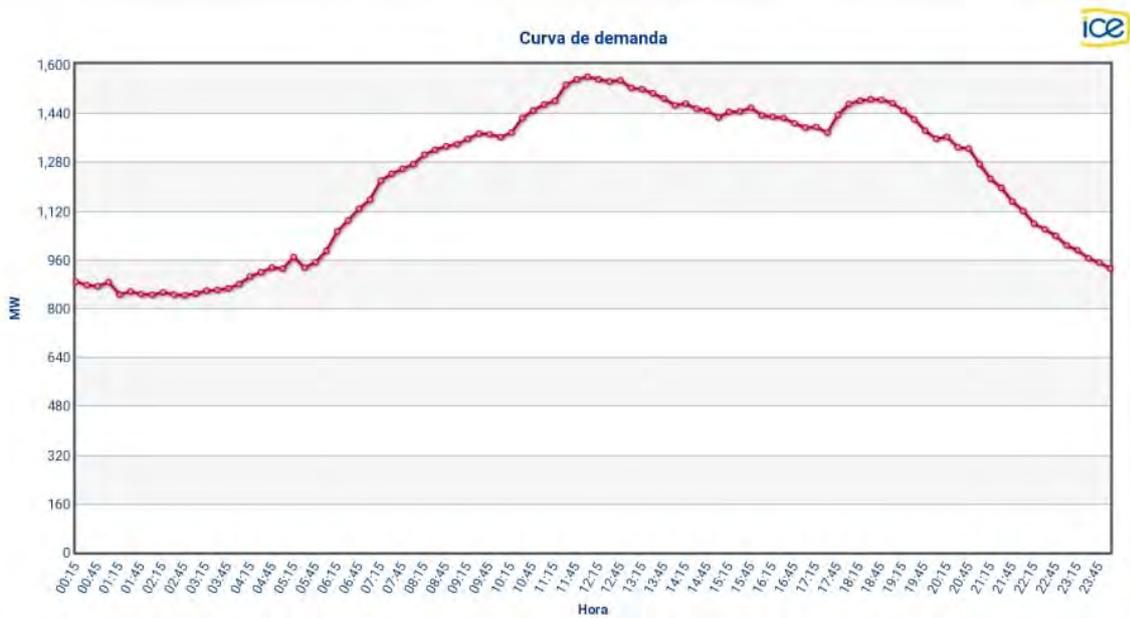


Figura 1.5. Picos de demanda para el 7-8 de setiembre 2020 (Centro Nacional de Control de Energía, Instituto Costarricense de Electricidad, 2020).



Figura 1.6. Picos de demanda para el 9-10 de setiembre 2020 (Centro Nacional de Control de Energía, Instituto Costarricense de Electricidad, 2020).

Dependiendo del momento del día y de la demanda energética, la electricidad presenta un precio mayor. Esto depende de dos principales factores: el primero de ellos consiste en la cantidad de plantas que se mantengan trabajando para generar

la electricidad demandada en el momento y el segundo corresponde a los recursos que sean utilizados para generar dicha electricidad. En los momentos de pico de demanda, se requiere mantener una mayor cantidad de plantas generando energía y con ello, una mayor cantidad de recursos para dar abasto a dicha demanda.

La integración de los dispositivos de almacenamiento energético permiten modificar la gestión de la energía almacenada durante los momentos en donde el recurso energético se encontraba disponible para que sea despachada en momentos en donde hay una mayor demanda, permitiendo de esta manera la reducción en las tarifas eléctricas de los hogares, industrias y comercios. Además de los beneficios para los consumidores a nivel económico, las empresas generadoras de electricidad no tendrían que mantener en funcionamiento plantas generadoras que pueden tener altos costos de producción y una mayor demanda de recurso, como se mencionó anteriormente (Lanifesta, M, 2020).

Calidad de la red eléctrica

La red eléctrica permite que las personas lleven a cabo cada una de sus actividades diarias, desde el uso de electricidad en los hogares, así como su uso en las industrias. Es por esta razón, que las diferentes empresas de generación de electricidad en el país buscan brindar un servicio de calidad. Esta calidad incluye aspectos como la estabilidad de la tensión en la red, suministrar ininterrumpidamente el servicio, así como aumentar la eficiencia, la resiliencia y la robustez de la red como respaldo ante una pérdida del fluido eléctrico.

Respecto a la tensión, se pueden dar diferentes problemas tales como un aumento, una reducción, un desbalance, fluctuaciones, inestabilidad e inclusive, un colapso de esta. Como prevención y solución a estas posibles situaciones, pueden utilizarse sistemas de almacenamiento de energía, los cuales presentan como principal ventaja la capacidad de una entrega de potencia en tiempo real y gracias a un convertidor de corriente, permite transformar la corriente directa que viene del dispositivo a una tensión que pueda ser utilizado en la red.

Por otro lado, se busca que la electricidad pueda llegar a la mayor parte del país de manera ininterrumpida. Es de esta manera que se incluye el uso de sistemas de

almacenamiento que puedan proveer energía. Debido a la dificultad de penetración de infraestructura adecuada para que sea llevada hasta un lugar de difícil acceso se implementan sistemas de almacenamiento, esto garantiza la universalidad de la electricidad y el compromiso con que la cobertura llegue a la totalidad del país.

Los sistemas de almacenamiento pueden brindar energía de respaldo ante una eventualidad ya que son capaces de soportar la demanda durante un tiempo determinado ante un corte inesperado, el cual puede afectar diferentes actividades como por ejemplo, industrias, hospitales, entre otros. Además, cuando estas caídas de energía suceden, los sistemas de almacenamiento a su vez permiten el restablecimiento de la red con el arranque autógeno, el cual consiste en el proceso de restauración del funcionamiento de una planta generadora de energía cuando no se cuenta con el apoyo directo de la red debido a una eventualidad (Wu *et al.*, 2019).

1.2. Tipos de almacenamiento energético

Ya que se conocen algunas de las ventajas que los métodos de almacenamiento energético ofrecen, es importante conocer en qué consisten y los diferentes tipos de almacenamiento que existen. Los dispositivos de almacenamiento energético se definen como aquellos sistemas que, como su nombre lo indica, almacenan alguna forma de energía que puede extraerse en un momento posterior para una determinada operación. Existen diferentes tipos de dispositivos de almacenamiento, dentro de los cuales se pueden mencionar de tipo electroquímico, químico, eléctrico-electromagnético, mecánico y térmico (Julien *et al.*, 2015).

Electroquímico:

Los sistemas electroquímicos pueden presentar diferentes clasificaciones, la primera de ellas se basa en la capacidad que tienen para recargarse, las baterías primarias no presentan esta característica, mientras que las baterías secundarias sí pueden ser recargadas. Además, existen sistemas que se basan según el estado físico de algunos de sus componentes, como los electrolitos, que pueden ser sólidos o líquidos o el estado de la totalidad de la celda, ya que ésta puede ser acuosa o no acuosa. Por último, las baterías pueden clasificarse según la temperatura que puedan soportar,

algunas son de baja temperatura y otras de alta temperatura (Julien *et al.*, 2015).

El almacenamiento de energía en estas baterías, dependerá de la energía de enlace que pueda darse entre dos diferentes compuestos contenidos en dos electrodos, denominados ánodo y cátodo. Algunos ejemplos de dispositivos de almacenamiento electroquímico involucran a las baterías clásicas, las baterías de flujo y las baterías de sales fundidas.

Químico:

El almacenamiento de energía de tipo químico es posible cuando dos elementos químicos o moléculas son capaces de reaccionar cuando ambas entran en contacto, lo cual produce un alto valor de energía de enlace. Consiste en la utilización de combustibles de tipo químico con el fin de lograr tanto el almacenamiento como el transporte de la energía y de esta manera, generar energía ya sea de tipo eléctrica o de tipo mecánica, dependiendo del uso que se le quiera dar. Dentro de los principales ejemplos de almacenamiento químico que son utilizados, se pueden mencionar el amoníaco, el hidrógeno, el metanol, entre otros (Julien *et al.*, 2015).

Eléctrico y electromagnético:

La energía en estos almacenadores es guardada en forma de campos eléctricos o magnéticos mediante el uso de capacitores o dispositivos superconductores. Por ejemplo, en los capacitores la energía se encuentra almacenada en el campo eléctrico que se produce entre dos electrodos, lo cual se traduce en una tensión que es equivalente a la diferencia de potencial eléctrico entre estos electrodos. Por otro lado, en los superconductores las altas corrientes que pasan a través de sus bobinas serán equivalentes a la energía cinética que será disponible para su uso. Los dispositivos más utilizados en este caso son los supercapacitores (Méndez *et al.*, 2020).

Mecánico:

El almacenamiento mecánico consiste en almacenar energía potencial o energía cinética sobre algún material, mediante el uso de instalaciones que posteriormente permiten la generación de electricidad. La energía almacenada consiste en una re-

lación directa entre la fuerza que se aplique sobre un material y la distancia sobre la que esta fuerza opera. Existen diferentes dispositivos mecánicos que permiten el almacenamiento de la energía, ya sea cinética o potencial, dentro de los cuales se pueden mencionar el almacenamiento de gas comprimido, turbo bombeo o pumped-hydro y volantes de inercia o Flywheels (Huggins, 2016).

Térmico:

Este tipo de sistemas de almacenamiento se definen como aquellos que tienen el potencial de incrementar el uso efectivo de la energía térmica y además, facilitar el control de la producción térmica a gran escala. Este almacenamiento de calor, puede darse a través de diferentes mecanismos tales como calor sensible, sistemas de sorción o procesos termoquímicos (García, 2017).

1.3. Baterías electroquímicas de almacenamiento energético clásicas

Las baterías de almacenamiento energético de tipo electroquímico consisten en una serie de celdas electroquímicas acopladas que permiten la constante conversión entre energía química y eléctrica y viceversa. El mecanismo general por el cual la celda electroquímica funciona consiste en el movimiento de electrones de un electrodo a otro debido a la presencia de un circuito externo, que con la implementación de corriente logra el paso de electrones entre estos a través de un medio conocido como electrolito (Fernández y Hermana, 2019).

Las baterías tienen la capacidad de llevar a cabo una serie de reacciones reversibles de tipo electroquímico, esto quiere decir, una reacción de reducción, que es aquella en donde se da la ganancia de los electrones que las especies pierden en el segundo tipo de reacción electroquímica, conocida como oxidación (Chang, 2017). Esta característica es la que permite que estas baterías puedan recargarse y descargarse según la necesidad y de esta manera, ser utilizadas durante muchos ciclos por el consumidor.

Las celdas se encuentran conformadas por diferentes elementos que dan paso a las reacciones redox mencionadas anteriormente. En la Figura 1.7, es posible observar un diagrama simplificado del funcionamiento de una batería, en donde se indica en qué electrodos se dan las reacciones de oxidación y reducción, así como las posibles direcciones del flujo de electrones gracias al circuito exterior dependiendo de la etapa de carga o descarga de ésta (Fernández y Hermana, 2019).

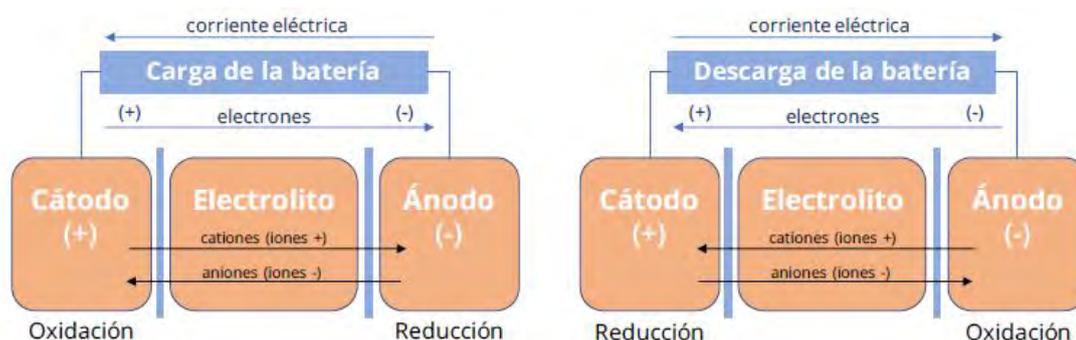


Figura 1.7. Diagrama general de una batería de almacenamiento de tipo celda electroquímica en sus ciclos de carga y descarga (Fernández y Hermana, 2019).

En primer lugar, se encuentran los dos electrodos, un electrodo en donde se da la reacción de oxidación o pérdida de electrones, conocido como ánodo y en el otro conocido como cátodo, se lleva a cabo la reacción de reducción o ganancia de electrones. La transferencia de los electrones que se pierden a partir de la reacción de oxidación en el compartimento anódico de la celda hasta el compartimento catódico en donde se da la reducción, es posible gracias a un circuito externo que permite dicha transferencia electrónica. Además, es importante mencionar que los electrones que circulan por el circuito exterior de la celda lo hacen desde el punto en donde haya el menor potencial hasta el punto en donde exista un mayor potencial (Fernández y Hermana, 2019).

Por otro lado, se encuentran los electrolitos y tienen la función de actuar como una especie de filtro que no deja pasar a las especies electrónicas ya que solamente permite el paso de las especies iónicas. Cuando la ruta de los electrones es detenida, la reacción no puede continuar. Además, la transferencia de los iones que se generan en una reacción de reducción y que se intercambian entre las zonas anódicas y catódicas para lograr el equilibrio entre cargas se da a través del electrolito. Los

electrolitos pueden ser de diferentes materiales e incluso, pueden encontrarse en fase sólida o fase acuosa, por ejemplo (Fernández y Hermana, 2019).

1.3.1. Parámetros de elección de baterías electroquímicas por parte del consumidor

La configuración y la cantidad de celdas electroquímicas independientes que se acoplan para conformar una batería dependerá de los requerimientos que se busquen para lograr que los parámetros posicionen a un tipo de batería sobre otra. Existen diferentes parámetros que un consumidor toma en cuenta a la hora de la elección de una batería, debido a las especificaciones que se busquen y el uso que se le vaya a dar a estas.

Tensión nominal

Consiste en la tensión o el voltaje que una batería no debe sobrepasar en su funcionamiento. Ésta se encuentra determinada por la energía involucrada en una transferencia electrónica e iónica. La transferencia de iones en el electrodo, dependerá principalmente de la estructura cristalina de este. La reacción química que se lleva a cabo en la celda electroquímica requiere del uso de electrodos porosos y con un tamaño de partícula pequeño. Por otro lado, la transferencia de electrones dependerá de la función de trabajo de la tensión nominal o la diferencia de potencial entre un electrodo y otro (Álvarez *et al.*, 2017).

Energía Específica

Se define como la relación entre la densidad de energía de una celda o una batería y el peso (kg), puede ser determinada por una prueba de descarga de ésta a una corriente adecuada para propiciarlo. Es uno de los principales aspectos que determinan la funcionalidad de una batería (de Kuyper, 2018). Por otro lado, la densidad de energía corresponde a la energía por unidad de volumen en un espacio determinado (Young y Freedman, 2013).

Ciclo de vida útil y tasa de autodescarga

Corresponde a la cantidad de procesos completos de carga y descarga que una batería es capaz de completar hasta que la capacidad nominal de la batería disminuya hasta un 80% de la profundidad de descarga de ésta (Julien *et al.*, 2015). Un aspecto a considerar a la hora de determinar la vida útil de una batería es la tasa de autodescarga, la cual es el porcentaje de la capacidad que se pierde cuando no se encuentra en uso así como la temperatura y la tensión a la cual la batería deba trabajar.

Capacidad

Representa la cantidad de carga que una batería es capaz de acumular y se mide en Amperios·hora. Existen dos términos importantes de diferenciar para comprender la capacidad de una batería. El primero de ellos consiste en la capacidad nominal, la cual indica la máxima cantidad de carga que se puede extraer de una batería en un tiempo determinado. Por otro lado, la capacidad real es la cantidad de carga "real" que se extrae de una batería en un tiempo determinado y difiere de la capacidad nominal ya que se da la influencia de factores como la temperatura de operación, la vida útil de la batería, la antigüedad, la velocidad de carga y descarga, entre otros (Álvarez *et al.*, 2017).

Tasa C o C-rate

Este representa uno de los tres parámetros que permiten determinar la velocidad de carga y descarga de una batería. Julien *et al.*, (2015) mencionan que el *C-rate* se utiliza como una medida de la tasa a la cual una batería se descarga en relación a su capacidad, además de que este parámetro permite expresar la corriente de descarga/carga para normalizar los datos dependientes de dicha capacidad, según el tipo de batería del cual se esté tratando. La corriente que una batería entrega depende tanto de la capacidad nominal como del número de horas en que dura cargándose o descargándose.

Estado de carga (SOC)

Al igual que el valor *C-rate*, este parámetro también define la velocidad de carga y descarga de la batería y es sumamente importante para el usuario, ya que corresponde al porcentaje del total de la carga que muestra la cantidad de energía que hay disponible en una batería para un momento determinado (Julien *et al.*, 2015).

Profundidad de descarga

Lanifiesta, M (2020) indica que la velocidad y la cantidad de ciclos de carga y descarga de la batería dependen de este parámetro. Los fabricantes de baterías utilizan la profundidad de descarga máxima como una especificación de cada tipo de batería para saber qué porcentaje de la energía almacenada es posible extraer sin causar algún daño en la batería producto de los procesos reversibles que se llevan a cabo en los electrodos y propiciar una optimización del funcionamiento de ésta. Entre mayor sea la profundidad de descarga de la batería sin tener un efecto negativo e su desempeño, esta se vuelve más cotizada en el mercado.

Eficiencia

Indica la relación que existe entre la cantidad de energía total que una batería es capaz de entregar y la energía que se requiere para una carga completa de dicha batería (Zhang y Mi, 2011). Un concepto importante involucrado en este parámetro es la eficiencia coulombica, la cual representa la relación que existe entre la capacidad de descarga y la capacidad de carga en un ciclo definido.

Operación, mantenimiento y seguridad

Para el consumidor no solamente es importante el costo de una batería en el momento de su compra, también se debe de considerar el costo de la operación y el mantenimiento que conlleva el dispositivo. Algunas baterías electroquímicas son recargables, esto quiere decir, que pueden soportar varios ciclos de carga y descarga y funcionar por periodos prolongados. Para propiciar una vida útil más extensa respecto a las baterías desechables, se debe de invertir capital en los requerimientos para llevar a cabo un constante mantenimiento de la batería, así como velar por la

operación de manera adecuada. Las especificaciones de estos dos parámetros dependerán del tipo de batería con la cual se esté trabajando y otros factores como el volumen de esta y los materiales con los que se fabrique (Lanifiesta, M, 2020).

Por otro lado, la seguridad a la hora de instalar una batería y ponerla en funcionamiento es sumamente importante para la elección del tipo hacia el cual se inclinará un consumidor. La seguridad también va de la mano con su fabricación, los materiales que conformen la batería. Muchas baterías electroquímicas contienen químicos que pueden ser corrosivos y generar daños en la salud de las personas. Se vuelve esencial conocer las especificaciones de las sustancias que conforman la batería con la que se desee trabajar (Lanifiesta, M, 2020).

1.3.2. Principales baterías electroquímicas clásicas de tipo secundario en el mercado energético

Las baterías electroquímicas de tipo secundario pueden utilizarse durante un prolongado tiempo gracias a la capacidad que tienen de soportar varios ciclos de carga y descarga o varios ciclos de reacciones reversibles de oxidación y reducción para llevar a cabo dichos procesos de carga y descarga. Dentro de las principales, se encuentran las baterías de plomo-ácido, las baterías alcalinas, que son aquellas que contienen níquel y las baterías de tipo ión-litio.

Baterías de Plomo-ácido:

El surgimiento de estas baterías se da gracias a las investigaciones realizadas por Gastón Planté desde inicios de la década de los años sesenta en el siglo XIX. Inicialmente, estudió la polarización entre dos electrodos idénticos sumergidos en una solución acuosa de ácido sulfúrico y a partir de esto, propone la primera batería recargable de plomo-ácido en una configuración de nueve celdas comprimidas y conectadas en paralelo. Es a partir del año 1873 en donde se da la producción de la primera batería plomo-ácido de Planté (Pavlov, 2011). En el Cuadro 1.1 se aprecian algunas ventajas y desventajas de esta tecnología.

Cuadro 1.1. Características principales de las baterías de plomo-ácido (Díaz-González *et al.*, 2012).

Ventajas	Desventajas
Tecnología bastante madura	Comportamiento deficiente a partir de los 45 °C, por lo que requiere un sistema de gestión térmica.
Más barata que otras tecnologías que se encuentran en el mercado.	Baja densidad de energía, entre 50 (Wh)/L - 90 (Wh)/L.
Capacidad de entregar alta potencia y almacenamiento energético por largos periodos.	Baja energía específica, entre 25 (Wh)/kg - 50 (Wh)/kg
Ciclo de vida comprendido entre los 1200-1800 ciclos.	Propensas a sufrir de sulfatación.
Eficiencia en su ciclo de vida de un 75 % - 80 %	
Tasa de autodescarga menor a 0,1 % - 0,3 %	
Bajo mantenimiento	
Tiempo de respuesta rápido	

Baterías Alcalinas:

Estas baterías comprenden todas aquellas conformadas por níquel y un segundo o tercer elemento. Las primeras baterías alcalinas surgen en 1899 por las investigaciones de Waldemar Junger en las de tipo níquel-cadmio (Ni-Cd). Dentro de las principales clasificaciones se encuentran las de níquel-cadmio, níquel-metal-hidrógeno (Ni-M-H), níquel-hidrógeno (Ni-H), y níquel-metal (Ni-M) como las de níquel-hierro y níquel-zinc (Díaz-González *et al.*, 2012).

Las baterías alcalinas se encuentran conformadas por un electrodo positivo que corresponde a una especie de níquel, un electrodo negativo, que puede variar según el tipo de batería alcalina y que además, su especie determina su voltaje nominal y un electrolito que es una solución alcalina como el hidróxido de potasio (Díaz-González *et al.*, 2012).

Las baterías alcalinas en general, presentan el principal problema de sufrir efecto memoria, el cual disminuye la capacidad de estas y dificulta la operación de la celda, disminuyendo también la vida útil de la batería. Las de tipo níquel-cadmio son las más propensas a sufrir esto, ya que muchas de las nuevas tecnologías de baterías alcalinas han buscado disminuir esta problemática. Otras características de estas baterías se aprecian en el Cuadro 1.2.

Cuadro 1.2. Características principales de las baterías alcalinas (Díaz-González *et al.*, 2012).

Ventajas	Desventajas
Baterías más comerciales	Baja resistencia interna, ofrecen un proceso de descarga rápido.
Largos ciclos de vida, aproximadamente 3500 ciclos.	Son más costosas que las baterías plomo-ácido.
Bajo mantenimiento	Alta toxicidad por la presencia de níquel y cadmio.
Tolerantes a temperaturas extremas de operación y ambientales.	Alta autodescarga
	Sufren del efecto memoria

Baterías de Ión-Litio:

Este es el tipo de baterías en el cual se hará énfasis, debido a que es la batería electroquímica clásica con mayor potencial para el consumidor debido a sus características técnicas para el almacenamiento energético. Además, las baterías de ión-litio han tenido un crecimiento en su demanda mundial y se proyecta que esta siga aumentando a través de los próximos años, como posteriormente será mencionado.

Las investigaciones que se desarrollan en torno a estas baterías en la actualidad consisten en dos principales líneas. La primera de ellas se dirige en la fabricación de cátodos más eficientes en las baterías, que ofrezcan mejoras en sus características técnicas y que disminuyan costos de la manufactura de las baterías. La segunda línea consiste en los métodos de obtención de sales de litio para la fabricación de los cátodos de las baterías, así como las fuentes de extracción a partir de las cuales

pueden obtenerse dichas sales de litio, de manera eficiente, lo menos invasiva ambientalmente y espacialmente, entre otras.

Estas baterías presentan una serie de ventajas y desventajas que se pueden apreciar en el Cuadro 1.3.

Cuadro 1.3. Características principales de las baterías de ión-litio (Díaz-González *et al.*, 2012); (Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, 2017).

Ventajas	Desventajas
Alta densidad energética, entre los 170 (Wh)/L - 300 (Wh)/L	Alta fragilidad, por lo que requieren complicados sistemas de control de temperatura y tensión.
Alta energía específica 75 (Wh)/kg - 125 (Wh)/kg	Sensibles a la profundidad de descarga.
Rápida capacidad de carga y descarga	Más costosas que el resto de tecnologías en el mercado.
Eficiencia comprendida entre 78 % - 97 %	
Largos ciclos de vida útil, 3000-3500 ciclos.	
Baja autodescarga, entre 1-5 %	

1.3.3. Funcionamiento general de las baterías electroquímicas de tipo ión-litio

La batería de tipo ión-litio está conformada por placas anolíticas (mezcla de grafito y cobre) y catolíticas (óxido de metal de litio), aislados por un separador que consiste en una membrana porosa y la celda está llena a su vez, por un electrolito líquido orgánico no acuoso con sales disueltas de litio. Las áreas catódicas y anódicas se encuentran delimitadas por separadores porosos de polipropileno o polietileno, que permiten el paso de los iones litio (Li^+) producto de reacciones electroquímicas. Así mismo, cuentan con dos colectores metálicos a los extremos de la batería desde donde los electrones portadores de energía migran del negativo al positivo a través

de un cable externo (Leuthner, 2018). La Figura 1.8 muestra la configuración común de una celda de batería ión-Li.

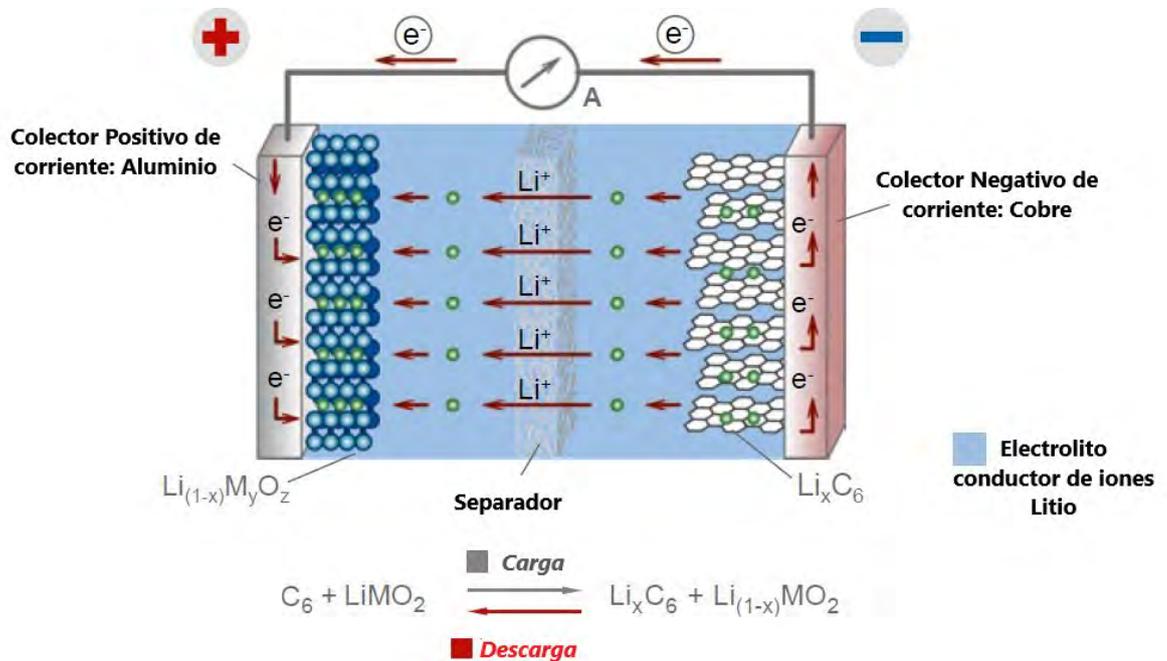


Figura 1.8. Diagrama general de la configuración de una celda en una batería de tipo ión-litio (Leuthner, 2018).

El funcionamiento de una batería ion-litio consiste en el almacenamiento de energía y su proceso de descarga se da por la oxidación del litio metálico dentro. Con este proceso, se producen iones litio que se difunden por los electrolitos contenidos en las baterías hasta que se logran intercalar en la estructura del cátodo. La carga de la batería de ión-litio corresponde a la intercalación de dichos iones, mientras que la descarga es el proceso contrario correspondiente a una desintercalación de estos (Marchini, 2018).

CAPÍTULO 2: MERCADO MUNDIAL DE LAS BATERÍAS DE TIPO IÓN-LITIO

El litio es uno de los elementos utilizados por excelencia como materia prima para la fabricación de los cátodos en las baterías de almacenamiento energético debido a que presenta diferentes características físicas y electroquímicas que lo benefician sobre otras tecnologías de baterías. Además, el litio es el vigésimo quinto elemento más abundante en la corteza terrestre, con aproximadamente ochenta millones de toneladas alrededor del mundo, entre salmueras continentales, geotérmicas, minerales y agua de mar (U.S. Geological Survey, 2020). Bolivia es el país con mayor cantidad de reservas con veintiún millones de toneladas, seguido por Argentina, Chile y Australia, con diecisiete, nueve y seis millones de toneladas, respectivamente.

Los procesos actuales de extracción de sales de litio ofrecen altas eficiencias, además de numerosos métodos que se encuentran en fase de investigación y la existencia de diversas fuentes de litio como los lagos de salmueras, minerales y en menor proporción, el mar.

2.1. Generalidades del litio

El litio es el metal más ligero con una masa molecular de 6,94 g/mol y una densidad de 0,51 g/cm³. Presenta un alto potencial de reducción y una alta densidad de energía en las baterías de tipo primario y secundario, que cuenten con la presencia de este elemento, debido a la presencia de electrolitos no acuosos orgánicos. Esto permite que la batería presente un potencial de celda superior a una batería en donde se utilice un electrolito de tipo acuoso. Por otro lado, el litio metálico presenta el mayor potencial redox estándar con respecto a una referencia de hidrógeno, con un valor de -3,04 V, además de ser el elemento más electropositivo que es posible encontrar de manera natural (Marchini, 2018).

Estas características han abarcado la mayor parte del interés en su uso. Al paso de los años se han derivado diferentes estudios acerca de procesos de extracción más eficientes, que requieran una menor inversión de tiempo y espacio físico así como

la importancia de que estos no sean invasivos en el ambiente, como los propuestos en diferentes investigaciones que serán mencionadas posteriormente. Tienen como principal objetivo la búsqueda de un procesamiento eficiente de los recursos de litio utilizando fuentes naturales, como las mencionados anteriormente, así como el recuperado a partir del reciclaje de las baterías. Sin embargo, el principal problema de fuentes naturales como las salmueras, los minerales y el agua de mar radica en la relación que existe entre los compuestos de litio con respecto a otras sales de elementos como el sodio, el potasio o el cloro, conocidas como impurezas.

Gracias a estos métodos de extracción, es posible obtener sales de litio para la fabricación de baterías, debido a que el litio metálico no puede encontrarse de manera natural debido a su alto grado de reactividad con el aire y el agua. Este se puede obtener en forma de sales de litio como cloruro de litio (LiCl), hidróxido de litio (LiOH) y carbonato de litio (Li_2CO_3).

Posterior a su extracción, es necesario el procesamiento químico y físico para la obtención de una sal de litio de grado batería. Finalmente, la sal de litio es enviada a una empresa encargada de la fabricación de baterías la cual consiste en la construcción de una celda electroquímica que utiliza litio en sus electrodos que será implementada en diferentes dispositivos o simplemente utilizadas como instrumento de almacenamiento energético a gran escala.

2.2. Mercado mundial de las baterías de tipo ión-litio

2.2.1. Evolución del mercado mundial de baterías de ión-litio

El estudio de los dispositivos de almacenamiento energético inicia desde el siglo XIX con investigaciones de Gastón Planté (1859) y Georges Leclanché (1866) que dan paso a las tecnologías de baterías plomo-ácido recargables y alcalinas y plomo-ácido, respectivamente y que actualmente son utilizadas. Existía el conocimiento por parte de los investigadores de la posibilidad de almacenar energía en un dispositivo gracias al descubrimiento hecho por Alessandro Volta anteriormente en el siglo XVIII. Posteriormente a inicios del siglo XX se da la búsqueda de nuevas tecnologías que ofrecieran una mayor capacidad de almacenamiento, con nuevos ma-

teriales como níquel-cadmio y que también fuesen recargables (Scrosati, 2011).

Fue hasta la década de los años sesenta en donde se da un interés por la búsqueda de materiales que ofrecieran no solo una mayor capacidad de almacenamiento, también se buscaba que las nuevas tecnologías presentaran características como una alta densidad energética, larga duración y un menor tamaño y peso, esto producto del auge de nuevos mercados como los dispositivos médicos y nuevos dispositivos portátiles. De esta manera, fue posible encontrar en el mercado la primera batería de tipo ión-litio en 1969 correspondiente a celdas conformadas por un electrodo de litio y un electrodo de óxido de silicio (IV) (Reddy *et al.*, 2020).

Uno de los principales problemas de tecnologías como la mencionada radicaba en la inestabilidad del litio metálico con el agua, por lo que las investigaciones que surgen a partir de esta década se dirigieron en dos líneas, en la búsqueda de materiales que estuvieran compuestos por litio para los electrodos, así como el uso de electrolitos no acuosos.

En la década de los años setenta, los dispositivos que requerían el uso de baterías, principalmente de baterías ión-litio toman fuerza con la salida al mercado de productos como cámaras, juguetes, entre otros. Estos dispositivos utilizaban baterías de tipo primario y al observar este éxito, además de la creación de nuevos dispositivos conforme pasaban los años, requirió de la implementación de baterías de tipo secundario, las cuales tienen su salida al mercado para el inicio de los años ochenta y es a partir de este momento que este tipo de dispositivos de almacenamiento se convierten en los seleccionados por excelencia por los consumidores (Reddy *et al.*, 2020).

Los mayores retos de los investigadores en la actualidad consisten en la obtención de nuevos electrodos que permitan una mayor capacidad de almacenamiento energético y así, alargar el tiempo útil de funcionamiento en las celdas. Estos problemas surgen debido a factores como la pérdida de masa de los electrodos producto de la disolución de estos en los electrolitos que contienen las batería. También, se ha buscado trabajar con nuevas propuestas de electrolitos que eviten esta problemática de una degradación a largo plazo. Por ejemplo, el uso de nuevos electrolitos orgánicos no acuosos que no afecten la estabilidad del litio metálico, como las membranas

poliméricas o electrolitos líquidos a base de moléculas orgánicas como parte de las investigaciones desarrolladas por el MIT (García, G, 2021).

Por otro lado, el surgimiento de nuevas tecnologías como lo son las baterías de tipo litio-aire proyectan alargar el mercado de este tipo de baterías con tecnología de iones litio durante los próximos años, antes que considerar tecnologías como el hidrógeno (Callejo, A, 2021). Las proyecciones de la demanda de litio para los siguientes años tienden al aumento, como puede apreciarse en la Figura 2.9.

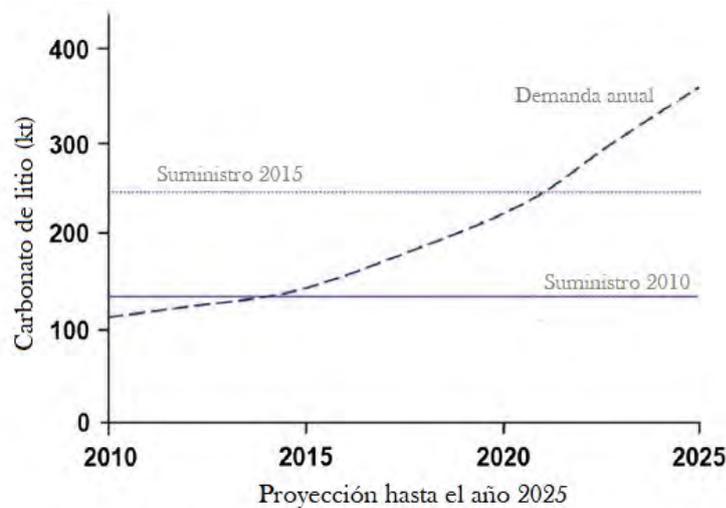


Figura 2.9. Proyecciones años 2010-2025 de la demanda de las kilo toneladas de carbonato de litio en el mundo (Choubey *et al.*, 2016).

2.2.2. Manufactura de baterías de tipo ión-litio

Las baterías ión-litio pueden clasificarse en tres tipos según su diseño: cilíndricas, prismáticas y *pouch* o bolsa. Además, exponen las operaciones unitarias que son utilizadas actualmente para la manufactura de las baterías de tipo ión litio. El proceso general se puede dividir en tres etapas, las cuales consisten en la manufactura de los electrodos, seguido de el ensamblaje de las celdas y el acabado de la batería (Heimes *et al.*, 2018).

Manufactura de electrodos:

- *Mezclado y dispersión:* Consiste en la mezcla de los componentes que dan paso a las capas de material activo que recubren las láminas de los electrodos. Acá se mezclan en seco los materiales activos (grafito en el caso del ánodo y $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$ en el caso del cátodo), así como el material conductor que generalmente es carbón, los aditivos y el aglutinante. Seguidamente, se lleva a cabo una dispersión en húmedo, en donde se añade el solvente. La mezcla se lleva a cabo durante un periodo de entre treinta minutos o cinco horas, a una temperatura comprendida entre los $20\text{ }^\circ\text{C}$ - $40\text{ }^\circ\text{C}$.
- *Recubrimiento y secado:* Estas dos etapas se hacen de manera continua cada vez que se recubre un lado de la lámina del electrodo (cobre en el caso del ánodo y aluminio en el caso del cátodo) con las mezclas de electrodos obtenidas anteriormente, buscando un espesor que comprende entre los $5\text{ }\mu\text{m}$ - $25\text{ }\mu\text{m}$, dependiendo del diseño de la celda. En las etapas de secado se elimina gran parte del solvente aplicando un perfil de temperaturas comprendido entre los $50\text{ }^\circ\text{C}$ - $160\text{ }^\circ\text{C}$, para que posteriormente la lámina sea enfriada a temperatura ambiente.
- *Calandrado:* Las láminas recubiertas y secas pasan por una etapa de descarga estética y limpieza para posteriormente ser comprimidas por acción de rodillos que ejercen presión de línea de valores mayores a 2500 N/m pero con el cuidado de que esta no sea lo suficientemente alta como para generar grietas por tensión. En esta etapa también, se reduce la porosidad del electrodo de un 50% hasta valores de entre 40% y 20% .
- *Corte de láminas:* Las láminas de electrodos vienen en forma de rollos de material hasta esta etapa y acá, se procede a cortarlos en rollos de menor longitud, aproximadamente $600\text{-}300\text{ mm}$ de ancho de corte, con el uso de cuchillas de laminación. Posterior a su corte, deben de ser limpiadas y enrolladas nuevamente para el siguiente paso.
- *Secado al vacío:* Los rollos de electrodos se colocan en un horno al vacío a

una temperatura de 60 °C - 150 °C durante un periodo de 12 - 30 horas para retirar la humedad provocada por el solvente que no pudo ser retirada en la etapa de secado.

Ensamblaje de la celda:

Esta etapa puede presentar variaciones en sus procesos dependiendo del tipo de diseño de celda que se esté fabricando. De manera general, esta etapa se encuentra comprendida por los siguientes procesos:

- *Apilado/ bobinado*: La operación de apilado es utilizada exclusivamente para las baterías de tipo *pouch* o bolsa. Consiste en el apilamiento repetitivo de los electrodos y las láminas de separación en la configuración del diseño de la celda: ánodo, separador, cátodo, separador. En el caso del bobinado que es utilizado en las celdas prismáticas y cilíndricas, el acomodo de las láminas se da por medio de un enrollado alrededor de un mandril (prismáticas) o en un "pin central" (cilíndricas) en la misma secuencia que en el caso de las de tipo bolsa. Cuando la configuración está lista, se procede a fijar las láminas ordenadas con cinta adhesiva para que pasen a la siguiente etapa.
- *Empacado*: En esta etapa se busca unir las láminas de la celda con el denominado *housing* de metal de la batería para las prismáticas y cilíndricas o en la bolsa de aluminio, en el caso de las de tipo *pouch*. Esta unión puede darse por medio de soldadura o ultrasonido láser y generalmente se deja sin sello a las secciones inferiores de la batería para el paso posterior de llenado con el electrolito. Los diseños prismáticos y cilíndricos llevan además un material aislante que protege los bobinados de láminas.
- *Llenado con el electrolito*: Independientemente del diseño de la celda, consiste en dos etapas. La primera de ellas se denomina llenado y es en donde el electrolito ingresa a la batería con ayuda de una aguja dosificada, debe de realizarse al vacío. Posteriormente, se lleva a cabo una etapa de humectación, en donde se aplica presión a la celda para activar el efecto capilar de ella. Finalmente,

las celdas se sellan al vacío.

Acabado de la celda:

- *Formación:* En esta etapa se da un proceso de carga y descarga de las celdas de la batería, con respecto a las curvas de corriente y voltaje estándar con las que se cuenta. Durante esto, los iones de litio se incrustan en la estructura cristalina del grafito en el ánodo, además de que se da la formación de la Interfaz de Electrolito Sólido de la batería, la cual consiste en una capa entre el electrolito y el electrodo. Para el caso de las baterías de tipo bolsa, durante esta etapa tiende a formarse gas, por lo que debe de desgasificarse la celda y posteriormente, se vuelve a sellar al vacío.
- *Envejecimiento:* Se lleva a cabo el proceso de envejecimiento de la batería, controlando las características y el rendimiento de estas periódicamente durante periodos de hasta tres semanas, con el fin de garantizar la calidad.
- *Pruebas finales de línea (EOL):* Finalmente, para que las baterías estén listas para su venta, se aplican pruebas de pulso, resistencia interna, inspecciones visuales, entre otras.

2.3. Fuentes naturales de extracción de sales de litio

La alta demanda de las baterías de litio producto del constante uso y crecimiento de los dispositivos portátiles, así como el almacenamiento energético, ha provocado la búsqueda de nuevas fuentes de obtención de litio para suplir la demanda en los siguientes años. Las empresas norteamericanas y europeas son las que dominan el mercado de la extracción de las sales de litio a partir de fuentes naturales. Posteriormente se mencionarán algunas de las tecnologías que son utilizadas para la extracción de compuestos de litio a partir de salmueras geotérmicas, sin embargo, la minería también es un mercado que predomina para la obtención de este elemento con gran valor económico debido a las ventajosas propiedades que ofrece respecto a otras tecnologías de baterías.

Los recursos limitados de las fuentes de litio podrían convertirse eventualmente en un problema producto de un aumento en el consumo del litio que se proyecta para años posteriores, como puede apreciarse en la Figura 2.9 (Yang *et al.*, 2018). El consumo promedio proyectado en el periodo 2015 - 2050 es de 5,11 millones de toneladas de carbonato de litio (Li_2CO_3). De la mano a esto, muchos de los procesos comerciales que consisten en la extracción a partir de salmueras continentales y minerales presentan limitantes que se mencionarán más adelante, lo que abre el paso a fuentes de extracción no convencionales como las salmueras geotérmicas y el agua de mar.

2.3.1. Salmueras geotérmicas

Las salmueras consisten en fuentes de agua con diferentes iones disueltos en ella y pueden clasificarse principalmente en dos grandes tipos: las salmueras continentales y las salmueras geotérmicas. Consiste en la mayor fuente de extracción de compuestos de litio, con un 59% de la producción mundial que se traduce en aproximadamente cuarenta millones de toneladas, de las cuales alrededor del 66% se ubican en el triángulo del litio ubicado entre Bolivia, Argentina y Chile, zona en donde principalmente hay salmueras continentales (Meng *et al.*, 2019). Las salmueras corresponden a la principal fuente de extracción debido a su contenido de litio (más de 100 mg/L, comúnmente en las zonas comerciales) y en los últimos años ha crecido el mercado de las salmueras geotérmicas al ofrecer un método más ecológico que la extracción desde fuentes como los minerales.

Es un campo cuyas investigaciones inician posterior a la extracción a partir de minerales; sin embargo, en algunas zonas como Sudamérica y Norteamérica es posible obtener mayor cantidad de litio en salmueras tanto continentales como geotérmicas, que en los minerales que se explotan en algunas zonas de Australia. Sin embargo, esto dependerá de la composición de la salmuera así como del volumen que sea posible tratar y las condiciones climáticas del lugar en donde se encuentre.

Dentro de las ventajas que estas ofrecen, principalmente, son que los procesos binarios asociados a la extracción del carbonato de litio pueden ser usados para obtener fluidos de alta temperatura, además de que las salmueras contienen dema-

siadas sales que pueden ser usadas como productos de alto valor. Por último, el “flash steam” o vapor flash de temperaturas cercanas a 325 °C que se obtiene en los procesos de extracción de litio puede ser utilizado para generar potencia (Paranthaman *et al.*, 2017).

Las salmueras pueden ser clasificadas en diferentes tipos, basándose en la naturaleza de los iones provenientes de las sales que los componen y la presencia de estas depende principalmente del clima de la región geográfica en donde se ubiquen. Dentro de los principales componentes de las salmueras se encuentran: sodio, calcio, potasio, cloro, sílica, sulfatos y bicarbonatos. Sin embargo, estudios arrojan la presencia de litio en menor cantidad que los mencionados anteriormente, pero lo suficientemente alta para que pueda ser aprovechada si las salmueras se encuentran concentradas (The Geothermal Communities (GEOCOM), 2010). Aunque en muchas de las zonas comerciales anteriormente mencionadas es posible encontrar salmueras continentales con composiciones mayores a los 100 mg/L, en zonas como Costa Rica, se tienen salmueras geotérmicas en donde el contenido de litio puede encontrarse entre los 3 mg/L - 9 mg/L, siendo Guanacaste la zona en donde se ha cuantificado la mayor cantidad, según datos registrados por el Instituto Costarricense de Electricidad.

2.3.2. Minerales

Como se mencionó anteriormente, el litio es uno de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, aproximadamente hay alrededor de ciento treinta y un minerales que presentan litio en su composición, según datos reportados por (Barthelmy, D, 2014). Los minerales representan aproximadamente un 25 % de las reservas mundiales de litio y son la segunda fuente de después de las salmueras, tanto continentales como geotérmicas. Las minas comerciales se encuentran principalmente en Chile, Argentina y en Australia.

Sin embargo, existen algunas problemáticas con respecto a los minerales. En primer lugar, existe una distribución mundial de las fuentes minerales no equitativa que permite que ciertos países tengan mayores reservas en comparación a otros. Por otro lado, las tecnologías de extracción y procesamiento de los diferentes minerales y la concentración en los minerales (aproximadamente entre 20 mg/L - 70 mg/L) permi-

te una obtención de litio menor que en fuentes como las salmueras. Otro problema consiste en que las fuentes no son infinitas, conforme pasan los años y se explotan las minas, se da un agotamiento de minerales de alto grado lo que conlleva a la explotación de minerales de menor grado. Esto implica a su vez, que para explotar estas fuentes se requiera una mayor inversión energética y una mayor inversión monetaria (Bardi, 2010).

De manera general los procesos de extracción de compuestos de litio en los minerales inicia con una concentración de estos minerales con etapas como reducción de tamaño, flotación, separaciones ópticas o separaciones magnéticas. Posteriormente se obtiene un concentrado de óxido de litio (aproximadamente 4-6 % del mineral) para que pase a una etapa de quemado y lixiviación para extraer el litio. Sin embargo, es importante mencionar que en las etapas de proceso se debe de contemplar también la remoción de impurezas como hierro, calcio, magnesio, potasio o sodio. Finalmente, es posible extraer una sal de litio que puede ser carbonato de litio (Li_2CO_3) o cloruro de litio (LiCl). Las principales tecnologías utilizadas para extraer los compuestos de litio en los minerales consisten en extracciones metalúrgicas, procesos de precipitación, y procesos ácidos, alcalinos o térmicos (Choubey *et al.*, 2016).

Existen algunos minerales que mayoritariamente son explotados debido a sus altos contenidos de litio en sus composiciones respecto a otros minerales que se encuentran en la corteza terrestre. El compuesto más extraído comercialmente es la Espodúena, la cual corresponde a un silicato de litio y aluminio con un contenido de litio comprendido entre 1,9 % - 3,3 % en peso, además de la existencia de grandes depósitos en zonas como Australia y procesos comerciales de extracción bastante viables. Se mencionan otros minerales como la Lepidolita (1,53 % - 3,6 % en peso de litio), Petalita (1,6 % - 2,1 % en peso de litio), Amblygonita (3,5 % - 4 % en peso de litio) y Zinwaldita (1,59 % en peso de litio), principalmente (Meng *et al.*, 2019).

2.3.3. Agua de mar

Este es uno de los recursos con poca explotación para la obtención de litio; sin embargo, es una de las mayores fuentes existentes en el planeta a partir de la cual podría obtenerse. El agua de mar contiene altos contenidos de diferentes sales

disueltas a partir de las cuales podrían extraerse iones disueltos con procesos poco complejos. Aproximadamente, el océano puede contener un total de 5×10^{16} t de sales disueltas, lo cual se traduce en 33 g/L - 37 g/L contenidas en $1,3 \times 10^{18}$ t de agua. Si se compara este valor con la producción de sales a partir de minerales anualmente, correspondiente a 1×10^4 t de sales disueltas a partir de estas, es mucho mayor que las disponibles en el mar (Bardi, 2010).

En el Cuadro 2.4 se puede apreciar un aproximado de los cinco principales iones disueltos mayoritariamente en agua de mar, así como una comparación con respecto a la cantidad que podría obtenerse en una cantidad de $1,3 \times 10^{18}$ t de agua de mar y la cantidad que podría obtenerse en minerales también. Dentro de los principales métodos de extracción que se encuentran en investigación para poder aprovechar sustancias como el litio, corresponden a el uso de membranas mediante diálisis o electrodiálisis, además de precipitación con sol, adsorbentes orgánicos o inorgánicos y extracciones con solventes.

Cuadro 2.4. Concentración en agua de mar y comparaciones entre cantidades en agua de mar y minerales de los cinco principales iones disueltos (Bardi, 2010).

Ión disuelto	Concentración en el mar (mg/L)	Cantidad en mar (t)	Cantidad en minerales (t)
Na ⁺	10800,00	$1,40 \times 10^{16}$	-
Mg ⁺²	1290,00	$1,68 \times 10^{15}$	$2,20 \times 10^9$
Ca ⁺²	411,00	$5,34 \times 10^{14}$	-
K ⁺	392,00	$5,10 \times 10^{14}$	$8,30 \times 10^9$
Li ⁺	0,18	$2,31 \times 10^{11}$	$4,10 \times 10^6$

CAPÍTULO 3: SALMUERAS GEOTÉRMICAS EN COSTA RICA COMO FUENTE DE OBTENCIÓN DE SALES DE LITIO

3.1. Proyectos geotérmicos en Costa Rica

Costa Rica es un país que a lo largo de los años ha presentado un desarrollo eléctrico basado en fuentes limpias, teniendo para el año 2020 un 98 % de generación renovable. Las plantas geotérmicas representan el segundo lugar en generación eléctrica en nuestro país, con un 14,63 % en el reporte más reciente. La energía geotérmica es aquella que se produce a partir del calor que la tierra transmite desde sus capas internas a la corteza terrestre. Dichas fuentes se encuentran vinculadas con volcanes, aguas termales, fumarolas y géiseres (Instituto Costarricense de Electricidad, 2015).

Cuando los yacimientos superan los 150 °C, pueden ser utilizados para la producción de electricidad mediante técnicas convencionales, en el caso de que los yacimientos tengan temperaturas menores a los 100 °C, pueden ser utilizados para aplicaciones directas y si sus yacimientos se encuentran entre 100 °C - 150 °C, puede producirse electricidad mediante la técnica de fluido binario. El uso de energía geotérmica ofrece diferentes ventajas, dentro de las cuales pueden mencionarse (Instituto Costarricense de Electricidad, 2015):

- Si se maneja de forma sostenida, la energía geotérmica puede considerarse como una fuente casi inagotable de energía eléctrica.
- Es poco contaminante en términos sónicos y visuales, además de ofrecer un impacto ambiental mínimo ya que los efectos que puede tener en el medio son reversibles.
- Presentan un reducido costo de generación en comparación a otras fuentes de producción eléctrica tradicionales como la energía térmica.
- No se encuentra condicionado a factores climáticos como en el caso de las

energías eólica, hidroeléctrica y solar.

Existen diferentes tipos de centrales geotérmicas establecidas en casi la totalidad del mundo, con proyectos ubicados en Asia, América, Europa y África, los cuales presentan un 44 %, 42 %, 13 % y 1 %, respectivamente, de la capacidad instalada (MW) reportados en el 2015 (Instituto Costarricense de Electricidad, 2015). En el caso de las plantas del Instituto Costarricense de Electricidad ubicadas en Costa Rica, Miravalles se clasifica como una planta de tipo flasheo simple, con una de sus unidades generadoras (Miravalles V) funcionando como ciclo binario, mientras que la planta Las Pailas trabaja en ciclo binario, similar a Miravalles V.

Plantas geotérmicas de flasheo simple:

Estas plantas geotérmicas cuentan con reservorios constituidos principalmente por una mezcla de fases líquida y vapor, predominantemente por la fase líquida y se utilizan principalmente cuando las temperaturas a las cuales se trabaja son mayores a 180 °C (Cárcamo y Rivera, 2016). Para datos reportados en el año 2020, este tipo de centrales geotérmicas representan alrededor del 29 % de las plantas geotérmicas ubicadas en el mundo y producen aproximadamente el 43 % de la electricidad generada geotérmicamente (Villarino, 2020). En la Figura 3.10 se puede apreciar un diagrama general de las etapas que involucran este tipo de plantas.

El proceso de generación de electricidad en este tipo de plantas consiste en la extracción del fluido proveniente del pozo geotérmico, el cual debe de despresurizarse por el accionar de una válvula, debido a que se requiere llevar a la salmuera a la presión de operación del siguiente equipo en el proceso. Seguidamente, la salmuera pasa a un separador, el cual separa la corriente en dos, primero la fase vapor, la cual se conduce hasta la turbina que acciona el generador eléctrico y la fase líquida, que consiste en una salmuera muy concentrada. Posterior al paso del vapor por la turbina, este pasa a un condensador el cual lo vuelve a convertir en fase líquida para que pueda ser reinyectado en el pozo. La salmuera concentrada que se obtuvo posterior al paso por el separador flash también es reinyectada en el pozo (Cárcamo y Rivera, 2016).

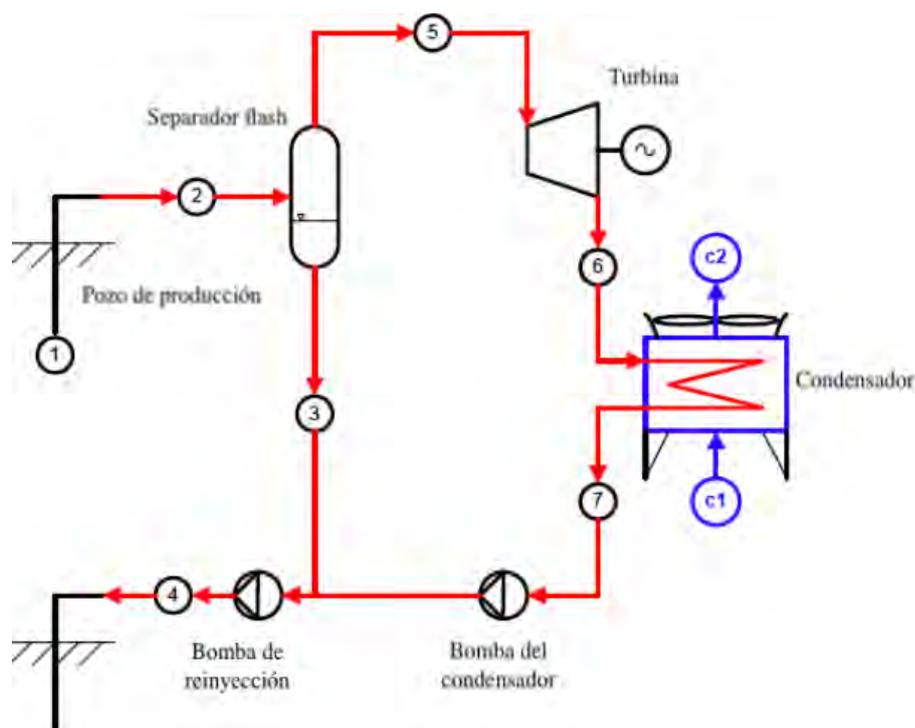


Figura 3.10. Diagrama general de una planta geotérmica de flasheo simple (Villarino, 2020), adaptado de (Valdimarsson, 2011).

Plantas geotérmicas binarias:

A diferencia de las plantas de tipo flasheo simple, este tipo de plantas se recomiendan para trabajar a temperaturas que se encuentran entre los 100-180 °C ya que a estas temperaturas, una planta de flasheo deja de ser eficiente. Cárcamo y Rivera (2016) indican que este tipo de plantas representan aproximadamente el 32% de las centrales geotérmicas en operación, generando solamente un 4% de la potencia a partir de recursos geotérmicos a nivel mundial.

Estas plantas ofrecen algunas ventajas con respecto a las plantas de flasheo simple, tales como ofrecer un mayor rendimiento exergético, el requerimiento de equipos más pequeños como las turbinas o los intercambiadores de calor y la eliminación de la posibilidad de que se de la entrada de líquidos no condensables a las turbinas. Sin embargo, su principal desventaja radica en que debido a las bajas temperaturas hay que tener especial cuidado en las incrustaciones que se pueden formar en los equipos y en las tuberías (Villarino, 2020).

Como su nombre lo sugiere, una central geotérmica binaria combina el accionar

de dos ciclos independientes de dos fluidos determinados, uno de ellos es la salmuera geotérmica que se obtiene de los pozos geotérmicos y otro, un fluido de trabajo, generalmente un fluido orgánico que tendrá un punto de ebullición menor al agua, así como diferentes propiedades termodinámicas. La interacción entre los dos ciclos consiste en el intercambio calórico entre la salmuera y el fluido de trabajo en un intercambiador de calor (Jiménez *et al.*, 2013). En la Figura 3.11 se muestra un diagrama general de una central binaria y la dirección que sigue cada uno de los fluidos involucrados en el proceso, de color rojo la salmuera y de color negro, el fluido de trabajo.

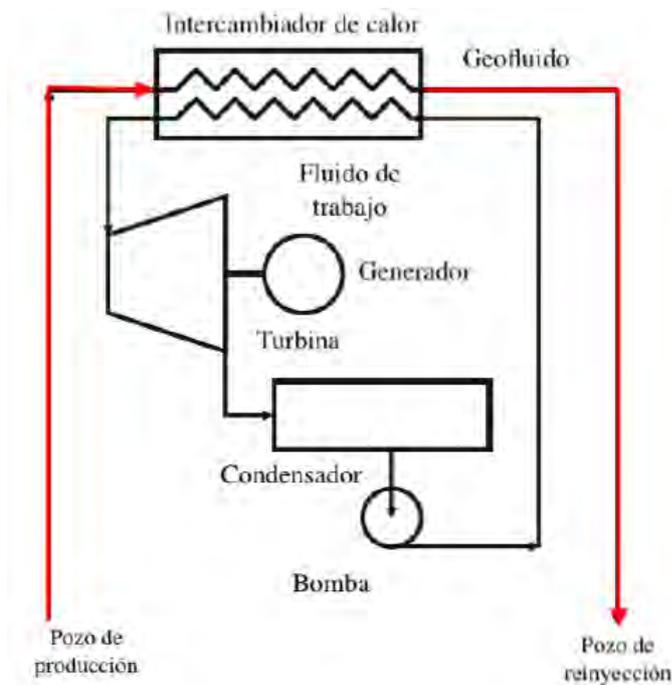


Figura 3.11. Diagrama general de una planta geotérmica binaria (Villarino, 2020), adaptado de (Valdimarsson, 2011).

En conversaciones con encargados de ingeniería del Instituto Costarricense de Electricidad, se indicó que en proyectos geotérmicos como estos, se utiliza salmuera geotérmica proveniente de los pozos geotérmicos que ingresa a los equipos desde un colector. Posteriormente, la salmuera ingresa a los vaporizadores, los cuales consisten en intercambiadores de calor de tubo-carcasa de tres pasos y en configuración triangular en donde se da el intercambio calórico entre la salmuera, la cual pasa por

dentro de los tubos y el pentano como fluido orgánico de trabajo, pasa por fuera de estos. Gracias a dicha interacción, el pentano es vaporizado por la salmuera y este vapor a alta presión es utilizado para accionar las turbinas de generación eléctrica acopladas al eje de un generador sincrónico de electricidad, esto mediante su expansión en ellas.

A diferencia del diagrama de la Figura 3.11, los funcionarios del Instituto Costarricense de Electricidad indican que la salmuera geotérmica que sólo es utilizada para evaporar el pentano generalmente pasa a un precalentador posteriormente, el cual consiste en un segundo intercambiador de calor para aumentar la temperatura del fluido y así pueda pasar al pozo de reinyección. Es importante que la salmuera se mantenga mayor a la temperatura mencionada, esto para evitar la precipitación de sílice y evitar el depósito de esta en las tuberías de los equipos.

3.1.1. Obtención de la salmuera en los proyectos geotérmicos Miravalles y Las Pailas

La salmuera que no es utilizada directamente en ciclo de generación en una planta de flasheo simple, se reinyecta nuevamente al campo geotérmico. Por otro lado, la salmuera que ya intercambió su calor con el pentano en una planta binaria pasa a un segundo intercambiador de calor o precalentador en donde se vuelve a aumentar la temperatura del fluido hasta un mínimo de 136 °C para que posteriormente sea reinyectado en los pozos geotérmicos, como se mencionó anteriormente.

Tanto esta salmuera de reinyección de los ciclos de flasheo simple y binario, así como la salmuera que no participa en ninguna etapa del proceso de generación eléctrica en una planta de flasheo simple, pueden utilizarse para la obtención de diferentes metales, dependiendo de la composición de la salmuera y la zona geográfica en donde se encuentren. Uno de los metales que más ha generado interés en el mercado y las investigaciones consiste en el litio debido a su alta demanda proyectada para los siguientes años y un creciente mercado de almacenamiento energético que requiere de esta materia prima.

En muchos casos se hacen combinaciones de procesos flash-binario o binario-flash con el fin de recuperar la energía del líquido geotérmico que sale del separador y

que se reinyecta, ya que la temperatura a la cual se encuentra dicho líquido permite que una etapa de ciclo binario pueda ser utilizada. Este caso sucede en el proyecto Miravalles del Instituto Costarricense de Electricidad, en donde el ciclo de flasheo simple es utilizado en las unidades generadoras de Miravalles I, II y III, mientras que posterior a estas, la unidad Miravalles V trabaja con ciclo binario. Por este motivo, la salmuera de este ciclo binario también podría ser utilizada, de una manera similar al caso de Las Pailas.

En el año 2014, la empresa *Simbol Materials*, ahora conocida como *Alger Alternative Energy*, propuso un sistema de extracción de sales de litio a nivel comercial, aprovechando la salmuera utilizada en centrales geotérmicas. El diagrama general de la propuesta de *Simbol Materials* se puede apreciar en la Figura 3.12 y corresponde a un ciclo de flasheo simple, en donde se muestra la posibilidad de utilizar la salmuera geotérmica de reinyección en un anexo a la planta de generación eléctrica, para extraer sales de litio. Cabe destacar que para una planta de ciclo binario, la salmuera podría extraerse de dos puntos del proceso. En el primero de ellos, como se muestra en la Figura 3.11, la salmuera se extraería directamente del pozo en donde inicia el proceso. El otro punto de obtención de la salmuera es cuando se reinyectará nuevamente en el pozo al salir del intercambiador de calor, tomando cierta fracción del flujo total que sale de este.

3.1.2. Generalidades de los proyectos geotérmicos Miravalles y Las Pailas, Guanacaste

Actualmente, Costa Rica es el tercer productor geotérmico de América Latina y el número doce a nivel mundial, como uno de los países que promueve la generación eléctrica limpia (Instituto Costarricense de Electricidad, 2015). Los estudios acerca de la exploración de los campos geotérmicos en el país inician en los años sesenta en manos del Instituto Costarricense de Electricidad, primeramente la determinación del potencial geotérmico de Costa Rica para su uso en la generación de la energía eléctrica. Es de esta manera que es posible determinar la existencia de alrededor de nueve yacimientos en la zona norte de nuestro país, mayoritariamente ubicados en la provincia de Guanacaste, como puede apreciarse en la Figura 3.13.

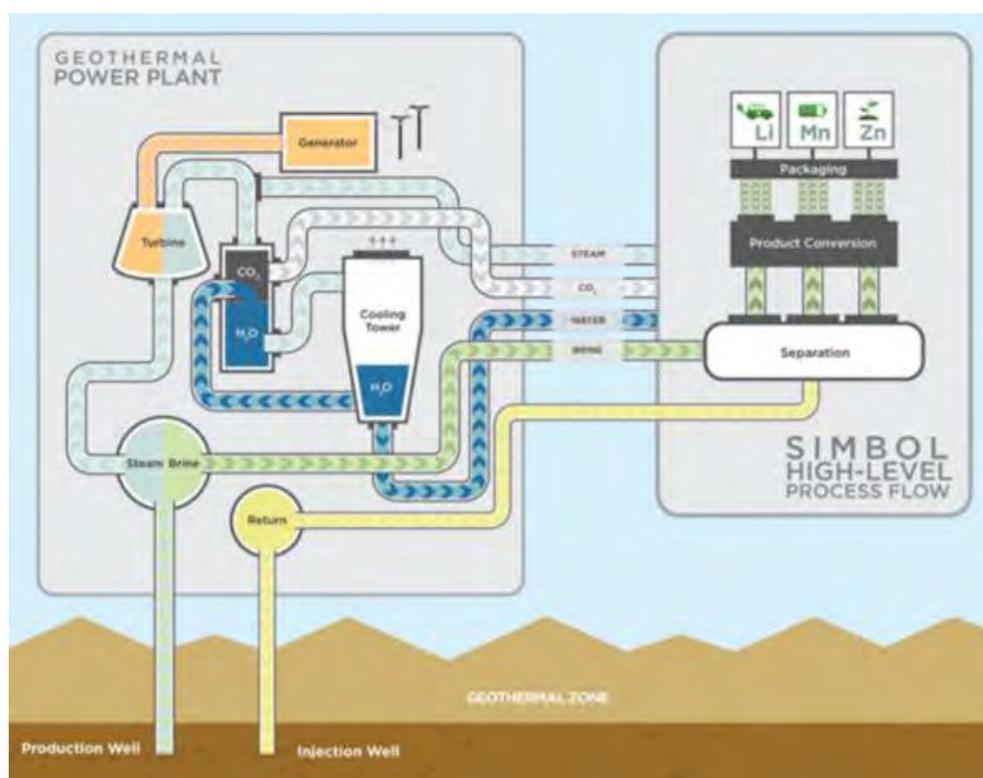


Figura 3.12. Propuesta de Proceso por Simbol Materials (Ormand, 2014).

La mayor parte de estos yacimientos se encuentran ubicados en zonas protegidas ya que están dentro de parques nacionales. Después de varias décadas de estudios de factibilidad y construcción, es en el año 1994 que entra en operación la primera unidad del Campo Geotérmico Miravalles y en un periodo de diez años, entran en operación cuatro unidades más en este campo. Posteriormente, en el año 2011 entra en operación el Campo Geotérmico Las Pailas, la cual actualmente cuenta con dos unidades en operación. Parte de los planes futuros del Instituto Costarricense de Electricidad es lograr la operación de un tercer campo geotérmico llamado Borinquen para el año 2026 (Instituto Costarricense de Electricidad, 2015).

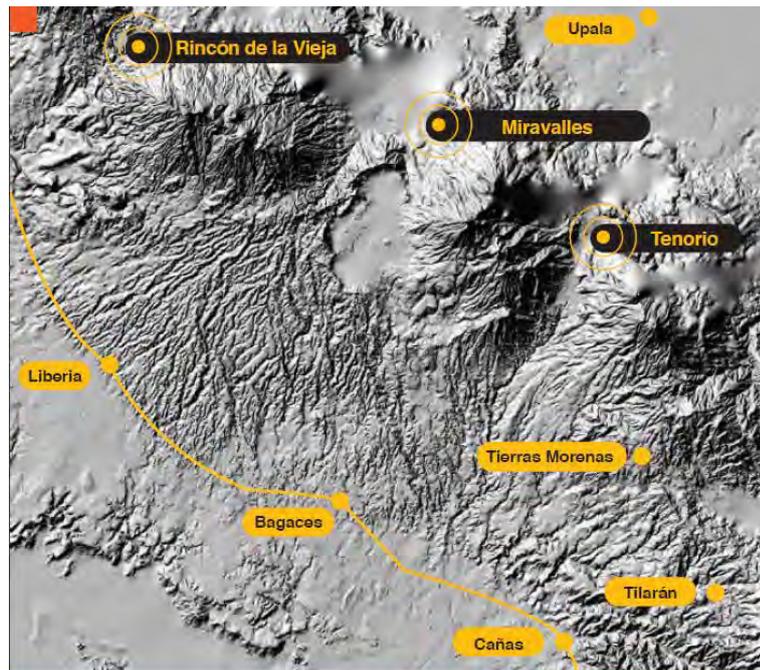


Figura 3.13. Ubicación de los yacimientos geotérmicos en la zona norte de Costa Rica (Instituto Costarricense de Electricidad, 2015).

Campo Geotérmico Miravalles:

El Campo Geotérmico Miravalles se encuentra ubicado en La Fortuna de Bagaces, a las faldas del volcán Miravalles y actualmente cuenta con cinco unidades de operación para una capacidad total instalada de aproximadamente 165,5 MW, permitiendo el abastecimiento de alrededor de 283 000 consumidores. Este campo cuenta con un total de cincuenta y dos pozos perforados, de los cuales, treinta son utilizados como pozos de producción y doce de ellos se utilizan como pozos reinyectores (Instituto Costarricense de Electricidad, 2015).

Según información brindada por funcionarios del Instituto Costarricense de Electricidad, se extrae la salmuera geotérmica proveniente de los pozos y se separa en tres componentes anteriormente mencionados, la salmuera, el vapor y los gases incondensables. La salmuera que se obtiene se reinyecta al pozo, como se mencionó anteriormente mientras que el vapor, nuevamente se separa en dos fases. La fase vapor es utilizada en las centrales Miravalles I, II y III para generar la electricidad gracias al accionar de las turbinas y luego ser condensado en agua, que se reinyecta a los pozos, además de la generación de dióxido de carbono. Por otro lado, de la

fase líquida o salmuera, alrededor del 50 % de ésta se dirige a la unidad Miravalles V que funciona por ciclo binario con fluido orgánico, como sucede con Las Pailas.

Se busca determinar el potencial de aprovechamiento del litio contenido en las salmueras de una de las unidades generadoras que comprende este campo geotérmico, específicamente en el caso de Miravalles V. Ésta entró en operación en el año 2004, se maneja un caudal másico comprendido entre los 40 kg/s - 245 kg/s y una entalpía de 980 kJ/kg - 1150 kJ/kg y presenta una capacidad de 19 MW. Así mismo, Miravalles V es capaz de brindar electricidad a 15 000 hogares, aproximadamente. (Instituto Costarricense de Electricidad, 2015).

Campo Geotérmico Las Pailas:

En el caso de este Campo Geotérmico, se encuentra ubicado en las faldas del volcán Rincón de la Vieja en Guanacaste, la primera unidad entra en operación en el año 2011 mientras que la segunda lo hace en el año 2019. Presenta una capacidad instalada total de 42,5 MW, cada una de las unidades generadoras con 21,2 MW con un total de doce pozos perforados, de los cuales, seis de ellos son pozos productores y tres son pozos de reinyección. Se trabaja con un caudal másico comprendido entre 33 kg/s - 193 kg/s y una entalpía de 979 kJ/kg - 1251 kJ/kg. Pailas I, al igual que Miravalles V es la unidad generadora a la cual se le buscará determinar el potencial de aprovechamiento del litio contenido en su salmuera.

Ésta, trabaja con un ciclo binario con fluido orgánico, sin embargo, la diferencia con Miravalles V radica en que el fluido geotérmico (salmuera) se extrae directamente del pozo y posterior a esto, es separado en dos fases que serán participan directamente en el proceso de generación, a diferencia de Miravalles V, que utiliza la salmuera que es direccionada a la reinyección en caliente posterior a la separación de fases para Miravalles I, II y III. De estas, la fase gaseosa es utilizada en los evaporadores, mientras que la fase líquida se utiliza en el precalentador (Instituto Costarricense de Electricidad, 2015).

3.2. Caracterización de las salmueras geotérmicas en las unidades generadoras Miravalles V y Las Pailas I, Guanacaste, Costa Rica

Es posible utilizar una parte de la salmuera geotérmica que es reinyectada a los pozos geotérmicos para su aprovechamiento en la obtención de sales de litio. Sin embargo, aparte de la reinyección, se podría considerar otros puntos estratégicos en la etapa de producción. Por ejemplo, se puede mencionar la entrada al proceso, esto con el fin de aprovechar la salmuera directamente proveniente del pozo sin que esta pase por el proceso de generación eléctrica, o la salmuera que sale del precalentador.

En este caso, se buscó trabajar principalmente con las muestras de reinyección en los proyectos Miravalles y Las Pailas, específicamente en los reservorios de Miravalles V y Las Pailas I. Sin embargo, fue posible la obtención de dos muestras adicionales en Miravalles V, correspondientes a la entrada al proceso (antes de que ingrese al vaporizador) y una muestra a la salida del precalentador, justo antes de que se dé el paso de esta a la reinyección. Estas cuatro muestras son caracterizadas para cuantificar sus especies, así como para conocer ciertos parámetros potenciométricos de interés y ser utilizadas para su paso en una planta piloto de extracción de sales de litio.

Es sumamente importante determinar cuáles especies y en qué cantidad se encuentran estas contenidas en las salmueras geotérmicas en estudio ya que puede ser determinante para saber qué tipo de proceso de separación de la sal de litio es más acorde utilizar o si se requieren varias etapas para lograrlo. Las altas concentraciones de especies como el sodio, el cloro o el potasio con respecto a concentraciones menores de litio pueden significar la implementación de uno o más pasos de pre concentración del fluido.

Por otro lado, cuando se desean realizar diferentes análisis para caracterizar una salmuera, se deben de considerar aspectos como la temperatura a la cual el fluido se encuentra, ya que puede significar la ebullición de este y parte de la muestra puede encontrarse en fase vapor. Por otro lado, la exposición a la atmósfera podría provocar la reacción de algún compuesto. Muchos de los componentes químicos que

se encuentran en los fluidos geotérmicos son proporcionados por la interacción con la superficie terrestre y sus capas internas (Arnórsson *et al.*, 2006).

Primero, se realizó una caracterización general de parámetros potenciométricos de la salmuera en análisis y seguidamente, se llevó a cabo la cuantificación de especies mediante algunas técnicas cuantitativas para determinar la composición de la salmuera. Ambos factores son sumamente determinantes en el diseño de una planta de extracción de sales de litio, ya que deben de ser considerados para la elección de operaciones unitarias y equipos, además de costos operacionales importantes.

3.2.1. Medición de parámetros potenciométricos en las salmueras geotérmicas de Miravalles V y Las Pailas:

Los parámetros potenciométricos como la temperatura, el pH, la conductividad y la turbiedad, se midieron en el sitio en donde se toma la muestra. Se debe de considerar una serie de aspectos que pueden afectar la temperatura y la composición de la salmuera, tales como las estructuras geológicas, el tipo de roca, la topografía de donde se encuentra el pozo geotérmico y el clima (Arnórsson *et al.*, 2006). En el Cuadro 3.5 se pueden apreciar algunos de dichos parámetros, importantes a considerar en una salmuera geotérmica como las muestras en estudio.

Cuadro 3.5. Parámetros potenciométricos de las muestras iniciales de Las Pailas y Miravalles V (Elaboración propia).

Parámetro	Las Pailas		Miravalles	
	<i>Reinyección</i>	<i>Entrada</i>	<i>Salida</i>	<i>Reinyección</i>
Temperatura T/(°C)	136	165	136	136
Presión P/(bar)	5,5 - 5,8	7,5 - 8,0	5,5 - 5,8	5,5 - 5,8
Conductividad $\sigma/(\mu\text{S}/\text{cm})$	18680	13080	12680	11500
Densidad $\rho/(\text{kg}/\text{m}^3)$	1009	1009	1009	1009
pH (adim)	7,59	7,87	7,89	7,65
Turbidez (NTU)	0,36	0,14	0,19	0,34

Dos de los parámetros más críticos a la hora de muestrear la salmuera son la temperatura y el pH. Muchos de los componentes disueltos en la salmuera, así como algunos minerales tienen una solubilidad dependiente del pH, lo cual puede traducirse en la presencia relativa de algunas especies que pueden relacionarse directamente por la condición de pH en la que se encuentre el fluido, como lo son algunos cationes hidrolizados, así como ácidos y bases débiles y el efecto que puede tener la exposición de la salmuera a la atmósfera, por ejemplo, con una ganancia o pérdida de dióxido de carbono, impactando directamente en la concentración total de carbono inorgánico disuelto (Arnórsson *et al.*, 2006). En un caso como las cuatro muestras en estudio, se puede apreciar que tanto las salmueras de Miravalles V como las de Las Pailas tienen un pH cercano a la neutralidad. Estos valores deben de mantenerse con el fin de evitar daños en los equipos y se utiliza soda cáustica para poder mantenerlo en el rango cercano a un pH de 7.

A su vez, el pH es dependiente de la temperatura, ya que las constantes de disociación de estos ácidos y bases mencionados varían con ella. Cuando se llevan a cabo mediciones de pH deben de realizarse con un pH-metro adecuado y reportar a la temperatura a la cual se encuentra el fluido. La temperatura de las aguas geotérmicas en los proyectos se encuentran en el rango entre los 136 °C - 165 °C. Estas salmueras presentan un alto contenido de sílice, es común que suceda en las muestras de la zona de Guanacaste. La precipitación del sílice se da a temperaturas menores al rango mencionado y esto puede generar una serie de depósitos del material en las tuberías y los equipos de la planta, reduciendo la eficiencia de estos y generando daños.

Adicionalmente, parámetros como la conductividad y la turbidez permiten conocer la presencia de sales disueltas en la salmuera y los valores de las concentraciones de dichas especies presentes. Por ejemplo, la turbidez de una muestra de agua geotérmica puede indicar si esta cuenta con diferentes sólidos suspendidos debido a la pérdida de la transparencia, lo cual no sucede apreciablemente en las muestras estudiadas.

Altos valores de conductividad son señal de que la salmuera contiene gran cantidad de iones en disolución que permitirían conducir una corriente eléctrica, como

si sucede en las muestras analizadas, con un rango que se encuentra entre los 11500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ - 18680 $\mu\text{S}/\text{cm}$. La presencia de sólidos suspendidos o una gran cantidad de iones disueltos en solución, se traduce en procesos de extracción de una determinada sal, como en el caso de una sal de litio, que pueden incluir pasos más complejos o más etapas para eliminar las impurezas. Las Pailas presentan los valores más altos de conductividad y turbidez respecto a Miravalles V.

Las presiones de trabajo en Miravalles V y Las Pailas se encuentran entre los 5,5 bar - 8 bar, son presiones sumamente altas y esto debe de considerarse para la configuración de los equipos y las técnicas de pre concentración y extracción. Preferiblemente, se debe de procurar no bajar de dichas condiciones debido a que a presiones menores, la salmuera a alta temperatura podría encontrarse con una mayor proporción en fase vapor debido a su ebullición. Además, por condiciones operacionales, una reducción de la presión puede ser sinónimo de una etapa adicional que a su vez, se traduce en más costos.

Un aspecto importante a mencionar de este tipo de centrales geotérmicas en estudio es la no idealidad de las condiciones de entrada de la salmuera cuando entran al proceso provenientes de los pozos geotérmicos. Esto se da producto de problemas con el material de las tuberías que corresponde a acero inoxidable, material no compatible con fluidos como la salmuera, en casos como Miravalles V por ejemplo. Esto se traduce en un aumento en la presión de entrada debido a que aproximadamente un 40% de los tubos son tapados para evitar la fuga de pentano producto de la ruptura de estos. Al mismo tiempo, se da un rechazo de una porción de la salmuera y es devuelta a los colectores.

Finalmente, la densidad del fluido es uniforme en todas las muestras de salmueras, con un valor de 1009 kg/m^3 ya que tanto la muestra de Las Pailas como la salida y la reinyección de Miravalles V presentan la misma temperatura y la entrada de Miravalles V no presenta una variación significativa respecto a las otras tres muestras, por lo tanto, su densidad será similar.

3.2.2. Cuantificación de especies en las salmueras geotérmicas de Miravalles V y Las Pailas:

Por otro lado, la composición de un fluido geotérmico puede indicar la necesidad de un determinado diseño de una planta de extracción de sales de litio, como se mencionó anteriormente. Dicha caracterización de especies se puede llevar a cabo con distintas técnicas analíticas. Sin embargo, se debe de tener clara la elección de la técnica analítica a utilizar, ya que dependiendo de esta pueden variar diferentes aspectos en los pasos de la toma de muestras y su adecuado almacenamiento. Algunas concentraciones y condiciones redox en la muestra pueden verse afectadas producto del ascenso del fluido hasta la superficie en donde se realizan los muestreos.

Existen diferentes análisis que pueden ser considerados para estudiar la composición de la salmuera geotérmica que presentan ventajas como su precisión, su rapidez y la baja sensibilidad que tienen a la interferencia inter-elemental, la cual es vital en el análisis de muestras multicomponente. Los muestreos y almacenamiento de las muestras obtenidas en estos deben de seguir ciertas especificaciones si las mediciones se realizarán fuera del campo.

Fluorescencia de Rayos X (XRF):

El primero de los métodos analíticos aplicados se basa en la emisión de rayos X hacia la muestra, generando de esta manera una ionización de los átomos constituyentes y dando paso a su vez a la emisión de radiación, que es característica para cada componente de la muestra en análisis y permitiendo de esta manera obtener una caracterización semicuantitativa (Orriz, 2019). Para llevar a cabo adecuadamente el muestreo y almacenamiento de las muestras que serán sometidas a este método, se debe realizar una filtración de las muestras en el sitio de muestreo con una membrana que tenga un tamaño de poro entre los $0,2 \mu\text{m}$ y $0,45 \mu\text{m}$ de acetato de celulosa. El almacenamiento de las muestras puede hacerse en una botella de polietileno de alta densidad o polipropileno hasta un máximo de seis meses.

Cromatografía de iones (IC):

La Cromatografía de iones (IC) permite la determinación de los diferentes com-

ponentes iónicos de una muestra, los cuales son separados por intercambio iónico selectivo con una columna que contiene contraaniones en una fase estacionaria (Mayolo-Deloisa *et al.*, 2012). Para este análisis, se necesita que se dé una filtración de las muestras en el sitio de muestreo con una membrana similar a la descrita en el método anterior y el almacenamiento de estas, puede realizarse en botellas de polietileno de alta densidad o polipropileno.

Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) y Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES):

Las técnicas de ICP se basan en el uso de plasma acoplado que se encuentra a alta temperatura como una fuente de ionización para producir electrones excitados. La Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (MS) separa los iones en función de su masa-carga y los lleva hasta un analizador de masas mediante su transporte por campos magnéticos. Por otro lado, la Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (OES) se basa en la emisión de radiación electromagnética por parte de los electrones excitados en longitudes de onda características de cada elemento (Pérez y Gómez, 2020).

En el caso de la Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS) permite medir la mayoría de los elementos de la Tabla Periódica, tales como plata, aluminio, arsénico, boro, bario, berilio, cadmio, cobalto, cromo, cobre, hierro, magnesio, molibdeno, níquel, fósforo, plomo, antimonio, selenio, talio, vanadio y mercurio. Estas mediciones se pueden obtener en un rango mayor al ICP-OES, hasta de ocho órdenes de magnitud, lo cual permite obtener resultados con un mayor grado de sensibilidad. Por otro lado, la Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) permite obtener una gran cantidad de metales en sus mediciones, para el caso específico de las muestras geotérmicas en estudio se pueden mencionar especies como aluminio, boro, bario, calcio, cloro, hierro, potasio, magnesio, manganeso, sodio, azufre, silicio, estroncio o el carbono total (Pérez y Gómez, 2020).

Independientemente de que se trate de ICP-MS o ICP-OES, ambos métodos

requieren que las muestras sean filtradas en el sitio de medición con las mismas especificaciones que las técnicas mencionadas anteriormente. Para almacenar dichas muestras, se deben de acidificar con ácido nítrico (HNO_3), aproximadamente 0,5 mL por 100 mL de muestra recolectada. Las muestras pueden ser almacenadas en una botella de polietileno de alta densidad o polipropileno hasta un máximo de seis meses al igual que la técnica IC y la Fluorescencia de Rayos X (Arnórsson *et al.*, 2006).

Titulación alcalina para determinación del carbono inorgánico disuelto (TCC):

Este método requiere que las muestras se almacenen en botellas de vidrio preferiblemente y se utiliza para medir las concentraciones de bicarbonatos y carbonatos ya que estos reaccionan con el ácido utilizado en la titulación y permite medir la alcalinidad de la muestra, sin embargo, en algunas salmueras geotérmicas esto puede verse afectado por la presencia de otras bases que pueden dominar en la alcalinidad.

La titulación por alcalinidad requiere del uso de una solución de ácido clorhídrico (HCl) con concentración de 0,1 M que buscará que una muestra con un pH cercano a 8 llegue hasta un valor de 3,80. El proceso sigue con la eliminación del dióxido de carbono (CO_2) burbujeando gas nitrógeno (N_2) a través de la muestra acidificada para finalmente, llevar a cabo una titulación por retroceso con una solución de hidróxido de sodio (NaOH) a 0,1 M. La diferencia entre las dos titulaciones permite conocer la cantidad de carbono total inorgánico disuelto y adicionalmente, la cantidad de sulfuro de azufre. La medición del sulfuro de azufre se puede llevar a cabo por alguna técnica por aparte para que sea posible determinar el carbono total inorgánico por una diferencia de mediciones (Arnórsson *et al.*, 2006).

Cuantificación de especies obtenidas en las muestras:

Para cada uno de los métodos mencionados, se analizó una muestra de cada salmuera. Las muestras no se analizaron por duplicado o triplicado, debido a la logística que complica el traslado de tales muestras entre instituciones debido a la pandemia del *COVID-19*, además de la cantidad limitada de éstas. En esta sección,

se encuentran las especies representativas encontradas por los análisis mencionados para las muestras en cuestión. La composición total obtenida para las salmueras se encuentran en los Cuadros A.1 para la Titulación Alcalina, A.2 en el caso del método de Cromatografía de Iones, A.3 para los dos métodos de ICP-MS/OES mencionados y A.4 para el caso del análisis por Rayos X.

En primer lugar, en el Cuadro 3.6 se puede apreciar la composición de las muestras de salmuera en las reinyecciones de los Proyectos Geotérmicos en estudio, específicamente en las especies más representativas. Se puede observar que las muestras presentan abundantes especies de sodio (Na), cloro (Cl), potasio (K) y calcio (Ca), especies que también son representadas en las Figuras 3.14 para Las Pailas y 3.15 para Miravalles reinyección. Así mismo, en el Cuadro 3.7 se encuentran las especies que componen la mayor parte de la salmuera para las dos muestras adicionales de Miravalles V. Similar a las muestras anteriormente mencionadas, se puede observar que hay abundancia de especies de sodio (Na), cloro (Cl), potasio (K), calcio (Ca) y fósforo (P), especies representadas en las Figuras 3.16 para Miravalles entrada y 3.17 para Miravalles salida.

Cuadro 3.6. Especies representativas presentes en las muestras de reinyección de los Proyectos Geotérmicos Las Pailas y Miravalles (Elaboración propia).

Especie	Concentración (mg/L)	
	<i>Reinyección Las Pailas</i>	<i>Reinyección Miravalles</i>
Litio (Li)	8.50	7.00
Sílice (SiO ₂)****	548	511
Boro (B)****	64	63
Arsénico (As)**	8.98	9.20
Hierro (Fe)**	4.79	9.19
Sodio (Na)	2563.00	2736.00
Potasio (K)	689.00	312.00
Calcio (Ca)	189.00	103.00
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)***	8.34	31.97
Fósforo (P)*	bdl	89
Sulfatos (SO ₄ ⁺)	19.00	26.00
Azufre (S)*	194	244
Cloro (Cl)	2985.00	2969.00
Dióxido de Carbono (CO ₂)***	6.00	23.00

*: Mediciones por XRF, **: Mediciones por ICP-MS/OES, ***: Mediciones por TCC, ****: Datos reportados por el ICE, las demás especies fueron determinadas por IC.

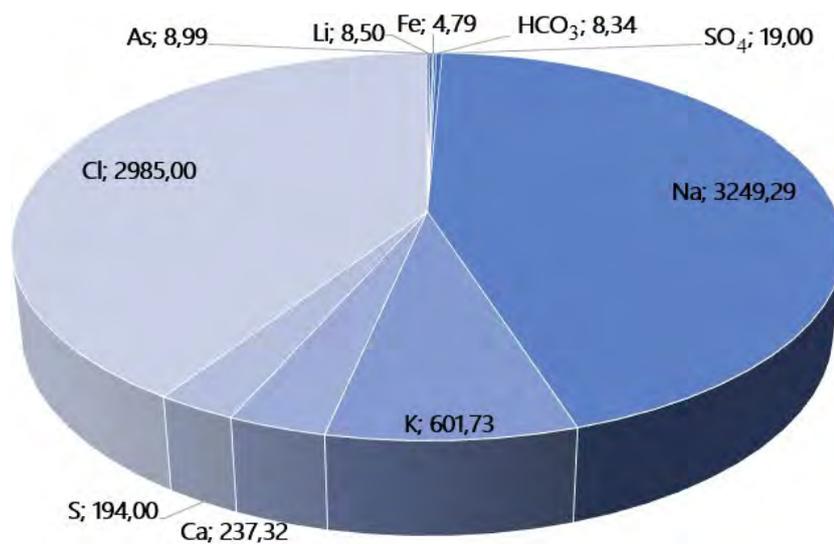


Figura 3.14. Representación gráfica de las concentraciones (en mg/L) de las especies mayoritarias en la muestra de Las Pailas, reinyección (Elaboración propia).

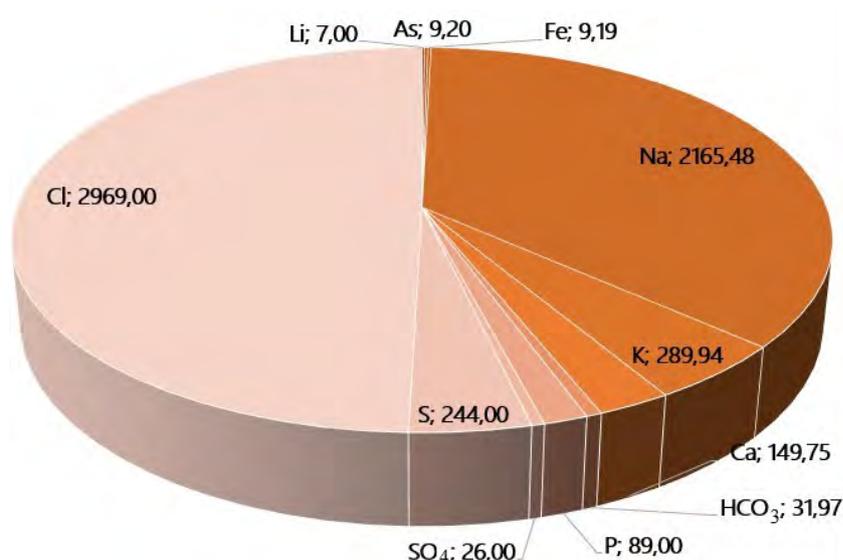


Figura 3.15. Representación gráfica de las concentraciones (en mg/L) de las especies mayoritarias en la muestra de Miravalles V, reinyección (Elaboración propia).

Cuadro 3.7. Especies representativas en las muestras de entrada al proceso de generación y salida del intercambiador de calor en el Proyecto geotérmico Miravalles V (Elaboración propia).

Especie	Concentración (mg/L)	
	Entrada Miravalles	Salida Miravalles
Litio (Li)	7.00	6.80
Arsénico (As)**	10.53	9.93
Hierro (Fe)**	1.39	0.78
Sodio (Na)	3109.00	2940.00
Potasio (K)	333.00	314.00
Calcio (Ca)	119.00	110.00
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)***	45.87	38.92
Fósforo (P)*	126	121
Sulfatos (SO ₄ ⁺)	39.00	29.00
Azufre (S)*	277	266
Silicio (Si)*	360	425
Cloro (Cl)	3612.00	2206.00
Dióxido de Carbono (CO ₂)***	33.00	28.00

*: Mediciones por XRF, **: Mediciones por ICP-MS/OES, ***: Mediciones por TCC, ****: Datos reportados por el ICE, las demás especies fueron determinadas por IC.

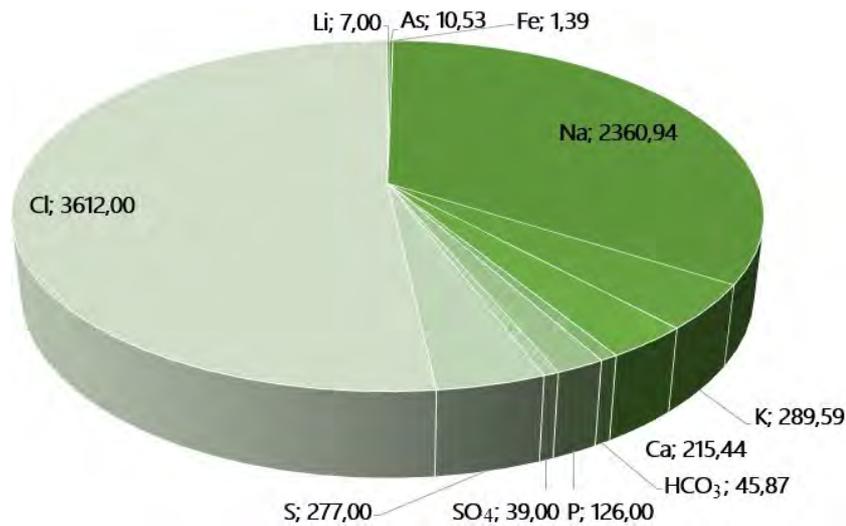


Figura 3.16. Representación gráfica de las concentraciones (en mg/L) de las especies mayoritarias en la muestra de Miravalles V, entrada (Elaboración propia).

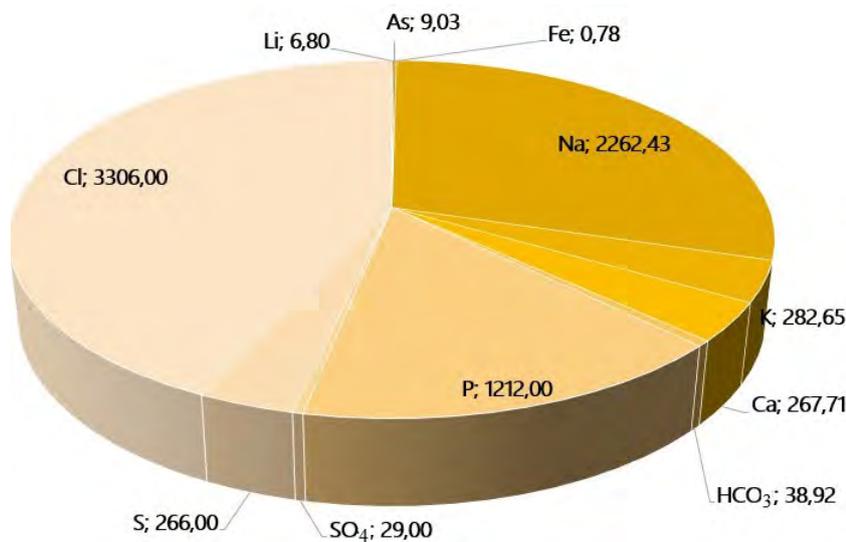


Figura 3.17. Representación gráfica de las concentraciones (en mg/L) de las especies mayoritarias en la muestra de Miravalles V, salida (Elaboración propia).

Según conversaciones con funcionarios del OVSICORI de la Universidad Nacional, especies como los nitratos no se cuantificaron debido a dificultades de coordinación con otros laboratorios de la Universidad Nacional debido a la situación del *COVID-19*, ya que son especies para las cuales no hay estándares o patrones disponibles en los equipos. Además, especies como amonio (NH_4^+) en técnicas como el IC no es detectable para las muestras iniciales de salmueras, ya que en el país estas no

presentan concentraciones muy altas (menos de 10 mg/L) y si la concentración del sodio (Na^+) es muy alta, como se observa en los cuadros mencionados, puede que dicha concentración se sobreponga sobre la concentración del amonio en el espectro. Hay casos como el magnesio (Mg^{+2}) y el flúor (F^-) que se encuentran por debajo del límite de cuantificación de equipos como el IC.

A pesar de que la cantidad de litio en mg/L es muy baja con respecto a otras especies en la salmuera, es un valor que puede indicar que es posible su obtención a partir de algún método de extracción de sales de litio siempre y cuando se logre concentrar la salmuera y remover las impurezas. Las salmueras de los proyectos geotérmicos estudiados son ricas en sales de sodio, potasio, calcio y cloro, lo cual se traduce en que los métodos que se elijan para remover impurezas deben de ser sumamente selectivos a cationes con un tamaño de partícula específico, ya que el litio (Li^+) en comparación de sodio (Na^+), potasio (K^+) y calcio (Ca^{+2}) tiene un tamaño de partícula mucho menor.

Al mismo tiempo, la Figura 3.18 muestra una comparación en las concentraciones de litio presentes en las muestras e los proyectos geotérmicos en estudio. Se puede apreciar que la salmuera con mayor cantidad de litio cuantificado corresponde a Las Pailas con 8,50 mg/L, seguido de las corrientes de reinyección y entrada en Miravalles con 7,00 mg/L ambas y la corriente de salida de Miravalles con 6,80 mg/L. Estos resultados sugieren como principal opción al proyecto Las Pailas para el uso de su salmuera geotérmica como material de partida, sin embargo, las concentraciones en Miravalles no son tan alejadas de tal concentración y también podrían considerarse.

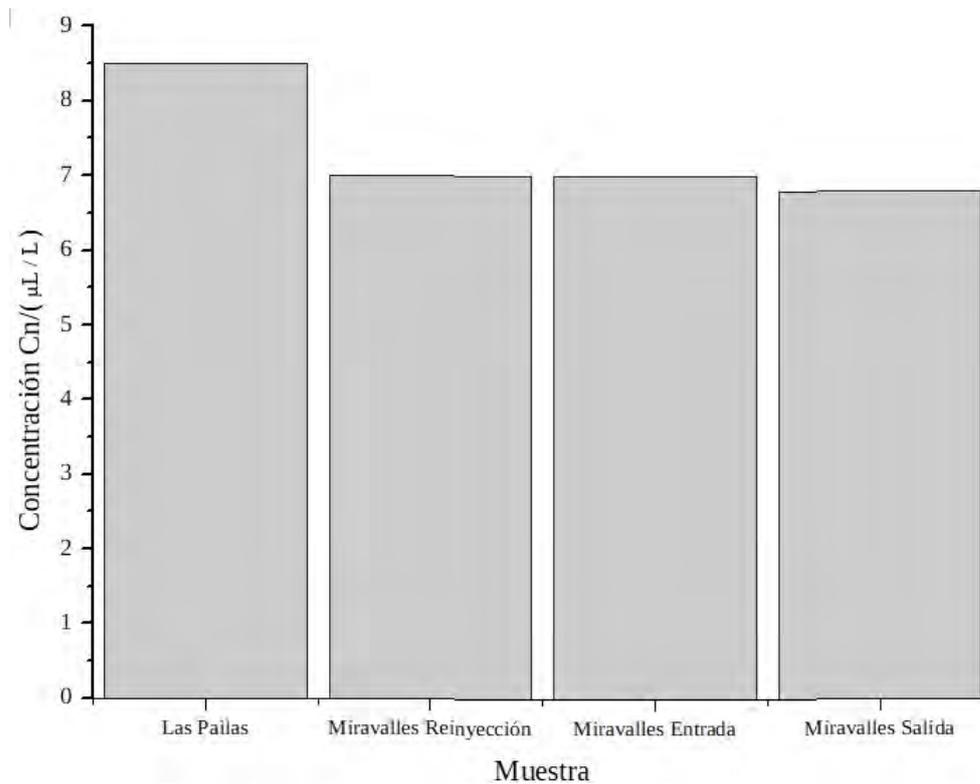


Figura 3.18. Comparación de las concentraciones de litio presentes en las muestras de salmueras geotérmicas en Las Pailas y Miravalles V (Elaboración propia).

Parte de lo que se buscó determinar al identificar los componentes de las salmueras aplicando diferentes técnicas es conocer si cada una de éstas permite obtener datos que concuerden entre sí y buscar las técnicas más robustas para análisis de salmueras geotérmicas. Para dar uniformidad a la salmuera posterior a su paso por una etapa de la planta piloto, se compararon los valores obtenidos de las concentraciones de litio, principalmente, y de algunas otras especies con respecto a los valores obtenidos en las muestras iniciales.

Como se puede apreciar en los Cuadros A.2, A.3 y A.4, hay algunas especies que fue posible determinar por varias técnicas, por ejemplo XRF e IC o XRF e ICP o IC e ICP. Sin embargo, en algunos de estos casos las cantidades no coinciden, principalmente en el caso de XRF. Esta técnica corresponde a un método semicuantitativo, lo que quiere decir que pueden darse errores en los valores reportados en las mediciones producto de la interferencia entre las distintas especies contenidas, algo que no sucede con análisis como IC o TCC. Es por este motivo que se toma la

decisión de no llevar a cabo esta medición en las muestras posteriores al paso por la planta piloto.

Por otro lado, la técnica de ICP-MS/OES no se utilizó en las muestras posteriores a su paso por la planta piloto, a diferencia de las muestras iniciales, debido a que el equipo en el OVSICORI estuvo dañado durante varios meses posterior al análisis de las primeras muestras. El OVSICORI, al ser una institución especializada en este tipo de muestras como las salmueras, cuenta con todos los patrones necesarios para llevar a cabo las mediciones. Sin embargo, la especie de interés que es el litio, se cuantifica solamente por la técnica de IC, por lo que no era crítico llevar a cabo dicho análisis, además de permitir la cuantificación de otras especies importantes como el sodio, el cloro o el potasio.

3.2.3. Determinación de las fases de litio presentes en las muestras analizadas a partir de simulaciones con el software *PHREEQC*:

El simulador y software libre *PHREEQC* es un un programa ampliamente utilizado en el campo geoquímico que utiliza lenguaje de programación C y que se encuentra diseñado para realizar una variedad de cálculos geoquímicos acuosos a bajas temperaturas para obtener índices de saturación o distribución de especies presentes en las muestras, entre otros. Este simulador a su vez, se basa en modelos acuosos de asociación de iones, además de ser capaz de simular reacciones químicas y procesos de transporte en agua natural, geoquímica o agua contaminada (Parkhurst y Appelo, 1999).

La versión 2 de este simulador desarrollado por Parkhurst y Appelo (1999) es la que hasta la actualidad se utiliza y se basa en las versiones de *PHREEQE* de 1980 y *PHREEQC* versión 1 del año 1995. Cuenta con diferentes funciones para simulaciones con agua, dentro de las cuales se pueden mencionar:

- *PHREEQE 1980*: Mezcla de agua, efectos de cambio de temperatura, adición de reacciones irreversibles a soluciones, fases de disolución y precipitación para lograr el equilibrio con fase acuosa.

- *PHREEQC 1995*: Funciones de la versión anterior, equilibrio de intercambio iónico, equilibrio de complejos de superficies, equilibrios de fase gaseosa a presión fija y transporte advectivo.
- *PHREEQC 1999*: Funciones de las versiones anteriores, reacciones controladas cinéticamente, equilibrio de solución sólida, equilibrio de fase gaseosa a volumen fijo, variación del número de sitios de intercambio de superficie en un reactivo mineral o cinético, difusión o dispersión unidireccional y balance de moles en isótopos en modelado inverso.

Simulación

Como se mencionó anteriormente, un factor fundamental en una salmuera geotérmica es la temperatura a la cual se realiza el muestreo y para conservar las características de esta, deben de tomarse muestras bajo ciertas condiciones según la técnica que se desea emplear para su análisis. La composición de una salmuera geotérmica no cambia con la temperatura, pero su especiación si podría hacerlo. Mediante las técnicas aplicadas, no es posible determinar en qué fase se puede encontrar una especie cuantificada como el litio, sustancia de interés.

Con ayuda del software *PHREEQC*, se llevó a cabo simulaciones de las salmueras de reinyección para obtener la especiación de cada una de estas, extractos del código para ésta se encuentran en la sección de Anexos, en las Figuras 8.47 a la 8.54. Estas simulaciones se hicieron con el fin de identificar las fases de las especies presentes en la salmuera a una temperatura de 136 °C para ambos casos, según los datos presentes en el Cuadro 3.5 ya que aproximadamente a dichas temperaturas se encuentran las salmueras en condiciones operacionales en los proyectos. Las muestras de entrada y salida de Miravalles no se consideraron en esta etapa debido a que los datos de sílice y boro no están disponibles en el Instituto Costarricense de Electricidad, lo cual interfiere en los resultados que puedan obtenerse en la simulación.

Esto permitió conocer en qué fase será más probable encontrar al litio y de esta manera, saber qué sal de litio podría obtenerse como salida de la planta piloto y posteriormente, conocer si se debe recurrir a un tratamiento químico para transfor-

mar dicho producto en otro compuesto de litio que sirva como materia prima para la fabricación de baterías. Es posible analizar las fases de otras especies presentes en la salmuera gracias al software, sin embargo, se le hizo énfasis a la especie de interés solamente.

La toma de muestras en cada caso se dió de manera que se abre una llave de la tubería para poder extraer la salmuera geotérmica. Al hacer esto, la presión de vapor para la muestra es de 0,94 bar, aproximadamente la presión atmosférica y la temperatura para esta presión es de 98 °C, obtenida con ayuda de Tablas de Vapor. A pesar de que las simulaciones se llevaron a cabo bajo estas condiciones, el software permite obtener resultados que reflejan las condiciones operacionales de cada salmuera. En las condiciones mencionadas y según la molalidad obtenida gracias a la simulación, la cual se aprecia en el Cuadro A.11, fue posible obtener los datos que se muestran en el Cuadro 3.8, en la cual se puede observar la composición del litio contenido en términos porcentuales.

Evidentemente en los cuadros mencionados, se aprecia que la especie mayoritariamente predominante es litio como catión libre, lo cual permitiría extraerlo sin necesidad de extraer alguna sal compleja. Sin embargo, estos iones en solución pueden reaccionar con iones como cloro que se encuentran en concentraciones muy altas, lo cual permite dar paso a la formación de la sal predominante en el sistema correspondiente a cloruro de litio.

Cuadro 3.8. Composición del litio contenido en las muestras analizadas de Reinyecciones en Pailas y Miravalles, obtenidos mediante el software *PH-REEQC* (Elaboración propia).

Especie	Porcentaje		composición (%)	
	<i>Reinyección Pailas</i>		<i>Reinyección Miravalles</i>	
Catión libre (Li ⁺)	99,81		99,68	
Cloruro de litio (LiCl)	0,16		0,29	
Sulfato de litio (LiSO ₄)	0,03		0,03	
Bromuro de litio (LiBr)	0,01		0,00	
Hidróxido de litio (LiOH)	0,00		0,00	

CAPÍTULO 4: MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE SALES DE LITIO A PARTIR DE SALMUERAS GEOTÉRMICAS

4.1. Métodos de extracción de sales de litio a partir de salmueras

Existen diferentes métodos de recuperación de sales de litio a partir de salmueras, los cuales se pueden agrupar en las categorías de co-precipitación, adsorción e intercambios iónicos, extracción con solventes y los métodos electroquímicos, estos últimos han abarcado el interés en los últimos años.

Para que el método de extracción de litio a partir de la salmuera sea efectivo y pueda recuperarse una cantidad considerable de este material, es necesaria la realización de un proceso de pre tratamiento de la salmuera para lograr que la sal de litio se concentre debido a la relación que existe entre el litio y otras especies, las cuales generalmente están en una mayor proporción. Generalmente, se trata de un proceso de evaporación con ayuda de energía solar, la cual logra la remoción de muchas sales como el cloruro de sodio, principalmente pero que requieren mucho tiempo invertido. A continuación se detallan las diferentes condiciones de algunos de los procesos existentes para las categorías mencionadas.

4.1.1. Procesos de co-precipitación

El proceso que más se utiliza actualmente, a nivel comercial y en zonas de climas cálidos consiste en la co-precipitación. Estos requieren de una etapa previa de evaporación del agua contenida en la salmuera utilizando la radiación proveniente del sol para concentrar la cantidad de litio presente. Sin embargo, estos procesos requieren de mucho tiempo para lograr la evaporación deseada (alrededor de dieciocho meses), además de que se recomienda que estos se lleven a cabo en ciertos periodos del año (entre abril y octubre), así como espacios lo suficientemente amplios para poder contener grandes volúmenes de salmuera. Posterior a la evaporación, se da la

eliminación de especies que no son de interés a partir de precipitaciones con agentes precipitantes.

4.1.1.1 Yanagase, K.; Yoshinaga, T.; Kawano, K.; Matsuoka, T. (1982)

Una de las primeras investigaciones de extracción de sales de litio a partir de métodos de co-precipitación fue propuesta por Yanagase *et al.*, (1983), en donde se propone la precipitación de diferentes iones contenidos en aguas geotérmicas con el uso de sales de aluminio con alternativas como el aluminato de sodio, el hidróxido de aluminio o el aluminio hexahidratado o sales como el sulfato de hierro (II) heptahidratado, el cloruro de hierro (III) hexahidratado, el sulfato de titanio (IV), entre otros.

La salmuera se trata con el agente precipitante que da paso a la formación de un complejo de aluminato insoluble en agua bajo un control de pH, el cual puede realizarse con hidróxido de sodio o ácido clorhídrico, para esto la mezcla se revuelve a una velocidad aproximada de 200 rpm. Finalmente se realiza una filtración, donde la especie de litio se queda como precipitado en el filtro para que posteriormente se pase a una etapa de secado en donde se atrapan todas las impurezas mediante lavados con agua y acetona hasta no detectar el ion Cl^- .

4.1.1.2. Schultze, L.; Bauer, D.; Arington, R. (1984)

En esta investigación se propone la separación de cloruro de litio desde la salmuera con el uso de tetrahidrofurano (Schultze *et al.*, 1984). Este método es aplicable a salmueras geotérmicas, aparte de ser simple, económico y eficiente. Inicia con la adición de cloruro de aluminio para precipitar la solución a un pH de 7,5 que se mantiene con ayuda de una base. El precipitado obtenido se burbujea con ácido clorhídrico a un pH de 2 para remover el cloruro de aluminio y el cloruro de sodio.

La solución que se obtiene se seca a una temperatura entre los 25 °C - 200 °C dependiendo del tiempo de secado que se piense invertir. La mezcla se aplasta y se trata con la adición de tetrahidrofurano a una temperatura entre 15 °C - 35 °C bajo agitación para extraer selectivamente por filtración o centrifugación el cloruro

de litio debido a la presencia de enlaces covalentes, a diferencia del cloruro de calcio que al presentar enlaces iónicos se vuelve insoluble. Finalmente, se debe evaporar el tetrahidrofurano a 66 °C.

4.1.1.3. Brown, P.; Boryta, D. (1993)

Este método de co-precipitación ofrece como principal ventaja la obtención de cloruro de litio de alta pureza y mejores propiedades de filtración y rendimiento de la salmuera por los agentes precipitantes y las condiciones de pH que se utilizan. Posterior a una etapa de evaporación en donde se busca lograr aproximadamente un 7% en peso de litio, se da la reducción de magnesio hasta una concentración de 2 mg/L con hidróxido de calcio como agente precipitante a un pH mayor a 1 y la separación de calcio y boro con cloruro de calcio como agente precipitante a un pH de 8,4 en forma de hidroxaborita ($\text{CaB}_2\text{O}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$).

Se da la eliminación del boro remanente con ayuda de 20% iso-octil alcohol para finalmente, llevar a cabo una cristalización de cloruro de litio a una temperatura de 110 °C, un pH entre 1-2 y una presión entre 0,09 atm - 0,12 atm mediante una separación sólido-líquido. Esta última etapa permite que impurezas como magnesio y calcio remanentes queden en el filtrado. Este proceso ofrece una producción de aproximadamente el 90% de cloruro de litio con un 99,2% de pureza, sin embargo, es un proceso no muy rentable (Brown y Boryta, 1993).

4.1.1.4. Boryta, D.; Kullberg, T.; Thurston, A. (2009)

Otro método de co-precipitación comercialmente muy utilizado en la actualidad debido a la alta pureza del producto que se obtiene, consiste en una etapa de pre concentración por evaporación solar, para que posteriormente se lleve a cabo un proceso de precipitación del magnesio en forma de hidróxido de magnesio, con hidróxido de calcio como agente precipitante bajo un pH que debe de encontrarse entre 8,4 y 9,1. Además, el calcio y los sulfatos se separan cuando se precipita en forma de sulfato de calcio dihidratado, al utilizar cloruro de calcio como agente precipitante, bajo un pH de 11. Seguidamente, se lleva a cabo un proceso de precipitación de carbonato de litio con una pureza de aproximadamente 99,99%, utilizando carbonato de sodio

y un proceso de filtración y lavado a una temperatura que puede estar entre 70 °C - 95 °C.

Este método ofrece la obtención de carbonato de litio de grado técnico, pero para que este pueda ser utilizado en la fabricación de baterías, se debe de lograr el grado electroquímico con su transformación en hidróxido de litio, por la adición de hidróxido de calcio (Boryta *et al.*, 2009).

4.1.1.5. Tran, K.; Van Luong, T.; An, J.; Kang, D.; Kim, M.; Tran, T. (2013)

Un último método de precipitación consiste en el uso de cal para la separación de magnesio y calcio como una primera etapa. Sin embargo, se debe de llevar a cabo una segunda etapa que consiste en la obtención de estos dos elementos mencionados anteriormente, así como boro y sulfatos de la salmuera, mediante el uso de oxalato de sodio como agente precipitante. La salmuera tratada se somete a un proceso de carbonatación a temperaturas entre 80 °C - 90 °C con ayuda de carbonato de sodio, para así obtener carbonato de litio como producto con una pureza de 99,55 % aproximadamente. Este proceso permite reutilizar los oxalatos de calcio y magnesio durante el proceso, sin embargo, a nivel energético es bastante costoso (Tran *et al.*, 2013).

4.1.2. Procesos de adsorción e intercambio iónico

Como se mencionó anteriormente, los procesos de adsorción e intercambio iónico también son comúnmente utilizados en los procesos de obtención de litio a partir de las salmueras. Muchos de estos se encuentran en etapas de investigación en laboratorio y en varias ocasiones, una de sus principales desventajas es el hecho de utilizar intercambiadores iónicos que requieren de métodos costosos para poder regenerarlos o que en sus etapas de extracción producen desechos químicos difíciles de tratar.

4.1.2.1. Lee, J.; Bauman, W. (1982)

Esta propuesta consiste en un intercambio aniónico con resina que contiene un grupo activo de hidróxido de aluminio, proceso que se debe de llevar a cabo a un pH

entre 6-7,5. Otro aspecto importante a mencionar de este método es que se utiliza un intercambiador de aniones de base fuerte (DOWEX MSA-I) y un intercambiador de aniones de base débil (DOWEX MWA-I), en la cual, su grupo activo debe modificarse a la forma hidroxil. Se obtiene un eluente con parte de ión litio y una solución débil de LiX, siendo X un halógeno. Como principal ventaja, la alúmina utilizada en este proceso puede ser utilizada por al menos 140 ciclos de proceso, sin embargo, la resina se degrada fácilmente en cada uno de estos ciclos.

Antes de cada proceso, se debe de llevar a cabo un proceso de preparación de la resina para que posteriormente entre en contacto con la salmuera. La temperatura de trabajo debe de estar entre 40 °C - 50 °C ya que mejora el proceso, pero no se debe de pasar del rango indicado porque se genera una resina polimérica que no funciona para el objetivo que se busca en este caso. Se eluyen los iones de litio con un lavado acuoso, utilizando una sal que contenga entre 50 mg - 200 mg de Li⁺, lo cual se hace varias veces para lograr una mayor recuperación de litio (Lee y Bauman, 1982).

4.1.2.2. Hawash, S.; Kader, E.; Diwani, D. (2010)

Este estudio ofrece el método más económico y sencillo de adsorción física de iones Li⁺. La principal ventaja de este proceso propuesto consiste en que la capacidad del adsorbente es alta; sin embargo, aún no se encuentra establecido comercialmente. El hidróxido de aluminio es utilizado como agente adsorbente, tiene una capacidad de 23 mg/g de adsorbente, a un rango de temperaturas comprendidas entre los 10 °C y 30 °C y un pH de solución de 9 para la obtención de litio mediante una adsorción física. La etapa de desorción puede darse con ayuda de ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico, obteniendo mejores resultados con el primero de estos.

Cuando se utiliza un adsorbente inorgánico como el hidróxido de aluminio, primero se debe de separar el magnesio en forma de hidróxido de magnesio, por alguno de los métodos de precipitación indicados anteriormente y luego se da la adsorción del litio como tal. En muchas ocasiones se suele utilizar ácido clorhídrico para la desorción y enriquecimiento de litio. Además, para la recuperación de litio se debe de realizar lavados con agua destilada y finalmente, una etapa de lixiviación con cualquiera de los ácidos mencionados (Hawash *et al.*, 2010).

4.1.2.3. Park, J.; Sato, H.; Nishihihama, D.; Yoshizuka, K. (2012)

La investigación propuesta consiste en la adsorción de litio a partir de aguas geotérmicas con ayuda de λ -MnO₂, el cual ofrece alta selectividad ante este elemento de interés. Sin embargo, pese a que presenta esta ventaja y es utilizado desde investigaciones anteriores en el campo de las extracciones, las composiciones de las salmueras tienen a su vez altas concentraciones de iones coexistentes que afectan el funcionamiento del adsorbente. El principal problema se da con el arsénico, ya que cuando se utiliza el adsorbente se desencadena una reacción de reducción-oxidación y para evitarlo, el arsénico debe de eliminarse antes con otro adsorbente de titanio con un proceso de adsorción secuencial.

El adsorbente propuesto ofrece buenos resultados incluso trabajando a altas temperaturas, lo cual es bastante importante debido a que generalmente, las aguas geotérmicas se encuentran en un rango entre 60 °C - 100 °C. Por otro lado, la adsorción de iones de Mg⁺², Na⁺ y K⁺ es prácticamente nula, además de que para el Ca⁺² y As⁺⁵ es bastante baja (Park *et al.*, 2012).

4.1.2.4. Chitrakar, R.; Makita, Y.; Ooi, K.; Sonoda, A. (2013)

Esta propuesta consiste en el uso del adsorbente denominado óxido de manganeso dopado con magnesio, con propiedad de iones de litio, con fórmula $\text{Li}_m\text{Mg}_x\text{Mn}^{III}_y\text{Mn}^{IV}_z\text{O}_4$, durante un tiempo de sorción de 24 horas a un pH de solución de 6,5 para adsorber el litio y posteriormente, la desorción se lleva a cabo mediante el uso de ácido clorhídrico. La capacidad de adsorción del adsorbente es de 23 mg/g - 25 mg/g de adsorbente y ofrece una alta selectividad en la adsorción de litio, sin embargo, comercialmente es un proceso no viable (Chitrakar *et al.*, 2013).

4.1.2.5. Meshram, P.; Pandey, B.; Mankhand, T. (2014)

El método investigado propone el uso de alúmina hidratada como adsorbente, seguido de una etapa de desorción usando ácido clorhídrico diluido. El adsorbente ofrece una baja capacidad de adsorción entre 0,6 mg/g - 0,9 mg/g de adsorbente, además de una alta estabilidad de adsorción como principal ventaja. Una alternativa

propuesta consiste en el uso de óxido de magnesio como adsorbente, además de un refinado de la salmuera con ayuda de carbonato de calcio, el cual es quemado y se agrega a la solución de cloruro de litio para remover el hidróxido de magnesio (Meshram *et al.*, 2014).

4.1.3. Procesos de extracción con solventes

Por otro lado, se encuentran los procesos de extracción utilizando extractantes orgánicos, tales como el butanol puro o beta-dicetona fluorada (HFDMOD) y trioctilfosfina (TOPO), así como el uso de hidróxidos dobles laminares.

4.1.3.1. Seeley, F.; Baldwin, W. (1976) y Gabra, G.; Torma, A. (1978)

Las primeras propuestas a mencionar son aquellas en donde se utiliza butanol puro como extractante, se lleva a cabo la extracción de cloruro de litio a un pH de 7, método por el cual se obtiene aproximadamente un 90 % de litio a partir de una pureza del 99 % de cloruro de litio recuperado (Gabra y Torma, 1978). Por otro lado, se desarrolla el mismo proceso a nivel experimental en años anteriores, se obtiene aproximadamente un 94 % de litio. Además, se propone el uso de diluyentes como el keroseno, ciclohexano, tetracloruro de carbono, benceno o cloroformo (Seeley y Baldwin, 1976) .

La mezcla de salmuera, solvente y diluyente se pone en contacto en un embudo de separación, los cloruros metálicos se recuperan en la fase orgánica con ayuda de lavados de agua destilada, mientras que la fase orgánica se evapora completamente. Es importante una etapa de pre tratamiento de la salmuera para lograr la cristalización del cloruro de sodio y concentración de cloruro de litio mediante un proceso de evaporación como los mencionados anteriormente.

La extracción con butanol puro propuesto por Gabra y Torma (1978) ofrece como principal ventaja que es bastante barato. En el caso de la investigación realizada por Seeley y Baldwin (1976), se obtiene un litio de grado de batería; sin embargo, el proceso de comercialización no es viable, desde un punto de vista económico.

4.1.3.2. Pranolo, Y.; Zhu, Z.; Cheng, C. (2015)

Las extracciones propuestas en este caso consisten en procesos de extracción sinérgica, utilizando 0.4 M LIX 54 correspondiente a un derivado de una beta-cetona, con 0.2 M Cyanex 923 el cual es un óxido de trioctil fosfano en disolvente de tipo hidrocarburo, ShellSol D70, bajo una temperatura de 40 °C, un pH de solución de 11 y seguido de un proceso de arrastre con ácido clorhídrico a un pH de 3,5. Este método permite la extracción del 97 % de litio, aproximadamente con una extracción altamente eficiente; sin embargo, es un proceso que no es rentable comercialmente ni experimentalmente (Pranolo *et al.*, 2015).

4.1.3.3. Paranthaman, M.; Li, L.; Luo, J.; Hoke, T.; Ucar, H.; Moyer, B.; Harrison, S. (2017)

En el último proceso de esta categoría se propone el uso de hidróxidos dobles laminares (LDH), para este caso en específico, cloruro de hidróxido doble en capas de litio y aluminio en una columna de extracción de tres pasos. El ciclo de la columna consiste en primer lugar, en la carga del sorbente y la salmuera, seguido de un lavado intermedio para eliminar iones no deseados y finalmente, un lavado final para descargar los iones de cloruro de litio. Este proceso ofrece una recuperación del 91 % de litio y una buena selectividad (Paranthaman *et al.*, 2017).

4.1.4. Procesos electroquímicos

El principal problema de muchos de los procesos de extracción estudiados anteriormente implican una etapa de pre tratamiento de la salmuera como la evaporación. Además, otros procesos como los intercambios iónicos requieren del tratamiento de las resinas y materiales utilizados que son costosos, así como el manejo de residuos difíciles de tratar en procesos como las extracciones con solventes. Es por esta razón que surgen los procesos electroquímicos como potenciales opciones y, a pesar de que muchos de estos se encuentren a escalas de laboratorio, ofrecen rendimientos favorables.

4.1.4.1. Kanoh, H.; Ooi, K.; Miyai, Y.; Katoh, S (1993)

Los autores de esta investigación fueron los pioneros en investigaciones respecto a los procesos electroquímicos para la extracción de sales de litio a partir de salmueras. El proceso propuesto consiste en el uso de una celda electroquímica conformada por dos electrodos, un cátodo de Pt/ λ -MnO₂ selectivo a los iones Li⁺ y un ánodo de platino, selectivo a iones Cl⁻. La salmuera geotérmica entra en contacto con los electrodos y con ayuda de una batería se genera una corriente tal que atrapa los iones indicados. Posteriormente, con el uso de una solución de recuperación de LiCl diluida al 0,001 mol/L, se aplica una corriente inversa que permite la liberación de los iones atrapados y produciendo de esta manera, una sal de litio concentrada.

Con ayuda de los resultados observados en la investigación, la disminución de adsorción de los iones litio en los electrodos puede darse debido a la formación de complejos de metales alcalinotérreos contenidos en salmueras con la superficie del electrodo. Además, los iones silicato probablemente interfieren con la inserción/extracción de litio, por lo tanto, son especies a considerar antes de someter la salmuera al proceso con dicha propuesta. Además, otra desventaja presente en este método radica en que la descomposición de agua en el electrodo ocasione una modificación del pH de la salmuera y propicie la evolución de cloro (Kanoh *et al.*, 1993).

4.1.4.2. Pasta, M.; Battistel, S.; La Mantia, F. (2012)

En este caso, la celda electroquímica consiste en dos electrodos, un cátodo de LiFePO₄ selectivo a los iones Li⁺ y un ánodo de plata / cloruro de plata (Ag / AgCl), selectivo a iones Cl⁻. La solución de recuperación utilizada en el método experimental implementado es cloruro de potasio (KCl) diluido también al 1 mol/m³. El mecanismo de alternancia entre soluciones y corrientes permite la obtención de una sal de litio concentrada; sin embargo, la tensión que se debe de aplicar no debe de disminuir o sobrepasar los 0,5 V para evitar reacciones secundarias como la hidrólisis del electrolito (Pasta *et al.*, 2012). Uno de los iones que genera problemas en esta técnica es el Mg⁺², ya que disminuye la selectividad del electrodo de LiFePO₄. Para evitar esto, se puede tratar previamente la salmuera con méto-

dos anteriormente descritos, como la precipitación de hidróxido de magnesio con cal.

4.1.4.3. Lee, J.; Yu, S.; Kim, C.; Sung, Y.; Yoon, J. (2013)

En el proceso se plantea el mecanismo de alternancia entre la salmuera y una solución de recuperación de LiCl diluida al 1 mol/m^3 que será concentrada con la liberación de iones mediante una corriente inversa. En este caso, la celda se encuentra conformada por dos electrodos, un cátodo de $\lambda\text{-MnO}_2$ selectivo a los iones Li^+ y un ánodo de plata, selectivo a iones Cl^- .

La principal ventaja que ofrece el método consiste en que se da la recuperación selectiva de iones litio en el electrodo negativo sin que también se dé la presencia de iones Mg^{+2} , principal desventaja del método propuesto anteriormente por Pasta *et al.*, (2012). El proceso experimental en el caso de esta investigación se lleva a cabo con agua de mar, la cual contiene una menor concentración de sales de litio. Para lograr mejores resultados, el proceso se repite alrededor de una o dos veces extra. Después de que se dan 20 ciclos de carga y descarga entre soluciones, la capacidad de retención presenta un valor de 87 % según los resultados obtenidos (Lee *et al.*, 2013).

4.1.4.4. Jiang, C.; Wang, Y.; Wang, Q.; Feng, H.; Xu, T. (2014)

En este caso se propone un método que consiste en dos etapas, la primera de ellas es un pre tratamiento de la salmuera que está comprendida por una precipitación para eliminar los iones Mg^{+2} y Ca^{+2} para que posteriormente, la salmuera pase a una etapa de concentración con el uso de electrodiálisis convencional. Por otro lado, la segunda etapa requiere de otra etapa de precipitación de la salmuera que sale para que pase a una electrodiálisis en una membrana bipolar (Jiang *et al.*, 2014). La electrodiálisis convencional consiste en una celda en donde se colocan repetitivamente membranas aniónicas y catiónicas alternadas, formando de esta manera compartimentos (diluidos y concentrados) y a su vez, evitando el paso de los cationes y aniones, respectivamente. Un sistema de electrodiálisis convencional presenta el esquema presentado en la Figura 4.19.

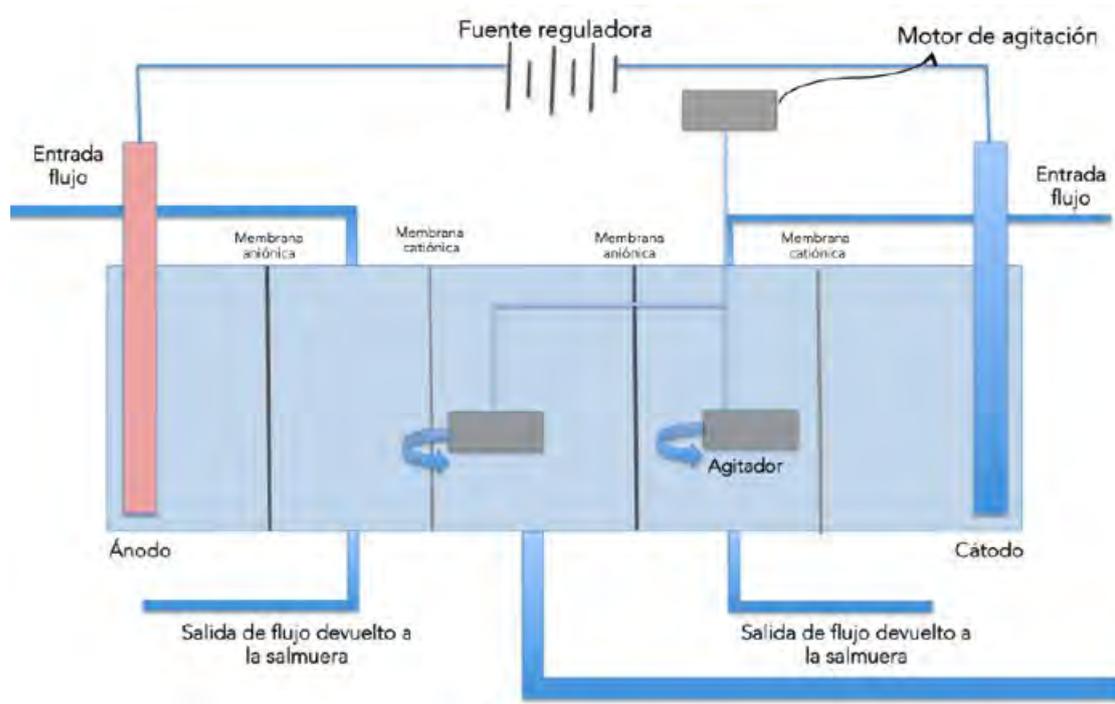


Figura 4.19. Diagrama general de un sistema de electrodiálisis convencional en configuración continua (Velásquez, 2019).

En primer lugar, se lleva a cabo una precipitación aplicando carbonato de sodio a la salmuera para remover los iones de Mg^{+2} y Ca^{+2} mencionados anteriormente y que podrían interferir, además de la etapa de electrodiálisis convencional en donde se concentrará una salmuera con baja concentración de litio. El movimiento iónico de la salmuera o de la sustancia contenida en la celda se dará gracias a una diferencia de potencial que se aplica entre el ánodo y el cátodo. Además, en cada compartimento de los electrodos se recomienda la colocación de electrolitos de soporte, como por ejemplo sulfato de sodio y aplicar una tensión que se encuentre entre los 10 V - 15 V.

Posterior a la etapa de electrodiálisis, se da la formación de carbonato de litio mediante la adición de carbonato de sodio a la salmuera concentrada que sale de la celda de electrodiálisis convencional para seguir con la segunda electrodiálisis, en este caso, con membranas bipolares. Esta tiene un funcionamiento y configuración similares a la convencional, con la diferencia en el uso de membranas bipolares, como su nombre lo indica, en lugar de membranas aniónicas y catiónicas. Las membra-

nas bipolares se encuentran compuestas por una lámina de intercambio aniónica, una lámina de intercambio catiónica y una lámina polimérica entre éstas. Tanto en la electrodiálisis convencional como la electrodiálisis con membranas bipolares, es posible trabajar tanto en batch como en continuo, según sea el interés. Esta etapa busca aumentar la capacidad de procesamiento y la eficiencia de recuperación de la corriente, haciendo pasar la solución de carbonato de litio que se obtiene de la etapa anterior (Jiang *et al.*, 2014).

4.1.4.5. Kim, S.; Lee, J.; Kang, J.; Jo, K.; Kim, S.; Sung, Y.; Yoon, J. (2015)

Dentro de las variaciones que se pueden dar en los procesos de electroquímicos como los mencionados anteriormente, aparte de las diferentes opciones de cátodos y combinaciones con electrodos que corresponde al principal eje de las investigaciones, es la variación en la configuración de la celda electroquímica (Kim *et al.*, 2015). Se proponen una celda en configuración de supercapacitor, conformada por un cátodo de λ -MnO₂ selectivo a los iones Li⁺ y un ánodo de carbón activado, selectivo a iones Cl⁻, una membrana de intercambio aniónico y un separador de nylon siguiendo un acomodo como el que se puede apreciar en la Figura 4.20

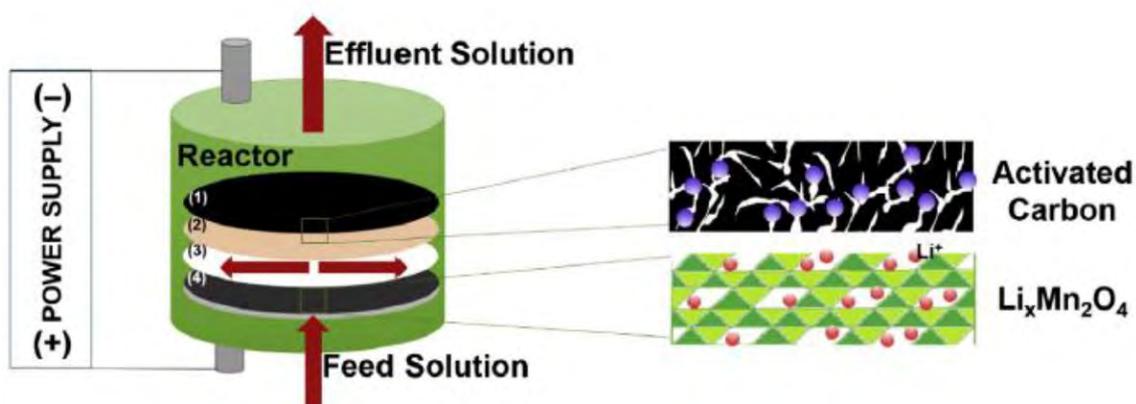


Figura 4.20. Diagrama general del sistema de recuperación de litio en configuración de supercapacitor con electrodos λ -MnO₂/carbón activado (Kim *et al.*, 2015).

Con la aplicación de un voltaje es posible la extracción de los iones de interés a partir del paso de una salmuera la cual sale agotada de la celda y puede ser colocada nuevamente en la solución de entrada. El proceso se da de manera continua y no se requiere del cambio entre una solución de recuperación y dicha salmuera.

4.1.4.6. Marchini, F. (2018)

Por otro lado, en este proceso se busca la obtención de LiCl con la alternancia entre soluciones de salmuera geotérmica y una solución de recuperación de la misma sal o KCl como alternativa, ambas a una concentración de 1 mol/m^3 , la cual será concentrada con la liberación de los iones atrapados. En la celda electroquímica, se utiliza un cátodo de LiMn_2O_4 selectivo a los iones Li^+ y un ánodo de polipirrol selectivo a iones Cl^- los cuales, con la aplicación de un voltaje, podrán atrapar los iones indicados. Posteriormente, los iones se liberan a la solución de recuperación con un voltaje inverso.

Los resultados obtenidos en la investigación indican que es posible la utilización del sistema propuesto para alrededor de 55 ciclos de carga/descarga. Posterior a esto, se da una pérdida de la capacidad del electrodo de LiMn_2O_4 de aproximadamente, 16 %. Se propone el uso de otros ánodos como plata/cloruro de plata, platino y carbono, este último siendo el más utilizado a nivel comercial, sin embargo, no tan resistente a altas temperaturas como a las que se encuentran las salmueras geotérmicas (Marchini, 2018).

4.1.4.7. Hoshino, T (2013), (2014), (2015)

Al igual que el método propuesto por Jiang *et al.*, (2014) mencionado anteriormente, en este caso se propone una extracción de una sal de litio en un proceso comprendido por dos etapas, una de pre concentración para remoción de impurezas contenidas en la salmuera y la otra una concentración de la solución obtenida. La primera etapa consiste en una electrodiálisis con una membrana orgánica impregnada con líquido iónico que se coloca en el centro de una celda entre dos electrodos metálicos. Dicha membrana permite el paso de los iones de litio hidratados debido al tamaño de estos, permitiendo una selectividad mayor de tales iones en solución

respecto a otros que pueden ser considerados impurezas y no tienen la capacidad de pasar a través de la membrana. La celda se encontrará conformada por dos compartimentos, uno en donde se encuentra la salmuera geotérmica y en el otro, una solución de recuperación de ácido clorhídrico 100 mol/m^3 que recolectará los iones litio hidratados (Hoshino, 2015).

La segunda etapa propuesta consiste en una diálisis que se utiliza para remover el agua de las moléculas hidratadas de litio. La configuración de la celda consiste en, nuevamente, el uso de una membrana como la mencionada en la etapa anterior colocada en medio de los electrodos metálicos en forma de mallas, la diferencia radica en que los electrodos se encuentran inmediatamente ligados a las caras de la membrana.

Esta configuración se propone con el fin de lograr que el campo eléctrico se forme dentro de la membrana y de esta manera, se lleve a cabo de manera espontánea y no requiera el uso de electricidad. Al igual que la celda anterior, conforman dos compartimentos, uno de estos tendrá la solución de recuperación obtenida en la primera etapa y en el segundo, una solución de ácido clorhídrico 100 mol/m^3 que permitirá la obtención de cloruro de litio. Un paso adicional propuesto por el autor consiste en la obtención de carbonato de litio a partir de la reacción entre el cloruro de litio obtenido con carbonato de sodio (Hoshino, 2015).

4.2. Elección del método de extracción de sales de litio a partir de salmueras geotérmicas para su aplicación en una planta piloto

4.2.1. Elección de la familia de métodos de extracción de sales de litio

Como se mencionó anteriormente, existen numerosos métodos de extracción de sales de litio, algunos de ellos se encuentran en fases de investigación, otros en ensayos a escala de laboratorio y otros son llevados a cabo comercialmente por algunas empresas. Al mismo tiempo, estos procesos pueden clasificarse según los cuatro tipos de familias de métodos que se abordaron anteriormente, correspondientes a co-precipitación, adsorción e intercambio iónico, extracción con solventes y electro-

químicos.

Se hizo la elección de los procesos electroquímicos para la extracción de sales de litio a partir de salmueras geotérmicas, pese a que en su mayoría se encuentran en etapa de laboratorio y muchas de estas investigaciones hacen énfasis en la elaboración de nuevos cátodos que aumenten su selectividad al litio. De manera general, estos ofrecen algunas ventajas respecto a las otras familias de métodos, que se enumeran a continuación:

- La etapa de pre tratamiento de la salmuera geotérmica también puede ser llevada a cabo electroquímicamente, lo cual disminuye el tiempo invertido en dicha etapa, contrario a lo que sucede en los casos de pre tratamiento con evaporación solar.
- Procesos que involucran adsorbentes presentan la desventaja de que los adsorbentes utilizados no son exclusivamente selectivos al litio, además de que generalmente metales como el sodio y el litio se adsorben juntos por ser metales alcalinos los dos.
- Son procesos que pueden requerir menor tiempo invertido para la extracción de la sal de litio con respecto a otros métodos como la co-precipitación o la extracción con solventes, debido a que se puede procesar la salmuera en continuo.
- Este tipo de procesos electroquímicos pueden llevarse de manera continua y a su vez, permiten la extracción de sales de litio a partir de un proceso en continuo existente, tal como lo es la producción de la energía geotérmica con ayuda de la salmuera.
- En la mayoría de los casos, requieren de una menor cantidad o nula participación de sustancias químicas contaminantes o dañinas para la salud y para el ambiente, como sucede en el caso de los métodos de adsorción o intercambio iónico, que además requieren de un tratamiento químico avanzado de las columnas de adsorción.

- Los métodos electroquímicos no requieren de la inversión de un amplio espacio físico como planta de extracción, ni en su etapa de pre tratamiento de la salmuera ni en la etapa de la obtención de la sal de litio, contrario a lo que sucede en casos como la evaporación solar, la cual implica la construcción de grandes piscinas para que la salmuera pueda ser contenida.
- La institución interesada en el proyecto propuesto se encarga de la generación de energía eléctrica para el país, la cual proviene en alto grado de fuentes renovables. Este insumo es requerido para un proceso como la extracción electroquímica y al utilizarse energía proveniente de este tipo de fuentes, podría considerarse que el litio será extraído utilizando un recurso que genera pocas emisiones de dióxido de carbono.

4.2.2. Elección del método de extracción por proceso electroquímico

Para llevar a cabo la elección del proceso electroquímico a partir de los mencionados en la Sección 5.1.4, se utilizó la metodología de Tabla de Decisión mediante una matriz cuantitativa. Los criterios utilizados se encuentran en el Cuadro 4.11 y se calificaron del 1-3, basados en la información obtenida a partir de la investigación realizada y descrita anteriormente en la Sección 4.1.

La calificación más baja corresponde a un puntaje de 1, calificación media un valor de 2 y la calificación alta con un valor de 3 en cada caso según la categoría, como puede apreciarse en los Cuadros 4.9 y 4.10. Cada uno de los métodos analizados obtienen el puntaje que se muestra en la última fila del Cuadro 4.11. El método con el puntaje mayor fue el seleccionado como base para la propuesta de planta piloto que se analiza posteriormente. Cabe destacar que para el análisis correspondiente se toma como base la implementación del proceso a escala piloto.

Las categorías analizadas son ocho, las cuales corresponden a costos y cantidad de reactivos, costo de equipos, tiempo invertido, remoción de impurezas en la salmuera, daño ambiental relacionado con cada proceso, rendimiento y selectividad que se reporta en las investigaciones, la complejidad del proceso y la seguridad que cada uno de ellos requiere.

Cuadro 4.9. Puntaje utilizado en la Tabla de Decisión para cada categoría en específico (Elaboración propia).

Criterio	Puntajes
Costos y cantidad (reactivos)	1: Alto costo y mayor número de reactivos involucrados. 2: Costo y cantidad de reactivos intermedia. 3: Bajo costo y baja cantidad de reactivos involucrados.
Costo (equipos)	1: Alto costo de los equipos involucrados. 2: Costo de los equipos intermedio. 3: Bajo costo de los equipos involucrados.
Tiempo Invertido	1: Mayor inversión de tiempo en las etapas. 2: Tiempo invertido intermedio en las etapas. 3: Poco tiempo invertido en las etapas.
Remoción de impurezas en salmuera	1: Baja remoción de impurezas en las etapas. 2: Remoción de impurezas intermedio en las etapas. 3: Alta remoción de impurezas en las etapas.
Daño ambiental	1: Alto daño ambiental generado en el proceso. 2: Daño ambiental que genera el proceso intermedio. 3: Bajo daño ambiental generado en el proceso.

Cuadro 4.10. (Continuación) Puntaje utilizado en la Tabla de Decisión para cada categoría en específico (Elaboración propia).

Criterio	Puntajes
Rendimiento y selectividad	1: Bajo rendimiento del proceso y poca selectividad al litio. 2: Rendimiento y selectividad del proceso intermedios. 3: Alto rendimiento del proceso y alta selectividad al litio.
Complejidad	1: Proceso considerablemente complejo. 2: Complejidad del proceso intermedia. 3: Proceso poco complejo.
Seguridad	1: Proceso requiere altas medidas de seguridad. 2: Requiere medidas de seguridad intermedias. 3: Proceso requiere pocas medidas de seguridad.

En el caso de los costos, se consideraron diferentes proveedores nacionales e internacionales según fue necesario y las cotizaciones se realizaron entre los meses de Junio y Julio del año 2020. Los costos de los reactivos fueron obtenidos de *Sigma Aldrich* y *Laboratorios Quimar* de Costa Rica. Por otro lado, los electrodos y componentes para la construcción de éstos se cotizaron con proveedores como *Hanna Instruments*, *Thermo Fisher Scientific*, ambas con proveedores en Costa Rica, así como *Brunssen* de México y *HS metal* de China. Por otro lado, las membranas se cotizaron en *Membranes International* en el caso de las membranas iónicas y en el caso de las membranas de NASICON, en *MSE Supplies*, ambas de Estados Unidos. Por último, las fuentes reguladoras de voltaje se cotizaron con el proveedor costarricense *Electrónica CR*.

Por otro lado, los métodos a comparar presentan la siguiente simbología dentro del Cuadro 4.11:

- **4.1.4.1:** Kanoh, H.; Ooi, K.; Miyai, Y.; Katoh, S (1993).
- **4.1.4.2:** Pasta, M.; Battistel, S.; La Mantia, F. (2012).
- **4.1.4.3:** Lee, J.; Yu, S.; Kim, C.; Sung, Y.; Yoon, J. (2013).
- **4.1.4.4:** Jiang, C.; Wang, Y.; Wang, Q.; Feng, H.; Xu, T. (2014).
- **4.1.4.5:** Kim, S.; Lee, J.; Kang, J.; Jo, K.; Kim, S.; Sung, Y.; Yoon, J. (2015).
- **4.1.4.6:** Marchini, F. (2018).
- **4.1.4.7:** Hoshino, T (2013), (2014), (2015).

Cuadro 4.11. Tabla de Decisión para la elección del método electroquímico a utilizar (Elaboración propia).

Criterios	Método de extracción						
	4.1.4.1	4.1.4.2	4.1.4.3	4.1.4.4	4.1.4.5	4.1.4.6	4.1.4.7
Costos y cantidad (reactivos)	2	1	1	1	1	1	1
Costo (equipos)	3	2	3	3	3	3	3
Tiempo invertido	1	3	1	2	1	1	1
Remoción impurezas salmuera	1	2	2	3	2	1	3
Daño ambiental	3	2	3	3	3	3	3
Rendimiento y selectividad (litio)	1	3	2	3	3	3	3
Complejidad	2	3	2	2	2	2	2
Seguridad	3	2	3	3	2	3	3
Suma de puntos	16	18	17	20	17	17	19

4.1.4.1: Kanoh, H.; Ooi, K.; Miyai, Y.; Katoh, S (1993)

En este caso, se le brindó un puntaje total de dieciséis al proceso propuesto por Kanoh *et al.*, (1993). Respecto a los costos de reactivos y de equipos, estos últimos son considerados solamente para la etapa de extracción de las sales de litio, pueden apreciarse en el Cuadro 4.12. En el caso de los reactivos, se considera tanto la etapa de la elaboración del electrodo selectivo al litio (Pt/ λ -MnO₂) en donde se requiere de la implementación de una placa de platino, óxido de manganeso y litio, nitrato de litio y nitrato de manganeso, las cantidades varían dependiendo del tamaño del electrodo, sin embargo, como referencia se toma la presentación de menor tamaño que se ofrece.

Cuadro 4.12. Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.1 de (Kanoh *et al.*, 1993) (Elaboración propia).

Reactivo o equipo	Costo/(\$)
Placa de platino (Pt) presentación de 10 g, 1 mm de espesor	47
Óxido de litio y manganeso (LiMn ₂ O ₄) presentación 25 g	192
Cloruro de litio (LiCl) presentación 150 g	83
Nitrato de litio (LiNO ₃) presentación 25 g	215
Nitrato de manganeso (Mn(NO ₃) ₂) presentación 25 g	48
Electrodo de platino (Pt), alambre	279
Fuente reguladora	108

Por otro lado, es necesaria una alta inversión de tiempo en la etapa de elaboración del electrodo, la cual también puede volverse un poco compleja si no se logra la relación Li/Mn adecuada y se debe de considerar no sólo la elaboración de este, también se debe considerar el periodo que consumen las pruebas de caracterización del electrodo. Sin embargo, la etapa de extracción de las sales de litio puede variar dependiendo del volumen de salmuera, la cantidad de impurezas y la tensión que se aplique, podría aproximarse a un periodo de entre dos y tres horas.

Este proceso no involucra la presencia de reactivos dañinos al ambiente, sin embargo, estos deben de ser adecuadamente tratados antes de ser desechados. Además,

ninguna las etapas que se plantean en la investigación representan un daño ambiental ya que la salmuera exhausta que queda de la etapa de extracción, puede ser devuelta a un proceso o a los pozos naturales.

Un proceso de este tipo se puede ver afectado por la presencia de iones como el Mg^{+2} , el Ca^{+2} y el silicato, además de la formación de complejos con los metales alcalinotérreos contenidos en la salmuera debido a su interacción con la superficie del electrodo. Esto va de la mano con la selectividad que pueda tener el proceso, ya que si no se da la remoción de estas especies se puede reducir el rendimiento también y el electrodo utilizado puede disminuir su selectividad. Cuando se fabrica un electrodo de Pt/ λMnO_2 con un radio Li/Mn = 0,01 se puede alcanzar una recuperación de un 97 % de litio (Kano *et al.*, 1993). Finalmente, es un proceso que requiere de ciertas medidas de seguridad a la hora de la extracción de las sales de litio ya que se trabaja con una tensión de 1,0 V, mientras que, como se mencionó anteriormente, se puede dar el desprendimiento de cloro gaseoso producto de la modificación del pH por la descomposición de agua en el electrodo de platino.

4.1.4.2: Pasta, M.; Battistel, S.; La Mantia, F. (2012)

En este caso, el método obtuvo un puntaje de dieciocho. Se requiere solamente de tres reactivos correspondientes al cátodo de hierro fosfato y litio, el ánodo de plata/cloruro de plata y una solución de cloruro de potasio. La principal dificultad de este proceso consiste en la obtención del electrodo de hierro fosfato y litio. Su síntesis puede ser complicada debido a que el procedimiento debe de llevarse a cabo bajo una atmósfera inerte, además, el reactivo es difícil de conseguir y su costo es elevado para una pequeña presentación de cinco gramos que se encuentra disponible por los proveedores de *Sigma Aldrich*. En el caso del electrodo de plata/cloruro de plata, este tiende a ser muy costoso, económicamente hablando. Similar al método propuesto por Kano *et al.*, (1993), se requiere de poco equipo, tal como un recipiente en donde llevar a cabo la electrólisis, el cual varía dependiendo de la cantidad de salmuera que se desea procesar, así como una fuente reguladora. Los costos involucrados en este método se pueden apreciar en el Cuadro 4.13.

Cuadro 4.13. Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.2 de (Pasta *et al.*, 2012) (Elaboración propia).

Reactivo o equipo	Costo/(\$)
Hierro fostato y litio (LiFePO_4) en presentación de 5 g	118
Cloruro de potasio (KCl) presentación 25 g	45
Electrodo de plata y cloruro de plata (Ag/AgCl)	827
Fuente reguladora	108

Este método ofrece como principal ventaja la obtención de una salmuera con un radio $\text{Li}:\text{Na} = 5:1$ a partir de una con un radio inicial de 1:100, sin embargo, es importante remover el magnesio antes de la electrólisis debido a la interferencia que podría traer para el electrodo de hierro fosfato litio. Además, es un proceso poco complejo ya que la electrólisis consiste en una alternancia entre la salmuera y la solución de recuperación, puede requerir aproximadamente dos horas y puede ofrecer altos porcentajes de rendimiento y selectividad. Sin embargo, conforme decrece el radio $\text{Li}:\text{Na}$ se requerirá mucha más energía para capturar los iones.

Es un método en el que sus residuos pueden ser tratados con facilidad previo a desecharlos; sin embargo, el electrodo de hierro fosfato y litio es el que podría traer más dificultad para ser desechado. Además, es posible devolver la salmuera exhausta de litio posterior a la electrólisis a los pozos de salmuera. Finalmente, es un proceso que requiere la aplicación de una tensión de 0,5 V máximo, por lo que se debe de tener los cuidados requeridos para el uso de electricidad. Además, no se recomienda sobrepasar esta tensión ya que podría desencadenar en reacciones secundarias como la hidrólisis del electrolito cloruro de potasio.

4.1.4.3: Lee, J.; Yu, S.; Kim, C.; Sung, Y.; Yoon, J. (2013)

Este método obtuvo un puntaje de diecisiete según el análisis de los criterios. De manera similar al primer método analizado, los costos de los equipos solamente serán considerados aquellos que se utilizan en la etapa de extracción de las sales de litio; sin embargo, se consideran los reactivos tanto de dicha etapa como de la elabo-

ración del electrodo selectivo al litio que se lleva a cabo en esta investigación. Cabe destacar que en la etapa de elaboración del electrodo es necesario utilizar equipos como hornos para secar las mezclas, e incluso los equipos que se utilicen para las caracterizaciones de estos para verificar la fase que se logre, como un difractómetro de rayos X comúnmente utilizado. Los costos de los reactivos y los equipos se encuentran en el Cuadro 4.14.

Cuadro 4.14. Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.3 de (Lee *et al.*, 2013) (Elaboración propia).

Reactivo o equipo	Costo/(\$)
Placa de platino (Pt)	47
Óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) presentación 25 g	192
Cloruro de litio (LiCl) presentación 150 g	83
Negro de humo presentación 5 g	294
Fluoruro de polivinilideno presentación 5 g	802
N-metil-pirrolidona ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$), presentación 100 mL	96
Lámina de grafito, presentación 10 x 10 mm y 2 mm de espesor	568
Pasta de carbono (CANS) presentación 200 g	213
Fuente reguladora	108

En esta propuesta, la parte que podría consumir más tiempo es la elaboración del electrodo selectivo al litio, el cual requiere de al menos veinticuatro horas para que pueda llevarse a cabo debido a que, solo en la parte del secado de la mezcla, es necesario colocar el electrodo en un horno durante doce horas aproximadamente y se debe de considerar también la preparación previa de la mezcla del electrodo y etapas posteriores como las caracterizaciones. Sin embargo, la etapa de electrólisis, la cual consiste en una alternancia entre una salmuera exhausta y una solución diluida encargada de recolectar los iones atrapados en los electrodos, solamente requiere de un periodo comprendido entre los treinta y los noventa minutos, dependiendo de la cantidad de repeticiones que se deseen llevar a cabo, las cuales son recomendadas para obtener mejores rendimientos.

Las impurezas como el Mg^{+2} , que ha presentado una de las principales dificultades en los dos procesos anteriormente analizados no presentan efecto en el electrodo fabricado de $\lambda\text{-MnO}_2$; sin embargo, no se menciona el efecto que pueden tener los otros iones predominantes en salmueras como el Na^+ . De la mano con este criterio, se puede mencionar que el proceso puede ofrecer una alta selectividad al litio gracias al electrodo que se fabrica, además de que ofrece altos rendimientos. Sin embargo, estos rendimientos fueron obtenidos en salmueras sintéticas, no en salmueras naturales por lo cual existe la posibilidad de que no se obtenga el mismo comportamiento cuando el electrodo se aplique a un escenario de una salmuera real. Además, se menciona que después de apenas veinte ciclos, se pierde aproximadamente un 13% en la capacidad de retención.

De igual manera a los métodos mencionados anteriormente, la etapa de electrólisis no representa mayor complejidad en comparación a la etapa de preparación del electrodo, en el cual su complejidad va de la mano con el tiempo que debe de invertir para obtener la consistencia y la fase deseada. Finalmente, es un proceso que no requiere de mayores medidas de seguridad más que aquellas que cualquier procedimiento en donde se utilice electricidad, además de que los reactivos a utilizar son de fácil tratamiento para que puedan ser desechados.

4.1.4.4: Jiang, C.; Wang, Y.; Wang, Q.; Feng, H.; Xu, T. (2014)

El método propuesto por Jiang *et al.*, (2014) presentó un puntaje de veinte y podría representar cierto grado de complejidad asociado a los procesos de electrodiálisis, principalmente por el cuidado que las membranas que se encuentran en las celdas podrían tener. Sin embargo, presenta como principal ventaja la alta selectividad y rendimiento del proceso. Según la investigación, es posible la obtención de carbonato de litio con hasta un 98% de pureza y la selectividad puede verse altamente favorecida por las membranas catiónicas y aniónicas en la etapa de electrodiálisis convencional, así como las membranas bipolares en la segunda etapa de electrodiálisis propuesta. Incluso, es posible hacer pasar el líquido a través de la primera etapa de electrodiálisis sin la necesidad de hacer una precipitación previa de los iones Mg^{+2} y Ca^{+2} , esto dependiendo de la cantidad de estas especies que la

salmuera pueda contener.

Por otro lado, es un proceso que puede involucrar más reactivos y equipos para la etapa de extracción de la sal si se compara con los métodos en donde sólo se lleva a cabo la electrólisis. Para el análisis de los costos involucrados, se consideran los reactivos necesarios para las etapas de precipitación y electrodiálisis, inclusive una opción de membranas que fueron cotizadas. En el caso de los equipos, se considera como simplificación que la etapa de precipitación podría llevarse a cabo en un beaker con ayuda de un embudo y papel filtro, esto si el proceso se plantea para una escala piloto en el laboratorio, además de un horno para el posterior secado del precipitado, por lo tanto, se considera solamente el costo de la fuente reguladora para el análisis. Estos valores se encuentran en el Cuadro 4.15.

Cuadro 4.15. Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.4 de (Jiang *et al.*, 2014) (Elaboración propia).

Reactivo o equipo	Costo/(\$)
Membrana aniónica AMI-7001S	175
Membrana catiónica CMI-7000S	175
Membrana bipolar	350
Carbonato de sodio (Na_2CO_3) presentación de 500 g	75
Sulfato de sodio (Na_2SO_4) presentación de 500 g	67
Electrodo de Titanio y rutenio (Ti-Ru) presentación de 100 x 50 x 1 mm de espesor	20
Fuente reguladora	108

Es un proceso que no involucra mucho tiempo invertido, ya que ambos procesos de electrodiálisis pueden durar aproximadamente, una hora aplicando una tensión comprendida entre los 10 V - 15 V, además de que la etapa de precipitación varía dependiendo del volumen de salmuera a tratar. Similar a los métodos estudiados anteriormente, es posible devolver la salmuera exhausta a los pozos geotérmicos sin causar un daño ambiental, además de que sustancias como los electrolitos de soporte (Na_2SO_4) pueden ser reutilizados durante varios ciclos siempre y cuando no se dé el desprendimiento de material por parte de los electrodos contenidos en estos.

4.1.4.5: Kim, S.; Lee, J.; Kang, J.; Jo, K.; Kim, S.; Sung, Y.; Yoon, J. (2015)

En este caso, se obtiene un puntaje de diecisiete en el proceso propuesto por Kim *et al.*, (2015) que consiste en un proceso similar a los propuestos por Kanoh *et al.*, (1993), Pasta *et al.*, (2012) y Lee *et al.*, (2013) respecto a que la extracción de las sales de litio se da gracias a una electrólisis como único paso. En el caso específico de esta investigación, se estudia un caso de un flujo continuo pasando por un reactor electroquímico configurado en forma de supercapacitor. Además, en este método también se propone la elaboración de un cátodo de λ -MnO₂ mediante una metodología muy similar a la propuesta por Lee *et al.*, (2013) y del electrodo positivo, que corresponde a uno de carbón activado. Los costos de los reactivos tanto de la etapa de elaboración de electrodos como de la extracción, así como el costo de los equipos involucrados en la extracción se encuentran en el Cuadro 4.16. Cabe destacar nuevamente que al elaborar electrodos es necesario llevar a cabo una caracterización de estos para verificar la fase lograda.

Cuadro 4.16. Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.5 de (Kim *et al.*, 2015) (Elaboración propia).

Reactivo o equipo	Costo/(\$)
Óxido de litio y manganeso (LiMn ₂ O ₄) presentación 25 g	192
Cloruro de litio (LiCl) presentación 150 g	83
Negro de humo presentación 5 g	294
Lámina de grafito, presentación 10 x 10 mm x 2 mm de espesor	568
Pasta de carbono (CANS) presentación 200 g	213
Politetrafluoroetileno presentación 100 g	284
Carbón activado presentación 250 g	100
Membrana aniónica AMI-7001S	175
Fuente reguladora	108

Con respecto al tiempo que se debe invertir en el proceso propuesto, se debe de contemplar el tiempo que conlleva la elaboración de dos electrodos (el positivo y

el negativo), además de la caracterización de cada uno, la configuración del supercapacitor y la etapa de extracción de las sales de litio. En el caso de la elaboración del cátodo, es necesario llevar a cabo una etapa de activación electroquímica que dura aproximadamente ciento veinte minutos y se lleva a cabo con un contra electrodo de platino en forma de malla; sin embargo, este no se considera en los costos de los equipos. Además, el secado de los electrodos requiere de aproximadamente doce horas en un horno para, finalmente, llevar a cabo los ciclos de carga y descarga del reactor, cada uno de aproximadamente treinta minutos para un total de una hora por cada ciclo que se desea realizar.

Es un método que ofrece una alta selectividad a los iones litio, ya que cuenta con una membrana aniónica que evita el paso de los aniones hacia el electrodo negativo, sin embargo, no se menciona en la investigación el efecto que pueden tener los cationes. Por otro lado, el reactor puede ofrecer una estabilidad a largo plazo, ya que en la misma investigación se menciona que pueden llevarse a cabo alrededor de cincuenta ciclos.

Es un método que permite utilizar varias veces una salmuera exhausta que sale como efluente del reactor electroquímico, de esta manera, se puede aprovechar aún más la salmuera para extraer litio remanente posterior a un ciclo de extracción al mezclarlo con la alimentación. Cuando se finaliza el periodo de extracción, la salmuera exhausta se puede devolver a los pozos geotérmicos. Finalmente, se puede concluir que es un proceso bastante seguro, dentro de las consideraciones a tomar en cuenta se recomienda tomar las medidas de seguridad asociadas a un proceso en donde se trabaje con electricidad. Sin embargo, cuando se desea trabajar con una salmuera a altas temperaturas, no se recomienda el uso de un electrodo de carbón activado ya que este puede verse afectado por su baja resistencia a dichas condiciones.

4.1.4.6: Marchini, F. (2018)

La investigación expuesta por Marchini (2018) obtuvo diecisiete puntos y sigue una línea similar a los métodos anteriormente expuestos, en donde se hace un énfasis en la elaboración de los dos electrodos, para posteriormente demostrar su funciona-

miento con una extracción de una sal de litio mediante un proceso electroquímico, una electrólisis específicamente. Es por esta razón, que el análisis es muy similar al de otros métodos mencionados, ya que el cátodo que se busca elaborar es de un compuesto muy parecido a los mencionados anteriormente, en este caso corresponde a un electrodo de LiMn_2O_4 . Además, se propone la elaboración de un ánodo de polipirrol, para el cual también se analizará el costo de los compuestos involucrados en el proceso de obtención.

Para el caso de los equipos, se hace la simplificación de los análisis anteriores, en donde sólo se contemplan los requeridos para la obtención de cloruro de litio como producto. Sin embargo, es importante saber que en el proceso de elaboración y caracterización de los electrodos se requieren de algunos otros equipos que no serán analizados en los costos. Estos costos se encuentran especificados en el Cuadro 4.17.

Cuadro 4.17. Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.6 de (Marchini, 2018) (Elaboración propia).

Reactivo o equipo	Costo/(\$)
Placa de platino (Pt)	47
Óxido de litio y manganeso (LiMn_2O_4) presentación 25 g	192
Nitrato de litio (LiNO_3) presentación 25 g	215
Nitrato de manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) presentación 25 g	48
Cloruro de litio (LiCl) presentación 150 g	83
Filtro de carbón en presentación 3 mm x 200 mm x 200 mm	46
Ácido sulfúrico (H_2SO_4) en presentación 100 mL	145
Pirrol presentación de 25 mL	33
Ácido clorhídrico (HCl) en presentación 1 L	8
Persulfato amónico ($(\text{NH}_4)_2(\text{S}_2\text{O}_8)$) presentación 100 g	68
Fuente reguladora	108

El proceso en general tiene la misma dificultad mencionada anteriormente para otros métodos respecto al tiempo y es que se debe de considerar algunos periodos de calentamiento o secado de mezclas que puede significar la inversión de alrededor de doce hasta veinticuatro horas en la elaboración de los electrodos. La etapa de electrólisis puede requerir alrededor de una o dos horas, dependiendo de la cantidad de salmuera que se procese y la tensión aplicada.

Una etapa que no es considerada en la investigación es la remoción de impurezas antes de la electrólisis debido a la selectividad que presenta el electrodo de LiMn_2O_4 . Sin embargo, es necesaria una etapa de remoción de iones que puedan interferir en la adsorción de iones Li^+ en la superficie del cátodo como por ejemplo los iones Na^+ . Estos iones pueden afectar la cinética de la reacción, además de que como permanecen en la superficie del electrodo, bloquean sitios de adsorción de los iones de interés, según observaciones señaladas por Marchini (2018). Por otro lado, pese a que el cátodo es sumamente selectivo al litio, el electrodo de polipirrol no es tan selectivo a los iones Cl^- que también son de interés para la obtención de una sal de cloruro de litio concentrándola con la descarga de los iones atrapados en la carga con la salmuera.

Es un proceso que no representa un mayor grado de complejidad en la etapa de electrólisis; sin embargo, puede presentar como desventaja la complejidad que requiere la elaboración de los electrodos. A pesar de esto, es un proceso con un rendimiento alto, ya que ofrece una alta capacidad del electrodo selectivo a litio y una pérdida de un 16% de esta cuando ya ha sido utilizado por aproximadamente cincuenta y cinco ciclos de carga/descarga. Al mismo tiempo, es un proceso que requiere de densidades de corriente que pueden ser hasta de un $2,5 \text{ (mA)/cm}^2$ por lo que se recomienda trabajar con la seguridad requerida por la electricidad utilizada. Finalmente, es un proceso que permite la devolución de la salmuera exhausta a los pozos geotérmicos posterior a la extracción de las sales de litio para conservar el recurso.

4.1.4.7: Hoshino, T (2013), (2014), (2015).

El análisis de este proceso propuesto le permitió obtener un puntaje de dieci-

nueve similar al proceso de electrodiálisis comentado en la sección 5.1.4.4 propuesto por Jiang *et al.*, (2014). Al ser procesos tan similares, la complejidad es similar ya que involucra una etapa de electrodiálisis y aún más, una etapa de diálisis. Esta complejidad se encuentra directamente relacionada con el cuidado en el uso de las membranas. La principal ventaja que este método ofrece es la alta selectividad que el proceso puede tener por el uso de membranas selectivas al litio, además de que la etapa de diálisis no requiere de la inversión de un recurso como la electricidad, ya que la configuración propuesta permitiría que la etapa se lleve a cabo de manera espontánea.

Este proceso puede requerir una inversión económica que varía dependiendo del tipo de membrana y del proveedor que se contacte para la compra de éstas. Sin embargo, se propone un proveedor estadounidense que ofrece una serie de especificaciones técnicas muy similares a las membranas japonesas propuestas por Hoshino (2015) en su investigación pero a un precio menor. Además, se consideran los reactivos y los equipos que requeriría una obtención del carbonato de litio en una planta piloto a escala de laboratorio, tomando en cuenta la simplificación de que estos podrían llevarse a cabo en un beaker y la precipitación en un papel filtro y un horno. Dichos costos pueden apreciarse en el Cuadro 4.18.

Cuadro 4.18. Costo aproximado de los reactivos y equipos involucrados en una planta piloto implementando el método 4.1.4.7 de (Hoshino, 2015) (Elaboración propia).

Reactivo o equipo	Costo/(\$)
Membrana orgánica selectiva a iones litio	259
Carbonato de sodio (Na_2CO_3) presentación de 500 g	75
Sulfato de sodio (Na_2SO_4) presentación de 500 g	21
Electrodo de Titanio e iridio (Ti-Ir) presentación de 100 mm x 50 mm x 1 mm	20
Electrodo de acero inoxidable	1
Fuente reguladora	108

La etapa de electrodiálisis puede ser bastante rápida dependiendo de la tensión que se aplique, por ejemplo, podría variar entre un periodo de una hora a 10 V - 15 V o veinticuatro horas a 2 V. Sin embargo, la etapa de diálisis es más lenta debido a la espontaneidad del proceso e inclusive, podría llegar a ser de un mes. Es posible devolver la salmuera exhausta a pozos geotérmicos de manera que podría aprovecharse el recurso y conservarlo y el uso de electrolitos de soporte utilizados en los electrodos podrían ser reutilizados también en otros ciclos de trabajo.

Comparación final de los puntajes obtenidos:

Posterior a los análisis realizados en cada método y según la información de puntajes obtenidos según los criterios mencionados, contenidos en el Cuadro 4.11, se puede apreciar que el mayor puntaje obtenido se da en las electrodiálisis propuestas en el método 4.1.4.4 Jiang *et al.*, (2014), seguido de la propuesta de Hoshino (2015) en el método 4.1.4.7. Estos métodos mencionados y seleccionados sirvieron como guía en la propuesta de la planta piloto que será discutida en la siguiente sección.

CAPÍTULO 5: DIMENSIONAMIENTO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UNA PLANTA PILOTO PARA LA OBTENCIÓN DE SALES DE LITIO CONTENIDAS EN SALMUERAS GEOTÉRMICAS

En esta sección, se detalla la propuesta de una planta piloto para la extracción de sales de litio a partir de salmueras geotérmicas. El método de extracción seleccionado consiste en un proceso electroquímico. El caso evaluado en el laboratorio consistió en una única etapa de electrodiálisis, la cual fue diseñada y construida tomando como base los resultados y observaciones obtenidos en estudios previos, como los discutidos anteriormente en el Capítulo 4 de autores como Jiang *et al.*, (2014). Al mismo tiempo, se consideró la propuesta expuesta por Hoshino (2013), (2014) y (2015) en sus estudios como opciones de mejora que se discuten más adelante.

A pesar de que la cantidad de litio es bastante baja en las salmueras de los proyectos geotérmicos en análisis, hay investigaciones en donde se ha trabajado en recolectar una sal de litio de fuentes con concentraciones similares y que sirven como antecedente ante la presente propuesta. Una de estas es el caso del trabajo realizado por Yanagase *et al.*, (1983), mencionado anteriormente en el Capítulo 4 correspondiente a un método de co-precipitación, en donde se trabaja con una solución que contiene una concentración de litio de 10 mg/L, que busca asimilar a las salmueras provenientes de la Planta Geotérmica de Hatchobaru en Japón, la más grande de este país.

Las concentraciones de las especies con las que se trabajaron en dicha investigación son bastante similares a las de Miravalles y Las Pailas, como puede apreciarse en el Cuadro 5.19. Pese a que el método de extracción propuesto por Yanagase *et al.*, (1983) difiere a los procesos electroquímicos que son propuestos en el presente proyecto, da paso a resultados que sugieren la posibilidad de extraer una sal de litio a partir de salmueras con bajas concentraciones de litio.

Cuadro 5.19. Comparación de las especies encontradas en las muestras de Las Pailas y Miravalles V, con respecto a las reportadas en Hatchobaru, Japón (Yanagase *et al.*, 1983) y Wairakei, Nueva Zelanda (Mroczek *et al.*, 2015) (Elaboración propia).

Lugar/ Especie	Concentración (mg/L)					
	Hatchobaru	Wairakei	Pailas Reinyección	Miravalles Reinyección	Miravalles Entrada	Miravalles Salida
Li	10,20	11,00	8,50	7,00	7,00	6,80
Si	746,00	530,00	548*	511*	-	-
B	-	28,00	64*	63*	-	-
As	3,60	6,40	8,99	9,20	10,53	9,03
Na	2140,00	111,00	3249,29	2165,48	2360,94	2262,43
K	266,00	165,00	601,73	289,94	289,59	282,65
Ca	76,30	18,00	237,32	149,75	215,44	267,71
HCO ₃ ⁻	11,00	-	8,34	31,97	45,87	38,92
SO ₄ ⁺	95,00	-	19,00	26,00	39,00	29,00
Cl	1651,00	-	2985,00	2969,00	3612,00	3306,00
pH	7,04	7,80	7,59	7,65	7,87	7,89

*: Datos reportados por el Laboratorio de Geotermia del Instituto Costarricense de Electricidad.

Por otro lado, la investigación propuesta por (Mroczek *et al.*, 2015) trabaja con agua geotérmica proveniente de la Estación Geotérmica Warakei en Nueva Zelanda. Esta muestra arroja concentraciones que varían un poco más con respecto a las de Hatchobaru que sí se asemejan más a las de Costa Rica, sin embargo, hay algunas especies como litio, potasio, arsénico y silicio en donde hay mayor similitud.

Otro aspecto a considerar es la similitud que existe respecto a la velocidad del agua geotérmica que pasa por las plantas de Miravalles, Las Pailas, Hatchobaru y Warakei. En primer lugar, la Planta Geotérmica en Hatchobaru presenta un caudal másico de 600 t/h, lo que equivale a aproximadamente 166,67 kg/s, un valor que se encuentra cercano a los caudales másicos con los que se trabaja en Miravalles (40 kg/s - 250 kg/s) y en Las Pailas (33 kg/s - 193 kg/s), mencionados anteriormente. Por otro lado, el caudal másico que pasa por el Proyecto Geotérmico en Wairakei es un poco mayor a los mencionados en Costa Rica, con aproximadamente 777,78 kg/s.

Un tercer antecedente para la presente investigación consiste en un sistema a una

mayor escala que los estudiados anteriormente en el Capítulo 4 para obtención de sales de litio asistido por membranas, el cual pertenece al cesionario *All American Lithium* y propuesto a su vez por (Harrison, 2012).

En la patente US903429B1 propuesta por Harrison (2012) se describe el proceso para obtener carbonato de litio a partir de salmueras que contienen cloruro de litio a través de una serie de etapas que comprenden remoción de impurezas como el sílice, calcio, magnesio, zinc o manganeso, además de una etapa de captura de cloruro de litio por columnas de intercambio iónico, así como la presencia de una celda electroquímica con presencia de una membrana catiónica en donde el cloruro de litio se transforma a hidróxido de litio para finalmente, llevar a cabo una carbonatación de la sal que se obtiene en la celda. Pese a que el sistema actualmente no se encuentra en función, la empresa da paso a la posibilidad del establecimiento de un sistema electroquímico con presencia de membranas selectivas a especies para obtener sales de litio a escala de planta piloto y que posteriormente podría crecer a una escala industrial.

Actualmente se desarrollan estudios en Alemania en el Instituto de Tecnología de Karlsruhe el cual, por encontrarse en una etapa de desarrollo no es posible obtener información detallada de los aspectos de operación (Karlsruhe Institute of Technology, 2020). Este es un ejemplo de una propuesta de proceso que busca aprovechar la infraestructura existente de plantas geotérmicas por las cuales fluyen grandes volúmenes de salmueras geotérmicas al año en Alemania. La misma situación sucede en proyectos geotérmicos como Las Pailas o Miravalles, los cuales potencialmente podrían convertirse en plantas extractoras de sales de litio para su uso en la fabricación de baterías.

5.1. Dimensionamiento de una celda de electrodiálisis para la extracción de sales de litio en las salmueras geotérmicas

En esta sección, se detalla el dimensionamiento, elección de materiales, construcción y puesta en marcha de la operación unitaria de electrodiálisis convencional

para concentrar el litio contenido en las salmueras evaluadas, provenientes de Miravalles y Las Pailas del Instituto Costarricense de Electricidad, tomando como base la propuesta de Jiang *et al.*, (2014), en donde se utilizó un sistema de membranas selectivas a iones que puede favorecer la remoción de impurezas en salmueras. Además, se seleccionó la metodología de electrodiálisis convencional sobre la electrodiálisis con membranas bipolares debido a un tema de costo de las membranas y la disponibilidad a la hora de la obtención de estas debido a la pandemia del *COVID-19*. Como se mencionó anteriormente, la planta piloto que fue analizada en el laboratorio se encontró conformada únicamente por la electrodiálisis como propuesta inicial y la adición de etapas depende del comportamiento de dicha etapa.

Esta etapa permitió trabajar con las muestras mencionadas debido a la composición de las salmueras en estudio en las cuales la concentración de litio es muy baja con respecto a iones como sodio, cloro, potasio o calcio. Esta composición es posible observarla en el Capítulo 3, específicamente en los Cuadros 3.6 y 3.7 que resumen los datos de las especies más abundantes presentes, determinados por los análisis cuantitativos y semicuantitativos realizados y cuya caracterización total se aprecia en los Cuadros A.1, A.2, A.3 y A.4 ubicados en la sección de Anexos. Previo o posterior a la etapa de electrodiálisis, según sea el caso, se puede optar por varias rutas que se mencionan posteriormente en la propuesta final de la planta piloto para la extracción de sales de litio.

5.1.1. Principios de electrodiálisis

La electrodiálisis es un proceso de membrana que consiste en el transporte de iones a través de membranas selectivas bajo la influencia de un campo eléctrico que proporciona la energía para que este movimiento se dé, de manera que se pueda separar iones o moléculas cargadas. La concentración de la sustancia de interés tiene como principio la migración eléctrica gracias al uso de las membranas mencionadas, los iones se transfieren de una sustancia menos concentrada hacia una más concentrada (Haresh, 2009).

El funcionamiento de una celda de electrodiálisis consiste en la atracción de los

cationes hacia el electrodo negativo (cátodo), lugar en donde se da una reacción de reducción, mientras que los aniones serán atraídos hacia el electrodo positivo (ánodo), lugar en donde se lleva a cabo la reacción de oxidación. Estos electrodos son materiales conductores, por lo cual se permite el paso de electrones a través de una conexión entre ambos al aplicar una determinada corriente y tensión. Además, son materiales químicamente neutros para que estos no sufran de los fenómenos de oxidación y reducción (Seader *et al.*, 2010).

Las membranas aniónicas y catiónicas que se ubican alternadas entre sí, permiten el paso de aniones y cationes respectivamente. Deben de ser impermeables y tener una alta permselectividad, lo cual corresponde a la capacidad de intercambio iónico selectivamente de iones de una carga en específico al mismo tiempo que rechaza los iones de carga contraria. De la mano con esta característica, el tamaño de poro debe de ser lo suficientemente pequeño para poder rechazar iones que tengan una carga opuesta. Por otro lado, deben de ser resistentes eléctricamente y químicamente a cambios de pH en un amplio rango (entre 1-10) y la posibilidad de tener una larga vida útil que permita varios ciclos de uso debido a sus costos. (Haresh, 2009).

Estructuralmente, (Medina, 2007) indica que las membranas de este tipo constan de una estructura polimérica entrecruzada que evita que los polímeros que portan a los grupos intercambiadores sean solubles en agua. Además, cuentan con presencia de altas concentraciones de grupos funcionales cargados dependiendo del tipo de membrana que se tenga, en el caso de las aniónicas hay grupos funcionales positivos, mientras que en las membranas catiónicas hay grupos funcionales negativos. Los grupos funcionales cargados se encuentran neutralizados por grupos aniónicos, en el caso de las membranas aniónicas y grupos catiónicos, en el caso de las membranas catiónicas. Estas membranas a su vez, presentan cierta capacidad de intercambio determinada por las cargas fijas que se ubican en cada membrana y se expresan en equivalentes- gramo por kilogramo de masa de la membrana.

La celda se encontrará llena de salmuera geotérmica, en el caso que sea un sistema batch o con una entrada y salida constante durante un tiempo determinado, en caso de que sea un sistema continuo. La configuración de las membranas aniónicas y catiónicas permite la creación de cierta cantidad de compartimientos en donde se

concentren con iones, mientras que otros compartimientos se diluyan por el rechazo de cationes en las membranas aniónicas y aniones, en el caso de las membranas catiónicas. Los compartimientos de los electrodos se encontrarán llenos de un electrolito de soporte que brinda protección al electrodo sumergido. En la Figura 5.21 se puede apreciar el diagrama general del movimiento iónico en una celda de electrodiálisis.

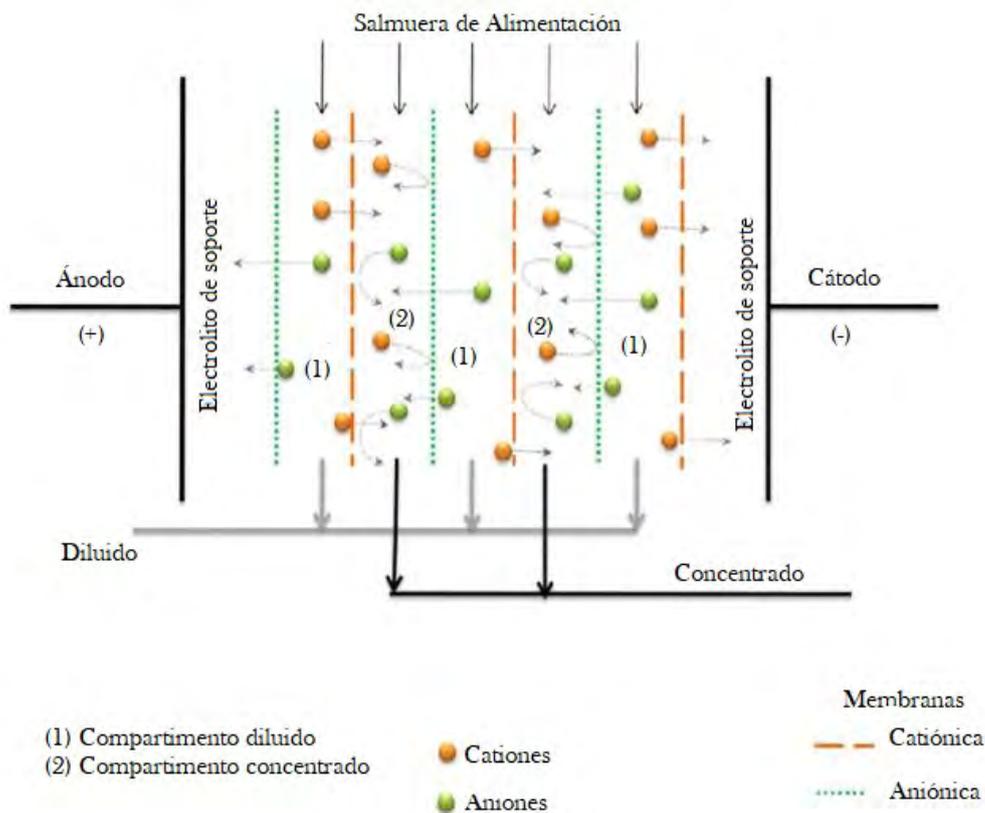


Figura 5.21. Diagrama general de una celda de electrodiálisis (Gmar y Chagnes, 2019).

5.1.2. Dimensionamiento y construcción de la celda de electrodiálisis

Balances de masa para la celda de electrodiálisis

La celda de electrodiálisis cuenta con un volumen total de la estructura correspondiente a 2,30 L, valor que fue determinado por elección del diseño. Dentro de este volumen se contempló el grosor de elementos como los compartimientos, los separadores, las paredes externas y las membranas. La celda debe de ser capaz de contener un total de 670 mL de líquido total, los cuales estarán divididos en dos compartimientos de 92,50 mL, cada uno, de salmuera diluida, dos compartimientos

del mismo volumen de salmuera concentrada y dos compartimentos de 150 mL cada uno, de electrolito de soporte.

Los electrolitos de soporte se utilizaron para reducir la resistencia interna de la celda en la que se está trabajando. En investigaciones como la propuesta por Jiang *et al.*, (2014), se propone al sulfato de sodio (Na_2SO_4), el cual también será utilizado en el presente sistema. Seader *et al.*, (2010) por su lado, mencionan que se recomienda el uso de especies ácidas que permitan neutralizar al ión OH^- que se podría formar en el compartimiento del ánodo, además de que evita precipitación de especies como carbonatos o hidróxidos de magnesio si éstos se encuentran en altas concentraciones, contrario a lo que sucede en las salmueras en estudio.

El cálculo de estos volúmenes y sus masas asociadas se puede apreciar en la sección de Muestra de Cálculo, los Cuadros 5.20 y 5.21 resumen los valores obtenidos en dicha sección para dimensionar la celda. En el primer cuadro se ubican los volúmenes obtenidos para los cálculos respectivos y en el segundo cuadro se encuentran los valores de las masas.

Cuadro 5.20. Volúmenes de líquido contenidos en la celda de electrodiálisis (Elaboración propia).

Sustancia	Volumen (mL)
Salmuera geotérmica en un compartimiento	92,50
Salmuera geotérmica diluida total (dos compartimientos)	185,00
Salmuera geotérmica concentrada total (dos compartimientos)	185,00
Salmuera geotérmica total (cuatro compartimientos)	370,00
Sulfato de sodio (Na_2SO_4) en compartimiento anódico	150,00
Sulfato de sodio (Na_2SO_4) en compartimiento catódico	150,00
Sulfato de sodio (Na_2SO_4) total (dos compartimientos)	300,00
TOTAL (mL)	670,00

Cuadro 5.21. Masa de líquido contenido en la celda de electrodiálisis (Elaboración propia).

Sustancia	Masa (g)
Salmuera geotérmica diluida en un compartimiento	93,33
Salmuera geotérmica diluida total (dos compartimientos)	186,66
Salmuera geotérmica concentrada en un compartimiento	93,33
Salmuera geotérmica concentrada total (dos compartimientos)	186,66
Salmuera geotérmica total (cuatro compartimientos)	373,33
Sulfato de sodio (Na_2SO_4) en compartimiento anódico	399,00
Sulfato de sodio (Na_2SO_4) en compartimiento catódico	399,00
Sulfato de sodio (Na_2SO_4) total (dos compartimientos)	798,00
TOTAL (g)	1171,33

Dimensionamiento y construcción del equipo

Como puede apreciarse en la Figura 5.22, la celda de electrodiálisis diseñada contó con seis compartimentos, de los cuales, los dos extremos se utilizaron para contener el electrolito de soporte sulfato de sodio (Na_2SO_4) y los otros cuatro internos para contener a la salmuera geotérmica. De estos compartimentos, fue posible obtener salmuera concentrada en dos de ellos y en los dos restantes, salmuera diluida la cual eventualmente podría ser retornada al pozo geotérmico. En el Cuadro 5.22 es posible encontrar las dimensiones estructurales de la celda a construir.

Cuadro 5.22. Dimensiones de la celda de electrodiálisis (Elaboración propia).

Dimensión	Medida (m)
Largo	0,12
Ancho	0,13
Altura	0,15
TOTAL (m^3)	0,0023
TOTAL (L)	2,30

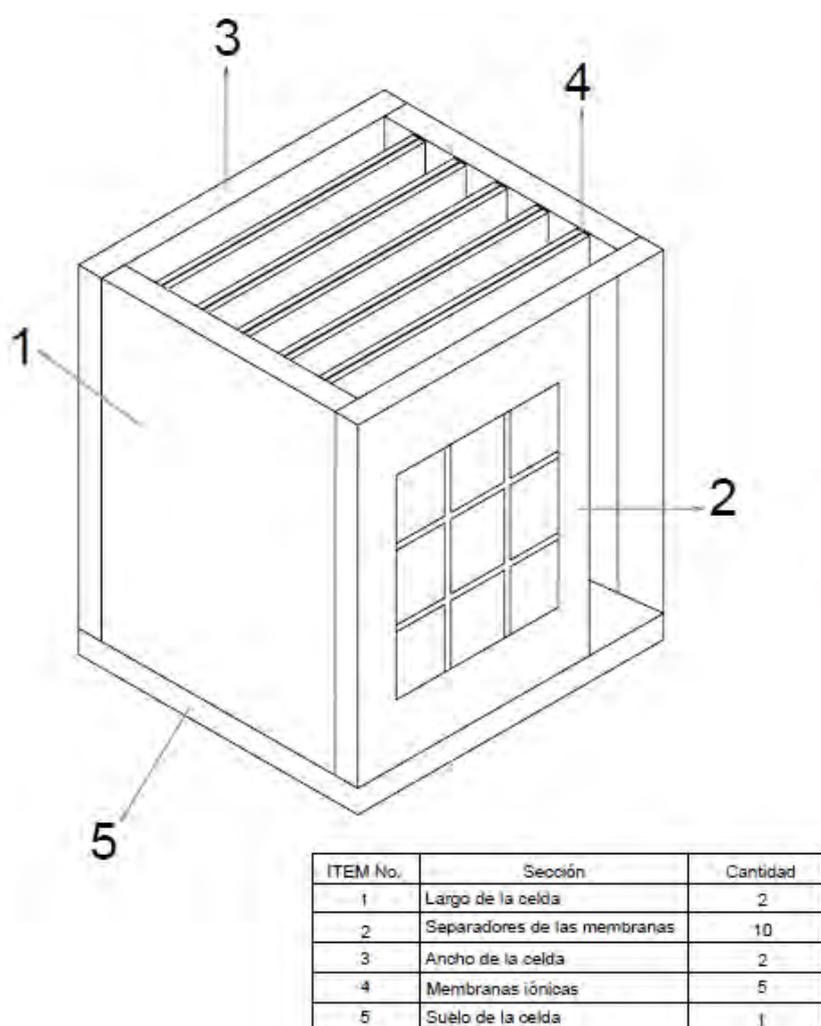


Figura 5.22. Diagrama general de la celda de electrodiálisis diseñada (Arias y Venegas, 2021).

Además de los compartimentos mencionados anteriormente, la celda contó con unos agujeros de salida en cada uno de los compartimentos que permite la salida de la salmuera, ya sea el concentrado o el diluido. Las paredes de la celda se construyeron con acrílico de 12 mm de espesor, mientras que también se colocaron piezas de acrílico de 3 mm de espesor como separadores entre las membranas aniónicas y catiónicas. Los separadores permitieron brindar soporte a las membranas. Se utilizó una cortadora láser para realizar los cortes de las piezas de acrílico.

Así mismo, las celdas contaron con mangueras de Nylon de 1/4 de pulgada NPT para la salida de la salmuera geotérmica, esta es recolectada en recipientes para que sea analizada y así cuantificar las especies presentes en ella. El Nylon es un material

resistente a sustancias corrosivas como el cloro, predominante en las salmueras. Cada una de estas mangueras estuvieron acopladas a los agujeros de salida de la celda con fittings de bronce de acople rápido de 1/4 de pulgada NPT. En el caso de los electrodos, se utilizaron dos piezas de cobre, una como cátodo y otra como ánodo respectivamente y estarán conectados a una fuente reguladora de 15 V en donde es posible monitorear la caída de corriente a lo largo del tiempo para una tensión constante de 15 V.

Las membranas selectivas a iones utilizadas son los modelos CMI-700S en el caso de la membrana catiónica y la AMI-7001S como membrana aniónica, las cuales se adquirieron con la empresa *Membranes International* de Estados Unidos. Según las especificaciones técnicas de las membranas, estas son de gel de poliestireno entrecruzado con divinilbenceno, con un grupo funcional de amonio cuaternario en el caso de la membrana aniónica y ácido sulfónico, en el caso de la catiónica. Ambas presentan una resistencia eléctrica menor a los 30 Ohm·cm², un grosor de 0,45 mm, una permselectividad de 94 % y una capacidad de intercambio de 1,3 meq/g para la aniónica y 1,6 meq/g para la catiónica. Además, presentan una estabilidad térmica de 90 °C y una estabilidad química que se encuentra en un rango de pH comprendido entre 1-10. Una vez instaladas en la celda, deben de estar en contacto con una solución de 5 % de cloruro de sodio (NaCl) durante las veinticuatro horas previas a su uso con la salmuera geotérmica.

En la Figura 5.23 se puede apreciar a la celda completa en funcionamiento, mientras que en la Figura 5.24 se encuentra la celda ubicada en la capilla extractora de gases porque por naturaleza de la electrodiálisis se corría el riesgo de darse el desprendimiento de cloro gaseoso durante la electrodiálisis, además de contar con la fuente que cuantifica la caída de corriente a lo largo del tiempo.

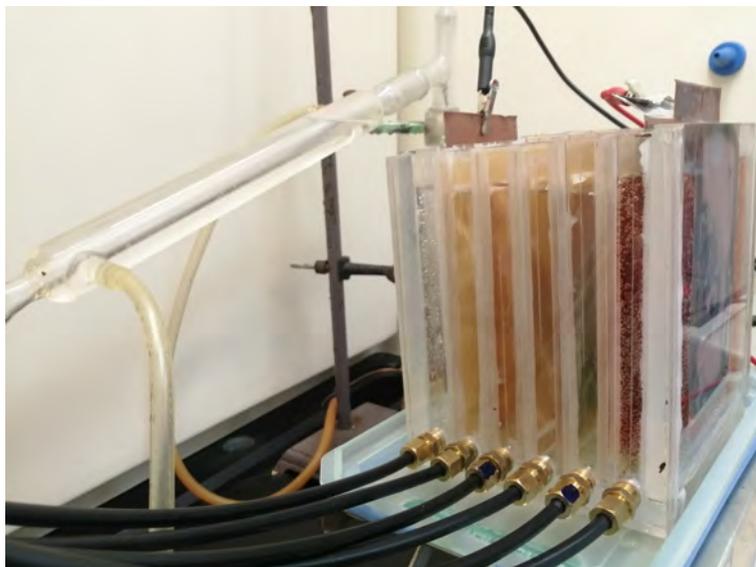


Figura 5.23. Celda de electrodiálisis construida en el laboratorio (Elaboración propia).

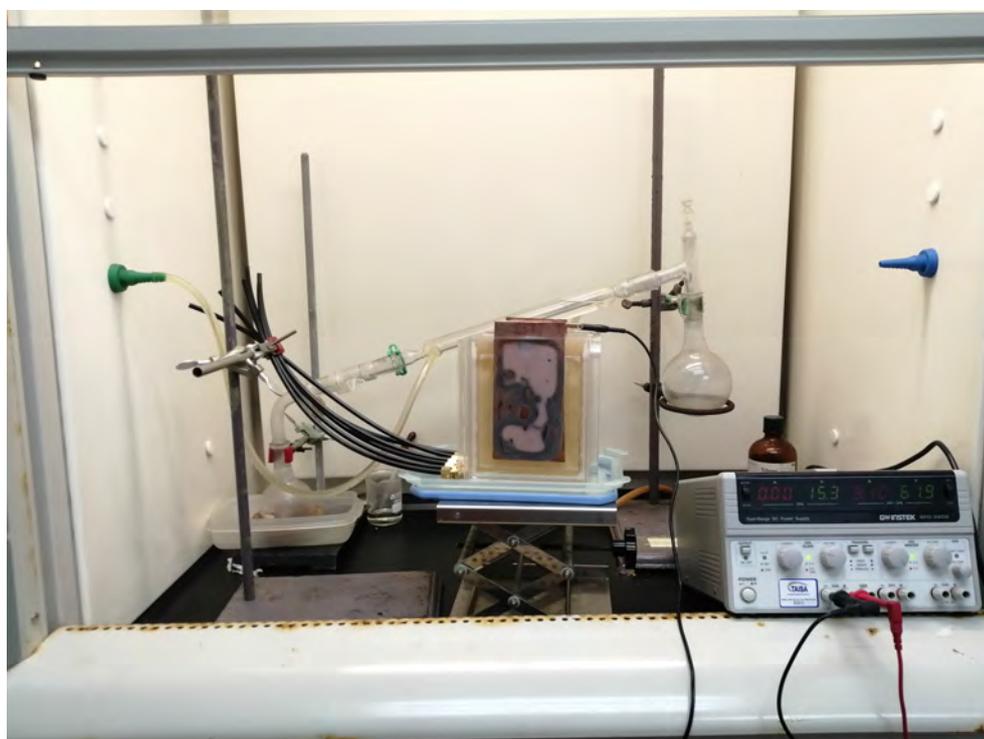


Figura 5.24. Sistema de electrodiálisis utilizado el laboratorio (Elaboración propia).

Costos involucrados en la etapa de electrodiálisis

Los costos reportados a Junio - Julio del año 2020 para los materiales involucrados en la construcción de la celda, así como los reactivos involucrados, se pueden apreciar en el Cuadro 5.23. Se requirió de un total de 894,88 \$, para construir la celda y obtener los reactivos. Las membranas se cotizan por medio de la empresa *Membranes International*, de Estados Unidos. Los demás materiales se cotizan con proveedores de Costa Rica, dentro de los cuales se pueden mencionar empresas especializadas en acrílicos, ferreterías, electrónicas y laboratorios proveedores de sustancias químicas.

5.2. Evaluación de la celda de electrodiálisis

5.2.1. Evaluación de los materiales

Membranas

En el estudio de San-Martín *et al.*, (2019) se hace un análisis del proceso de envejecimiento de diferentes membranas catiónicas en sistemas bioelectroquímicos. Una de las membranas en análisis corresponde a la modelo CMI-700S, cuyos resultados pueden extrapolarse a las membranas aniónicas como la AMI-7001S que comúnmente se utiliza bajo las mismas condiciones al usarse en conjunto con su par catiónico. Es una buena referencia de los diferentes tipos de membranas catiónicas que podrían utilizarse en una aplicación como la actual.

El ensuciamiento de las superficies de las membranas puede traducirse en el bloqueo físico para el transporte de la carga que debe de pasar a través de la respectiva membrana, lo cual puede resultar en una caída en la corriente a través del tiempo (San-Martín *et al.*, 2019). Dicho bloqueo físico puede corresponder una interferencia por polarización de la concentración, el cual consiste en una capa límite no mezclada con flujo laminar que se forma en la superficie de la membrana. Cuando se da el paso iónico a través de las membranas, los componentes que son rechazados se acumulan en la superficie y el soluto empieza a retenerse en la interfase de la membrana (Guastalli, 2006).

Cuadro 5.23. Costo de los reactivos y equipos involucrados en la etapa de electrodiálisis del proceso planteado (Elaboración propia).

Reactivo o equipo	Costo unitario/(\$)	Cantidad	Costo total por cantidad requerida/(\$)
Membrana catiónica CMI-7000S (1,20 m x 0,50 m)	173,61	1	173,61
Membrana aniónica AMI-7001S (1,20 m x 0,50 m)	173,61	1	173,61
Láminas acrílicas espesor 3 mm (1,22 m x 2,44 m)	59,20	1	59,20
Láminas acrílicas espesor 12 mm (1,22 m x 2,44 m)	226,94	1	226,94
1 L de Pegamento para acrílicos	6,84	1	6,84
1 m de Manguera Nylon 1/4 NPT	2,57	6	15,42
Fitting de acople rápido de mangueras 1/4 NPT	2,59	6	15,54
Fuente reguladora 15 V a 15 V	104,44	1	104,44
1 kg de Cloruro de sodio	22,76	1	22,76
5 L de Agua destilada	16,26	2	32,52
500 g de Sulfato de sodio	67,00	1	67,00
TOTAL			894,88

A su vez, el análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) realizado por San Martín *et al.*, (2019) arroja que las membranas como estas no presentan cambios en su superficie a lo largo de hasta cuatro meses de uso, lo cual puede significar que un sistema como el propuesto puede utilizarse en varios ciclos. Sin

embargo, como se mencionó anteriormente, la temperatura juega un papel sumamente importante en sistemas geotérmicos en casos como los depósitos de sílice que podrían generarse si se trabaja a temperaturas menores a 136 °C y membranas con superficies irregulares podrían favorecer la incrustación de este tipo de compuestos.

Además, San-Martín *et al.*, (2019) evalúan las membranas mediante un análisis termogravimétrico, en el que se muestra el deterioro de la membrana e indican que este puede verse afectado por la matriz polimérica y el grupo funcional que contengan las membranas y en casos como las membranas CMI-700S y AMI-7001S, las cadenas de poliestireno pueden descomponerse a temperaturas alrededor de los 400 °C - 490 °C, lo que significa que podrían aguantar temperaturas operacionales como las de los proyectos geotérmicos analizados, que se encuentran entre los 136 °C - 165 °C. Incluso, en el estudio se compara la estabilidad térmica para largos periodos de operación (cuatro meses evaluados), con membranas que a nivel de mercado son mayormente preferidas como las Nafion, utilizadas en propuestas como las de (Mroczek *et al.*, 2015) y (Harrison, 2012). Este análisis no se realiza en la presente investigación por no ser parte del alcance del mismo.

Otro aspecto a mencionar es la importancia de la existencia de rejillas en la celda de electrodiálisis que sirvan como soporte para las membranas, como se mencionó anteriormente en la descripción del diseño. Éstas, no solo brindan soporte a la membrana en los extremos para que esta se mantenga en una posición fija con las paredes externas, también permiten evitar problemas como el fenómeno de "hincharse", que sucede cuando la celda se encuentra llena con la salmuera.

Este fenómeno puede apreciarse en la Figura 5.25, lo cual sucedió cuando se colocó cloruro de sodio durante veinticuatro horas previo al llenado de la celda con la salmuera. Naturalmente la membrana debería de conservar un alineamiento con el borde del separador, representado por la línea punteada amarilla, sin embargo, se empezó a formar una especie de bulto en la superficie de la membrana lo cual a largo plazo provocaría que esta se desprenda totalmente del separador.



Figura 5.25. Membrana inflada cuando se encuentra en contacto con líquido (Elaboración propia)

Inicialmente, cuando se construyó la celda se utilizó un diseño de separadores sin rejilla, como se aprecia en la fotografía *a* de la Figura 5.26. Para solventar este problema, se recomienda que los separadores tengan geometría de malla o rejilla, como puede apreciarse en las fotografías *b* y *c*. Esto, permite dar más soporte a la membrana cuando esta se encuentra en contacto con líquido y a su vez, permite alargar la vida útil de la celda como tal debido a que las membranas podrían ser utilizadas durante varios ciclos. En las imágenes mencionadas, los espacios grises hacen referencia al separador de acrílico y los espacios amarillos hacen referencia a la membrana.

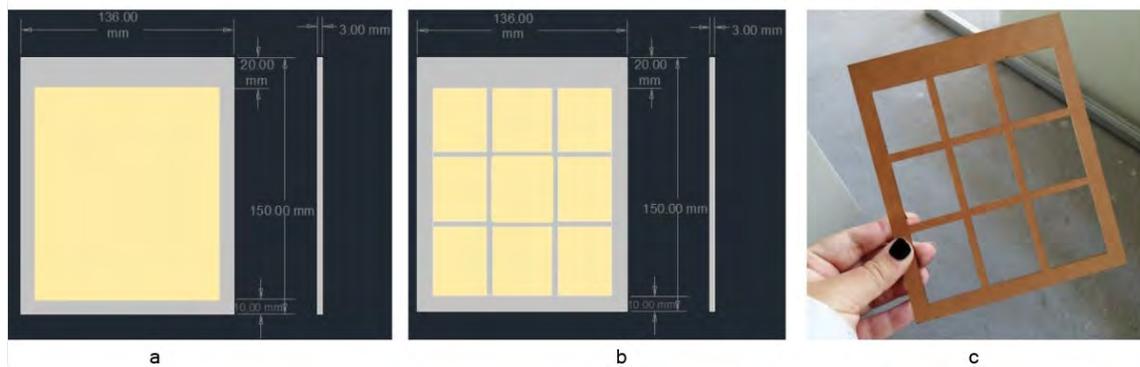


Figura 5.26. Diagrama de los separadores acrílicos ubicados entre membranas, sin rejillas (a), con rejillas (b y c) (Elaboración propia)

Además, el experimento se llevó a una presión de 1 bar, la cual difiere de las presiones a las que comúnmente se trabaja en los proyectos geotérmicos comprendidas entre 7 bar - 9 bar. Esto podría generar el desprendimiento de la membrana y no permitir el adecuado funcionamiento del sistema si se busca que esta etapa se encuentre de manera continua a la etapa de generación eléctrica.

Paredes de acrílico

Anteriormente se mencionó que tanto la celda como los separadores ubicados entre membranas se construyeron con acrílico. La elección de un material como el acrílico para una etapa que fue evaluada experimentalmente no requiere de consideraciones especiales ya que la corrida se llevó a cabo bajo condiciones ambientales de temperatura y presión de laboratorio. Sin embargo, si se busca que esta etapa sea en paralelo a la etapa de generación eléctrica en el proyecto geotérmico, es necesario utilizar un material resistente a temperaturas comprendidas entre 135 - 165 °C como lo puede ser el teflón.

Al mismo tiempo, las paredes de acrílico en este caso se unieron con pegamento y en secciones como las guías colocadas para los separadores en donde se buscaba un acabado más fino, se utiliza cloroformo. Este acabado puede apreciarse en la Figura 5.27 y se diferencia de cuando se utilizó pegamento porque en el segundo caso se da la presencia de películas de este que podrían dificultar la unión con los separadores, estas se observan en uniones como las de la Figura 5.28. Estas películas entre las

paredes no tienen un efecto en el funcionamiento de la celda.

El cloroformo es una sustancia que puede resultar sumamente peligrosa cuando se inhala en grandes cantidades durante tiempos prolongados. A la hora de utilizarse en el laboratorio, se recomienda trabajar en espacios ventilados que permitan una circulación adecuada del aire. Por otro lado, si se trabajará por periodos prolongados, se recomienda utilizar una mascarilla adecuada para este tipo de sustancias y tomar espacios de descanso durante su uso.

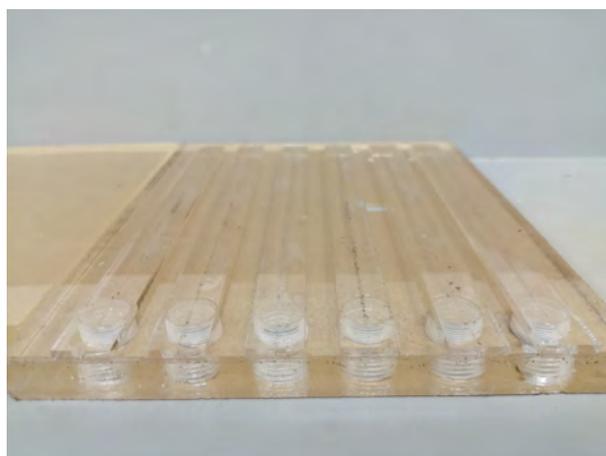


Figura 5.27. Acabado con cloroformo como método de unión entre piezas de acrílico (Elaboración propia)



Figura 5.28. Película formada por el uso de pegamento como método de unión entre piezas de acrílico (Elaboración propia)

Se debe procurar que el material de las paredes externas y los separadores no se vea afectado por el paso de la salmuera a flujos máxicos como los utilizados en los proyectos geotérmicos analizados. Las uniones deberían de fortalecerse no solamente con un pegamento seleccionado, sino que a la hora de construirse la celda para una aplicación en el proyecto geotérmico podría considerarse el uso de tornillos y a su vez, que estos cuenten con aislantes como Nylon, para que no interfieran con el sistema de transferencia de electrones entre los electrodos y que funcionen como soporte extra para las uniones entre paredes.

Electrodos

Se propuso el uso de dos electrodos con una geometría rectangular y con un área superficial mayor a las piezas que utilizan en la investigación de Jiang *et al.*, (2014) y en otras investigaciones similares para favorecer la transferencia iónica en la celda. La combinación de electrodos que se utilizó inicialmente consistió en una combinación de dos piezas de cobre, tanto para el electrodo positivo como para el negativo, al ser un material conductor, barato y anteriormente utilizado en propuestas de procesos de electrodiálisis. Sin embargo, al llevar a cabo la primera corrida con la solución de control de cloruro de sodio, se pudo observar la formación de un precipitado azul en el compartimiento anódico cuando se aplicó la corriente, esto producto del proceso de disolución de la pieza de cobre como Cu^{+2} , lo cual a su vez podría generar la contaminación de la muestra que se encuentre en la celda ya que la membrana inmediatamente al lado de este compartimento es catiónica y podría darse el paso de estos iones.

Por este motivo, se cambió el electrodo de cobre en el compartimento anódico por un electrodo de acero inoxidable que también es un material barato y de fácil obtención. Las siguientes corridas no presentaron problemas de los electrodos disolviéndose, sin embargo, la contaminación en muchas de estas estuvo presente debido a que sustancias derivadas del cobre desprendido quedaron atrapadas en la membrana catiónica que separa el compartimento anódico del resto de la celda.

Como se puede apreciar en la Figura 5.29, la muestra mayoritariamente afectada fue el concentrado de Las Pailas al ser la primera corrida que se llevó a cabo, ya

que el compartimiento vecino al compartimiento afectado correspondía a uno de los concentrados. Las muestras tomaron una coloración azul y gran parte del cobre se depositó en el fondo de los recipientes de recolección de la salmuera posterior a la electrodiálisis, por lo cual se optó por llevar a cabo una filtración de las muestras para remover estas impurezas. Conforme se realizaron más corridas, la contaminación fue disminuyendo hasta obtener soluciones aptas para llevar a cabo los análisis de cuantificación de especies correspondientes, como las que se encuentran en la Figura 5.30.



Figura 5.29. Contaminación de las muestras producto del desprendimiento de cobre del electrodo en el compartimiento anódico (Elaboración propia)



Figura 5.30. Recipientes con las muestras concentradas, posterior a una filtración, enviados para el análisis de cuantificación de especies (Elaboración propia)

Muchas de las investigaciones expuestas en el Capítulo 4 hacían referencia al uso de diferentes electrodos positivos altamente selectivos al litio. Para efectos del presente trabajo, se buscó un electrodo sencillo de obtener pero para futuras aplicaciones podría considerarse un escenario con uno de los electrodos mencionados, por ejemplo aquellos fabricados con especies de manganeso (Mn) y sus combinaciones con especies como polipirrol, óxido de litio, entre otros.

Al mismo tiempo, se pueden utilizar diferentes electrodos con propiedades conductoras como el platino o aleaciones de titanio con especies como rutenio que si bien es cierto, pueden presentar un mayor costo en el mercado, pueden ofrecer una mayor resistencia y evitar problemas como la disolución de estos en el electrolito de soporte que se coloque en el compartimento anódico o catódico, según corresponda. Estas opciones no se consideraron en la presente celda debido a que en el país era bastante complicado conseguir estos electrodos en la geometría y dimensiones deseadas (placa rectangular) y con proveedores internacionales se dificultaba su obtención por restricciones de tiempo debido a la pandemia del *COVID-19*.

5.2.2. Experimento en la celda de electrodiálisis

Descripción del experimento

Cada una de las corridas consistió en cuantificar la caída de corriente a lo largo del tiempo, hasta llegar a un valor comprendido entre 0,2 A - 0,5 A según los datos registrados en la investigación de Jiang *et al.*, (2014) o hasta que la variación en la corriente no fuera perceptible o no hubiera un cambio significativo entre dos o más registros de datos. Dicho registro de datos se hizo cada cinco minutos. Este proceso se llevó a cabo para una tensión constante de 15,1 V para la corrida con la muestra control de cloruro de sodio de 8000 mg/L y 15 V para las corridas de Miravalles y Las Pailas. Los valores de tensión utilizados se seleccionaron de acuerdo a los reportados en la investigación de Jiang *et al.*, (2014). El valor de la tensión o voltaje total aplicado al sistema debe de considerar cinco factores, los cuales corresponden a (Seader *et al.*, 2010):

- Potenciales de los electrodos.
- Sobre voltajes debido a la formación y desprendimiento de gas como el cloro o el hidrógeno en los electrodos.
- Tensión requerida para superar la resistencia óhmica del electrolito en la celda.
- Tensión requerida para superar la resistencia que ejerce cada membrana.
- Tensión requerida para superar los efectos de ensuciamiento en las membranas o depósito de iones en las superficies de las membranas.

El uso de una muestra de control de cloruro de sodio a 800 mg/L se hizo con el fin de verificar el comportamiento a nivel de caída de corriente que experimenta la celda antes de utilizar muestras de las salmueras geotérmicas debido a la dificultad de recolectar más muestra por temas de logística entre los proyectos geotérmicos y el traslado hasta el laboratorio. Además, se trabajó con una concentración de 800 mg/L buscando simular la concentración de cloruro de sodio en las muestras analizadas y cuantificadas previamente.

Para las muestras de los proyectos geotérmicos la celda se encontró en funcionamiento durante periodos comprendidos entre dos y dos horas con 30 minutos. Pasado este periodo, alrededor de las dos horas se pudo apreciar que la caída de corriente dejó de ser apreciable, comportamiento que sugirió que la corrida finalizó. Cuando los cambios en la corriente decaen, corresponde a una transferencia iónica muy leve o nula. Al inicio de cada una de las corridas se pudo apreciar una acelerada caída en corriente producto a una mayor transferencia iónica. Estos valores pueden apreciarse en el Cuadro A.12 para el caso de la muestra de Pailas Reinyección y los Cuadros A.13, A.15 y A.16 para las muestras de Reinyección, Entrada y Salida de Miravalles, respectivamente.

Consumo energético de la celda de electrodiálisis

De manera general, se pudo apreciar una caída de corriente a través del tiempo. Conforme disminuyó la cantidad de iones en los compartimientos diluidos, la resistencia de estos aumentó debido a que se da la oposición del paso de electrones al

no haber una cantidad suficiente de iones a diferencia de los que se encontraban al inicio en la muestra original de salmuera contenida en el compartimiento debido al movimiento de estos hacia los compartimientos concentrados. Al darse dicha oposición al paso de los electrones, se generó una resistencia interna dentro del sistema de la celda, la cual aumenta según disminuya la cantidad de iones en el compartimiento dentro del sistema, lo cual a su vez, produce una caída de corriente conforme pasa el tiempo (Jiang *et al.*, 2014).

Como se puede apreciar en la Figura 5.31, referente a la muestra de control de cloruro de sodio a 8000 mg/L mencionada anteriormente, se dió una caída de la corriente a través del tiempo. Este comportamiento es el esperado en la celda según las observaciones de investigaciones previas, además de lo que está sucediendo a nivel iónico en el sistema y que más adelante será mencionado.

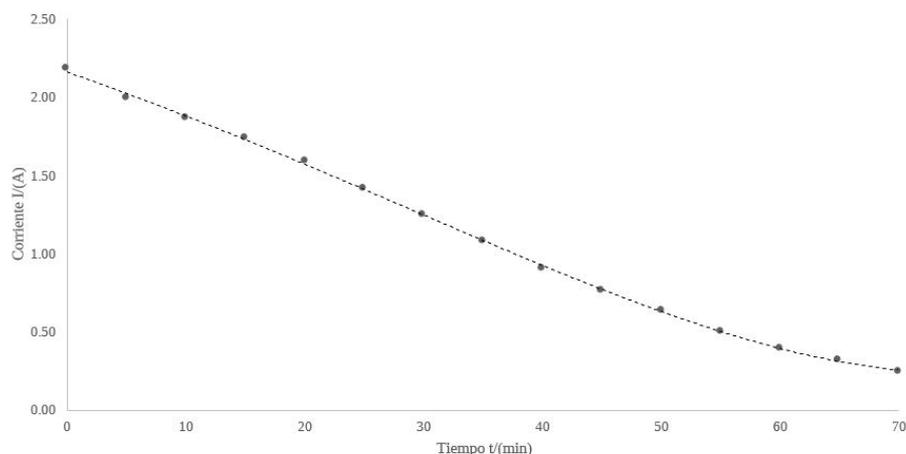


Figura 5.31. Curva de consumo energético para la muestra de NaCl 800 mg/L a 15,1 V (Elaboración propia).

Para el caso de las muestras de salmueras, los cambios en la caída de corriente dejaron de ser significativos a partir de los sesenta minutos y hasta los cien minutos, según la muestra analizada. Aunque la salmuera pudo seguir concentrándose inclusive hasta llegar a valores de 0,00 A, para una aplicación a nivel de planta deja de ser factible seguir aplicando energía para concentrar aún más la muestra si ya el cambio deja de ser apreciable. Mroczek *et al.*, (2015) sugieren en su investigación que un límite práctico sucede cuando la salmuera logra concentrarse en las muestras

de concentrados hasta una proporción de 20:1 con respecto a la concentración de las especies en las muestras diluidas. Además, una opción que podría considerarse en este tipo de aplicaciones es trabajar con una tensión mayor al final de la etapa en donde ya los cambios de caída de corriente dejan de ser significativos esto debido a que a mayor tensión, mayor debería de ser la caída de la corriente.

Otro comportamiento a considerar es el efecto que tiene la presencia de diferentes sales disueltas en las muestras. Por ejemplo, se puede apreciar en los Cuadros 3.6 y 3.7 que la muestra de Las Pailas presentó mayores concentraciones de especies como sodio, potasio, calcio y cloro. Esto se traduce en una mayor presencia de iones disueltos a la hora de llevar a cabo la electrodiálisis y por este motivo la corriente en la muestra de Pailas presentó un mayor valor en el primer registro de datos del experimento ya que se requiere de mayor cantidad de energía para movilizar a los iones más abundantes, tal y como se muestra en los Cuadros A.12 A.13, A.15 y A.16 (Seader *et al.*, 2010).

De manera gráfica es posible apreciar que el consumo eléctrico de la celda para las diferentes muestras en gráficos como el de la Figura 5.32 para el caso de Las Pailas y con comportamientos muy similares las muestras de Miravalles en las Figuras 7.44, 7.45 y 7.46 en la sección de Datos Experimentales. En una celda de electrodiálisis, el consumo energético es directamente proporcional a la cantidad de sales totales que deben de ser removidas y por este motivo, cuando la caída de corriente dejó de ser apreciable, la curva tiende a volverse una línea horizontal si se deja correr durante más tiempo, lo cual significa que la capacidad de conducción ya no es útil.

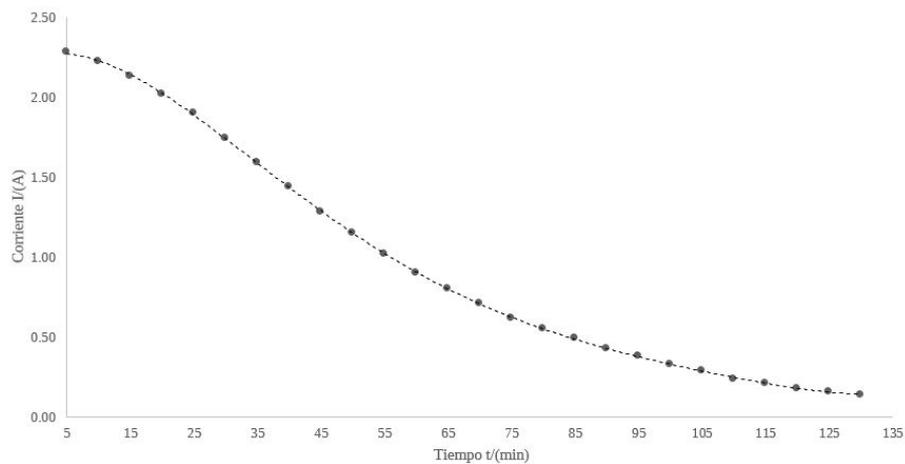


Figura 5.32. Curva de consumo energético para la muestra de reinyección de Las Pailas a 15 V (Elaboración propia).

En el Cuadro 5.24 se encuentran los valores de kWh requeridos para las corridas de electrodiálisis llevadas a cabo para cada muestra. Para esto, se obtuvo el valor del área bajo la curva correspondiente al producto corriente (A) y tiempo (min) que dió como resultado un valor de Amperios y tiempo. Con un valor de tensión constante como los 15 V, fue posible obtener el valor del consumo energético en términos de kWh. Este consumo energético permite que la empresa interesada conozca cuál es la inversión en términos monetarios de una etapa como la propuesta. Para una salmuera con valores de litio muy bajos con respecto a otros iones, a un volumen de 373,33 mL en batch, bajo condiciones de temperatura y presión del laboratorio de trabajo, se requiere en promedio 60 Wh o 0,060 kWh.

Si eventualmente los datos de energía requerida que se obtienen en el laboratorio son escalados para una aplicación industrial, es posible obtener un valor de energía requerida total para esta etapa en el proyecto geotérmico. Esta energía a su vez, podría ser brindada por el propio proyecto geotérmico en donde se ubique la planta de extracción de especies de litio o aportada por algún otro método como el uso de paneles solares y estrategias que el Instituto Costarricense de Electricidad puede plantear, inclusive podría utilizar excedentes de energía del Sistema Eléctrico Nacional (SEN) para aprovechar electricidad de muy bajo costo.

Cuadro 5.24. Consumo energético en la etapa de electrodiálisis en la para la celda diseñada (Elaboración propia).

Muestra en la corrida	Consumo energético (kWh)
Corrida 1: Las Pailas reinyección	0,0845
Corrida 2: Miravalles V reinyección	0,0904
Corrida 3: Miravalles V entrada	0,0228
Corrida 4: Miravalles V salida	0,0394

Base de cálculo: kWh para 370 mL de salmuera.

Cuantificación de especies

La celda se dividió en los compartimientos concentrados y diluidos, como se mencionó anteriormente. Bajo la acción de la polarización inversa de la corriente, los iones migraron de los compartimientos diluidos hacia los concentrados, a través de cada una de las membranas correspondientes (Jiang *et al.*, 2014). El motivo por el cual la concentración de los compartimientos concentrados podría aumentar de dos hasta veinte veces respecto a la concentración inicial de la salmuera posterior a un proceso de electrodiálisis se da principalmente por dos factores que se relacionan entre sí.

El primero de ellos consiste en el volumen, en sistemas de electrodiálisis podría darse la electrólisis del agua, con lo cual se dan pérdidas de líquido contenido en la celda por la liberación de hidrógeno gaseoso o cloro gaseoso en sistemas en donde la concentración de este es muy alta como sucede en este caso. Una pérdida en el volumen genera una concentración de las soluciones (Seader *et al.*, 2010).

El segundo factor consiste en la migración de los moles de soluto, lo cual se traduce en un aumento en la presencia de iones que se da debido a la transferencia de estos de un compartimiento a otro a través de una membrana iónica, como se mencionó anteriormente. Los iones son capaces de pasar de un compartimiento a otro a través de la membrana correspondiente, ya sea aniónica para aniones o catiónica para cationes y a su vez, estas se encuentran alternadas entre sí en la celda. Cuando los iones llegan al siguiente compartimiento no pueden seguir su trayectoria, la cual se encuentra influenciada en su totalidad por la atracción de los iones hacia el polo opuesto y no permite que estos se devuelvan hacia el compartimiento de origen (Balseviciute, 2019). De esta manera y por la aplicación de corriente, los iones empiezan

a migrar hacia los compartimientos concentrados, aumentando la presencia de iones en un volumen que se mantiene constante y con esto, aumentando la concentración respecto a la concentración inicial de la sustancia.

Posterior a la etapa de electrodiálisis fue posible obtener aproximadamente 185 mL de la salmuera contenida en los compartimientos concentrados, así como 185 mL de la salmuera contenida en los compartimientos diluidos. A la muestra concentrada, que es la muestra de interés, se le realizaron los análisis cuantitativos de Cromatografía de Iones (IC) y Titulación Alcalina con el fin de determinar las concentraciones de las especies que quedan en la salmuera posterior a su paso por las membranas. Las técnicas de ICP-MS/OES y Fluorescencia de Rayos X no fueron llevadas a cabo para las muestras debido a los motivos que se expusieron en la Sección 3.2.2.

En el Cuadro 5.25 se encuentran las concentraciones de las especies representativas para el caso de las reinyecciones de Las Pailas y Miravalles, mientras que en el Cuadro 5.26, las especies de la entrada y la salida de Miravalles. En los Cuadros A.6 y A.9 se aprecia el resto de concentraciones de especies contenidas en las muestras.

Cuadro 5.25. Especies representativas presentes en las muestras de reinyección de los Proyectos Geotérmicos Las Pailas y Miravalles posterior a la etapa de electrodiálisis (Elaboración propia).

Especie	Concentración (mg/L)			
	Concentrado <i>Las Pailas</i>	Diluido <i>Las Pailas</i>	Concentrado <i>Miravalles</i>	Diluido <i>Miravalles</i>
Litio (Li)	13,50	0,25	7.83	0,15
Sodio (Na)	9390,00	183,00	6209,00	133,00
Potasio (K)	848,00	19,00	417,00	9,60
Calcio (Ca)	150,00	1,64	67,30	1,94
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)*	6,39	2,30	76,31	b.d.l
Sulfatos (SO ₄ ⁺)	48,30	7,20	73,00	11,00
Cloro (Cl)	11454,00	248,00	7112,00	214,00
Dióxido de Carbono (CO ₂)*	4,60	1,65	54,90	b.d.l

*: Mediciones por TCC, las demás especies fueron determinadas por IC.

Cuadro 5.26. Especies representativas en las muestras de entrada del proceso de generación eléctrica y salida del intercambiador de calor en el Proyecto geotérmico Miravalles V posterior a la etapa de electrodiálisis (Elaboración propia).

Especie	Concentración (mg/L)			
	<i>Concentrado</i>	<i>Diluido</i>	<i>Concentrado</i>	<i>Diluido</i>
	<i>Entrada</i>	<i>Entrada</i>	<i>Salida</i>	<i>Salida</i>
	<i>Miravalles</i>	<i>Miravalles</i>	<i>Miravalles</i>	<i>Miravalles</i>
Litio (Li)	7,16	0,10	7,62	0,13
Sodio (Na)	8576,00	280,00	6728,00	133,00
Potasio (K)	351,00	8,30	373,00	8,10
Calcio (Ca)	69,00	0,94	75,10	0,97
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)*	66,86	b.d.l	81,18	b.d.l
Sulfatos (SO ₄ ⁺)	76,80	9,90	85,40	13,00
Cloro (Cl)	10260,00	366,00	7112,00	210,00
Dióxido de Carbono (CO ₂)*	48,10	b.d.l	58,40	0,60

*: Mediciones por TCC, las demás especies fueron determinadas por IC.

En los cuadros anteriormente descritos se puede observar que para todas las especies se dió un aumento en su concentración con respecto a su valor inicial en el caso de las muestras de concentrados obtenidas, a como se esperaba según el funcionamiento de la celda, incluso en el caso de especies como NH₄⁺, Mg⁺² y F⁻. Según se puede apreciar, hay un aumento en las concentraciones de estas tres últimas especies mencionadas con respecto a las muestras originales, cuyos valores pueden apreciarse en el Cuadro A.6, los valores eran tan bajos en estas que se encontraban por debajo de los límites de medición del equipo (simbología b.d.l o *below detection limit*). Para el caso de los diluidos, las concentraciones son mucho menores que las de las muestras originales en todos los casos.

Un aspecto importante a mencionar son los valores de pH que se obtuvieron de las mediciones de las muestras. Estos datos pueden apreciarse en los Cuadros A.5 para las muestras concentradas, las cuales se encontraron en el rango entre los 6,97 - 10,08 y A.8 para las muestras diluidas, cuyos valores van desde los 2,48 - 2,60. Las muestras de los concentrados tienden a aumentar su pH a un rango más básico,

mientras que las muestras de diluidos tienden a bajar sus valores de pH a un rango ácido, estos comportamientos pueden suceder debido a la naturaleza de los iones que se encuentran en solución. Sin embargo, los diluidos no debían de presentar valores tan bajos de pH, según conversaciones con los funcionarios del OVSICORI. Es posible que las muestras hayan sufrido algún tipo de contaminación proveniente de los recipientes en donde fueron almacenados hasta ser llevados para sus análisis cuantitativos. Para evitar la situación mencionada anteriormente, se recomienda monitorear el pH en los compartimientos, tanto concentrados como diluidos, durante el experimento e inmediatamente después de este.

A partir de este punto, se decide hacer énfasis a las muestras de los compartimientos concentrados. Los valores descritos en los cuadros anteriormente mencionados se representan en los siguientes gráficos. En estos, se observa una comparación de las concentraciones del litio y otros iones adicionales que se cuantifican en las muestras concentradas con respecto a los valores iniciales de las concentraciones que se encuentran en los Cuadros 3.6 y 3.7. Para las cuatro muestras analizadas, es posible apreciar que la mayoría de las especies aumentaron su concentración respecto a la concentración inicial, a excepción de casos como el calcio en donde la concentración disminuyó o casos como el litio obtenido en las muestras de Miravalles, que no aumentó significativamente.

Adicionalmente, es importante mencionar que en las Figuras 5.33, 5.35, 5.37 y 5.39 es posible observar la comparación de las concentraciones de especies con mayores concentraciones, como lo son el sodio, fósforo, azufre y cloro. Además, en las Figuras 5.34, 5.36, 5.38 y 5.40 están aquellas especies cuyas concentraciones estuvieron por debajo los 200 mg/L, tales como tales como el bromo, el sulfato, el litio, calcio, dióxido de carbono, hierro, bicarbonato, flúor, arsénico y magnesio.

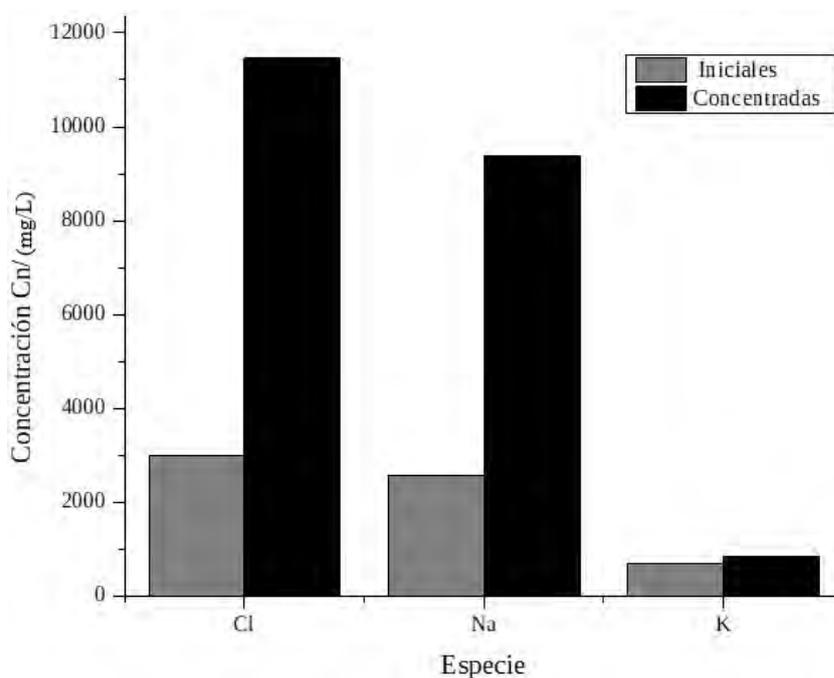


Figura 5.33. Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Las Pailas, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte I (Elaboración propia).

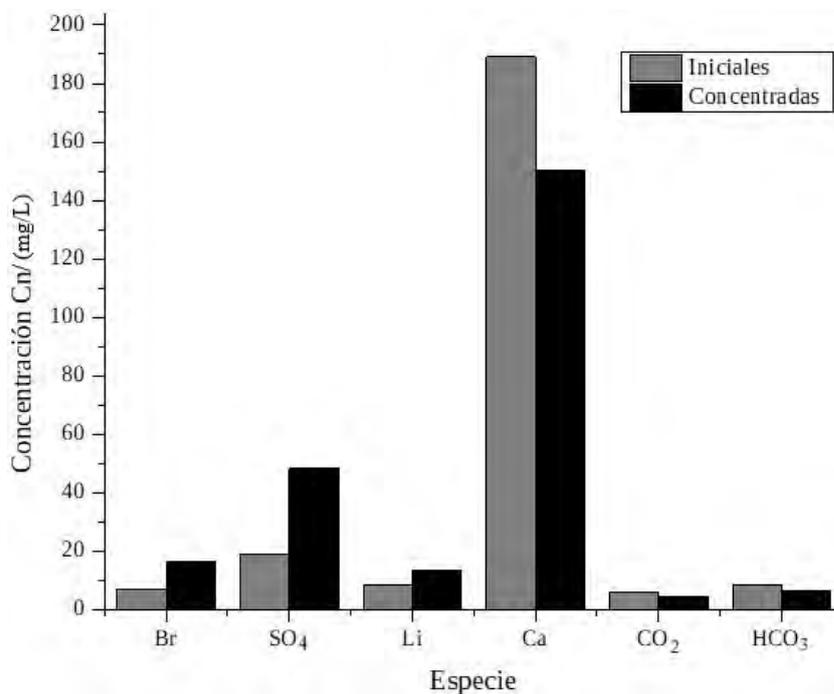


Figura 5.34. Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Las Pailas, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte II (Elaboración propia).

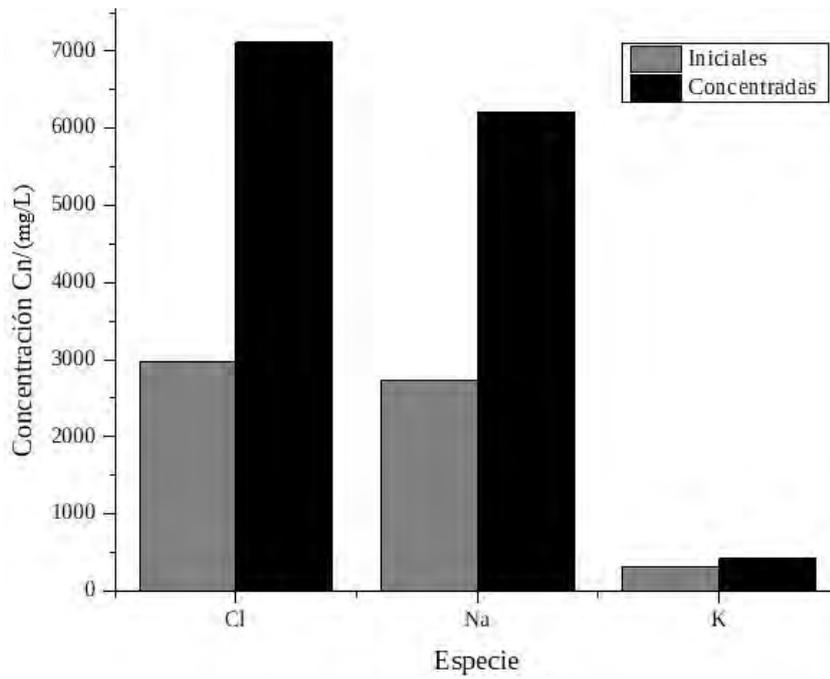


Figura 5.35. Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Reinyección Miravalles, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte I (Elaboración propia).

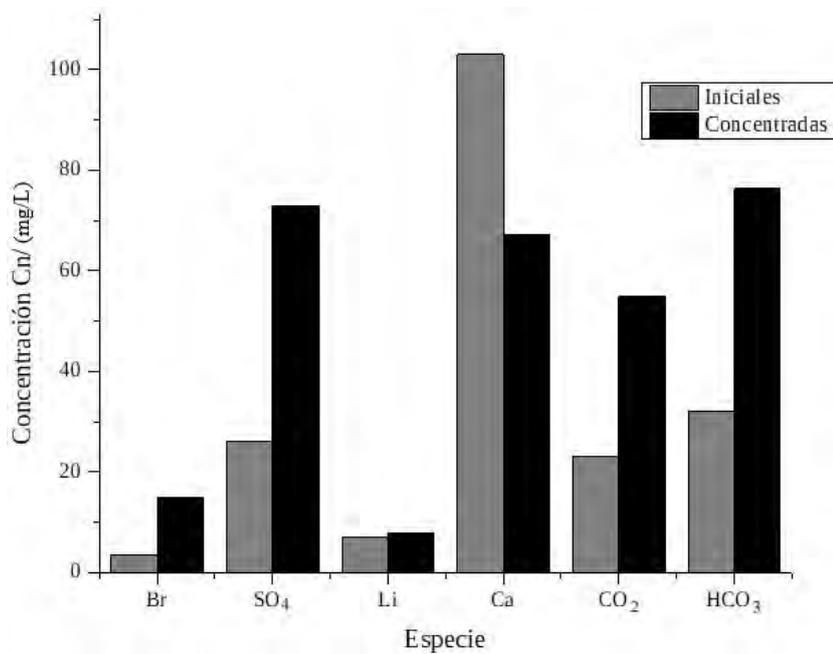


Figura 5.36. Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Reinyección Miravalles, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte II (Elaboración propia).

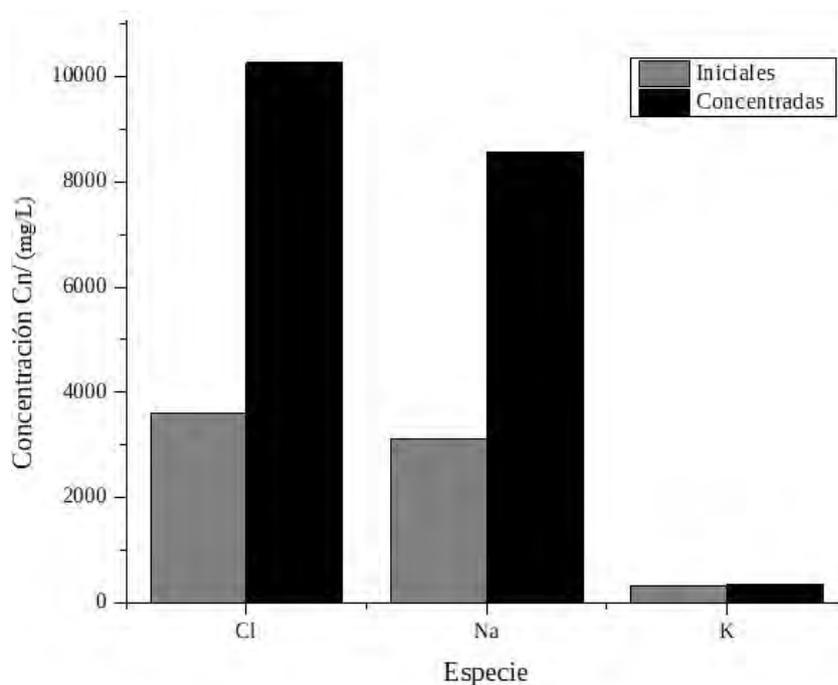


Figura 5.37. Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Entrada a Miravalles, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte I (Elaboración propia).

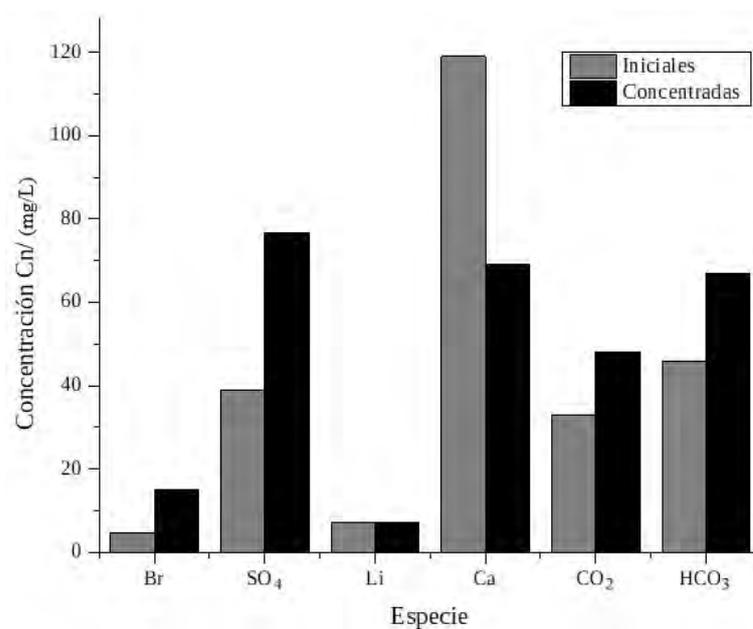


Figura 5.38. Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Entrada a Miravalles, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte II (Elaboración propia).

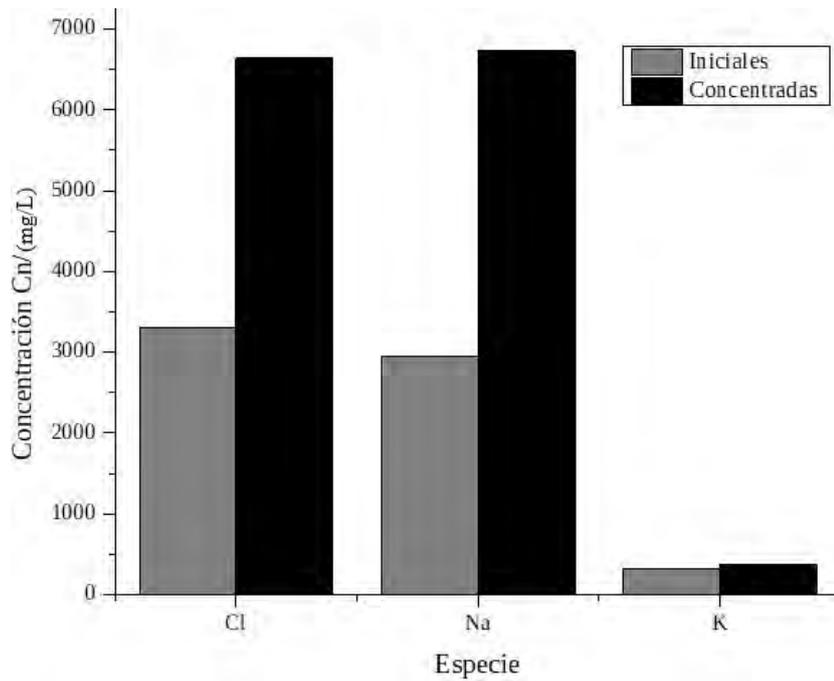


Figura 5.39. Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Salida Miravalles, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte I (Elaboración propia).

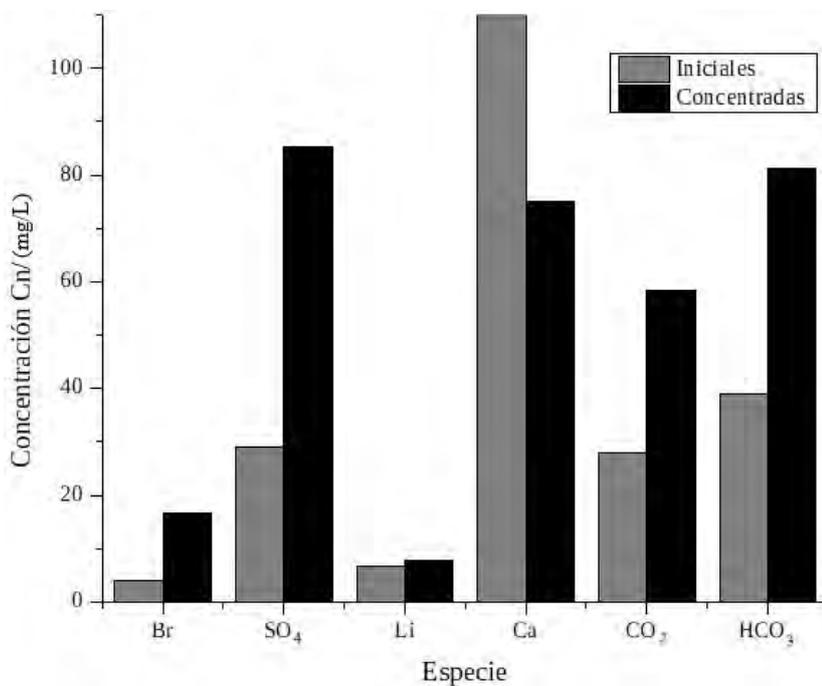


Figura 5.40. Comparación de las concentraciones (en mg/L) de las especies en las muestras de los concentrados de Salida Miravalles, posterior a la etapa de electrodiálisis, Parte II (Elaboración propia).

En el Cuadro 5.27 se puede apreciar el valor del cambio entre las concentraciones de litio de las muestras originales y las muestras de los concentrados posterior al paso por la etapa de electrodiálisis para cada una de las corridas que se llevaron a cabo en el laboratorio, así como el orden en el cual fueron llevadas a cabo. Los resultados sugieren que la aplicación de una etapa de electrodiálisis en una muestra como la salmuera geotérmica de Costa Rica fue capaz de aumentar las concentraciones de las especies presentes gracias al efecto de las membranas, pero no lo suficiente para que una sola etapa sea viable. Además, esta etapa no es suficiente para lograr una extracción de litio que sea significativa y viable con el consumo energético y el tiempo que se debe de invertir para trabajar con un determinado volumen.

Cuadro 5.27. Cambios en las concentraciones del litio en las muestras originales y las muestras de concentrados posterior a su paso por la etapa de electrodiálisis (Elaboración propia).

Muestra	Concentración (mg/L)		Delta
	Original	Concentrado	
1: Las Pailas Reinyección	8,50	13,50	5,00
2: Miravalles V Reinyección	7,00	7,83	0,83
3: Miravalles V Entrada	7,00	7,16	0,16
4: Miravalles V Salida	6,80	7,62	0,82
5: Las Pailas Reinyección 2	8,50	8,54	0,06

Es importante hacer énfasis en cómo cambió el valor del delta entre la concentración de la muestra inicial y la concentración de la muestra del concentrado a través de las corridas realizadas. La Muestra 1 de Las Pailas, la cual se realizó como Corrida 1, ofreció el mayor valor de delta entre la concentración inicial y la concentración en el concentrado correspondiente a 5,00 mg/L, mientras que la Muestra 4 correspondiente a su vez a la Corrida 4 de Miravalles Salida, ofreció un cambio de 0,82. Adicionalmente, se llevó a cabo una segunda corrida experimental con la misma muestra de Las Pailas, correspondiente a la Muestra 5 y última corrida, la

cual está ubicada en el Cuadro 5.27 y solamente se le cuantificó la cantidad de litio presente obteniendo un delta de 0,05.

Este comportamiento pudo deberse a diferentes factores. El primero de ellos corresponde a una mayor presencia de especies de litio en la muestra de Las Pailas que en las especies de Miravalles, lo que permitió obtener una mayor cantidad de litio posterior a la electrodiálisis. Sin embargo, respetando este supuesto, la Muestra 5 de la segunda corrida de las Pailas debió de mantener un delta similar a la Muestra 1, lo cual no sucedió e incluso, obtuvo una concentración mayor de litio en la salmuera diluida.

Esto nos lleva al segundo factor, ya que podría considerarse el efecto de ensuciamiento e interferencia por polarización de la concentración, ambos mencionados anteriormente. Este fenómeno podría reducirse o evitarse totalmente si antes de cada corrida se realizan lavados de las membranas y el interior de la celda en su totalidad con agua destilada si el sistema es batch. Estos lavados no se realizaron en el presente experimento y pudo ser uno de los principales motivos por el cual las membranas a través de los ciclos disminuyen su capacidad. En el caso de que el sistema funcione en continuo permitiría que se lleve a cabo un lavado de las membranas de manera natural gracias al constante flujo de la salmuera, lo cual reduciría o previene este problema.

Por otro lado, es recomendable revisar antes, durante y después de cada corrida la integridad de la membrana. Éstas pueden presentar fenómenos como el hinchamiento, que fue mencionado anteriormente, que pueden reducir el buen funcionamiento del sistema. Además, cada compartimento podría tener la presencia de rendijas en las áreas en donde se encuentran ubicadas las membranas y los separadores que las sostienen que podrían entorpecer el proceso de concentración - dilución de la muestra y permitir el paso de iones no deseados al compartimento.

Según los resultados obtenidos, se puede apreciar que aunque se logró una concentración del litio presente en las muestras, esta es muy baja con respecto a las otras especies. Para investigaciones posteriores se recomienda el uso de otro tipo de membranas con una mayor resistencia mecánica debido al deterioro que pueden sufrir posterior a su uso en varios ciclos. Además, es posible que el tamaño de poro

permita no solo el paso del litio, que es muy pequeño, sino también permite el paso de iones de mayor tamaño. De la mano de esta observación, también se propone el uso de membranas selectivas a litio como las disponibles de la empresa japonesa *Ohara*, las cuales consisten en membranas de NASICON, las cuales corresponden a vitrocerámicas conductoras de iones de litio que ofrecerían mayor resistencia mecánica (Ohara Corporation, 2020).

Comercialmente, la membrana recibe el nombre de LICGC y ofrece una alta conductividad a temperatura ambiente, de alrededor de $1 - 4 \times 10^{-4}$ S/cm, así como una alta resistencia química y buenas propiedades mecánicas. Ésta resulta ser una muy buena opción de membrana debido a que presenta un buen desempeño a altas presiones y altas temperaturas, escenario que es muy probable de tener en aplicaciones como los campos geotérmicos de Las Pailas o Miravalles. Esta era una de las dificultades que se podía tener con las membranas de la empresa *Membranes International* utilizadas en el laboratorio.

La mayor desventaja que ofrecen estas membranas es que su costo puede ser elevado con respecto a otras membranas como las utilizadas en este caso o membranas de otros proveedores. Como se aprecia en el Cuadro 4.18, las membranas selectivas a iones litio pueden costar aproximadamente desde 259 \$ por unidad con dimensiones de 12 mm de diámetro con espesor de 300 μm hasta 1350 \$ por una unidad con dimensiones de 76,2 mm de diámetro con espesor de 300 μm si se cotizan con la empresa estadounidense (MES Supplies, 2020). Estas membranas ofrecen características muy similares a las de la empresa (Ohara Corporation, 2020), cuyas membranas tienen un precio de 400 \$ por unidad con dimensiones de 51 mm de diámetro con espesor de 250 μm . Además de esto, los costos de las membranas descritas son para presentaciones que tienen diámetros de hasta 6 in de diámetro y para diámetros mayores o diferentes a los que las empresas ofrecen, deben de hacerse bajo pedido ya que no se encuentran disponibles para compra inmediata. Lo mismo sucede si se busca una geometría en forma de láminas, como las utilizadas en el laboratorio (Ohara Corporation, 2020).

Para evitar usar estas membranas en la celda de electrodiálisis, una opción a considerar consiste en colocar estas membranas directamente en los puntos de interés

en las tuberías de la central geotérmica, como por ejemplo en los puntos analizados que corresponderían a la tubería de reinyección al pozo geotérmico, tubería a la salida del intercambiador de calor y la tubería de entrada de la salmuera hacia el intercambiador de calor que da inicio al proceso. Si se colocan membranas en dichas tuberías, un proceso de diálisis como pre tratamiento se llevaría a cabo de manera espontánea y sin necesidad de invertir electricidad en la concentración de la salmuera, ya que el proceso se vería favorecido por el efecto de la presión y la temperatura de la salmuera, que se encuentra entre 7 bar - 9 bar y 136 °C - 165 °C respectivamente. Posterior a este pre tratamiento, se obtendría un efluente rico en litio principalmente el cual podría concentrarse en una o varias etapas de electrodiálisis hasta obtener una muestra altamente concentrada en litio.

Esta conclusión también la obtienen en el estudio realizado en Alemania por (Karlsruhe Institute of Technology, 2020). Se hace primordial filtrar la salmuera previo a una etapa de concentración debido a las altas concentraciones de impurezas que pueden estar presentes en estas. La filtración puede llevarse de diferentes maneras y una de las opciones viables es mediante la diálisis con membranas selectivas de litio, mencionada anteriormente.

Según los resultados obtenidos, una etapa de pre tratamiento se hace sumamente importante debido a las altas concentraciones de especies como cloro y sodio, que podrían dificultar la recuperación de litio con las concentraciones reportadas en las salmueras estudiadas. Una segunda opción a considerar es evaporar la salmuera tal y como se hace en procesos propuestos comerciales utilizados en zonas como Chile o Argentina. Al ser una propuesta de planta piloto con una menor escala de producción que en casos como los mencionados, no se requieren de altos volúmenes de salmuera para ser evaporados con acción del sol. Es posible utilizar el calor en un mecanismo similar a cuando la salmuera intercambia energía con el pentano en los intercambiadores de calor para que este mueva las turbinas de generación eléctrica. Esta propuesta consistiría en evaporar la salmuera con el uso del calor de la misma salmuera a través de un intercambiador de calor más, previo a la reinyección de ésta al pozo geotérmico posterior a su paso por el ciclo de generación con el fin de concentrar en cierto grado la salmuera y no eliminar la totalidad de su fase líquida

para que pueda pasar a la siguiente etapa.

Si se busca implementar una etapa de electrodiálisis a una escala mayor a la utilizada en el presente escenario, será necesario aplicar más de una etapa de este tipo. Según los resultados obtenidos, en algunas de las especies cuantificadas es posible obtener concentraciones aproximadamente una o dos veces mayores a las iniciales. Considerando un factor de dos, cada etapa adicional permitiría concentrar aproximadamente dos veces más la salmuera concentrada que se obtenga de la etapa anterior, de modo que trabajar varias etapas con la misma configuración de celda, de manera continua podría ser una opción viable.

Sin embargo, cambiar la configuración de la celda se podría considerar como una opción adicional. Como se mencionó anteriormente, es posible plantear el uso de electrodos que favorezcan la conducción iónica como el platino o aleaciones de titanio que pueden ofrecer mejores rendimientos que el cobre o el aluminio, además de evitar de que estos puedan llegar a contaminar la muestra. Por otro lado, es posible aumentar la cantidad de compartimentos en la celda no solo para aumentar el volumen que esta pueda contener, sino, para que haya una mayor cantidad de membranas y sea posible concentrar aún más la salmuera.

Adicionalmente, se puede considerar disminuir el volumen de los compartimentos y de esta manera, lograr que el espacio de transferencia iónica entre una membrana y otra sea mucho menor, favoreciendo el movimiento iónico de manera que no se deba cubrir trayectorias considerables, adicionales a los pasos entre membranas.

Se recomienda capacitar a los funcionarios del Instituto Costarricense de Electricidad en el tema de los procesos de electrodiálisis, así como formar un equipo de investigación en dicho tema que involucre múltiples áreas desde el punto de vista técnico (eléctrico, químico, geológico, mecánico) así como el punto de vista de logística y financiero (industrial, economía, administración, entre otras).

Finalmente, en la Figura 5.41 se encuentra el Diagrama de Flujo de Proceso para la etapa de electrodiálisis que fue evaluada en el laboratorio, con sus respectivos balances de masa y energía en la 5.42.

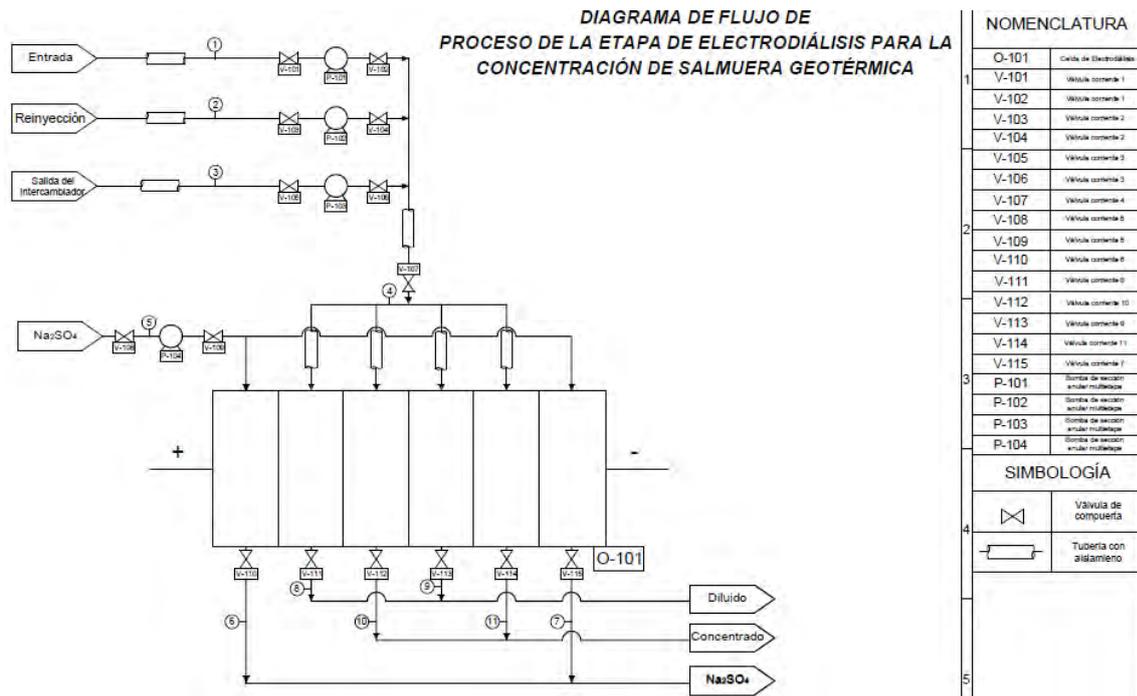


Figura 5.41. Diagrama de Flujo de Proceso para la etapa de electrodiálisis diseñada (Elaboración propia).

CUADRO DE BALANCE DE MASA Y ENERGÍA											
Corriente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Sustancia	Salmuera Entrada a la planta geotérmica	Salmuera Reinyección	Salmuera salida intercambiador de calor de la planta geotérmica	Salmuera entrada a la celda	Electrolito Soporte Na ₂ SO ₄	Compartimento catódico Na ₂ SO ₄	Compartimento anódico Na ₂ SO ₄	Salmuera Diluida compartimento 1	Salmuera Diluida compartimento 3	Salmuera Concentrada compartimento 2	Salmuera Concentrada compartimento 4
Masa, g	40-245 kg/s (Miravalles); 33-193 kg/s (Fallas)			373.73	796.00	399.00	399.00	93.33	93.33	93.33	93.33
Concentración de lio promedio, ppm	7.00	7.75	6.80	7.18	0.00	0.00	0.00	5.62		9.03	
Temperatura, °C	165.00	136.00	136.00	-	-	-	-	-	-	-	-
Consumo Energético promedio kWh						0.0592					

Figura 5.42. Balances de masa y energía para la etapa de electrodiálisis (Elaboración propia).

5.3. Proceso propuesto para la extracción de sales de litio a partir de salmueras geotérmicas

Según las observaciones obtenidas posterior al experimento, así como la serie de posibles opciones que podrían considerarse para el proceso, el diseño que se propone debe de contener una etapa de tratamiento, una segunda etapa de concentración y extracción de la sal de litio de interés a partir de salmueras provenientes de los pozos geotérmicos, la reinyección a estos y la salida del intercambiador de calor en donde transfiere energía con el pentano para finalmente tener una tercera etapa de tratamiento químico para la sal. Según Mroczek *et al.*, (2015), se reco-

mienda precalentar la salmuera antes de iniciar con el proceso de extracción ya que se requeriría menor cantidad de energía invertida en el sistema para concentrar la solución. Por lo tanto, la temperatura a la cual viene la salmuera de los puntos de alimentación al sistema anteriormente mencionados, no debería de ser menor a 60 °C, lo cual se cumple en los proyectos geotérmicos de interés.

Se hace sumamente importante tener presente una etapa de pre tratamiento debido a la cantidad de impurezas presentes en las salmueras con las que se está trabajando. Esta etapa consiste en membranas poliméricas de NASICON que serán colocadas en tuberías bifurcadas por donde corre la salmuera. Las bifurcaciones permiten que el proceso de producción geotérmica no se vea interrumpido, además, de permitir que los pozos geotérmicos siempre tengan la capacidad de entregar y recibir la salmuera necesaria para no dañar el ecosistema. El paso de la salmuera a través de estas membranas, permitirá obtener un efluente mayoritariamente rico en sales de litio gracias a la diálisis que la membrana llevará a cabo y que se verá favorecido por la alta temperatura y la alta presión a la que se encuentra la salmuera.

Posteriormente, se requiere de una etapa de concentración de la salmuera geotérmica rica en sales de litio mediante una etapa de electrodiálisis con una serie de membranas catiónicas y aniónicas alternadas entre sí. Para una aplicación industrial, debe de contener entre 100 y 600 membranas catiónicas y aniónicas, lo que significa alrededor de 50 y 300 compartimientos en el sistema separados a distancias entre los 0,5 mm - 2 mm con ayuda de espaciadores. Las membranas deben de tener un área superficial que se encuentre entre los 0,4 m² - 1,5 m² (Seader *et al.*, 2010). Se propone trabajar con celdas de electrodiálisis en serie, como mínimo utilizando dos de ellas. De esta manera, el concentrado que sale de la primera celda sirva como alimentación de la segunda celda y así sucesivamente, además de que las corrientes de diluidos puedan ser devueltos al sistema de reinyección.

El tratamiento químico para extraer al litio dependerá del producto que se pueda obtener mayoritariamente. Si se desea extraer cloruro de litio, la cual corresponde a la sal de litio con mayor probabilidad de ser extraída debido a que es la especie que prevalece con respecto a otras sales de litio bajo las condiciones operacionales y que fue posible determinar gracias a las simulaciones con el software *PHREEQC*

mencionadas anteriormente en el Capítulo 3, en el Cuadro 3.8 y en el Cuadro A.11 de la sección de Anexos.

El tratamiento químico consistirá en una carbonatación de la sal que se obtiene de la etapa de concentración para transformar la sal en carbonato de litio, sal utilizada para la fabricación de baterías electroquímicas de almacenamiento de energía. La carbonatación se lleva a cabo con ayuda de carbonato de sodio (Na_2CO_3) en un reactor agitado a una temperatura que no debe bajar los $90\text{ }^\circ\text{C}$, en donde especies como la sal de litio precipitará en forma de carbonato de litio (Li_2CO_3) (Harrison, 2012).

En la Figura 5.43 se puede apreciar el Diagrama de Bloques del proceso propuesto para el caso de una planta binaria como Las Pailas y el generador de Miravalles V, considerando las etapas del proceso de generación eléctrica, la etapa de electrodiálisis evaluada y las posibles etapas que podrían considerarse como recomendación para futuros proyectos.

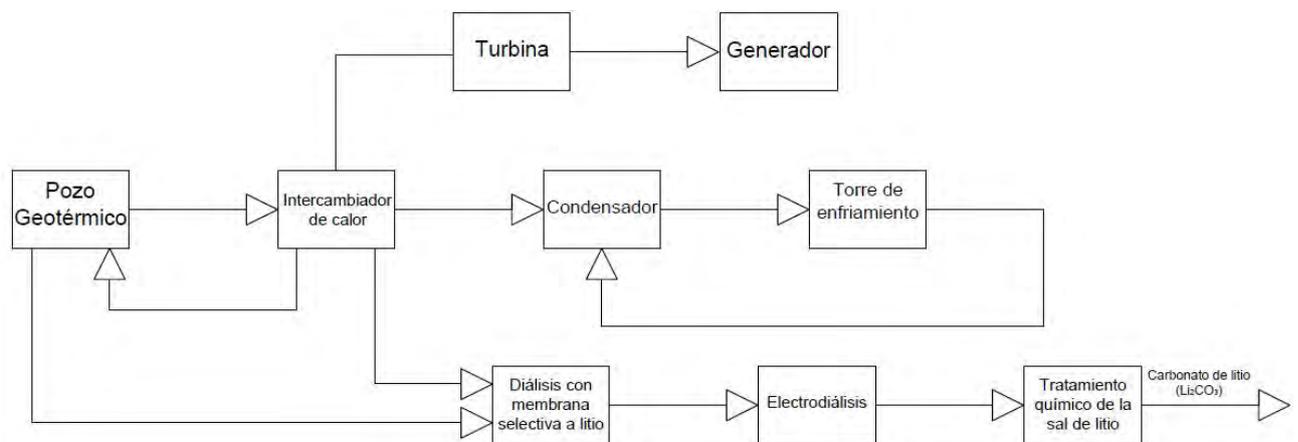


Figura 5.43. Diagrama de bloques del proceso propuesto, aplicado para los proyectos geotérmicos Miravalles V y Las Pailas (Elaboración propia).

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Conclusiones

- Las muestras de los Proyectos Geotérmicos Las Pailas y Miravalles ubicados en Guanacaste, Costa Rica, contienen concentraciones de litio que van desde los 6,80 mg/L hasta los 8,50 mg/L, el proyecto geotérmico Las Pailas presenta la mayor concentración.
- Las muestras de salmueras geotérmicas de los proyectos Miravalles y Las Pailas presentan altos contenidos de iones como sodio, potasio, calcio y cloro.
- La investigación bibliográfica permitió determinar los diferentes procesos para la extracción de sales de litio a partir de salmueras geotérmicas, tales como co-precipitaciones, adsorción e intercambio iónico, extracción con solventes y procesos electroquímicos, estos últimos ofrecen numerosas ventajas como el requerimiento de menor tiempo invertido, pueden implementarse en procesos continuos, ocupan una menor cantidad de sustancias químicas contaminantes o dañinas para la salud y pueden ser implementados en menores espacios a nivel de planta.
- La construcción y operación de la celda de electrodiálisis de prueba para realizar la extracción de litio en el laboratorio contempla elementos como el material de la celda, el número de celdas, las membranas iónicas a utilizar y características físicas y químicas de estas, presión y temperatura de la salmuera geotérmica, los electrodos a utilizar, los costos de los materiales y el consumo energético que pueda requerir, los cuales deben de ser tomados en cuenta a la hora de implementar otro sistema de extracción similar para pruebas de laboratorio o para mejorar su diseño para la implementación de pruebas en condiciones reales de los campos geotérmicos.
- Se logró obtener una muestra concentrada con mayor nivel de concentración de litio después del proceso de electrodiálisis, en el caso de la muestra de Las Pailas se logra una cantidad de 13,50 mg/L de litio, mientras que en Miravalles

reinyección, Miravalles entrada y Miravalles salida se obtienen concentraciones de 7,83 mg/L, 7,16 mg/L y 7,62 mg/L respectivamente.

- A través de las simulaciones realizadas en el software *PHREEQC*, se determina que es más probable encontrar al catión litio libre en solución que encontrarlo en forma de sal bajo condiciones operacionales de la planta de producción de energía geotérmica.

Recomendaciones

- Los análisis semicuantitativos para determinar especies, tales como la técnica de Rayos X puede verse interferida por las impurezas que contienen las salmueras, por lo que se recomienda trabajar con métodos cuantitativos como Cromatografía de Iones, Titulación Alcalina e ICP-MS/OES.
- Debido a la cantidad de impurezas contenidas en las salmueras de Las Pailas y Miravalles, se recomienda implementar una etapa de pre concentración de la salmuera geotérmica que puede ser un sistema de diálisis con membranas poliméricas selectivas a litio.
- Se recomienda trabajar con membranas iónicas que ofrezcan mejores propiedades mecánicas, físicas y químicas con el fin de lograr una mayor remoción de impurezas así como un mayor tiempo de vida útil y ciclos.
- Cuando se trabaja con membranas iónicas, se recomienda monitorear la integridad de estas antes, durante y después de las corridas de concentración, así como realizar lavados con agua destilada antes de iniciar cada una de estas corridas en el caso de trabajar en un sistema batch.
- Al trabajar con procesos electroquímicos en la extracción de sales de litio, estos son aplicables para salmueras con temperaturas entre los 136-165 °C y 7-9 bar y se recomienda utilizar materiales aislantes térmica y eléctricamente, como el teflón.
- Se recomienda hacer pruebas de laboratorio para las muestras de Las Pailas y Miravalles con otros métodos de extracción de sales de litio tales como la

adsorción e intercambio iónico, así como las extracciones con solventes o las co-precipitaciones.

- Se recomienda realizar pruebas con condiciones más cercanas a la realidad en el campo, simulando los valores de temperatura y presión bajo las cuales trabajan las salmueras en los proyectos geotérmicos.
- Se recomienda monitorear el pH antes, durante y después del experimento en las muestras y los compartimientos para observar su variación a través del tiempo y relacionarlo con la transferencia de iones que pueden influir en este.
- Las cuantificaciones de las concentraciones de las especies deben de realizarse simultáneamente para las muestras de concentrados y diluidos que salen de la celda, esto para contar con un panorama más amplio de lo que sucede en la electrodiálisis.
- Se recomienda que los funcionarios del Instituto Costarricense de Electricidad establezcan un plan de gestión de conocimientos que abarque el funcionamiento de sistemas de electrodiálisis para que puedan comprender la inclusión de este proceso como parte de una planta de extracción anexa al ciclo de generación eléctrica.

NOMENCLATURA

Acrónimos

AMI-7001S Anion Exchange Membrane 7001S

b.d.l Below Detection Limit

CELEQ Centro de Electroquímica y Energía Química

CMI-7000S Cation Exchange Membrane 7000S

COVID-19 Coronavirus

DOWEX MSA-I Intercambiador de Aniones de Base Fuerte

DOWEX MWA-I Intercambiador de Aniones de Base Débil

HFDMOD Beta-dicetona fluorada

IC Cromatografía de Iones

ICP MS Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente

ICP OES Espectroscopía de Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente

LDH Hidróxidos Dobles Laminares

NASICON Membrana Superconductora Iónica de Sodio

NPT National Pipe Thread

NTU Nephelometric Turbidity Unit

OVSICORI Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Costa Rica

PREEQC Software de Simulación Geoquímico

SEM Microscopía Electrónica de Barrido

SOC Estado de Carga (State of Charge)

TCC Titulación Alcalina para Determinación de Carbono Inorgánico Disuelto

TOPO Trioctilfosfina

UCR Universidad de Costa Rica

UNA Universidad Nacional de Costa Rica

XRF Fluorescencia de Rayos X

Griegas

ρ Densidad kg/m^3

σ Conductividad Eléctrica $\mu\text{S}/\text{cm}$

Mayúsculas

A Área m^2

C_n Concentración mg/L

I Corriente A

P Presión bar

T Temperatura $^{\circ}\text{C}$

V Tensión o Voltaje V

V Volumen mL

Minúsculas

m Masa kg

pH Potencial de Hidrógeno adim

t Tiempo min

Superíndices

+ Cationes

– Aniones

BIBLIOGRAFÍA

- Álvarez, E., Aragües, M., Arcos, Á., Belmonte, Á., Bullich, E., Chacón, J., Diaz, F., Diaz, J., Girbau, F., Gómez, A., Lloret, P., Maldonado, L., Marrano, A., Martinez, J., Mascarell, E., Mauricio, J., Olivella, P., Pérez, J., Pérez, J., Revuelta, J., ..., y Sumper, A. (2017). El almacenamiento de energía en la distribución eléctrica del futuro. *Real Academia de Ingeniería*, pp. 87–102. Recuperado de <http://www.raing.es/es/publicaciones/libros/el-almacenamiento-de-energ-en-la-distribuci-n-el-ctrica-del-futuro>.
- Arnórsson, S., Bjarnason, J. , Giroud, N., Gunnarsson, I., y Stefánsson, A. (2006). Sampling and analysis of geothermal fluids. *Geofluids*, 6(3):203–216. Recuperado de <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1111/j.1468-8123.2006.00147.x>.
- Balseviciute, A. (2019). *Estudio De La Dinámica Del Transporte En Sistemas De Electrodiálisis De Aniones Orgánicos Obtenidos a Partir De Recursos Renovables*. Tesis doctoral.
- Banco Mundial (2021). Porcentaje del Consumo Mundial de Energía Procedente de Combustibles Fósiles. Recuperado de <https://datos.bancomundial.org/indicador/EG.USE.COMM.FO.ZS?end=2015&start=2010>. Accesado el 9 de enero de 2021.
- Bardi, U. (2010). Extracting minerals from seawater: An energy analysis. *Sustainability*, 2(4):980–992. Recuperado de <https://www.mdpi.com/2071-1050/2/4/980>.
- Barthelmy, D (2014). Mineralogy Database of Lithium. Recuperado de http://webmineral.com/chem/Chem-Li.shtml#.X_fPX-hKjtT. Accesado el 7 de enero de 2021.
- Boryta, D., Kullberg, T., y Thurston, A. (2009). Production of lithium compounds directly from lithium containing brines US Patent 8,057,764 B2. Recuperado de <https://patents.google.com/patent/US20090214414A1/en>.
- Brown, P. y Boryta, D. (1993). Production of low boron lithium carbonate from lithium-containing brine US5219550A. Recuperado de <https://patents.google.com/patent/US5219550A/en>.

Callejo, A (2021). Un equipo de investigadores crea las baterías de litio-aire definitivas: densidad energética récord (1500 Wh/kg) y amplia vida útil (1200 ciclos). Recuperado de <https://forococheelectricos.com/2021/01/un-equipo-de-investigadores-crea-las-baterias-de-litio-aire-definitivas-densidad-energetica-de-record-1-500-wh-kg-con-una-amplia-vida-util-1-200-ciclos.html>.
Accesado el 16 de Mayo de 2021.

Centro Nacional de Control de Energía, Instituto Costarricense de Electricidad (2020). Curva de Demanda. Recuperado de <https://apps.grupoice.com/CenceWeb/paginas/CurvaDemanda.html>. Accesado el 4, 8 y 10 de setiembre de 2020.

Chang, R. (2017). *Química*. McGraw Hill Companies, Inc, Estados Unidos, doceava edición. Recuperado de <http://marefateadyan.nashriyat.ir/node/150>.

Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K., y Sonoda, A. (2013). Magnesium-doped manganese oxide with lithium ion-sieve property: Lithium adsorption from salt lake brine. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 86(7):850–855. Recuperado de <https://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.20130019>.

Choubey, P. K., Kim, M. S., Srivastava, R. R., Lee, J. C., y 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. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>, doi = 10.1016/j.mineng.2016.01.010, issn = 08926875,.

Cárcamo, E. y Rivera, A. (2016). *Diseño conceptual de un sistema híbrido integrado de simple flash - binario para una planta geotérmica*. Tesis doctoral, Universidad de El Salvador.

de Kuyper, J. (2018). *Principios y aplicaciones de la energía fotovoltaica y de las baterías*. Ediciones UC. Recuperado de <https://books.google.co.cr/books?id=EmqPDwAAQBAJ>.

- Díaz-González, F., Sumper, A., Gomis-Bellmunt, O., y Villafáfila-Robles, R. (2012). A review of energy storage technologies for wind power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4):2154–2171. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.029>.
- Fernández, J. y Hermana, R. (2019). *El sector del almacenamiento de la energía eléctrica en la CAPV. Cuadernos Orkestra*. Recuperado de <https://www.orquestra.deusto.es/images/investigacion/publicaciones/informes/cuadernos-orkestra/sector-almacenamiento-energia-electrica-capv.pdf>.
- Gabra, G. y Torma, A. (1978). Lithium chloride extraction by n-butanol. *Hydrometallurgy*, 3(1):23–33. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0304386X7890004X>.
- García, A. (2017). *Tecnologías de almacenamiento de energía en la red eléctrica. Universidad De Cantabria*, pp. 1–93. Recuperado de <https://repositorio.unican.es/xmlui/bitstream/handle/10902/12027/396460.pdf?sequence=1>.
- García, G (2021). El electrolito líquido para baterías de metal de litio le pone las cosas más difíciles a las baterías sólidas. Recuperado de <https://www.hibridosyelectricos.com/articulo/tecnologia/electrolito-liquido-baterias-metal-litio-baterias-solidas/20210330090801043779.html>. Accesado el 16 de Mayo de 2021.
- Gmar, S. y Chagnes, A. (2019). Recent advances on electrodialysis for the recovery of lithium from primary and secondary resources. *Hydrometallurgy*, 189(July):105124. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105124>.
- Guastalli, A. (2006). *Estudio sobre la Aplicación de la Tecnología de Membranas para la Recuperación del Ácido Fosfórico en las Aguas de Lavado en el Proceso de Anodizado del Aluminio*. Tesis doctoral, Universitat de Barcelona.
- Haresh, S. (2009). *Diseño de una planta de electrodiálisis. Ingeniería Química*, (5):46.

- Harrison, S. (2012). Preparation of lithium carbonate from lithium chloride containing brines US9034294B1. Recuperado de <https://patents.google.com/patent/US9034294B1/en>.
- Hawash, S., Abd, E., Kader, E., y Diwani, G. E. (2010). Methodology for Selective Adsorption of Lithium Ions onto Polymeric Aluminium (III) Hydroxide. *Journal of American Science Journal of American Science*, 66(1111):301–309. Recuperado de <http://www.americanscience.org>.
- Heimes, H., Kampker, A., Lienemann, C., Locke, M., Offermanns, C., Michaelis, S., y Rahimzei, E. (2018). Lithium-ion battery cell production process. (February):ISBN: 978-3-947920-03-7. Recuperado de www.pem.rwth-aachen.de.
- Hoshino, T. (2015). Innovative lithium recovery technique from seawater by using world-first dialysis with a lithium ionic superconductor. *Desalination*, 359:59–63. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2014.12.018>.
- Huggins, R. A. (2016). *Energy Storage*. Springer International Publishing, California, Estados Unidos, second edición.
- Instituto Costarricense de Electricidad (2015). *Costa Rica: Energía geotérmica*. p. 22. Recuperado de http://www.minem.gob.pe/minem/archivos/file/DGEE/SEMINARIOGEOTERMIA/ENERG%C3%83_A%20GEOTERMICA-%20COSTA%20RICA.pdf.
- Instituto Costarricense de Electricidad (2019). Plan de Expansión de la Generación eléctrica periodo 2018-2034. Recuperado de <https://www.grupoice.com/wps/wcm/connect/d91d6f4f-6619-4a2f-834f-6f5890eebb64/PLAN+DE+EXPANSION+DE+LA+GENERACION+2018-2034.pdf?MOD=AJPERES&CVID=mIeNZKV>. Accesado el 1 de Agosto de 2021.
- Instituto Costarricense de Electricidad (2020). *Estudio de planeamiento operativo energético SEN para el periodo 2020-2024*. Recuperado de <https://apps.grupoice.com/CenceWeb/CenceDescargaArchivos.jsf?init=true&categoria=3&codigoTipoArchivo=3013>.

- Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias (2017). Almacenamiento electroquímico: Alcance de la discusión, antecedentes y preguntas guía. Cuernavaca, México. Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias.
- Jiang, C., Wang, Y., Wang, Q., Feng, H., y Xu, T. (2014). Production of lithium hydroxide from lake brines through electro-electrodialysis with bipolar membranes (EEDBM). *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 53(14):6103–6112. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie404334s>.
- Jiménez, A., Miguel, H., Gabriel, L. D. L. S., González, D., y Antonio, G. (2013). *Comparativa de rendimiento energético entre un ciclo binario y un modificado, con geotermia de baja entalpía*. Recuperado de http://somim.org.mx/memorias/memorias2013/pdfs/A5/A5_111.pdf.
- Julien, C., Mauger, A., Vijn, A., y Zaghbi, K. (2015). *Lithium Batteries: Science and Technology*. Springer International Publishing. Recuperado de <https://www.springer.com/gp/book/9783319191072>.
- Kanoh, H., Ooi, K., Miyai, Y., y Katoh, S. (1993). Electrochemical recovery of lithium ions in the aqueous phase. *Separation Science and Technology*, 28(1-3):643–651.
- Karlsruhe Institute of Technology (2020). New Process Enables Lithium Mining in Germany. Recuperado de https://www.kit.edu/kit/english/pi_2020_054_new-process-enables-lithium-mining-in-germany.php. Accesado el 23 de Abril de 2021.
- Kim, S., Lee, J., Kang, J. S., Jo, K., Kim, S., Sung, Y. E., y Yoon, J. (2015). Lithium recovery from brine using a λ -MnO₂/activated carbon hybrid supercapacitor system. *Chemosphere*, 125:50–56. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01.024>.
- Lanifiesta, M (2020). Curso: Almacenamiento de Energía. Ciudad de Guatemala. Universidad Galileo.

- Lee, J., Yu, S. H., Kim, C., Sung, Y. E., y Yoon, J. (2013). *Highly selective lithium recovery from brine using a λ -MnO₂-Ag battery*. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(20):7690–7695.
- Lee, J. M. y Bauman, W. C. (1982). Recovery of lithium from brines US4347327A. Recuperado de <https://patents.google.com/patent/US4347327A/en>.
- Leuthner, S. (2018). *Lithium-ion battery overview*. *Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications*, pp. 13–19. Recuperado de http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-53071-9_2.
- Marchini, F. (2018). *Recuperación electroquímica de LiCl en electrodos de LiMn₂O₄ desde salmueras naturales de la puna argentina*. Tesis doctoral, Universidad de Buenos Aires.
- Mayolo-Deloisa, K., Martínez, L., y Rito-Palomares, M. (2012). Técnicas Cromatográficas Y Su Aplicación a Estudios De Cambios Conformacionales, Estabilidad Y Replegamiento De Proteínas. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 11(3):415–429. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62029966013>.
- Medina, I. (2007). *Tratamiento de producción de agua con electrodiálisis*. Tesis doctoral, Universidad de los Andes. Recuperado de http://tesis.ula.ve/pregrado/tde_arquivos/30/TDE-2012-03-28T20:33:25Z-1534/Publico/medinaisrael.pdf.
- Méndez, E., Arrobo, E., y Morrocho, A. (2020). *Supercapacitores como aporte al desarrollo energético eléctrico , análisis comparativo* Volumen 41 (N°14). *Espacios*, p. 29. Recuperado de https://www.researchgate.net/publication/341031026_Supercapacitores_como_aporte_al_desarrollo_energetico_electrico_analisis_comparativo_mediante_herramientas_computacionales_de_simulacion_aplicadas.
- Meng, F., Mcneice, J., Zadeh, S. S., y Ghahreman, A. (2019). *Review of Lithium Production and Recovery from Minerals, Brines, and Lithium-Ion Batteries*. Volumen 7508. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. Recuperado de <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/08827508.2019.1668387>.

- MES Supplies (2020). Ampcera LISICON LATP Solid State Electrolyte Membrane. Recuperado de <https://www.msесupplies.com/collections/electrolyte-materials/products/latp-solid-state-electrolyte-membrane-12mm-diameter-300um-thickness?variant=31732389380154>. Accesado el 23 de Abril de 2021.
- Meshram, P., Pandey, B. D., y 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. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>.
- Mroczek, E., Dedual, G., Graham, D., y Bacon, L. (2015). Lithium Extraction from Wairakei Geothermal Fluid using Electrodialysis. *Proceedings of the World Geothermal Congress 2015*, (April). Recuperado de <https://www.semanticscholar.org/paper/Lithium-Extraction-from-Wairakei-Geothermal-Fluid-Mroczek-Dedual/1f3ae67eaa1f8632e67b34048c7a7c880e25c44d>.
- Ohara Corporation (2020). Lithium-Ion Conducting Glass-Ceramics (LICGC™). Recuperado de <https://www.oharacorp.com/lic-gc.html>. Accesado el 23 de Abril de 2021.
- Ormand (2014). Tesla se interesa por el Litio extraído en las plantas geotérmicas. Recuperado de <https://www.piensageotermia.com/tesla-se-interesa-por-el-litio-extraido-en-las-plantas-geotermicas/>. Accesado el 20 de Mayo de 2021.
- Orriz, W. (2019). *Comparación entre el análisis de Fluorescencia de Rayos X portátil e ICP-MS en elementos guía para la exploración geoquímica del área de Antabamba-Apurimac*. Tesis doctoral, Universidad Nacional del Altiplano.
- Paranthaman, M., Li, L., Luo, J., Hoke, T., Ucar, H., Moyer, B., y Harrison, S. (2017). Recovery of Lithium from Geothermal Brine with Lithium-Aluminum Layered Double Hydroxide Chloride Sorbents. *Environmental Science and Techno-*

- logy*, 51(22):13481–13486. Recuperado de <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.7b03464>.
- Park, J., Sato, H., Nishihama, S., y Yoshizuka, K. (2012). *Separation and Recovery of Lithium from Geothermal Water by Sequential Adsorption Process with λ -MnO₂*. Volumen 5. *Ion Exchange Letters*, 5:1–5. Recuperado de <http://iel.vscht.cz/articles/1803-4039-05-0001.pdf>.
- Parkhurst, D. y Appelo, C. (1999). *95 User's Guide to PHREEQC (Version 2 PDF)*. U.S GEOLOGICAL SURVEY.
- Pasta, M., Battistel, A., y La Mantia, F. (2012). Batteries for lithium recovery from brines. *Energy and Environmental Science*, 5(11):9487–9491.
- Pavlov, D. (2011). *Lead-Acid Batteries: Science and Technology*. Elsevier Inc., Amsterdam, first edición. Recuperado de <https://www.elsevier.com/books/lead-acid-batteries-science-and-technology/pavlov/978-0-444-52882-7>.
- Pérez, E. y Gómez, H. (2020). Técnicas de espectrometría atómica para el análisis de la composición elemental de materiales nanoestructurados artificiales. Technical report, Universitat Politècnica de Valencia. Recuperado de <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/146349/P%C3%A9rez%3BG%C3%B3mez%20-%20T%C3%A9cnicas%20de%20espectrometr%C3%ADa%20at%C3%B3mica%20para%20el%20an%C3%A1lisis%20de%20la%20composici%C3%B3n%20elemental%20de%20....pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- Pranolo, Y., Zhu, Z., y 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. Recuperado de <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.01.009>.
- Reddy, M. V., Mauger, A., Julien, C. M., Paoletta, A., y Zaghbi, K. (2020). Brief history of early lithium-battery development. *Materials*, 13(8):1–9. Recuperado de <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/8/1884/htm>.

- Ríos, I. G., García, J. F. A., y González, E. M. (2015). *Estudios jurídicos hispano-
lusos de los servicios en red. (Energía, telecomunicaciones y transportes) y su
incidencia en los espacios naturales protegidos*. Elibro Catedra. Dykinson. Recu-
perado de <https://books.google.co.cr/books?id=hWO7CwAAQBAJ>.
- San-Martín, M., Carmona, F., Alonso, R., Prádanos, P., Morán, A., y Escapa, A.
(2019). Assessing the ageing process of cation exchange membranes in bioelec-
trochemical systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(47):25287–
25296. Recuperado de [https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/
S0360319919329155](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319919329155).
- Schultze, L., Bauer, D., y Arington, R. (1984). Separation of lithium chloride
from impurities US4588565A. Recuperado de [https://patents.google.com/patent/
US4588565A/en](https://patents.google.com/patent/US4588565A/en).
- Scrosati, B. (2011). *History of lithium batteries*. Springer-Verlag, pp. 1623–1630.
Recuperado de <https://link.springer.com/article/10.1007/s10008-011-1386-8>.
- Seader, J., Henley, E., y Roper, D. (2010). *Separation Process Principles with Ap-
plications using Process Simulators*. Wiley. Recuperado de [https://books.google.
co.cr/books?id=8I8LwAEACAAJ](https://books.google.co.cr/books?id=8I8LwAEACAAJ).
- Seeley, F. G. y Baldwin, W. H. (1976). Extraction of lithium from neutral salt solu-
tions with fluorinated β -diketones. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*,
38(5):1049–1052. Recuperado de [https://www.sciencedirect.com/science/article/
abs/pii/0022190276800279](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0022190276800279).
- The Geothermal Communities (GEOCOM) (2010). Chemistry of Thermal Fluids.
Corrosion and Scalling. Recuperado de [https://geothermalcommunities.eu/
assets/elearning/3.2.Corrosion&Scalling.pdf](https://geothermalcommunities.eu/assets/elearning/3.2.Corrosion&Scalling.pdf).
- Tran, K., Van Luong, T., An, J., Kang, D., Kim, M., y Tran, T. (2013). Recovery of
magnesium from Uyuni salar brine as high purity magnesium oxalate. *Hydrome-
tallurgy*, 138:93–99. Recuperado de [http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.
05.013](http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.05.013).

- U.S. Geological Survey (2020). Mineral Commodity Summaries, January 2020. Recuperado de <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-lithium.pdf>. Accesado el 7 de enero de 2021.
- Valdimarsson, P. (2011). Geothermal Power Plants and Main Components. p. 24. Recuperado de <http://www.os.is/gogn/unu-gtp-sc/UNU-GTP-SC-12-35.pdf>.
- Velásquez, C. (2019). *Factibilidad técnico-económica de la producción de hidróxido de litio a pequeña escala a partir de salmueras*. Tesis doctoral, Universidad Finis Terrae. Recuperado de <http://repositorio.uft.cl/handle/20.500.12254/1506>.
- Villarino, C. (2020). *Diseño de una central geotérmica de 60 MW usando el software C.O.C.O.* Tesis doctoral, Universidad de Valladolid.
- Wu, F., Yang, B., y Ye, J. (2019). *Grid-Scale Energy Storage Systems and Applications*. Elsevier Science.
- Yanagase, K., Yoshinaga, T., Kawano, K., y Matsuoka, T. (1983). *Recovery of Lithium From Geothermal Water in the Hatchobaru Area of Kyushu, Japan*. Volumen 56 (N°8). Recuperado de <https://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/bcsj.56.2490>.
- Yang, S., Zhang, F., Ding, H., He, P., y Zhou, H. (2018). Lithium Metal Extraction from Seawater. *Joule*, 2(9):1648–1651. Recuperado de <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.006>.
- Young, H. y Freedman, R. (2013). *Física Universitaria*. Pearson Educación, México.
- Zhang, X. y Mi, C. (2011). *Vehicle Power Management: Modeling, Control and Optimization*. Power Systems. Springer London. Recuperado de <https://books.google.co.cr/books?id=ZQsp6In3yzIC>.

APÉNDICES

A. DATOS EXPERIMENTALES

A.1. Cuantificación de especies presentes en las muestras iniciales de Las Pailas y Miravalles V

Cuadro A.1. Carbono inorgánico disuelto en las muestras iniciales de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de Titulación de Alcalinidad, brindados por el OVSICORI de la Universidad Nacional (Elaboración propia).

Especie	Reinyección <i>Pailas</i>	Concentración (mg/L)		Reinyección <i>Miravalles</i>
		<i>Entrada Miravalles</i>	<i>Salida Miravalles</i>	
Dióxido de carbono	6,00	33,00	28,00	23,00
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	8,34	45,87	38,92	31,97

Cuadro A.2. Cuantificación de especies en las muestras iniciales de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de Cromatografía de iones, brindados por el OVSICORI de la Universidad Nacional (Elaboración propia).

Especie	Reinyección <i>Las Pailas</i>	Concentración (mg/L)		Reinyección <i>Miravalles</i>
		<i>Entrada Miravalles</i>	<i>Salida Miravalles</i>	
Cloro (Cl ⁻)	2985,00	3612,00	3306,00	2969,00
Bromo (Br ⁻)	7,10	4,60	4,00	3,50
Sulfatos (SO ₄ ⁺)	19,00	39,00	29,00	26,00
Litio (Li ⁺)	8,50	7,00	6,80	7,00
Sodio (Na ⁺)	2563,00	3109,00	2940,00	2736,00
Potasio (K ⁺)	689,00	333,00	314,00	312,00
Calcio (Ca ⁺²)	189,00	119,00	110,00	103,00
Amonio (NH ₄ ⁺)	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
Magnesio (Mg ⁺²)	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
Flúor (F ⁻)	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l

Cuadro A.3. Cuantificación de especies en las muestras de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de ICP-MS/OES, brindados por el CELEQ de la Universidad de Costa Rica y el OVSICORI, de la Universidad Nacional (Elaboración propia).

Especie	Concentración (mg/L)			
	<i>Reinyección Las Pailas</i>	<i>Entrada Miravalles</i>	<i>Salida Miravalles</i>	<i>Reinyección Miravalles</i>
Litio (Li)*	18,00	10,50	10,00	9,80
Aluminio (Al)	3,19	3,51	2,35	6,85
Plata (Ag)	0,07	0,05	0,07	0,06
Arsénico (As)	8,99	10,53	9,03	9,20
Bario (Ba)	0,28	0,92	0,94	0,61
Berilio (Be)	0,00	0,00	0,00	0,00
Cadmio (Cd)	0,01	0,01	0,01	0,02
Cobalto (Co)	0,01	0,00	0,02	0,04
Cromo (Cr)	0,18	0,13	0,16	0,21
Cobre (Cu)	0,48	0,39	0,52	0,60
Hierro (Fe)	4,79	1,39	0,78	9,19
Mercurio (Hg)	0,00	0,00	0,01	0,00
Manganeso (Mn)	0,09	0,08	0,11	0,14
Molibdeno (Mo)	0,00	0,00	0,03	0,00
Níquel (Ni)	0,00	0,00	0,00	0,00
Plomo (Pb)	0,08	0,18	0,18	0,06
Antimonio (Sb)	0,05	0,09	0,12	0,16
Selenio (Se)	0,00	0,00	1,47	0,55
Talio (Tl)	0,36	0,24	0,34	0,21
Vanadio (V)	0,00	0,00	0,00	0,00
Zinc (Zn)	2,27	8,26	9,04	4,53
Sodio (Na)	3249,29	2360,94	2262,43	2165,48
Potasio (K)	601,73	289,59	282,65	289,94
Calcio (Ca)	237,32	215,44	267,71	149,75
Magnesio (Mg)	1,54	1,97	2,72	1,37

*:Medición realizada por el CELEQ de la Universidad de Costa Rica, las demás mediciones se llevaron a cabo en el OVSICORI de la Universidad Nacional.

Cuadro A.4. Cuantificación de especies en las muestras iniciales de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de Fluorescencia de rayos X, brindados por el CELEQ de la Universidad de Costa Rica (Elaboración propia).

Especie	Concentración (mg/L)			
	<i>Reinyección Las Pailas</i>	<i>Entrada Miravalles</i>	<i>Salida Miravalles</i>	<i>Reinyección Miravalles</i>
Silicio (Si)	343,00	360,00	425,00	286,00
Fósforo (P)	-	126,00	121,00	89,00
Azufre (S)	194,00	277,00	266,00	244,00
Cloro (Cl)	8700,00	4611,00	4159,00	3738,00
Potasio (K)	2341,00	857,00	-	3276,00
Calcio (Ca)	-	25,00	49,00	-
Bromo (Br)	33,00	25,00	24,00	23,00
Cadmio (Cd)	37,00	23,00	24,00	30,00
Antimonio (Sb)	10,00	11,00	11,00	-

A.2. Cuantificación de especies y parámetros potenciométricos en las muestras de concentrados de Las Pailas y Miravalles V, posterior a la etapa de electrodiálisis.

Cuadro A.5. Parámetros potenciométricos de las muestras de concentrados de Las Pailas y Miravalles V, posterior a la etapa de electrodiálisis (Elaboración propia).

Parámetro	<i>Reinyección Las Pailas</i>	<i>Entrada Miravalles</i>	<i>Salida Miravalles</i>	<i>Reinyección Miravalles</i>
Conductividad $\sigma/(\mu\text{S}/\text{cm})$	35400	31700	25300	23000
Densidad $\rho/(\text{g}/\text{ml})$	1009	1009	1009	1009
pH (adim)	6,97	8,62	10,08	9,58

Cuadro A.6. Cuantificación de especies posterior a la etapa de electrodiálisis en las muestras de concentrados de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de Cromatografía de iones, brindados por el OVSICORI de la Universidad Nacional (Elaboración propia).

Especie	Concentración (mg/L)			
	<i>Reinyección Las Pailas</i>	<i>Entrada Miravalles</i>	<i>Salida Miravalles</i>	<i>Reinyección Miravalles</i>
Cloro (Cl ⁻)	11454,00	10260,00	6640,00	7112,00
Bromo (Br ⁻)	16,60	15	16,70	14,80
Sulfatos (SO ₄ ⁺)	48,30	76,80	85,40	73,00
Litio (Li ⁺)	13,50	7,16	7,62	7,83
Sodio (Na ⁺)	9390,00	8576,00	6728,00	6209,00
Potasio (K ⁺)	848,00	351,00	373,00	417,00
Calcio (Ca ⁺²)	150,00	69,00	75,10	67,30
Amonio (NH ₄ ⁺)	b.d.l	3,37	2,45	1,65
Magnesio (Mg ⁺²)	0,06	3,13	0,06	0,59
Flúor (F ⁻)	0,14	0,11	1,18	1,27

Cuadro A.7. Carbono inorgánico disuelto en las muestras de concentrados posterior a la etapa de electrodiálisis de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de titulación de alcalinidad, brindados por el OVSICORI de la Universidad Nacional (Elaboración propia).

Especie	Concentración (mg/L)			
	<i>Reinyección Las Pailas</i>	<i>Entrada Miravalles</i>	<i>Salida Miravalles</i>	<i>Reinyección Miravalles</i>
Dióxido de carbono (CO ₂)	4,60	48,10	58,40	54,90
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	6,39	66,86	81,18	76,31

A.3. Cuantificación de especies y parámetros potenciométricos en las muestras de diluidos de Las Pailas y Miravalles V, posterior a la etapa de electrodiálisis.

Cuadro A.8. Parámetros potenciométricos de las muestras de diluidos de Las Pailas y Miravalles V, posterior a la etapa de electrodiálisis (Elaboración propia).

Parámetro	<i>Reinyección</i>	<i>Entrada</i>	<i>Salida</i>	<i>Reinyección</i>
	<i>Las Pailas</i>	<i>Miravalles</i>	<i>Miravalles</i>	<i>Miravalles</i>
Densidad ρ /(g/ml)	1009	1009	1009	1009
pH (adim)	2,60	2,66	2,48	2,60

Cuadro A.9. Cuantificación de especies posterior a la etapa de electrodiálisis en las muestras de diluidos de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de Cromatografía de iones, brindados por el OVSICORI de la Universidad Nacional (Elaboración propia).

Especie	Concentración (mg/L)			
	<i>Reinyección</i>	<i>Entrada</i>	<i>Salida</i>	<i>Reinyección</i>
	<i>Las Pailas</i>	<i>Miravalles</i>	<i>Miravalles</i>	<i>Miravalles</i>
Cloro (Cl^-)	248,00	366,00	210,00	214,00
Bromo (Br^-)	7,10	0,34	0,48	0,55
Sulfatos (SO_4^{+})	19,00	9,90	13,00	11,00
Litio (Li^+)	0,25	0,10	0,13	0,15
Sodio (Na^+)	183,00	280,00	133,00	133,00
Potasio (K^+)	19,00	8,30	8,10	9,60
Calcio (Ca^{+2})	1,64	0,94	0,97	1,94
Amonio (NH_4^+)	b.d.l	b.d.l	b.d.l	b.d.l
Magnesio (Mg^{+2})	0,00	0,01	0,01	0,00
Flúor (F^-)	0,15	0,25	0,35	0,10

Cuadro A.10. Carbono inorgánico disuelto en las muestras de diluidos posterior a la etapa de electrodiálisis de Las Pailas y Miravalles V, por la técnica de titulación de alcalinidad, brindados por el OVSICORI de la Universidad Nacional (Elaboración propia).

Especie	Concentración (mg/L)			
	Reinyección Las Pailas	Entrada Miravalles	Salida Miravalles	Reinyección Miravalles
Dióxido de carbono (CO ₂)	1,65	b.d.l	0,43	b.d.l
Bicarbonato (HCO ₃ ⁻)	2,30	b.d.l	0,60	b.d.l

A.4. Especiación de las muestras de reinyección por simulación

Cuadro A.11. Especiación del litio presente en las muestras analizadas de reinyección, obtenidos mediante el software *PHREEQC* bajo condiciones operacionales, en términos de molalidad (Elaboración propia).

Especie	Concentración (mol/kg)	
	Reinyección Pailas	Reinyección Miravalles
Litio metálico (Li ⁺)	1,23 x10 ⁻³	1,01 x10 ⁻³
Cloruro de litio (LiCl)	1,95 x10 ⁻⁶	2,96 x10 ⁻⁶
Sulfato de litio (LiSO ₄)	3,37 x10 ⁻⁷	3,57 x10 ⁻⁷
Bromuro de litio (LiBr)	6,16 x10 ⁻⁸	2,37 x10 ⁻⁸
Hidróxido de litio (LiOH)	2,08 x10 ⁻¹⁰	7,80 x10 ⁻¹⁰
TOTAL	1,23 x10 ⁻³	1,01 x10 ⁻³

A.5. Caídas de corriente durante la etapa de electrodiálisis

Cuadro A.12. Caída de corriente a través del tiempo, a una tensión constante de 15,1 V en la celda de electrodiálisis para la solución de NaCl 800 mg/L (Elaboración propia).

Tiempo t/(min)	Corriente I/(A)
0	2,18
5	2,00
10	1,87
15	1,74
20	1,59
25	1,42
30	1,25
35	1,08
40	0,91
45	0,77
50	0,64
55	0,50
60	0,40
65	0,32
70	0,25
75	0,23

Cuadro A.13. Caída de corriente a través del tiempo, a una tensión constante de 15,1 V en la celda de electrodiálisis para la muestra de reinyección Las Pailas (Elaboración propia).

Tiempo t/(min)	Corriente I/(A)
0	2,64
5	2,28
10	2,22
15	2,13
20	2,02
25	1,90
30	1,74
35	1,59
40	1,44
45	1,28
50	1,15
55	1,02
60	0,90
65	0,80
70	0,71
75	0,62
80	0,55
85	0,49
90	0,43
95	0,38
100	0,33
105	0,29
110	0,24
115	0,21
120	0,18
125	0,16
130	0,14

Cuadro A.14. Caída de corriente a través del tiempo, a una tensión constante de 15 V en la celda de electrodiálisis para la muestra de reinyección Miravalles V (Elaboración propia).

Tiempo t/(min)	Corriente I/(A)
0	2,08
5	1,51
10	1,47
15	1,43
20	1,36
25	1,26
30	1,16
35	1,05
40	0,95
45	0,87
50	0,79
55	0,70
60	0,63
65	0,56
70	0,51
75	0,45
80	0,40
85	0,36
90	0,32
95	0,29
100	0,25
105	0,23
110	0,21
115	0,19
120	0,17

Cuadro A.15. Caída de corriente a través del tiempo, a una tensión constante de 15 V en la celda de electrodiálisis para la muestra de entrada Miravalles V (Elaboración propia).

Tiempo t/(min)	Corriente I/(A)
0	2,20
5	2,02
10	1,96
15	1,87
20	1,79
25	1,68
30	1,59
35	1,50
40	1,38
45	1,27
50	1,17
55	1,07
60	0,98
65	0,88
70	0,80
75	0,73
80	0,65
85	0,59
90	0,53
95	0,46
100	0,42
105	0,37
110	0,32
115	0,28
120	0,25
125	0,22
130	0,19
135	0,17
140	0,15

Cuadro A.16. Caída de corriente a través del tiempo, a una tensión constante de 15 V en la celda de electrodiálisis para la muestra de salida del intercambiador de calor en Miravalles V (Elaboración propia).

Tiempo t/(min)	Corriente I/(A)
0	1,67
5	1,58
10	1,52
15	1,45
20	1,37
25	1,30
30	1,20
35	1,13
40	1,03
45	0,94
50	0,88
55	0,80
60	0,74
65	0,68
70	0,61
75	0,55
80	0,49
85	0,43
90	0,38
95	0,32
100	0,28
105	0,24
110	0,20
115	0,17
120	0,14
125	0,12
130	0,11

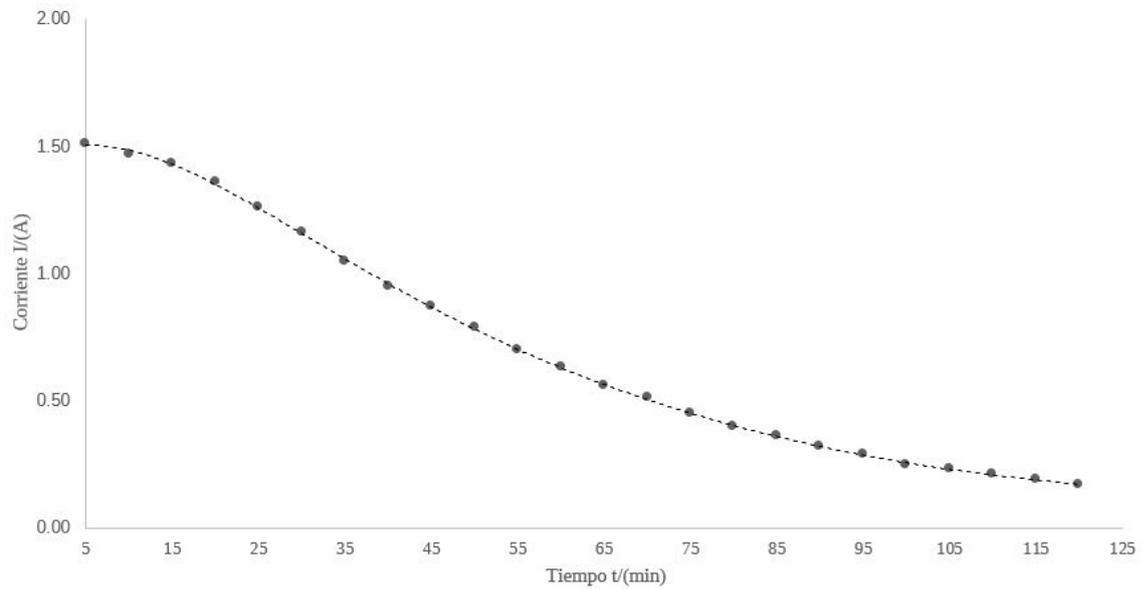
A.6. Curvas de consumo energético en la etapa de electrodiálisis

Figura 7.44. Curva de consumo energético para la muestra de reinyección de Miravalles a 15 V (Elaboración propia).

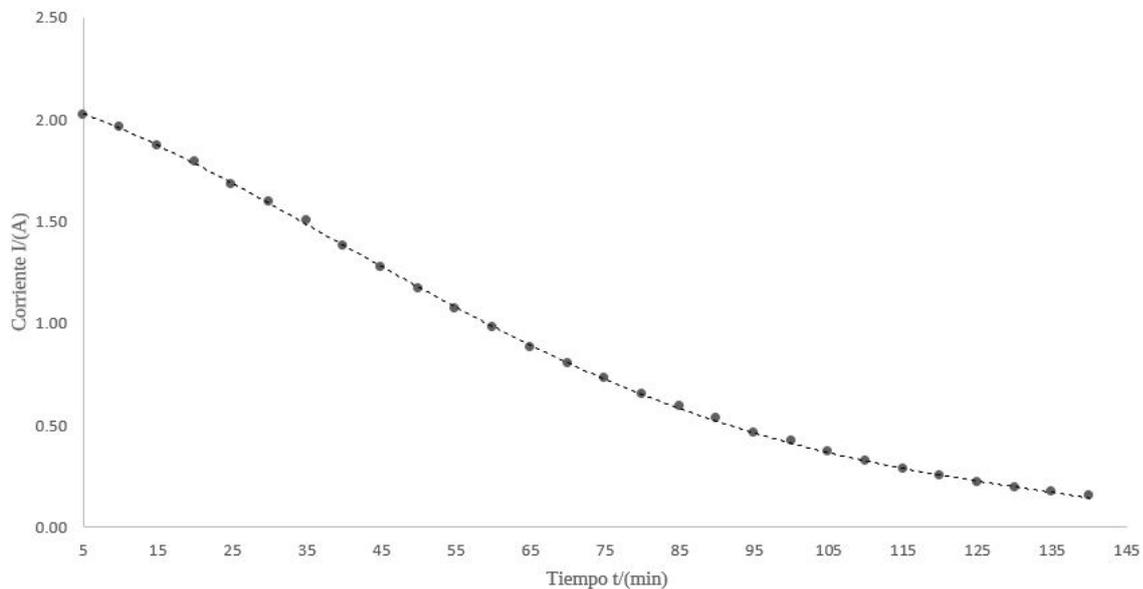


Figura 7.45. Curva de consumo energético para la muestra de entrada de Miravalles a 15 V (Elaboración propia).

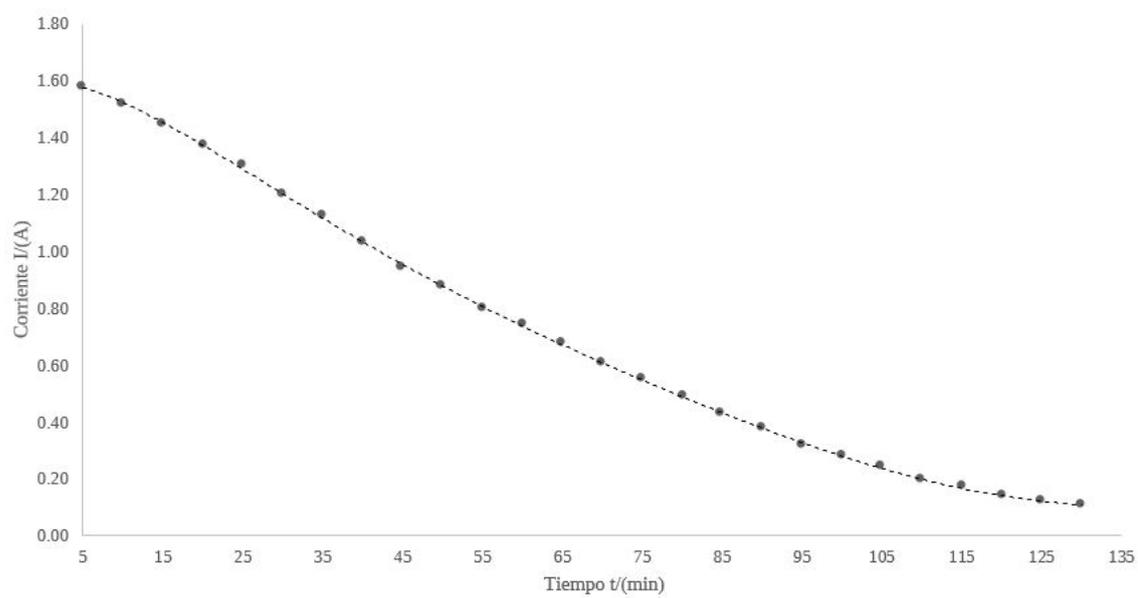


Figura 7.46. Curva de consumo energético para la muestra de salida del intercambiador de Miravalles a 15 V (Elaboración propia).

B. RESULTADOS INTERMEDIOS

B.1. Dimensiones del diseño de la celda de electrodiálisis

Cuadro B.17. Alturas de los componentes de la celda (Elaboración propia).

Componente de la celda	Altura (mm)
Separadores acrílicos	150
Membrana	150
Compartimento vacío	150
Altura del líquido	160

Cuadro B.18. Ancho de los componentes de la celda (Elaboración propia).

Componente de la celda	Ancho (mm)
Separadores acrílicos	136
Canal separador (ventana)	115
Membrana	136
Compartimento	106

Cuadro B.19. Aberturas en la celda (Elaboración propia).

Diámetro (mm)	8,70
Rosca	1/8 NPT
Diámetro de manguera	1/4 NPT
Material manguera	Nylon

Cuadro B.20. Cálculo del largo de la celda (Elaboración propia).

Componente de la celda	Espesor (mm)
Compartimento del ánodo	15
Separador acrílico	3
Membrana catiónica	0,45
Separador acrílico	3
Compartimento 1 (diluido)	15
Separador acrílico	3
Membrana aniónica	0,45
Separador acrílico	3
Compartimento 2 (concentrado)	15
Separador acrílico	3
Membrana catiónica	0,45
Separador acrílico	3
Compartimento 3 (diluido)	15
Separador acrílico	3
Membrana aniónico	0,45
Separador acrílico	3
Compartimento 4 (concentrado)	15
Separador acrílico	3
Membrana catiónica	0,45
Separador acrílico	3
Compartimento del cátodo	15

B.2. Consumo energético en la etapa de electrodiálisis

Cuadro B.21. Ajustes polinómicos de las curvas de caída de corriente a través del tiempo (Elaboración propia).

Corrida	Ajuste polinómico
Corrida 0: NaCl	$I = 3 \times 10^{-8} t^4 + 1 \times 10^{-7} t^3 - 2 \times 10^{-3} t^2 - 2,7 \times 10^{-2} t + 2,163$
Corrida 1: Las Pailas Reinyección	$I = 4 \times 10^{-10} t^5 - 1 \times 10^{-7} t^4 + 2 \times 10^{-5} t^3 - 1,4 \times 10^{-2} t^2 + 8,7 \times 10^{-2} t + 2,2617$
Corrida 2: Miravalles Reinyección	$I = -3 \times 10^{-12} t^6 + 2 \times 10^{-9} t^5 - 3 \times 10^{-7} t^4 + 3 \times 10^{-5} t^3 - 1,4 \times 10^{-3} t^2 + 1,3 \times 10^{-2} t + 1,4703$
Corrida 3: Miravalles Entrada	$I = -9 \times 10^{-9} t^4 + 3 \times 10^{-6} t^3 - 3 \times 10^{-3} t^2 - 1,1 \times 10^{-2} t + 2,0896$
Corrida 4: Miravalles Salida	$I = -2 \times 10^{-12} t^6 + 9 \times 10^{-10} t^5 - 2 \times 10^{-7} t^4 + 2 \times 10^{-5} t^3 - 7 \times 10^{-4} t^2 - 2,1 \times 10^{-3} t + 1,6036$

Cuadro B.22. Consumo energético (kWh) para la etapa de electrodiálisis en la muestra de NaCl 800 mg/L (Elaboración propia).

Área bajo la curva de consumo energético (A·min)	74,0578
Área bajo la curva de consumo energético (A·h)	1,2343
Tensión (V)	15,10
Consumo energético (Wh)	18,6379
Consumo energético (kWh)	0,0186

Base de cálculo: kWh para 370 mL de salmuera.

Cuadro B.23. Consumo energético (kWh) para la etapa de electrodiálisis en la muestra de reinyección de Las Pailas (Elaboración propia).

Área bajo la curva de consumo energético (A·min)	338,1590
Área bajo la curva de consumo energético (A·h)	5,6360
Tensión (V)	15,00
Consumo energético (Wh)	84,5398
Consumo energético (kWh)	0,0845

Base de cálculo: kWh para 370 mL de salmuera..

Cuadro B.24. Consumo energético (kWh) para la etapa de electrodiálisis en la muestra de reinyección de Miravalles V (Elaboración propia).

Área bajo la curva de consumo energético (A·min)	361,5840
Área bajo la curva de consumo energético (A·h)	6,0264
Tensión (V)	15,00
Consumo energético (Wh)	90,3960
Consumo energético (kWh)	0,0904

Base de cálculo: kWh para 370 mL de salmuera.

Cuadro B.25. Consumo energético (kWh) para la etapa de electrodiálisis en la muestra de entrada de Miravalles V (Elaboración propia).

Área bajo la curva de consumo energético (A·min)	91,3572
Área bajo la curva de consumo energético (A·h)	1,5226
Tensión (V)	15,00
Consumo energético (Wh)	22,8393
Consumo energético (kWh)	0,0228

Base de cálculo: kWh para 370 mL de salmuera.

Cuadro B.26. Consumo energético (kWh) para la etapa de electrodiálisis en la muestra de salida de Miravalles V (Elaboración propia).

Área bajo la curva de consumo energético (A·min)	157,7420
Área bajo la curva de consumo energético (A·h)	2,6290
Tensión (V)	15,00
Consumo energético (Wh)	39,4355
Consumo energético (kWh)	0,0394

Base de cálculo: kWh para 370 mL de salmuera.

C. MUESTRA DE CÁLCULO

C.1. Cálculo del volumen del líquido contenido en la celda de electrodiálisis diseñada

Se diseña una celda de electrodiálisis con un volumen total de la estructura deseado de aproximadamente 2,30 L. En estos 2,30 L del volumen de la celda se contemplan seis compartimientos, dos de ellos contendrán electrolito de soporte y cuatro están disponibles para la salmuera, como se mencionó anteriormente. Como se aprecia en los Cuadros B.17, B.18 y B.20, este volumen de la estructura también considera la presencia de separadores acrílicos, membranas aniónicas y catiónicas y los electrodos. Los volúmenes por compartimiento se definen de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} V_{E.C1} &= 150 \text{ mL} \\ V_{S.G.C1} &= 92,5 \text{ mL} \end{aligned} \tag{C.1}$$

Donde:

$V_{E.C1}$: Volumen del electrolito de soporte contenido en un compartimiento, mL.

$V_{S.G.C1}$: Volumen de salmuera contenido en un compartimiento, mL.

El valor de $V_{E.C1}$ es el valor del electrolito en uno de los compartimientos, ya sea anódico o catódico y será el mismo en ambos casos. Por otro lado, el valor $V_{S.G.C1}$, corresponde a uno de los cuatro compartimientos iguales que tendrá la celda para contener el volumen de salmuera. Con esto, es posible conocer cuánto volumen total de salmuera geotérmica y electrolito de soporte sulfato de sodio (Na_2SO_4) serán contenidos en la celda de electrodiálisis:

$$V_{\text{salmuera}_{total}} = V_{\text{compartimiento}_1} + V_{\text{compartimiento}_2} + V_{\text{compartimiento}_3} + V_{\text{compartimiento}_3} \tag{C.2}$$

Donde:

$V_{\text{salmuera}_{total}}$: Volumen total de salmuera geotérmica contenido en la celda, mL.

$V_{\text{compartimiento}_n}$: Volumen de salmuera geotérmica contenido en el compartimiento, mL.

$$V_{electrolito_{total}} = V_{anodico} + V_{catodico} \quad (C.3)$$

Donde:

$V_{electrolito_{total}}$: Volumen total del electrolito de soporte contenido en la celda, mL.

$V_{anodico}$: Volumen de electrolito contenido en el compartimiento anódico, mL.

$V_{catodico}$: Volumen de electrolito contenido en el compartimiento catódico, mL.

Sustituyendo los valores obtenidos anteriormente, siendo $V_{S.G.C1}$ igual a $V_{compartimiento_n}$ y $V_{E.C1}$ igual a $V_{anodico}$ y $V_{catodico}$:

$$\begin{aligned} V_{salmuera_{total}} &= 92,5 \text{ mL} + 92,5 \text{ mL} + 92,5 \text{ mL} + 92,5 \text{ mL} \\ V_{salmuera_{total}} &= 370 \text{ mL} \end{aligned} \quad (C.4)$$

$$\begin{aligned} V_{electrolito_{total}} &= 150 \text{ mL} + 150 \text{ mL} \\ V_{electrolito_{total}} &= 300 \text{ mL} \end{aligned} \quad (C.5)$$

Obteniendo de esta manera, un volumen total de líquido contenido en la celda de electrodiálisis diseñada, de la siguiente manera:

$$V_{liquido_{total}} = V_{salmuera_{total}} + V_{electrolito_{total}} \quad (C.6)$$

$$\begin{aligned} V_{liquido_{total}} &= 370 \text{ mL} + 300 \text{ mL} \\ V_{liquido_{total}} &= 670 \text{ mL} \end{aligned} \quad (C.7)$$

C.2. Balances de masa en la celda de electrodiálisis

Conociendo el volumen contenido en la celda, se procede a obtener la masa de electrolito de soporte, sulfato de sodio (Na_2SO_4), que se colocará en los compar-

timientos en donde se ubican los electrodos sumergidos. El volumen y la masa de sulfato de sodio es la misma tanto en el compartimiento anódico como en el catódico. Para uno de los compartimentos:

$$\rho_{electrolito} = \frac{m_{anodico}}{V_{anodico}} \quad (C.8)$$

Donde:

$\rho_{electrolito}$: Densidad del electrolito de soporte sulfato de sodio (Na_2SO_4) a 25 °C, g/mL.

$m_{anodico}$: Masa del electrolito de soporte sulfato de sodio (Na_2SO_4), g.

$V_{anodico}$: Volumen del electrolito de soporte sulfato de sodio (Na_2SO_4), mL.

Con los valores que se encuentran en el Cuadro 5.20, se sustituye en la ecuación para obtener la masa de electrolito de soporte en uno de los compartimentos, conociendo que su densidad a temperatura ambiente (25 °C) es 2,66 g/mL.

$$2,66g/mL = \frac{m_{anodico}}{150mL} \quad (C.9)$$

$$m_{anodico} = 399 \text{ g Na}_2\text{SO}_4$$

El valor obtenido en el compartimiento anódico es el mismo que en el catódico, por lo que se procede a obtener la masa total de electrolito de soporte requerido en la celda.

$$m_{electrolito_{total}} = m_{anodico} + m_{catodico} \quad (C.10)$$

Donde:

$m_{electrolito_{total}}$: Masa total del electrolito de soporte sulfato de sodio (Na_2SO_4) contenida en la celda, g.

$m_{anodico}$: Masa del electrolito de soporte sulfato de sodio (Na_2SO_4) en el compartimiento anódico, g.

$m_{catodico}$: Masa del electrolito de soporte sulfato de sodio (Na_2SO_4) en el compartimiento catódico, g.

Sustituyendo los valores obtenidos gracias a la ecuación **C.9**:

$$\begin{aligned} m_{electrolito_{total}} &= 399 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 + 399 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \\ m_{electrolito_{total}} &= 798 \text{ g Na}_2\text{SO}_4 \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

De manera similar, se obtiene el valor de la masa de salmuera geotérmica involucrada a partir del volumen en C.2 y el valor de densidad de esta a 25 °C que se encuentra en el Cuadro 3.5.

$$\rho_{salmuera} = \frac{m_{compartimiento_1}}{V_{compartimiento_1}} \quad (\text{C.12})$$

Donde:

$\rho_{salmuera}$: Densidad de la salmuera geotérmica a 25 °C, g/mL.

$m_{compartimiento_1}$: Masa de la salmuera geotérmica en un compartimiento, g.

$V_{compartimiento_1}$: Volumen de la salmuera geotérmica en un compartimiento, mL.

$$\begin{aligned} 1,009 \text{ g/mL} &= \frac{m_{compartimiento_1}}{92,5 \text{ mL}} \\ m_{compartimiento_1} &= 93,33 \text{ g} \end{aligned} \quad (\text{C.13})$$

Como se mencionó anteriormente, existen dos compartimientos diluidos y otros dos concentrados contenidos en la celda de electrodiálisis, con esto, sabemos que:

$$\begin{aligned} m_{diluido_1} &= m_{diluido_2} = 93,33 \text{ g} \\ m_{concentrado_1} &= m_{concentrado_2} = 93,33 \text{ g} \end{aligned} \quad (\text{C.14})$$

De esta manera, es posible calcular la masa total de diluido y la de concentrado que podemos obtener en el proceso.

$$m_{diluido_{total}} = m_{diluido_1} + m_{diluido_2} \quad (\text{C.15})$$

$$\begin{aligned}
m_{diluido_{total}} &= 93,33 \text{ g} + 93,33 \text{ g} \\
m_{diluido_{total}} &= 186,66 \text{ g}
\end{aligned}
\tag{C.16}$$

$$m_{concentrado_{total}} = m_{concentrado_1} + m_{concentrado_2} \tag{C.17}$$

$$\begin{aligned}
m_{concentrado_{total}} &= 93,33 \text{ g} + 93,33 \text{ g} \\
m_{concentrado_{total}} &= 186,66 \text{ g}
\end{aligned}
\tag{C.18}$$

Con estos valores, podemos estimar la masa total de salmuera geotérmica que podría contenerse en la celda de electrodiálisis diseñada.

$$m_{salmuera_{total}} = m_{diluido_{total}} + m_{concentrado_{total}} \tag{C.19}$$

Y sustituyendo los valores obtenidos en C.17 y C.19, respectivamente.

$$\begin{aligned}
m_{salmuera_{total}} &= 186,66 \text{ g} + 186,66 \text{ g} \\
m_{salmuera_{total}} &= 373,33 \text{ g}
\end{aligned}
\tag{C.20}$$

Finalmente, se calcula la masa total de líquido contenida en la celda de electrodiálisis diseñada con ayuda de los valores de $m_{electrolito_{total}}$ en C.12 y $m_{salmuera_{total}}$ en C.21.

$$m_{liquido_{total}} = m_{electrolito_{total}} + m_{salmuera_{total}} \tag{C.21}$$

$$\begin{aligned}
 m_{liquido_{total}} &= 798 \text{ g} + 373,33 \text{ g} \\
 m_{liquido_{total}} &= 1171,33 \text{ g}
 \end{aligned}
 \tag{C.22}$$

C.3. Cálculo del consumo energético en la etapa de electrodiálisis para la muestra de reinyección en Las Pailas

Para obtener el valor del consumo energético en la etapa de electrodiálisis, se deben de tomar las curvas que se aprecian en las Figuras 5.32, 7.44, 7.45 y 7.46 en donde se puede ver la caída de corriente a través del tiempo, para una tensión constante para la reinyección de Pailas, reinyección de Miravalles, la entrada de Miravalles y la salida de Miravalles, respectivamente. Para cada una de estas, se les aplica un ajuste polinómico que permita obtener una función de curva para poder obtener el área bajo la curva y que se encuentra en el Cuadro B.21.

Para el caso de la reinyección de Pailas, se obtiene un ajuste polinómico de grado 5 con la siguiente expresión:

$$I = 4x10^{-10} t^5 - 1 x10^{-7} t^4 + 2 x10^{-5} t^3 - 1,4 x10^{-2} t^2 + 8,7 x10^{-2} t + 2,2617
 \tag{C.23}$$

Donde:

I : Corriente, A.

t : Tiempo, min.

Se obtiene un valor de área bajo la curva con ayuda del programa *MATLAB* correspondiente a 338,1590 A· min. Este valor se convierte a A· h obteniendo un valor de 5,630 A· h. De esta manera y a una tensión constante de 15 V, se obtiene el consumo energético:

$$\text{Á} \cdot \text{V} = \text{Consumo energético}
 \tag{C.24}$$

Donde:

A : Área bajo la curva de corriente vs. tiempo, A· h.

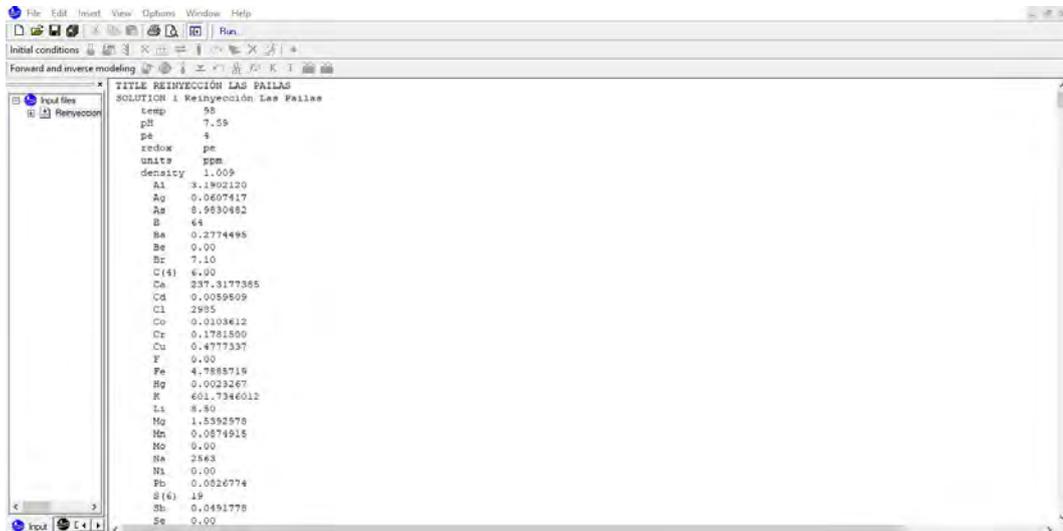
V : Tensión, V.

Consumo energético: Consumo energético de la corrida, W· h.

$$\begin{aligned} 5,360\text{A}\cdot\text{h}\cdot 15\text{ V} &= \text{Consumo energético} \\ 84,5398\text{Wh} &= \text{Consumo energético} \end{aligned} \tag{C.25}$$

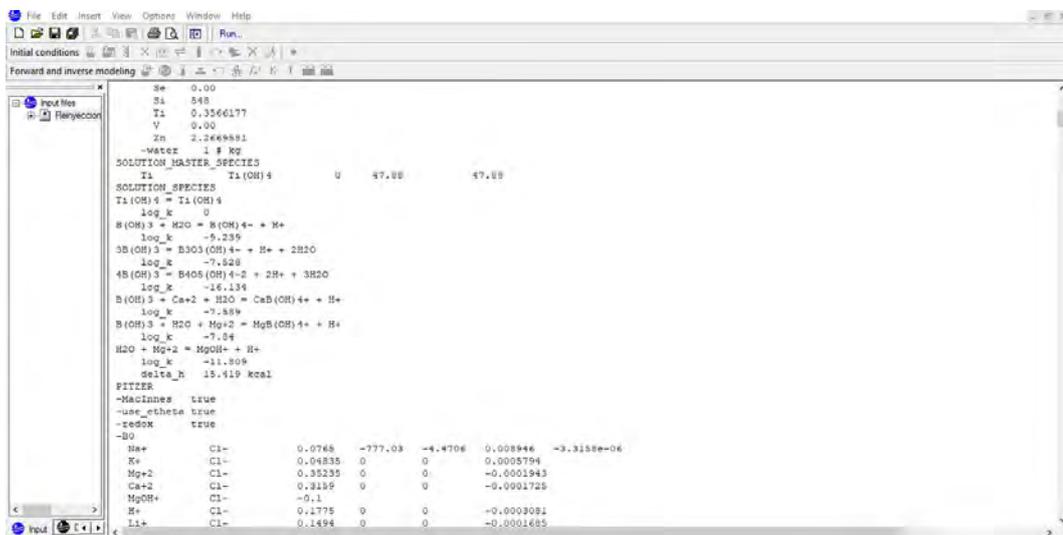
Finalmente, a dicho valor obtenido se le hace una conversión para trabajar con el valor en términos de kW· h, resultando así un valor de 0,0845 kW· h.

ANEXOS



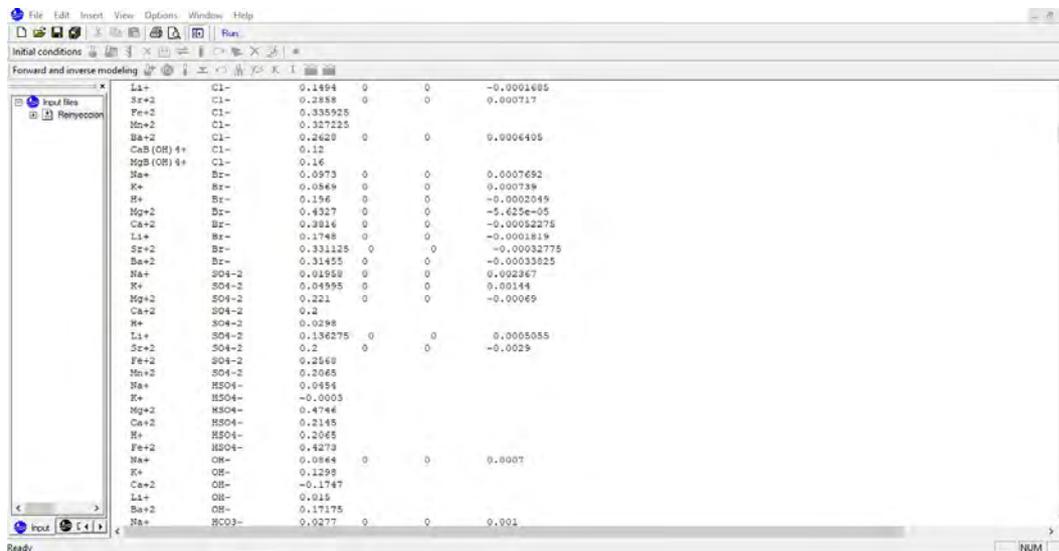
```
File Edit Insert View Options Window Help
Initial conditions
Forward and inverse modeling
TITLE REINYECCION LAS FALLAS
SOLUTION 1 Reinyeccion Las Fallas
temp 95
pH 7.55
pe 4
redox pe
units ppm
density 1.009
Al 3.1902120
Ag 0.0607417
As 8.9830482
B 44
Ba 0.2774495
Be 0.00
Br 7.10
C(4) 6.90
Ca 237.3177385
Cd 0.0059509
Cl 2985
Co 0.0103612
Cr 0.1781500
Cu 0.4777337
F 0.00
Fe 4.7885719
Hg 0.0023267
K 601.7346012
Li 8.80
Mg 1.5392578
Mn 0.0874915
Mo 0.00
Na 2383
Ni 0.00
Pb 0.0826774
S(6) 19
Se 0.0491778
Sr 0.00
```

Figura 8.47. Extracto del código de entrada para la simulación en *PHREEQC* parte 1 (Elaboración propia).



```
File Edit Insert View Options Window Help
Initial conditions
Forward and inverse modeling
Se 0.00
Si 848
Ti 0.3366177
V 0.00
Zn 2.2466881
-water 1 # kg
SOLUTION_MASTER_SPECIES
Ti Ti(OH)4 U 47.88 47.88
SOLUTION_SPECIES
Ti(OH)4 = Ti(OH)4
log_k 0
B(OH)3 = H2O = B(OH)4- + H+
log_k -5.235
B(OH)3 = B3O3(OH)4- + H+ + 2H2O
log_k -7.528
B(OH)3 = B4O5(OH)4-2 + 2H+ + 3H2O
log_k -16.134
B(OH)3 = Ca+2 + H2O = CaB(OH)4- + H+
log_k -7.889
B(OH)3 = H2O + Mg+2 = MgB(OH)4- + H+
log_k -7.84
H2O + Mg+2 = MgOH+ + H+
log_k -11.805
delta_H 15.419 kcal
FITZER
-MacInnes true
-use_etheta true
-redox true
-BO
W* Cl- 0.0765 -777.03 -4.4706 0.008946 -3.3158e-06
K+ Cl- 0.04835 0 0 0.0005794
Mg+2 Cl- 0.35235 0 0 -0.0001943
Ca+2 Cl- 0.2155 0 0 -0.0001725
MgOH+ Cl- -0.1
H+ Cl- 0.1775 0 0 -0.0003081
Li+ Cl- 0.1494 0 0 -0.0001685
```

Figura 8.48. Extracto del código de entrada para la simulación en *PHREEQC* parte 2 (Elaboración propia).

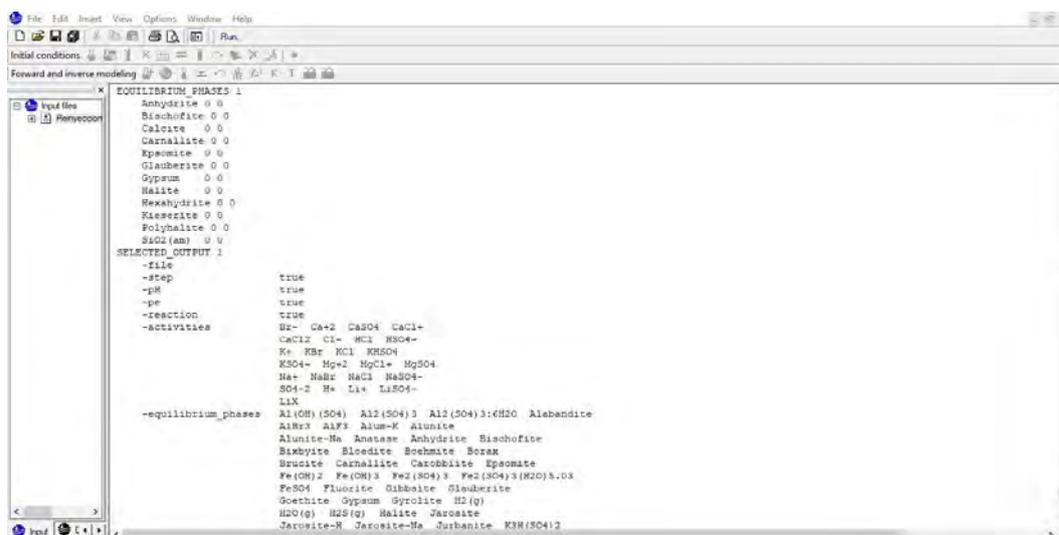


```

File Edit Insert View Options Window Help
Initial conditions
Forward and inverse modeling
Input files
  Rhyeyoon
  Rhyeyoon
Forward and inverse modeling
Li+ C1- 0.1494 0 0 -0.0001495
Sr+2 C1- 0.2858 0 0 0.000717
Fe+2 C1- 0.335925
Mn+2 C1- 0.327225
Ba+2 C1- 0.2629 0 0 0.0006405
CaB(OH)4+ C1- 0.15
MgB(OH)4+ C1- 0.16
Na+ Br- 0.0973 0 0 0.0007692
K+ Br- 0.0869 0 0 0.000739
H+ Br- 0.156 0 0 -0.0002049
Mg+2 Br- 0.4327 0 0 -5.625e-05
Ca+2 Br- 0.3816 0 0 -0.00052275
Li+ Br- 0.1749 0 0 -0.0001819
Sr+2 Br- 0.331135 0 0 -0.00032775
Ba+2 Br- 0.31455 0 0 -0.00033825
Na+ SO4-2 0.01959 0 0 0.002367
K+ SO4-2 0.04995 0 0 0.00144
Mg+2 SO4-2 0.221 0 0 -0.00069
Ca+2 SO4-2 0.2
H+ SO4-2 0.0298
Li+ SO4-2 0.136275 0 0 0.0005055
Sr+2 SO4-2 0.2 0 0 -0.0029
Fe+2 SO4-2 0.2569
Mn+2 SO4-2 0.2065
Na+ HSO4- 0.0454
K+ HSO4- -0.0003
Mg+2 HSO4- 0.4744
Ca+2 HSO4- 0.2145
H+ HSO4- 0.2065
Fe+2 HSO4- 0.4273
Na+ OH- 0.0564 0 0 0.0007
K+ OH- 0.1295
Ca+2 OH- -0.1747
Li+ OH- 0.015
Ba+2 OH- 0.17175
Na+ HCO3- 0.0277 0 0 0.001

```

Figura 8.49. Extracto del código de entrada para la simulación en *PHREEQC* parte 3 (Elaboración propia).



```

File Edit Insert View Options Window Help
Initial conditions
Forward and inverse modeling
EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Anhydrite 0 0
  Bischofite 0 0
  Calcite 0 0
  Carnallite 0 0
  Epsomite 0 0
  Glauberite 0 0
  Gypsum 0 0
  Halite 0 0
  Hexahydrite 0 0
  Kieserite 0 0
  Polyhalite 0 0
  SiO2(am) 0 0
SELECTED_OUTPUT 1
  -file true
  -step true
  -pH true
  -pe true
  -reaction true
  -activities
    H+ Ca+2 CaSO4 CaCl+
    CaCl2 Cl- HCl HSO4-
    K+ KBr KCl KHSO4
    KSO4- Mg+2 MgCl+ MgSO4
    Na+ NaBr NaCl NaSO4-
    SO4-2 H+ Li+ LiSO4-
    LiX
  -equilibrium_phases
    Al(OH)(SO4) Al2(SO4)3 Al2(SO4)3:6H2O Alabandite
    AlBr3 AlF3 Aluw-K Alunite
    Alunite-Na Anataze Anhydrite Bischofite
    Bixbyite Bloedite Boshmits Borex
    Brucite Carnallite Carobbitte Epsomite
    Fe(OH)2 Fe(OH)3 Fe2(SO4)3 Fe2(SO4)3(H2O)8.05
    FeSO4 Fluorite Gibbsite Gishwinit
    Goethite Gypsum Gyrolite H2(g)
    H2O(g) H2S(g) Halite Jarosite
    Jarosite-R Jarosite-Na Jurbanite KBr(SO4)2

```

Figura 8.50. Extracto del código de entrada para la simulación en *PHREEQC* parte 4 (Elaboración propia).

```

Jarosite-N Jarosite-Na Jurbanite K3H(SO4)2
KAl(SO4)2 Kaolinite KBr Kieserite
KMgCl3 KMgCl3:2H2O Magnetite Manganite
MgBr2 MgBr2:4H2O MgCl2:2H2O MgCl2:4H2O
MgCl2:H2O MgOHCl MgSO4 Mn(OH)2(am)
Mn3(PO4)2 MnBr2 MnCl2:2H2O MnCl2:4H2O
MnCl2:H2O MnHPO4 MnO2(gamma) MnSO4
NaBr NaBr:2H2O NaBrO3 NaFeO2
Metrolite Polyhalite Pyrite Pyrolusite
Pyrrhotite Rutile SiO2(am) Sylvite
Calcite Magnesite Barite Carnotite
Hemateite K2CO3:1.5H2O KMnCO3:6H2O Minnesotait
Mn(OH)3 Nabbolite Pentahydrate 5
Al(OH)(SO4) Al2(SO4)3 Al2(SO4)3:6H2O Alabandite
AlBr3 AlF3 Alum-N Alunite
Alunite-Na Anstase Anhydrite Bischofite
Bismutite Bismutite Boehmite Borax
Bruzite Carnallite Carolobite Epsomite
Fe(OH)2 Fe(OH)3 Fe2(SO4)3 Fe2(SO4)3(H2O)5.03
FeSO4 Fluorite Gibbsite Glauberite
Goethite Gypsum Gyrrolite H2(g)
H2O(l) H2S(g) Halite Jarosite
Jarosite-N Jarosite-Na Jurbanite K3H(SO4)2
KAl(SO4)2 Kaolinite KBr Kieserite
KMgCl3 KMgCl3:2H2O Magnetite Manganite
MgBr2 MgBr2:4H2O MgCl2:2H2O MgCl2:4H2O
MgCl2:H2O MgOHCl MgSO4 Mn(OH)2(am)
Mn3(PO4)2 MnBr2 MnCl2:2H2O MnCl2:4H2O
MnCl2:H2O MnHPO4 MnO2(gamma) MnSO4
NaBr NaBr:2H2O NaBrO3 NaFeO2
Metrolite Polyhalite Pyrite Pyrolusite
Pyrrhotite Rutile SiO2(am) Sylvite
Calcite Magnesite Barite Carnotite
Hemateite K2CO3:1.5H2O KMnCO3:6H2O Minnesotait
Mn(OH)3 Nabbolite Pentahydrate 5

```

Figura 8.51. Extracto del código de entrada para la simulación en *PHREEQC* parte 5 (Elaboración propia).

Initial solution 1. Reinyección Las Pailas

-----Solution composition-----

Elements	Molality	Moles
Ag	5.471e-07	5.471e-07
Al	1.151e-04	1.151e-04
As	1.208e-04	1.208e-04
B	5.962e-03	5.962e-03
Ba	2.038e-04	2.038e-04
Br	8.945e-05	8.945e-05
C(4)	9.906e-05	9.906e-05
Ca	5.966e-03	5.966e-03
Cl	8.332e-08	8.332e-08
Cl	6.480e-02	6.480e-02
Co	1.771e-07	1.771e-07
Ce	1.547e-06	1.547e-06
Cu	7.871e-06	7.871e-06
Fe	8.635e-05	8.635e-05
Hg	1.168e-08	1.168e-08
K	1.650e-02	1.650e-02
Li	1.233e-03	1.233e-03
Mg	6.378e-05	6.378e-05
Mn	1.604e-06	1.604e-06
Na	1.123e-01	1.123e-01
Pb	4.019e-07	4.019e-07
S(6)	1.992e-04	1.992e-04
Se	4.068e-07	4.068e-07
Si	8.187e-03	8.187e-03
Ti	7.501e-06	7.501e-06
Zn	3.491e-05	3.491e-05

-----Description of solution-----

Figura 8.52. Extracto del código de salida para la simulación en *PHREEQC* parte 1 (Elaboración propia).

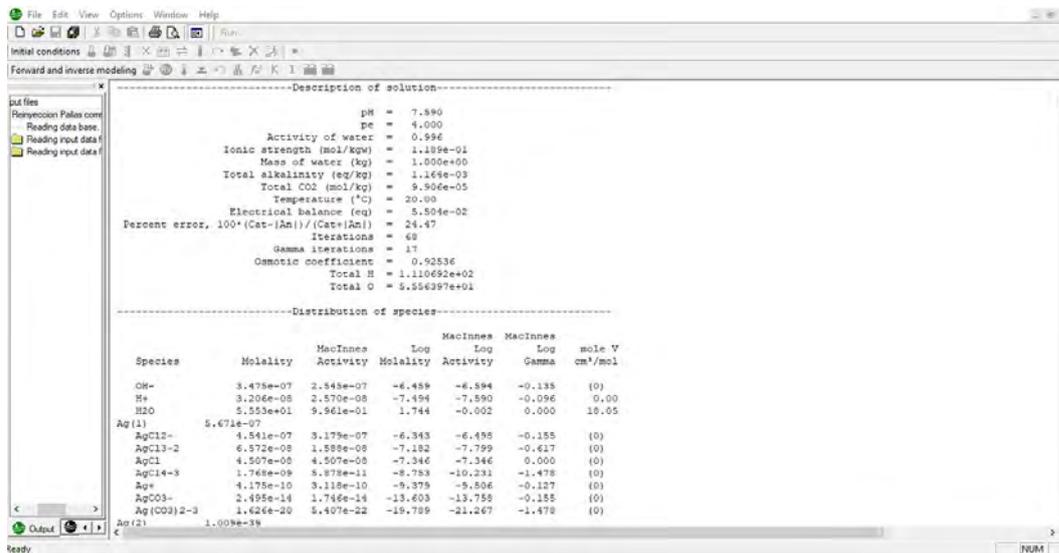


Figura 8.53. Extracto del código de salida para la simulación en *PHREEQC* parte 2 (Elaboración propia).

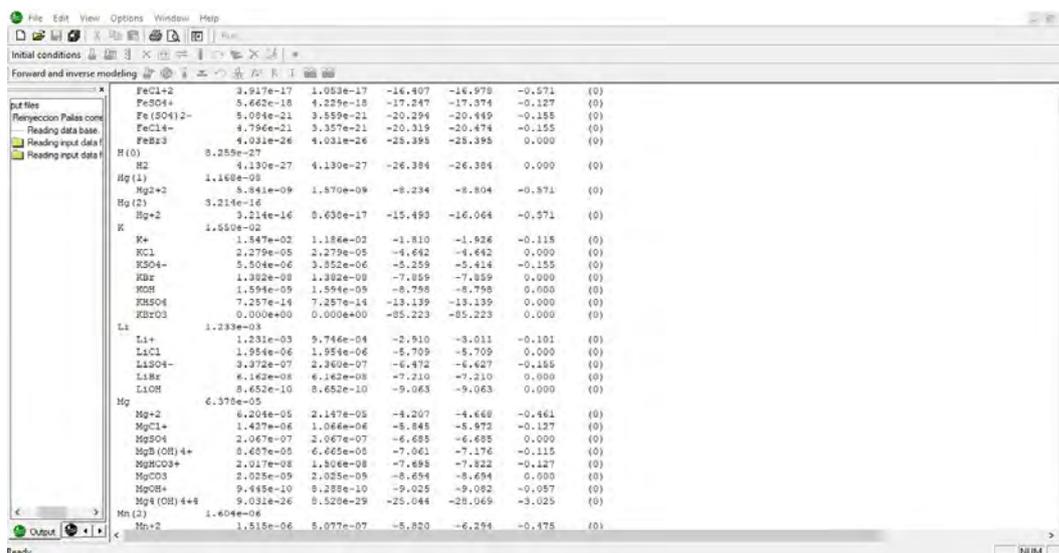


Figura 8.54. Extracto del código de salida para la simulación en *PHREEQC* parte 3 (Elaboración propia).

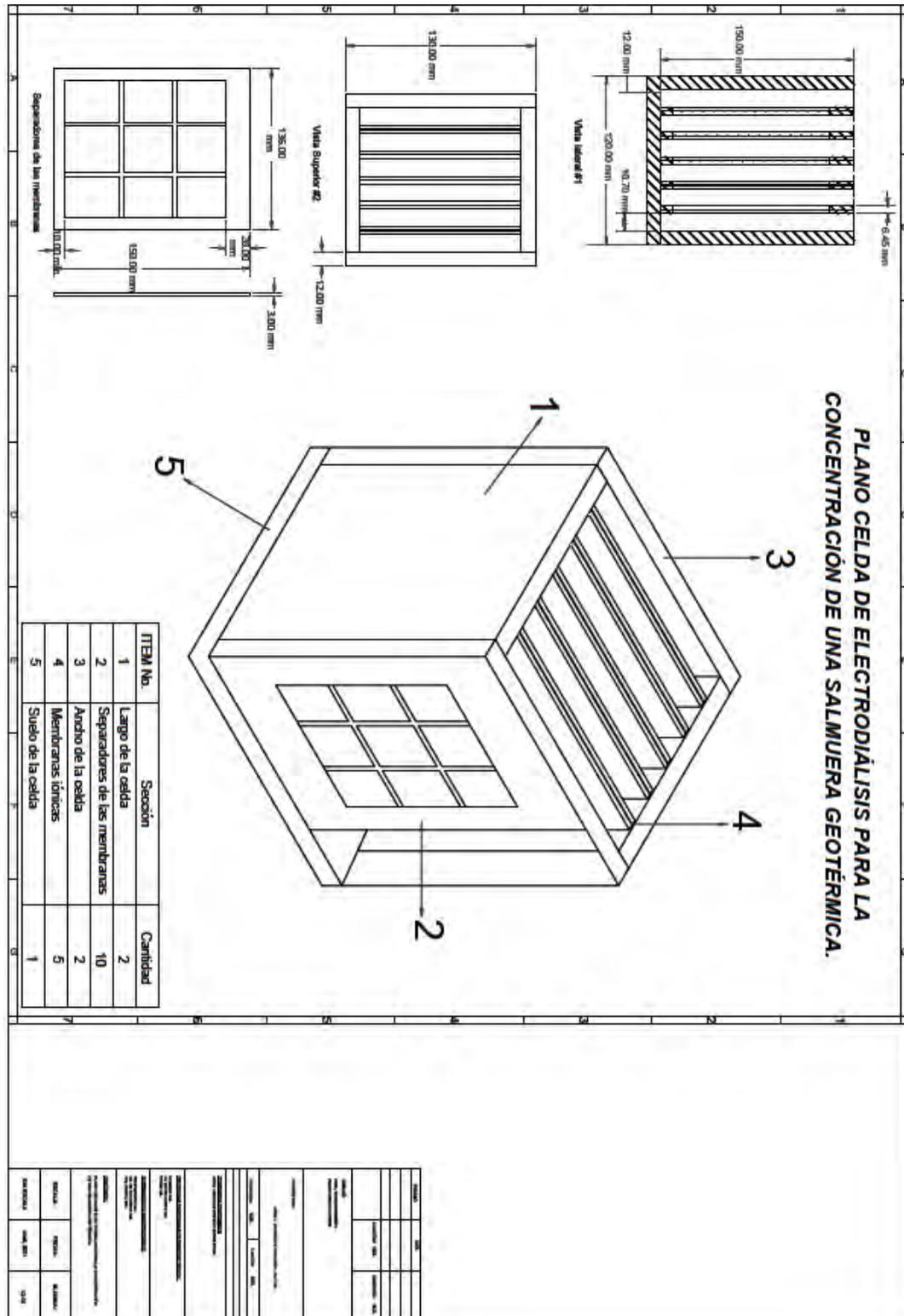


Figura 8.55. Diagrama general de la celda de electrodiálisis diseñada (Arias y Venegas, 2021).

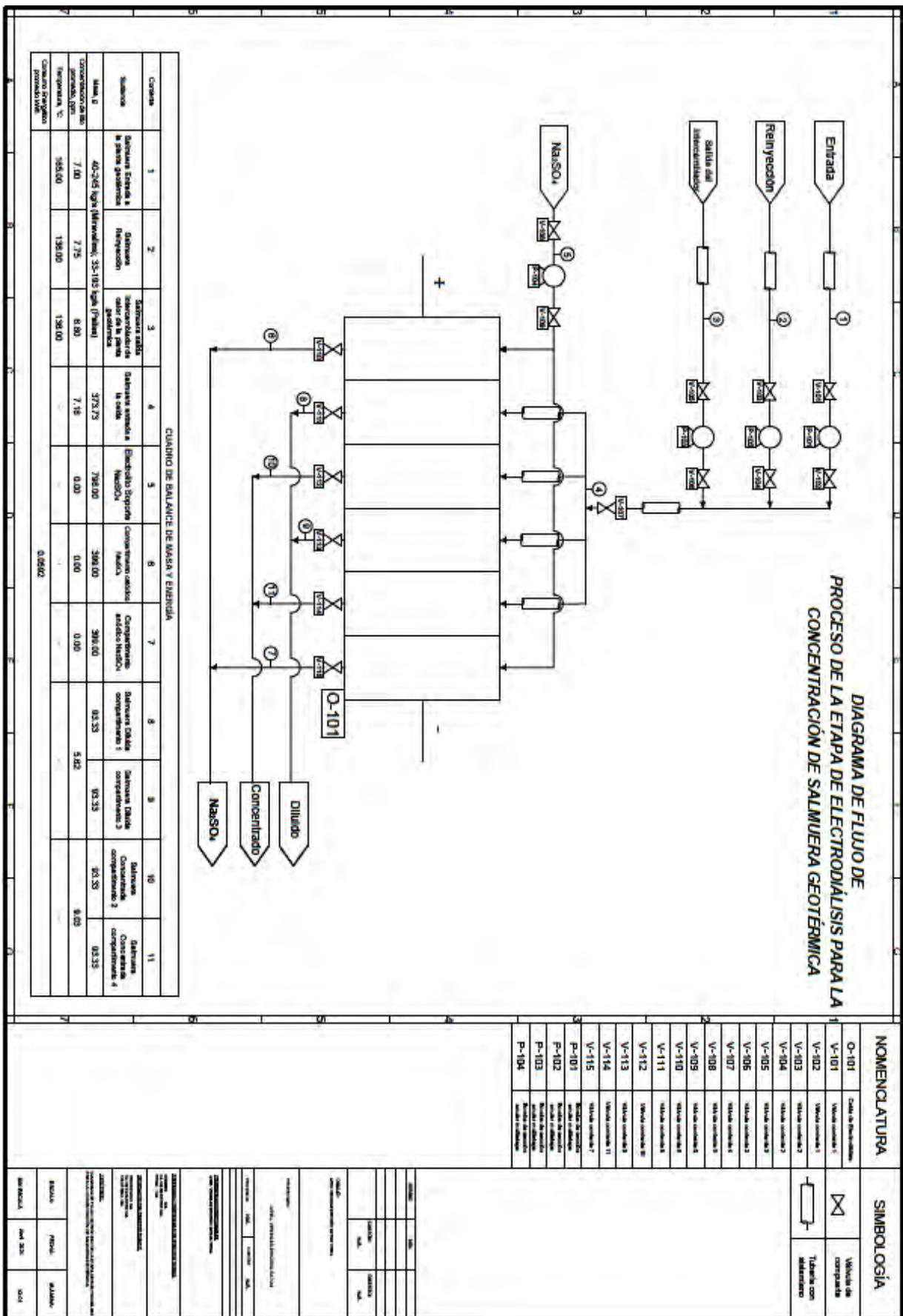


Figura 8.56. Diagrama de Flujo de Proceso para la etapa de electrodiálisis diseñada (Elaboración propia).