

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

**EVALUACIÓN DE SALMUERAS UTILIZADAS EN EL PROCESAMIENTO DE SAL
EN COSTA RICA COMO FUENTES POTENCIALES PARA LA EXTRACCIÓN DE
SALES DE IONES DE INTERÉS**

TRABAJO FINAL DE GRADUACIÓN PARA OPTAR POR EL GRADO DE
LICENCIATURA EN QUÍMICA

MONSERRAT SOFÍA BRENES GRANADOS

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, San José, Costa Rica

2022

DEDICATORIA

Dedico este trabajo con amor a toda mi familia porque siempre han sido un apoyo incondicional, por motivarme a ser mejor como persona y como profesional. A mi madre y padre especialmente por siempre impulsarme a cumplir mis metas y darme las herramientas.

A mis amigos, que siempre me brindaron palabras de aliento para seguir adelante y me acompañaron en esta etapa.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Diego González Flores por darme la oportunidad y confianza de desarrollar este proyecto, el conocimiento transmitido y la orientación, la paciencia, la motivación y apoyo constante.

A la Dra. Mavis Montero Villalobos por haberme guiado y apoyado de forma constante durante el desarrollo del trabajo, por compartir sus conocimientos, por la motivación y consejo.

Al Dr. Roberto Urcuyo Solorzano por los valiosos comentarios y colaboración en la corrección del presente trabajo.

Al Bach. Arturo Josué Álvarez Valverde del CIMAR por su colaboración y apoyo en las mediciones de salinidad y pH.

A la Escuela de Química y al Centro de Electroquímica y Energía Química de la Universidad de Costa Rica por permitirme desarrollar este trabajo en sus instalaciones.

Al Dr. Alejandro Rodríguez del laboratorio de Vulcanología del OVSICORI de la Universidad Nacional de Costa Rica, por su apoyo en la medición de las muestras y aporte de conocimiento.

Al Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología por el apoyo en la medición de las muestras.

A Diego Matarrita de Coopesol y sus colaboradores por brindar apoyo en la obtención de las muestras de este trabajo y en la realización del mismo.

Y a todas aquellas personas que estuvieron implicadas en el desarrollo y finalización de este proyecto, sin duda son parte importante del mismo.

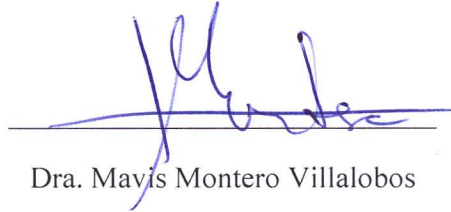
TRIBUNAL EXAMINADOR

Este trabajo de graduación fue APROBADO por el Tribunal Examinador de la Escuela de Química de la Universidad de Costa Rica.



Dr. Diego González Flores

Tutor



Dra. Mavis Montero Villalobos

Asesor



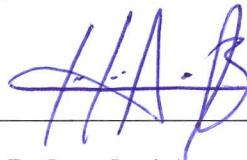
Dr. Roberto Urcuyo Solórzano

Asesor



M. Sc. Paola Fuentes Schweizer

Miembro del Tribunal



Ph. D. Juan José Araya Barrantes
Director de la Escuela de Química

ÍNDICE GENERAL

ABREVIATURAS.....	vi
RESUMEN	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ÍNDICE DE CUADROS.....	xi
1. JUSTIFICACIÓN	1
1.1. INTRODUCCIÓN	2
1.1.1. Generalidades, usos y fuentes del litio.....	3
1.1.2. Generalidades, usos y fuentes del calcio.....	8
1.1.3. Generalidades del magnesio, usos y fuentes.....	11
1.1.4. Métodos de extracción	12
1.1.4.1. Extracción de litio, calcio y magnesio de minerales.....	13
1.1.4.2. Extracción de minerales de agua de mar y salmueras.....	16
1.1.4.3. Métodos electroquímicos de precipitación y extracción.....	21
1.1.5. Condiciones para la precipitación de CaCO ₃ , litio y magnesio en salmueras por métodos electroquímicos	34
2. CAPÍTULO 1: Muestreo de las salmueras implicadas en el proceso de producción de sal en Costa Rica.....	43
2.1. Producción de sal común en las salinas de Costa Rica.....	43
2.1.1. Salinas	43
2.1.2. Proceso de producción de sal de mesa en las salinas.....	44
2.1.3. Cooperativa Nacional de Productores de Sal R.L COONAPROSAL R.L.....	49
2.1.4. Temporada de producción de sal	50
2.1.5. Rendimiento y valor económico de la producción de sal	50
2.1.6. Uso de la sal en Costa Rica.....	51
2.1.7. Otras características de la producción de sal	51
2.1.8. Impacto ecológico de la producción de sal en Costa Rica.....	51
2.1.9. Tratamiento de salmueras residuales	52
2.2. Metodología del muestreo de las salmueras	53
2.2.1. Materia prima.....	53
2.2.2. Definición de los puntos de recolección de muestras	53

2.2.3.	Fincas visitadas	54
2.2.4.	Proceso de recolección de las salmueras	54
2.3.	Generalidades de la región productora de sal en Costa Rica	56
2.3.1.	Zona geográfica	56
2.3.2.	Características de las regiones productoras de sal: Colorado de Abangares y Chomes	56
3.	CAPÍTULO 2. Estudio de línea base de las salmueras implicadas en el proceso de producción de sal de Costa Rica	59
3.1.	Sección experimental	59
3.1.1.	Determinación de pH y salinidad.....	59
3.1.2.	Determinación de la composición de las salmueras utilizadas en la producción de sal por cromatografía iónica.....	60
3.2.	Resultados y discusión.....	61
3.2.1.	pH y salinidad	62
3.2.2.	Cuantificación de aniones y cationes por cromatografía iónica	64
3.3.	Conclusiones	72
4.	CAPÍTULO 3. Extracción de sales de iones de interés por electrólisis de las salmueras del proceso de producción de sal en Costa Rica.....	74
4.1.	Sección experimental: Metodología para la extracción de iones de interés por medio de la aplicación de precipitación electroquímica.....	74
4.1.1.	Electrodos y celdas electroquímicas	74
4.1.2.	Fuente de corriente y otros equipos	75
4.1.3.	Procedimiento de aplicación de electrólisis en salmueras	75
4.1.4.	Determinación del área del electrodo para cálculo de densidad de corriente	78
4.2.	Resultados	82
4.2.1.	Proceso de electrólisis de las salmueras para precipitación de sales de iones de interés	82
4.2.2.	Precipitación exitosa de las salmueras por el método electroquímico.....	84
4.2.3.	Electrólisis para la precipitación de salmueras optimizada	93
4.3.	Conclusiones	103
5.	BIBLIOGRAFÍA	104
6.	ANEXOS	134

ABREVIATURAS

PSU: Unidades Prácticas de Salinidad

FD: Factor de Dilución

Nd: No detectado

NR: No Resuelto

RESUMEN

Actualmente se ha presentado un incremento en el uso de diversas sales como las que contienen calcio, magnesio y litio, debido al incremento de su uso en los dispositivos electrónicos, baterías e incluso autos eléctricos por su alta demanda, lo que muestra la necesidad de ampliar las fuentes de sales de iones de importancia como el litio, calcio y magnesio. En la zona de Abangares, Guanacaste existe una tradición centenaria de extracción artesanal de sal a través de salinas. Uno de los subproductos de este proceso son salmueras, que actualmente se desechan. Se realizó un estudio de estas salmueras como potencial fuente de litio, calcio y magnesio, dado su alto valor y demanda, en especial en el ámbito de las aplicaciones electrónicas y baterías.

Se analizaron 12 muestras de salmueras por cromatografía iónica, para la identificación de iones como litio, sodio, magnesio, calcio, cloruro, entre otros. De las salmueras analizadas solo 4 de estas contenían litio.

A estas 4 muestras se les aplicó un método electroquímico utilizando electrodos de malla de platino y estudiando la presencia de litio, calcio y magnesio en los sólidos precipitados, y líquido remanente. Se estandarizó el procedimiento de electrólisis aplicando 5-3 A por 4 horas, con lo que se obtiene un precipitado que es analizado por espectroscopia infrarroja, difracción de rayos X y por cromatografía iónica, resultando su composición una mezcla de $Mg(OH)_2$ y NaCl, con contenido de litio y calcio, abriendo la posibilidad de su potencial uso como fuente de magnesio, litio y calcio.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de las condiciones para la precipitación de sales a partir de agua de mar o salmueras.....	34
Figura 2. Gráfico de un proceso de electrólisis para precipitación de calcio con aplicación de CO ₂	37
Figura 3. Salinera Finca Tenorio, Punta Morales	44
Figura 4. Salinera Finca Santos Prieto Martínez, Colorado de Abangares.....	44
Figura 5. Agua de pozo de la finca Eduardo Tenorio	45
Figura 6. Pila de cristalización en la salina de Eduardo Tenorio.....	45
Figura 7. Sal cristalizada en pila salinera Santos Prieto Martínez.....	46
Figura 8. Acumulación de sal en sacos.....	46
Figura 9. Horno de cocción de salmuera para sal cocinada.....	47
Figura 10. Recipiente metálico con agua de mar para sal cocinada	47
Figura 11. Canales de salida de agua residual en el proceso de extracción de sal cocinada en salina Santos Prieto.....	48
Figura 12. Diagrama de proceso de producción de sal en salinas	49
Figura 13. Cobertura de salineras/ camaroneras y mangle en el territorio.	52
Figura 14. Recolección de muestra de lejía en la Finca de Eduardo Tenorio, Punta Morales.	55
Figura 15. Mapa de la ubicación de salineras visitadas	55
Figura 16. Mapa ampliado de las salineras visitadas.....	56
Figura 17. Esquema de procedimiento para la determinación de pH por m-cresol.....	59
Figura 18. Esquema de la caracterización de línea base de las salmueras en estudio	60
Figura 19. Cambio de la densidad con el grado de evaporación.	64
Figura 20. Concentración de iones según el grado de evaporación.	71

Figura 21. Electrodo concéntrico de platino de tipo Fischer	74
Figura 22. Electrodos separados de malla de platino, EL 04/1 de Platino/Iridio 90:10	74
Figura 23. Configuración de la celda de electrólisis con electrodos separados.....	75
Figura 24. Configuración de la celda de electrólisis con electrodo concéntrico	75
Figura 25. Configuración del sistema de electrólisis para precipitación de salmueras de la producción de sal	76
Figura 26. Configuración del sistema de electrólisis para precipitación de salmueras de la producción de sal.	77
Figura 27. Diagrama general del proceso de electrólisis aplicado a las salmueras	77
Figura 28. Diagrama general del proceso de electrólisis optimizado aplicado a la salmuera de Diana Colorado lejía cocinada por 4 horas y las muestras obtenidas para análisis	78
Figura 29. Estructura de 2 unidades de malla	79
Figura 30. Ancho de alambre y ancho de poro representados en la malla.....	80
Figura 31. Relación entre número de 2 poros y número de poros total 4	81
Figura 32. Precipitado de la muestra de Santos Prieto lejía normal diluida.	86
Figura 33. Espectro infrarrojo de la muestra de Santos Prieto Lejía Normal diluida.....	86
Figura 34. Precipitado de la muestra de salmuera Diana Colorado lejía cocinada sin diluir.	87
Figura 35. Espectro infrarrojo de la muestra Diana Colorado Lejía Cocinada.....	87
Figura 36. Espectro infrarrojo de la muestra de Bernio Garay Lejía Normal.....	88
Figura 37. Espectro infrarrojo de la muestra Santos Prieto Lejía Cocinada.....	88
Figura 38. Espectro de difracción de rayos X de la muestra Santos Prieto Lejía Normal diluida	90
Figura 39. Espectro de difracción de rayos X de la muestra Bernio Garay Lejía.....	90
Figura 40. Espectro de difracción de rayos X de la muestra Diana Colorado Lejía.....	91
Figura 41. Espectro de difracción de rayos X de la muestra Santos Prieto Lejía Cocinada.....	91

Figura 42. Espectro de infrarrojo para la muestra de Diana Colorado Lejía cocinada, electrólisis por 4 horas sin CO ₂	94
Figura 43. Espectro infrarrojo para la muestra de Diana Colorado lejía cocinada, de electrólisis por 4 horas con CO ₂	94
Figura 44. Espectro de difracción de rayos X de la muestra de Diana Colorado Lejía Cocinada, electrólisis por 4 horas sin CO ₂	95
Figura 45. Espectro de difracción de rayos X de la muestra de Diana Colorado Lejía Cocinada de electrólisis por 4 horas con CO ₂	95
Figura 46. Diagrama de la distribución de iones de interés durante el proceso de electrólisis de la salmuera Diana Colorado lejía cocinada.....	98
Figura 47. Resumen de las condiciones favorables para la precipitación de las salmueras implicadas en el proceso de producción de sal en la región de Abangares.	102

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro I. Principales minerales de litio y sus concentraciones	7
Cuadro II. Principales valores reportados para las distintas fuentes de litio.	8
Cuadro III. Principales materiales utilizados para la electrólisis de agua de mar y salmueras en la obtención de $Mg(OH)_2$ y $CaCO_3$	35
Cuadro IV. Resumen de los principales valores reportados de voltaje y corriente para la precipitación de compuestos de magnesio y calcio según la literatura.....	36
Cuadro V. Valores de pH asociados a la obtención de compuestos por electrólisis.	36
Cuadro VI. Condiciones de precipitación de $CaCO_3$ y $Mg(OH)_2$ en electrólisis según la literatura. 39	
Cuadro VII. Fincas productoras de sal visitadas y tipo de muestra recolectada en cada una.	54
Cuadro VIII. Factores de dilución utilizados en cada una de las salmueras en el cromatógrafo del Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología.....	61
Cuadro IX. Resultados de pH y salinidad de las disoluciones de las salmueras de la región de Colorado de Abangares.....	63
Cuadro X. Resultados de la concentración de los aniones en las salmueras de la región de Colorado de Abangares por cromatografía iónica realizados por el Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología en mg/L	65
Cuadro XI. Resultados de la cuantificación de cationes de las salmueras por cromatografía iónica realizado por el Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología en mg/L.....	67
Cuadro XII. Concentración de las especies químicas mayoritarias en las 4 salmueras de interés determinadas por el Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología en mg/L	68
Cuadro XIII. Concentración de litio en las salmueras del proceso de producción de sal en mg/L 68	
Cuadro XIV. Concentración de las especies químicas mayoritarias en las 4 salmueras de interés determinadas por el laboratorio del OVSICORI de la Universidad Nacional en mg/L.....	70
Cuadro XV. Información del electrodo separado de Pt/Ir 05/1 utilizado en la electrólisis	79

Cuadro XVI. Resumen de los parámetros de precipitación aplicados en la electrólisis de las salmueras.....	83
Cuadro XVII. Resumen de parámetros utilizados en electrólisis de precipitación de las salmueras con CO ₂ y electrodos separados.....	85
Cuadro XVIII. Señales presentes en el infrarrojo en los precipitados obtenidos por electrólisis.	89
Cuadro XIX. Principales señales presentes en los espectros de difracción de rayos x de los precipitados obtenidos del proceso de electrólisis.	89
Cuadro XX. Concentración de las especies químicas mayoritarias en las 4 salmueras de interés post electrólisis de 3 horas determinadas por el laboratorio del OVSICORI de la Universidad Nacional en mg/L.....	92
Cuadro XXI. Cambio en concentración de las especies de litio, calcio y magnesio antes y después del proceso de electrólisis de 3 horas en mg/L.....	93
Cuadro XXII. Resultados de los espectros de infrarrojo y difracción de rayos X de los precipitados obtenidos de la electrólisis estandarizada de la salmuera de Diana Colorado lejía cocinada por 4 horas.	96
Cuadro XXIII. Concentración de las especies químicas mayoritarias en la salmuera post electrólisis de 4 horas y las disoluciones preparadas con el precipitado de la salmuera Diana Colorado lejía cocinada determinadas por el laboratorio del OVSICORI de la Universidad Nacional en mg/L.....	97
Cuadro XXIV. Balance de masa y energía para el litio durante el proceso de electrólisis	99
Cuadro XXV. Balance de masa y energía para el magnesio durante el proceso de electrólisis...	99

1. JUSTIFICACIÓN

El agua de mar y las salmueras constituyen una fuente relevante de iones, entre ellos calcio, magnesio y litio, que se consideran iones de importancia por sus diversas aplicaciones y que actualmente han presentado un aumento en la demanda en el mercado, especialmente el litio para el que se proyecta un alto uso en los próximos años por sus aplicaciones energéticas y eléctricas.¹ Desde este punto de vista, la extracción de sales de estos iones de interés del agua de mar y de salmueras presenta un tipo de minería atractiva por los valores de abundancia y de accesibilidad a estas fuentes, que está en constante crecimiento y mejora.

En Costa Rica un ejemplo de salmueras son las generadas en las salinas por el proceso de producción de cloruro de sodio en la zona de Colorado de Abangares, de este proceso se puede extraer salmuera en las operaciones de captura del pozo, en el proceso de evaporación y cristalización, en el escurrido y secado de la sal, una vez que se obtiene la sal en las salinas estas salmueras se convierten en un residuo del proceso.

Estas salmueras representan una fuente interesante y alterna de iones de importancia debido a su origen marino y porque debido al proceso que conllevan son más concentradas en iones que el agua de mar, por tal motivo con el siguiente trabajo se quiere caracterizar estas muestras para evaluar su contenido en iones de interés y a través de esto plantear una metodología para la extracción de sales de litio, calcio y magnesio y generar una nueva fuente de recursos y darle un valor agregado comercial o energético a estas salmueras para que no sean solo un residuo, así como fomentar la innovación y generación de nuevas fuentes de empleo en la zona.

Asimismo, la mayoría de sistemas de extracción de sales de calcio y litio implican un consumo energético alto, daño ambiental considerable o un consumo de agua excesivo. Así que otra motivación para la investigación es la aplicación de una técnica electroquímica para precipitar y obtener sales de litio, calcio y magnesio porque se presenta como una tecnología de bajo consumo de energía y menor gasto de agua, posee amplias aplicaciones en sistemas de extracción de muestras acuosas y son de bajo impacto.

1.1. INTRODUCCIÓN

El agua de mar presenta un gran potencial como fuente de minerales para el desarrollo de actividades económicas especialmente de litio, calcio y magnesio que son elementos de importancia comercial. Sin embargo, el principal inconveniente es que la mayoría de metales disueltos se encuentran en concentraciones muy bajas. En el caso del litio las reservas en el mar pueden ser hasta cuatro veces mayor que las reservas que existen en tierra, pero a concentraciones más diluidas que rondan los 0.1-0.2 ppm.¹ Esto complica la extracción de minerales a partir del agua de mar, ya que se debe utilizar grandes volúmenes de agua. No obstante, las lagunas de concentración de las salinas utilizadas para la producción de sal comercial típicamente presentan concentraciones mayores de los diferentes minerales que podrían convertirlas en un foco interesante para la minería de otros metales.^{2,3}

En Costa Rica la cooperativa COONAPROSAL lleva a cabo la extracción de sal en la región de Colorado de Abangares. El agua de mar en esta zona es rica en calcio, lo cual representa una problemática para la producción de sal ya que siempre muestra una importante contaminación con carbonatos de calcio.^{3,4} Los métodos tradicionales para el refinado y purificación de la sal típicamente resultan ser costosos y complicados.⁵ Es por eso que para la empresa es de interés desarrollar metodologías para remover el contenido de calcio de la salmuera antes de que se lleve a cabo la precipitación de la sal, lo cual puede ser aprovechado para la minería de calcio y de otros iones de importancia.

Actualmente, la extracción de sales de calcio, magnesio y litio del agua de mar y salmueras es un tema llamativo como posible minería, en el que se ha diversificado ampliamente mediante la aplicación de técnicas electroquímicas porque se presentan como una tecnología atractiva y apta para realizar la extracción de las sales de estos iones; en las diversas investigaciones se muestran novedosas configuraciones para el tratamiento de las salmueras y se plantean diversas condiciones por mejorar. Dentro de las principales técnicas aplicadas se encuentra la electrólisis convencional y electrodiálisis que es una tecnología de concentración selectiva de membrana con la aplicación de un potencial eléctrico,⁶⁻⁸ el uso de cristales superconductores iónicos con la aplicación de un potencial,⁹ la aplicación de NASICON en combinación con procesos electroquímicos,¹⁰ uso de materiales adsorbentes y materiales de

electrodos variados como el LiFePO_4 ,¹¹ la electrólisis y polarización galvanostática para precipitar carbonato de calcio, entre otras.¹²

1.1.1. Generalidades, usos y fuentes del litio

El litio se caracteriza por ser de color blanco a gris, blando y por oxidarse fácilmente con el agua y el aire,^{13,14} es inflamable de manera elemental pero sus compuestos no lo son, además posee una buena conductividad térmica y una electronegatividad favorable para algunas aplicaciones.¹⁵

Su abundancia en la corteza terrestre es de 17 ppm y en el agua de mar se encuentra en una concentración de 0,18 ppm, pero con gran abundancia en esta fuente.^{16,17} Aunque estos valores son menores respecto a elementos como el sodio y el potasio, este es un elemento de creciente importancia debido a sus aplicaciones, ya que es utilizado en conducción de calor, baterías eléctricas, algunas aleaciones, medicina, polímeros, etc.¹⁸ Asimismo, se menciona su uso como refrigerante, en la producción de cerámicas y vidrio, en medicamentos y por supuesto en baterías recargables para dispositivos y autos, por conferir una reducción en el peso y facilidad, así como un beneficio para el medio ambiente.¹⁸

El litio ha tenido un notable crecimiento en demanda y producción debido a que sus propiedades (buena conductividad térmica y una electronegatividad favorable) lo hacen atractivo para diversas aplicaciones donde se destaca su uso como fuente de energía en baterías que ha tenido un gran impacto por la expansión de autos eléctricos. Este aspecto permitiría solventar la dependencia hacia los combustibles fósiles como fuente de energía, el daño ambiental y una posible crisis energética.

Las aplicaciones del litio son variadas, para el 2010-2011 los principales usos se concentraban en cerámica y vidrio con un 29%, baterías con 27%, otras aplicaciones 16%, lubricantes y grasas 12%, aleaciones 5%, refrigerantes y aire acondicionado 4%, polímeros 4%, producción de aluminio 3%, drogas 2% con un ligero crecimiento en 2013 para las baterías con 29%¹⁹⁻²¹; para el 2016 se plantea un crecimiento en los sectores de baterías con 35%, cerámicas y vidrio 32%, grasas y lubricantes 9%, aire acondicionado 5%, procesos de fundición 5%, producción de polímeros 4%, producción de aluminio 1% y otros 9%^{15,22}; se tienen valores sobre el uso del año 2017 de 48% en baterías, donde se reporta un porcentaje de crecimiento de 27% anual en el periodo de 2010 a 2017, vidrio y cerámica en 26%, grasas y lubricantes en 7%, polímeros 5%,

uso en fundición 4%, aire acondicionado 2%, otros 8% y se proyecta que su uso se incrementara en los próximos años.^{23,24} Para el 2018 se tienen valores de crecimiento de uso de 56% en baterías, vidrio y cerámica en 23%, grasas y lubricantes en 6%, polímeros 4%, uso en fundición 3%, aire acondicionado 2%, otros 6% y se proyecta que su uso se incrementara en los próximos años.²⁵

El uso de litio en la producción de cerámicas y vidrio radica en el beneficio que este aporta como un purificador o que ayuda en el proceso de fundición disminuyendo la viscosidad, también aumenta la productividad en el horno sin afectar la calidad, reduce la corrosión y emisiones en el horno, le confiere al producto una mayor durabilidad y acorta el tiempo de producción lo cual reduce los costos.²⁶ A su vez, es aplicado en sistemas de óptica especializada como prismas y monocromadores; es utilizado para control de humedad y un mejor proceso de secado y en sistemas de refrigeración; en la producción de compuestos químicos, ya sea como reactivo o catalizador.²⁶

También es utilizado en la fabricación de lubricantes por sus propiedades térmicas y mecánicas;²⁷ en la fabricación de medicinas para padecimientos mentales, se ha asociado con el tratamiento de otras afecciones como dolores de cabeza, epilepsia, caries, inflamación de articulaciones.²⁸

Tiene un uso en la metalurgia para reducir la viscosidad del fluido, para mejorar la lubricación del sistema lo que permite un proceso más eficiente y una reducción de costos, así como en otros procesos implicados en la metalurgia,²⁸ por ejemplo, en la industria de aluminio donde reduce la temperatura de producción y reduce las emisiones, aunque también presenta desventajas como un mayor control y afectaciones en la pureza.²⁶

Adicionalmente, el litio es utilizado en las baterías por sus propiedades electroquímicas, la primera con posibilidad de ser recargada fue confeccionada en 1972 por Michael Stanley Whittingham, la cual poseía algunos defectos en las fibras en los electrodos de litio, que fueron corregidos al utilizar el litio en su forma iónica por John Banister Goodenough y mejorada por Yoshino para poder comercializarla, siendo estos los ganadores a un premio nobel en química.²⁹

Las ventajas que proporciona el uso de litio en la fabricación de baterías tienen que ver con parámetros como la densidad de energía, poca autodescarga, ciclo de vida largo, poco

mantenimiento, peso bajo; sin embargo, algunas desventajas son la protección del circuito y restricciones.³⁰⁻³²

Fuentes de litio

Es importante retomar que la abundancia del litio en la corteza puede abarcar hasta 16 millones de toneladas, en aguas subterráneas de más de 25 millones de toneladas en concentraciones altas y en el agua de mar es donde es más abundante con hasta $200 \cdot 10^9$ toneladas.^{11,16,17,33}

El litio al ser altamente reactivo no es posible encontrarlo de manera elemental, por ello existen diversas fuentes que lo contienen y de las cuales se puede extraer de manera compuesta, generalmente como Li_2O , Li_2CO_3 , LiCl o LiOH .¹¹ De estos compuestos el de mayor uso es el carbonato de litio que, además, es el precursor de los otros compuestos, seguido del hidróxido de litio; ambos son los más utilizados en el proceso de fabricación de baterías de litio.¹⁶

Un depósito donde se puede encontrar litio es en el agua, aquí se encuentra litio en trazas en agua de ríos, lagos, aguas superficiales y subterráneas;³⁴ los ríos poseen valores de 0,003 ppm de litio.³⁵ Los valores reportados en estos casos dependen del tipo de zona y su geología, ya que se relaciona a una mayor concentración de elementos traza en zonas áridas que en húmedas, debido a diversos procesos como la concentración por evaporación.³⁴

En el agua de mar también es posible encontrar litio donde es uno de los elementos más abundantes pero su valor de concentración es bajo (0,17 ppm)³⁶⁻³⁸ y la abundancia total corresponde a un valor de $2,11 \cdot 10^{11}$ ton.^{33,39}

Otra fuente importante son los minerales que constituyen el 15% de la abundancia, existen al menos 100 minerales que poseen litio, sin embargo, no todos son económicamente atractivos,^{15, 26} y generalmente el litio se encuentra reemplazando a otros elementos como el magnesio en los minerales.⁴⁰

Se encuentra principalmente en roca pegmatita que es una roca ígnea, es decir rocas que se forman al solidificarse el magma, y en rocas sedimentarias, aquellas formadas a partir de sedimentos transportados;³⁴ en las rocas ígneas la cantidad disponible es de 28-30 ppm y en las sedimentarias es de 53-60 ppm.^{16,41} Los minerales en donde se puede encontrar son hectorita, jadarita, espodumena, etalita, lepidolita, ambligonita y en depósitos continentales,⁴¹ estos

minerales pueden contener litio entre un 0,5-2%,^{38,42} aunque otros autores sugieren que el contenido puede variar de 0,5- 7%.¹⁵

El espodumeno es un aluminosilicato de litio que posee la fórmula $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ o una pegmatita granítica (referente a que es similar en composición a la roca granítica) que presenta hasta tres fases designadas como α , β y γ , la fase β posee la estructura de silicato en su forma tetraédrica y los cationes de litio y aluminio se unen por medio de enlaces con el oxígeno.^{43,44} Este es uno de los más importantes y atractivos debido a su contenido de la forma LiO_2 que es de aproximadamente 6-9%^{20,45,46} y es posible extraer litio en su forma de cloruro de litio a 1100°C ^{15,47} pero generalmente posee un procesamiento de un costo elevado.³⁷

La lepidolita $(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})\text{K}(\text{Li}, \text{Al})(\text{O}, \text{OH}, \text{F})$ es un mineral que se puede encontrar en rocas ígneas como la pegmatita y que es similar al cuarzo o a las micas y se caracteriza por su color rosado y morado, posee un contenido alto en sílice y que se asocia con el contenido de sodio y potasio, así como de cesio, bario, entre otros.⁴⁸

En la pegmatita se puede encontrar también amblygonita, de fórmula PO_4LiAlF .⁴⁸ En el cuadro I se mencionan otros minerales como hectorita, petalita, jadalita y los valores de litio reportados por diversos autores.

Otro medio en el que es posible encontrar litio son las salmueras, estas se definen como un líquido con alto contenido en sólidos disueltos⁴⁹ o como la presencia de iones en un fluido dinámico sustituyendo el arreglo sólido.³⁶ Las salmueras se asocian a climas áridos, al acceso de rocas ígneas y presencia de aguas termales que facilitan la descomposición de las rocas, un sistema cerrado que contenga sal o un lago salino y con estas la cercanía a volcanes o asociadas a movimientos tectónicos, pero para su acumulación requieren de todo un proceso que conlleva tiempo.^{18,40} Algunas se conocen como salmueras continentales que son las compuestas por aguas superficiales y subterráneas con litio volcánico, también pueden ser salmueras geotérmicas, salmueras de procesos petroleros asociado a yacimientos o salmueras residuales de procesos industriales.¹⁶

Cuadro I. Principales minerales de litio y sus concentraciones

Mineral	Concentración Litio	Referencia
Espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$)	3,7% Li, 7,9% Li_2O , 8,08% 8,03% Li_2O	16, 26, 50
Petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$)	4,2% Li_2O 1,6-2,3 %Li 3,5-4,5% Li_2O	16, 15, 50
Lepidolita $\text{K}[\text{Li},\text{Al}]_3[\text{Al}, \text{Si}]_4\text{O}_{10}[\text{F}, \text{OH}]_2$	1,4-3,6 3-7% Li_2O	15, 50
Hectorita $\text{LiNaMg}_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3[\text{F}, \text{OH}]_6$	0,53% Li 1,2% Li_2O	16, 15, 50
Jadarita ($\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$)	7,3% Li_2O	16, 15

En particular en salmueras provenientes de salares pueden contener un depósito de 82% o las provenientes de fuentes geotermales o petroleras, en donde se encuentra un 3%,^{13,41} esto corresponde a 12-350 ppm y algunas fuentes se encuentran en Italia, Japón, Estados Unidos (California), Francia¹⁵ también Nueva Zelanda, Islandia y Chile¹⁶. Las salmueras con contenido de litio pueden representar un 66% en el mundo, mayor que en las pegmatitas que es del 26% y en el resto de rocas que representa un 8%, es por ello que es una de las fuentes más importantes de este elemento, y en general se puede tener valores de litio de 0,14-0,02%.^{49,51}

Los principales salares de litio se ubican en Argentina, Bolivia y Chile, en lo que se denomina el triángulo del litio^{52,53} y los principales países que utilizan las salmueras para extraer litio son Chile, Argentina, China y Estados Unidos.^{15,22} Para el 2014 la mayor producción se concentró en Chile, seguido de Australia y Argentina con un 44, 32 y 11% respectivamente.¹⁵

El salar productor de litio más grande es el de Atacama que puede contener de manera interna hasta 6,3 Mt de fuente de litio, seguido a este se encuentra el salar de China con 1,53 Mt y el de menor aporte sería el de Nevada.⁴⁹

En el Cuadro II se muestra un resumen de los principales valores reportados de concentración y abundancia para las distintas fuentes de litio, contemplando cuáles son las principales fuentes de este.

Cuadro II. Principales valores reportados para las distintas fuentes de litio.

Fuente	Contenido	Referencia
Corteza	17ppm, $12 \cdot 10^6$ ton	16
	7-60ppm	26
	17-20ppm	15
	17 ppm	17
	$4,1 \cdot 10^6$ ton	33
Salmuera	$17,4 \cdot 10^6$ ton	16
	$25 \cdot 10^6$ ton	26
	1000-3000ppm	36
	$14 \cdot 10^6$ ton	37
Agua de mar	0,17 ppm	37
	0,18 ppm	16
	$2,31 \cdot 10^{11}$ ton	33

1.1.2. Generalidades, usos y fuentes del calcio

El calcio también es un elemento de alta demanda para las industrias de construcción, farmacia, alimentaria, autos, entre otras. Se puede encontrar en depósitos de piedra caliza y en el agua de mar tiene alta abundancia, así como en salmueras continentales, donde está presente en esqueletos o estructuras de organismos marinos, arrecifes y como sal disuelta, favoreciendo los ciclos de carbono, control de pH marino y la regulación del CO_2 .⁵⁴

El calcio es un elemento de un 3,65% de abundancia en la corteza en forma de compuestos, siendo el quinto elemento más abundante en la corteza, así como también es posible encontrarlo en el agua de mar, en estas fuentes se puede encontrar formando diversos compuestos debido a que es reactivo al igual que el litio, entre ellos el CaCO_3 es uno de los más abundantes

encontrado en rocas como la caliza y la pizarra y es utilizado para diversas aplicaciones. Se clasifica como un elemento litófilo por ser parte de la formación de las rocas.⁵⁴

Tal es su abundancia que por ello es uno de los iones implicados en los problemas de dureza del agua, pero también es parte de la composición de plantas importante para el crecimiento y demás funciones biológicas y en animales es constituyente de los huesos y dientes e influye en el buen funcionamiento de los organismos de manera que su deficiencia puede ocasionar efectos en la salud;^{54,55} es parte estructural de organismos marinos y de minerales de importancia como aragonita y calcita.^{54, 56}

Fue aislado por primera vez en 1808 por Humphry Davey al trabajar con CaO y HgO. Está involucrado en el ciclo del carbono y que tiene que ver con los problemas de acidificación del mar y el cambio climático.⁵⁶

Al ser un elemento tan abundante es de gran importancia en diversos sistemas y por ello los usos son variados y dependientes del compuesto utilizado, para el caso particular de esta revisión se considera el uso del CaCO₃. Este compuesto si se enfoca en la industria se puede utilizar de forma de precipitado o en su forma molida obtenida de manera directa de la roca caliza y es ampliamente aplicado en la producción de papel, pinturas y plásticos.⁵⁷

Es utilizado en la producción de aleaciones donde aporta beneficios en diversas propiedades como en la tensión superficial especialmente en la porosidad; en la viscosidad, en la resistividad, la corrosión, también en propiedades mecánicas como en la reducción del módulo de Young.⁵⁸

Otro caso es el uso de carbonato de calcio en la fabricación de polímeros para mejorar la rigidez, estabilidad y propiedades de densidad, donde es llamativo por su bajo costo.⁵⁹ De igual forma, se utiliza en la fabricación de polímeros utilizados en la industria de autos o como adhesivos como material de relleno por su poca interacción con la matriz.⁶⁰

Puede ser utilizado en aplicaciones dentales como blanqueador en pasta dental con una buena efectividad y poco daño en los dientes y en comparación con otras formulaciones no hay mucha diferencia.^{61,62}

En la industria de papel y cartón es de gran importancia proporcionando resistencia,⁶³ mejorando la pigmentación⁶⁴ y aporta ciertas características al brillo de este, se está investigando el uso de

harina de madera con recubrimiento de CaCO_3 para mejorar la resistencia,⁶⁵ también se evalúa el uso de un mayor porcentaje de CaCO_3 mezclando este con una resina de polietileno para realizar un procedimiento diferente al convencional mejorando la resistencia y los efectos de la humedad.⁶⁶

Es importante en material de construcción como el cemento aportando beneficios en la fuerza, resistencia, reducción de porosidad, generando una mezcla más manejable y confiriendo un aumento en la velocidad de reacción.⁶⁷ Se utiliza en la fabricación de selladores modificando la viscosidad y material de recubrimiento por sus propiedades de básicas y de baja absorción para crear productos más novedosos como los anticorrosivos y en pinturas para modificar el brillo y resistencia.⁶⁸

En la industria alimentaria es empleado en suplementos de dieta o como aditivo por ser fuente de calcio⁶⁹ y en la agricultura como neutralizador para ajustar el pH al generar hidróxido y posteriormente agua y como nutriente esencial para el crecimiento.^{70,71}

Además, el calcio tiene importancia en los sistemas marinos, ya que con el aumento del CO_2 en la atmósfera parte de este puede ser incorporado en el agua de mar y esto genera el descenso del pH lo cual afecta los procesos de calcificación y con esto a los organismos marinos involucrados disminuyendo su población,⁷² por lo que también se está dando especial relevancia a la precipitación de CaCO_3 para captar CO_2 y reducir la acidificación.⁷²

Fuentes de carbonato de calcio

Como se ha mencionado el calcio es un elemento de gran abundancia en la corteza con valores de 41500 ppm siendo un elemento fundamental en la formación de rocas y asociado a gran diversidad de minerales, por ello es clasificado como un elemento litófilo. Aquí se puede encontrar en forma de óxido, fosfato y carbonatos, entre otros. Los principales minerales asociados son calcita, aragonita y vaterita, otros minerales que poseen calcio en su estructura son la dolomita, yeso, fluorita.⁷³

También, es posible encontrarlo en el agua de mar con una concentración de 400-420ppm, donde se coloca como el quinto elemento de mayor abundancia junto al sodio, cloro, magnesio, potasio que son otros elementos de gran importancia presentes en el mar, sin embargo, la abundancia de

las reservas es de $5 \cdot 10^{14}$ toneladas en los océanos.^{33,73} Parte de esta abundancia se relaciona con la presencia de animales que poseen esqueletos calcáreos y por estructuras como corales.^{33,73}

Es relevante recalcar que la presencia de calcio en el agua de mar es muy importante porque se asocia con factores como la temperatura y el pH, y se ha visto involucrado en los procesos de desgasificación de CO_2 , de esta manera organismos marinos son altamente sensibles a estos cambios.⁷³

Es posible encontrar calcio en los lagos, pero a concentraciones más bajas.⁷³ Entre los tipos de lagos se encuentran las salmueras o lagos salinos, para los cuales se ha reportado la presencia de numerosos minerales de calcio como la aragonita, la calcita, la calcita magnesiana, el yeso y la halita.⁷⁴

Por esta gran variedad de minerales se incluye como fuente de carbonato de calcio a las salmueras involucradas en el proceso de extracción de otros compuestos como la sal común, donde el carbonato de calcio es una impureza.^{75,76}

Igualmente, en las salmueras de extracción de litio que pueden poseer valores variables desde 10 a 2500 ppm en Chile, Argentina, Bolivia, Estados Unidos, entre otros salares de importancia, cabe destacar que en estos salares existe además la presencia de otros iones como Na, K, Mg, Br, F, SO_4 , etc.²⁶ Así como las aguas subterráneas se caracterizan por poseer iones como calcio, magnesio bicarbonato, boro, litio, molibdeno, entre otros.³⁴

1.1.3. Generalidades del magnesio, usos y fuentes

El magnesio es un metal alcalino, altamente reactivo, es el octavo elemento más abundante de la corteza terrestre y el tercer más abundante en el agua de mar.^{77,78} Los principales países que suplen las importaciones de magnesio para el 2018 son China, México, Canadá y Alemania.⁷⁷

Al ser un metal liviano tiene propiedades como la relación resistencia- peso y la ductibilidad que lo hacen ser llamativo para diversas aplicaciones como en la ingeniería⁷⁹, además posee una buena conductividad térmica y resistencia al amortiguamiento,⁸⁰ es comúnmente usado en la fabricación de aleaciones junto al manganeso, zinc y aluminio.⁸¹

El magnesio está listado como un material crítico, dentro de otras aplicaciones se destaca su uso en la industria aeroespacial donde se permite la reducción del peso de las estructuras (hasta 28%) optimizando y reduciendo el consumo de combustible.⁸² De igual forma, se destaca en la industria de automóviles siendo el tercer metal más usado en esta industria, en la fabricación de chasis, volantes, paneles, asientos y estructuras en general⁸³ y su uso en construcción.^{84,85}

Asimismo, puede ser utilizado como biomaterial en la industria médica creando diversos implantes por no ser tóxico, biocompatible y porque es un elemento esencial en el funcionamiento del organismo,^{86,87} entre otras características de gran importancia para estas aplicaciones.⁸⁸

A la vez se ha planteado hoy día su uso como material potencial para baterías, se puede utilizar como ánodo en baterías debido a que posee densidades volumétricas altas (3832 mAh cm^{-3}), es más seguro y más abundante que el litio.⁸⁹

En algunos estudios se ha utilizado como ánodo una aleación de Mg-Li que demuestra tener mayor actividad electroquímica y con grandes beneficios⁹⁰ como su densidad de energía, la capacidad específica, baterías más seguras y livianas y otros han estudiado el uso de distintas aleaciones como las de Mg-Sn, Mg-Bi y La-Mg.⁹¹

Las principales fuentes de magnesio son minerales como la dolomita con contenido de hasta 22% y que es una roca sedimentaria que se encuentra junto a las calizas; también en la brucita que puede contener 69%, la magnesita que tiene contenido de hasta 47% de magnesio y en los olivinos. Otras fuentes son el agua de mar, lagos, las salmueras. Los principales productores corresponden a China, Corea del Norte y Rusia.⁹²

1.1.4. Métodos de extracción

Los métodos para poder extraer el litio, magnesio y carbonato de calcio varían dependiendo de la fuente que se trabaja,³⁹ a continuación, se muestran algunas técnicas convencionales para la extracción de litio y la aplicación de métodos electroquímicos para la extracción de litio, magnesio y carbonato de calcio.

1.1.4.1.Extracción de litio, calcio y magnesio de minerales

En el caso de las fuentes más cercanas a la superficie se utiliza la minería por medio de la excavación y remoción. Este proceso puede ser un tratamiento ácido o básico y variable con el tipo de mineral, donde se aplican distintas temperaturas.⁵² En general en el proceso ácido una vez obtenido el mineral se reduce en tamaño y se separa, se lleva a un proceso térmico de aproximadamente de 850°C para la lepidotita y se trata con ácido sulfúrico, se concentra, se purifica y se agrega carbonato de sodio para obtener carbonato de litio que es debidamente lavado y que puede tener hasta una pureza superior a 99,5%.^{16,93} La cantidad de agua y temperatura son de gran importancia para un buen porcentaje de extracción de la sal de litio.⁹⁴

Para obtener carbonato de litio de la espodumena se debe realizar una transformación a la forma β por medio de altas temperaturas, al menos 1150°C por 30 minutos, ya que acceder a los átomos de litio es más restringido y con la temperatura se logra expandir el volumen en un 30% y con ello más susceptible a la extracción.⁴⁴ Luego se puede tratar con ácido sulfúrico y se calienta hasta 200°C para obtener sulfato de litio, según la reacción 1.



En el proceso de sulfatación es posible obtener carbonato de litio, para este se puede utilizar el sulfato de litio obtenido en el proceso de transformación de fases o bien reducir el tamaño de las rocas y tratarlas con un sulfato de sodio o potasio a temperaturas altas (1200°C), para poder precipitar el carbonato de litio se puede emplear CO_2 o Carbonato de sodio.^{45,95}



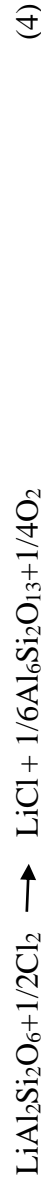
Otro método consiste hacer la reacción con carbonato de sodio, luego se realiza un tratamiento con dióxido de carbono con lo que se obtiene bicarbonato de litio que es sometido a altas temperaturas hasta obtener carbonato de litio con la liberación de CO_2 y agua, este proceso se conoce como carbonización y al aplicarlo con ayuda de una autoclave es posible obtener un carbonato con una pureza de 99,6%.⁹⁶

En el proceso básico se realiza una calcinación con carbonato de calcio en un rango de temperatura de 800-1050°C, se reduce de tamaño y se trata con agua para obtener hidróxido de litio y se puede obtener LiCl con HCl .^{45,52}



Otro método planteado es la clorinación donde se utiliza cloro gas o HCl a temperaturas de 800-1100°C por 150 minutos, este es un proceso caro, de mucho cuidado y requiere de un proceso térmico industrial para la purificación, el proceso se puede variar utilizando CaCO₃ y CaCl₂.⁴⁵,

^{47,52}



Se ha planteado un proceso de extracción con ácido fluorhídrico, donde se mezcla el mineral con agua destilada y se calienta hasta 75°C por 10 minutos y se agrega HF a 7%, se filtra el producto y se seca a 75°C. Con este se obtiene carbonato de litio y algunos subproductos de uso industrial como Na₃AlF₆ y Na₂SiF₆ con un porcentaje de recuperación del 92%, aquí se debe considerar que el aumento de la concentración de HF puede afectar la extracción al formar criolitonita, por ello la concentración más aceptable en esta propuesta es de 7% v/v.⁹⁷

También se puede usar la lepidolita que es un tipo de moscovita⁹⁸ para poder extraer el litio se requiere de procesos térmicos al menos superior a 85 °C incluso hasta 1000°C por media hora y en un proceso dependiente de la cantidad de agua⁹⁹ y el uso de diversos agentes, por ejemplo, con el uso de ácido sulfúrico o sulfato de sodio donde a temperaturas de 150-170°C para obtener sulfato de litio y luego este es disuelto en agua y precipitado con carbonato de litio.⁴⁵ Asimismo, se ha utilizado sulfato de hierro mezclado en agua junto al mineral durante la lixiviación de 800-950°C con una recuperación de hasta el 85- 90% de Li₂SO₄ y de LiKSO₄.⁹⁹ Se puede utilizar también combinaciones de K₂SO₄ y CaO a 850°C, NaCl con CaCl₂ a 880°C o FeS con CaO a 750°C⁴⁵ pero todos con un proceso de digestión a altas temperaturas y que no eliminan de manera efectiva impurezas como el Al por la formación de aluminatos, que hacen el proceso poco conveniente,⁹⁹ por ello también existen propuestas basadas en el uso de membranas de filtración porque muestran una buena eficiencia en la separación.¹⁰⁰

En el caso del carbonato de calcio molido este es obtenido de minerales como la caliza mediante sistemas de minería convencional que implican la perforación de los depósitos, donde los pasos dependen de los depósitos que se tienen, que implica su extracción, el proceso de separación y limpieza, luego la trituración y molienda del mineral para finalizar con otro proceso de tamizaje y limpieza para poder comercializarlo,^{101,102} sin embargo estos métodos tienen implicaciones

sobre el ambiente como lo es el uso de la tierra, erosión, la contaminación del agua, efectos en la biodiversidad, flora y fauna, entre otros.¹⁰³

Ejemplo de esto es la producción de cemento, que conlleva el uso de la piedra caliza junto a arcilla que luego es calcinada hasta 1450°C y mezclada con yeso y otros compuestos, la etapa de calcinación es crucial para la producción, sin embargo, por alcanzar estas temperaturas es que se genera una alta cantidad de emisiones de CO₂ siendo la industria responsable del 10% de las emisiones a nivel mundial, lo cual es un proceso muy contaminante.^{104,105}

También se ha incursionado en el uso y aprovechamiento de yeso que es un residuo de la producción de dióxido de titanio, donde este es secado a 45°C y molido, luego se guarda en una desecadora y para la obtención se aplican algunos ácidos de 30 a 70°C, aquí el ácido más conveniente es el ácido sulfúrico.¹⁰⁶

Por su parte el magnesio es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre donde corresponde al 2% y en agua de mar también es un elemento abundante con el 0,13% de abundancia. Puede ser extraído de minerales como la magnesita, brucita, carnalita, dolomita y olivino y se menciona que además de cloruros de magnesio disueltos en el agua, no obstante, su costo de producción elevado.¹⁰⁷

Para su producción se tienen métodos como el Pidgeon que consiste en la extracción de la dolomita que es calcinada entre 1200-1600°C¹⁰⁸ y luego se desoxida por medio de ferrosilicio, pero al igual que la producción de cemento este proceso genera muchas emisiones de CO₂ y requiere de mucha energía para la calcinación.^{107,109,110}

El otro método empleado para la extracción de magnesio es el método electrolítico, este consiste en la extracción de magnesio de minerales que se disuelven en HCl o la evaporación de agua salada o agua de mar para obtener cloruro de magnesio, que posteriormente es llevado a una celda electrolítica para obtener magnesio metálico a una pureza de 99%; este método es menos contaminante.^{107,111}

La extracción de estos elementos de la corteza a través de la minería sigue siendo uno de los principales métodos de obtención de los mismos pero requieren de mucha energía y son contaminantes, así como la extracción de la corteza lo hace poco sostenible por el pronto

agotamiento de los recursos, el uso de agua y agentes químicos; lo que motiva que actualmente se estén buscando métodos que requieran menor energía y generen menores emisiones, aunque también se busca la mejora en rendimientos y costos de producción bajos, adentrándose en nuevas tecnologías y materias primas novedosas.¹¹²

1.1.4.2.Extracción de minerales de agua de mar y salmueras

El agua de mar es una fuente importante de iones como el sodio, potasio, calcio y magnesio donde son abundantes y estos están presentes en forma de distintos minerales, pero además es posible encontrar otros elementos de gran importancia que son menos abundantes en la corteza como el litio. Según lo indicado anteriormente, la cantidad de litio que se puede encontrar en el agua de mar es extensa, aunque está a bajas concentraciones (0,17-0,18 ppm), por ello es una fuente llamativa de extracción.³³

Para la obtención de litio uno de los principales retos que se presenta en la extracción del agua de mar es el alto contenido de sodio y otros iones en las muestras, por ello se han desarrollado métodos de extracción en este tipo de fuentes que permitan una mejor obtención. Se plantean procesos de intercambio iónico utilizando la resina SK110, que posee un ligando de sulfonato y que permite separar cationes como Mg, Ca, Mn, Sr y también el uso de la resina TOPO para separar el litio de Na y K, luego se realiza una evaporación y al agregar carbonato de amonio a 25 °C es posible obtener carbonato de litio de alta pureza.¹¹³

También se tiene el proceso de adsorción como otra alternativa, en la cual se utilizan adsorbentes con la selectividad deseada, algunos estudios utilizan óxido de manganeso (λ -MnO₂) preparado a partir de una espinela, pero con pureza baja; se utiliza HCl para preparar la columna de adsorción, las muestras se trabajan por 30 y 150 días y se utiliza agua de mar filtrada. Otros utilizan un óxido de manganeso donde el proceso se ve influenciado por la temperatura, a los 60°C se tiene un buen rendimiento lo que implica que el compuesto puede recuperar bien los iones.¹¹⁴

Otro método es el uso de Óxido de Hidrógeno y Manganeso (HMO) que posee una alta selectividad por el Li⁺ y es buen adsorbente, inmovilizado en una superficie de α -alúmina para evitar pérdidas. En este se utiliza agua de mar y se obtiene que la matriz puede afectar la adsorción de litio, pero aun así muestra una mejor adsorción que el uso de HMO sin inmovilizar

obteniendo al menos 8 mg/L de litio de agua de mar, además se indica una pérdida de efectividad del 2% después de su uso.¹¹⁵

Para el carbonato de calcio los métodos son similares a los de extracción de medios acuosos, donde se requiere una evaporización de la muestra y aplicación de compuestos químicos para obtener carbonato de calcio precipitado como en el proceso de carbonatación, así como la aplicación de técnicas más selectivas como las de adsorción, resinas y membranas.¹¹⁶

En el caso del magnesio también se ha dado el incremento en el interés de su extracción de agua de mar (aunque este no sea un método novedoso) por su abundancia ya que se estima que es el tercer elemento de mayor abundancia en el agua de mar¹⁰⁷ y porque este es utilizado en diversas aplicaciones de importancia, especialmente la energética y la electrónica.⁸⁴

Uno de los métodos para extraer magnesio es la precipitación con agentes químicos como el NaOH o el Na₂CO₃, aunque siempre quedan algunas impurezas de calcio en el producto^{116,117}; también se puede hacer uso de solventes orgánicos.¹¹⁸ Otros métodos incluyen la destilación por membrana y materiales de adsorción y desorción.² Actualmente, se ha incursionado más en las técnicas electroquímicas para la extracción del magnesio de salmueras y agua de mar por ser una técnica más amigable con el ambiente.¹¹⁹

Por otro lado, en el caso de las salmueras la fuente explotable es el fluido y por ello se utilizan procesos distintos a los de la minería típica, pero siempre se debe verificar que la fuente sea rentable y viable.¹²⁰

Para la obtención de litio se puede utilizar perforaciones para llegar a los pozos y bombas para extraer el líquido, se deben considerar características como la geometría, porosidad, profundidad, la química, entre otras.¹⁵ Una vez efectuado este proceso se puede concentrar la salmuera por medio de luz solar o por otros métodos y realizar la extracción donde se precipitan primero algunos cloruros como el de potasio y sodio, luego se precipita el magnesio presente con carbonato de calcio porque puede incrementar los costos de recuperación.^{16,26,52} Un aspecto importante es que la extracción de iones de salmueras implica en su proceso un alto consumo de agua.⁴⁷

Un proceso de adsorción es otra alternativa, utilizando una espinela de metal dopado, puede ser con magnesio, zinc, hierro o aluminio, en este estudio se utiliza magnesio y se varía la proporción de Mg/Mn a valores de 0,10; 0,20 y 0,33; se utilizan las salmueras del salar de Uyuni como muestras a las cuales se les adiciona NaHCO_3 para evaluar el efecto. El uso de óxido de manganeso dopado con magnesio tiene una buena adsorción para el litio con un valor de 23mg/g, además la presencia de otros iones como Na, K y Mg no afectan el proceso, es importante considerar las proporciones utilizadas y el pH del medio.¹²¹ Los procesos de adsorción aplicados a agua de mar pueden funcionar utilizando salmueras.

Asimismo, se puede realizar un proceso de precipitación donde generalmente se utilizan sales de aluminio y el uso de ácido oxálico para eliminar el Mg antes de extraer el litio.¹²² Se puede utilizar óxido de calcio en un tratamiento para separar sulfato y magnesio y si aún hay presencia de magnesio y calcio se utiliza oxalato de sodio; seguidamente se utiliza carbonato de sodio a 80-90°C para obtener carbonato de litio con una pureza alta de 99,55%, de este proceso se puede obtener magnesio y potasio como subproductos.¹²³ Lo más común es que a las salmueras se apliquen agentes precipitantes que generen litio como LiCl, LiOH o LiCO_3 .

Otra opción utiliza CaCl_2 y CaO y lavados con isopropanol o el uso de óxido de calcio y oxalato de sodio para remover las impurezas cambiando las proporciones utilizadas y el pH del medio junto a un tratamiento con carbonato de sodio.¹²² Se puede utilizar una combinación de CaO con Ca(OH)_2 para la precipitación de impurezas con un posterior proceso de purificación y precipitación con Na_2CO_3 donde se obtiene un producto de alta pureza.¹²⁴ Se puede tratar el carbonato de litio con hidróxido de calcio y el producto obtenido se trata con HCl para obtener cloruro de litio.^{125,126}

Algunos proponen utilizar líquidos iónicos en lugar de solventes orgánicos como el uso de NTfs con un catión como agente de coextracción y junto a tributilfosfato TBP, en este se utiliza una salmuera artificial de concentración de litio de 0,35 g/L. Se menciona que se alcanza una buena eficiencia de la extracción de litio frente al magnesio y que algunos parámetros a considerar son la concentración del TBP y la temperatura; de igual forma la proporción del catión de coextracción y el litio es de importancia, se determinó con proporciones de 0,25-1,25 se

incrementa la extracción, pero se alcanza un equilibrio al sobrepasar la proporción de 2,5 logrando hasta una recuperación del 98%.¹²⁷

El proceso de intercambio iónico es un método para poder extraer litio, una de las primeras aplicaciones del uso de resinas fue realizada en 1982 utilizando una resina con microcristales de litio con hidróxido de aluminio con un pH de trabajo entre 5 y 8 y temperaturas mayores a 50°C.¹²⁸

Una alternativa es el uso de resinas Dowex por que poseen una selectividad a cationes entre ellos el litio, que para separarlo se utiliza HCl y se obtiene cloruro de litio.⁵² Se ha investigado el uso combinado del proceso de precipitación junto a las resinas como la Y80 y TP 207 a 50°C, que han sido efectivas para eliminar impurezas como el Na, Mg y Ca y de esta manera se mejora el proceso.¹²⁹ Otras resinas de uso en agua de mar podrían ser utilizadas para el tratamiento de salmueras, como la resina TOPO para separar el litio de Na y K.¹¹³

También se puede aplicar las membranas poliméricas para una mejor separación de los iones de litio de las salmueras, especialmente para reducir la concentración inicial de los iones bivalentes en la muestra, luego en combinación con el intercambio iónico por medio de una resina se puede separar de mejor manera los iones monovalentes de los divalentes para posteriormente solo trabajar sobre los iones monovalentes y así separar el litio con el uso de HCl y posteriormente con carbonato de sodio.¹³⁰

Se ha trabajado el uso de membranas selectivas al tipo de especie con la posterior deposición o precipitación, este método reduciría el uso de energía implicado en el proceso.³⁹ Se han comparado membranas para un uso más eficiente como la NF90 con la LPRO, para lo cual la NF90 tiene una eficiencia considerable en salmueras diluidas y una separación del litio al 85%.¹³¹

Otra membrana estudiada ha sido la DL-2540 NF utilizando una salmuera artificial que es previamente filtrada y luego es sometida al sistema de membranas en un tipo de nanofiltración, se trabaja en condiciones de pH bajas, presiones altas (2,76 MPa) y evaluando la relación de Mg con Li para poder obtener litio de salmueras de alto contenido en magnesio, siendo esta efectiva bajo esas condiciones.¹³²

En el proceso de extracción es importante considerar los compuestos que pueden afectar la producción, uno de ellos es la presencia de Mg^{2+} , el cual al poseer un tamaño similar al ion Li puede adsorberse en conjunto con el Li, por ello se debe de extraer antes que el litio.¹³³ Otros elementos que son impurezas en la obtención de litio son el Ca, el Fe, K y Na.¹²³

Respecto a la extracción de calcio y magnesio de salmueras aquí se hace referencia a los iones obtenidos mediante los procesos de extracción de otros compuestos, como la sal en estos lagos o salmueras. Los procedimientos de extracción de sal requieren de operaciones físicas y químicas que pueden variar en sus pasos de acuerdo al productor, pero generalmente se inicia con la extracción de la salmuera de los pozos, luego esta es concentrada por medio de un tratamiento térmico, en este primer paso es posible que precipite yeso (Sulfato de calcio), aunque algunos procedimientos aplican de manera previa carbonato de sodio para precipitar el calcio presente como carbonato de calcio; seguidamente se realiza una cristalización disolviendo el producto en agua para purificarlo donde se obtiene el cloruro de sodio que debe ser recristalizado, luego se aplica óxido de calcio para precipitar el magnesio presente; en otros métodos se incorpora un paso de enfriamiento entre la evaporación inicial y la cristalización, en esta es posible que precipite sulfato de sodio y finalmente si se concentra más la salmuera puede obtenerse cloruro de calcio.^{75,134,135} Es por ello que se aprecia que el calcio y magnesio es abundante en este tipo de matrices donde se considera un contaminante y para poder eliminarlo de manera exitosa se depende del tamaño del cristal, así que no siempre es una tarea fácil y puede involucrar un lavado excesivo de los cristales con un consumo de agua considerable lo cual elimina solo las impurezas superficiales.^{75,134}

También se puede considerar el proceso de obtención de carbonato de calcio precipitado, este tiene más beneficios en el producto porque posee menos impurezas, mejora el brillo y puede ser utilizado en aplicaciones farmacéuticas y de la industria alimentaria.¹³⁶ El proceso que se sigue es una carbonatación, en el cual se tiene carbonato de calcio que por medio de un proceso térmico se obtiene óxido de calcio, que seguidamente es colocado en agua para generar hidróxido de calcio que es tratado con CO_2 para obtener carbonato de calcio precipitado;¹³⁷ este método varía en la fuente de obtención del carbonato, donde se puede utilizar un hidróxido o un cloruro de calcio.^{138,139}

Se aprecia que del agua de mar y salmueras implicadas es posible realizar una minería de muchos elementos atractivos como el magnesio, calcio y litio, así como de potasio, bromo, boro, estroncio, rubidio.² La extracción de estos aprovechando la industria de la desalinización permitiría la reducción del costo de producción de agua potable y el aprovechamiento de las salmueras que por lo general constituyen un residuo del proceso. El principal reto que involucra la minería del mar son las bajas concentraciones de algunos de estos elementos, como el litio, y la aplicación de técnicas novedosas, eficientes, económicas y amigables con el ambiente, como se citó las principales técnicas involucran el uso de resinas, membranas, uso de agentes químicos y se ha visto un interés notable por las tecnologías de electrólisis, pero aún se pueden mejorar.²

1.1.4.3. Métodos electroquímicos de precipitación y extracción

Los métodos electroquímicos se colocan como una tecnología aceptable para la extracción y precipitación de algunas sales de importancia en salmueras y agua de mar, a continuación, se hablará de algunas de estas tecnologías. En el caso del litio uno de los primeros procesos electroquímicos fue realizado en 1993 con un electrodo de platino como ánodo y en el cátodo $Pt/\lambda MnO_2$ y utilizando una solución de recuperación de LiCl, este fue aplicado a salmueras geotérmicas.¹⁴⁰

De manera más reciente se plantea la extracción de litio empleando dos métodos donde se utilizan cristales superconductores iónicos para separación de litio, por su conductividad alta para el litio, con ligeras variaciones en la forma para el método uno y dos, en ambos métodos se utiliza una solución de recuperación de HCl 0,1 mol/L. En una primera propuesta, se utiliza una electrodiálisis usando SUS306 como cátodo y como ánodo una aleación de Ti-Ir para un primer proceso de purificación de la muestra, seguido de un proceso de concentración con 2 V aplicados por 24 y 72 horas, donde al aumentar el tiempo se observa la formación de un precipitado. Y en un segundo método se realiza un proceso de diálisis que también se aplica a 24 y 72h, y aquí la membrana utilizada permite una recolección espontánea de los iones y se tiene un aumento de la recuperación de hasta 7% a las 72 horas. Finalmente, se obtiene LiCl en la disolución, el cuál luego es tratado con Na_2CO_3 para generar carbonato de litio, logrando obtener con este procedimiento 99,5% del producto. Se observa que las variaciones en la forma de las membranas no influyen con la buena transmisión de los iones litio, ya que ambos métodos no permiten el paso de iones hidratados, el método permite una buena separación de iones como Ca, Na, K y

Mg del litio por su baja permeabilidad a las membranas usadas y este se plantea como una técnica de buena eficiencia.⁹

También se ha propuesto el uso de un electrolito superconductor iónico como el NASICON funcionando como una membrana. Se utiliza para este fin un electrolito sólido LAGP junto a una solución de carbonato de propileno de LiClO_4 con un cátodo de cobre, un ánodo de rutenio y el agua marina en la sección del ánodo, aplicando magnitudes de corriente de 80, 160, 240 y 320 μAcm^{-2} , valores de los cuales el de 240 μAcm^{-2} se coloca como el más óptimo con 4,88 V por 50 minutos. Al aplicar el método solo los iones de litio serán transportados hacia la sección del cátodo y serán reducidos en el cobre. En este método se tiene que el uso de electrólisis permite una extracción más rápida.¹⁰

Un método propuesto más recientemente aplica adsorción por pulso electroquímico utilizando una combinación de pulso de 10s con un pulso reverso de 10s y 2s que facilita la intercalación con potenciales de -0,05 a -0,25 V SCE. Además, hace uso de un electrodo de LiFePO_4 recubierto de TiO_2 como un electrodo de trabajo, este recubrimiento permite un mayor contacto de la muestra y selectividad del litio debido a la alta concentración de los iones sodio presentes y se utiliza un grosor ideal de 3 nm. En el sistema de un electrodo de NaFePO_4 y uno de FePO_4 , al inicio los iones de litio se van adherir al FePO_4 y los iones de sodio serán liberados en el agua de mar y luego se liberan estos iones de litio al introducir el electrodo con los iones intercalados en agua fresca. Este se realiza utilizando agua de mar de la Bahía de Half Moon y en soluciones de distintas relaciones de litio y sodio. En este se obtiene una extracción estable de Li por al menos 10 ciclos de aplicación con un valor de selectividad de $1,8 \cdot 10^4$, pero el método requiere de muchos cuidados para mantener la eficiencia.¹¹

En un proceso más novedoso se contempla un ciclo cerrado para la extracción de litio utilizando LiFePO_4 como ánodo y FePO_4 como cátodo por un método electroquímico de desintercalación e intercalación utilizando salmueras del lago Arizzaro en Argentina que posee una concentración de litio de 2300 mg/L. El sistema consta de dos secciones divididas por una membrana de IONAC MA-3475, rellenando una de las secciones con salmuera y la otra con electrolito soporte de NaCl, aplicando 0,3V constante hasta alcanzar una densidad de corriente de 1,0 A/m^2 . El ciclo consiste en aplicar el proceso de desintercalación intercalación en la salmuera seguido de una

purificación generando fosfato de magnesio que conforme aumenta el pH se convierte en $Mg(OH)_2$ y provoca mayor precipitado de fosfato de litio, por ello el pH se debe manejar de 10-10,25 y finalmente se transforma el precipitado en Li_2CO_3 .¹⁴¹

Otras aplicaciones utilizan un electrodo de $LiFePO_4$ para litio y un electrodo negativo de $Ag/AgCl$ para capturar cloruro, el primer proceso consiste en la aplicación de una corriente negativa a la salmuera seguido del uso de una disolución de recuperación de KCl al 50 mmol/L con corriente invertida de $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ y un voltaje de 0,5 V por dos horas para recuperar los iones y reemplazando nuevamente la disolución por salmuera. La selectividad del electrodo se puede ver afectada por una alta concentración de Na en la muestra, así como la presencia de Mg que puede ser disminuida o eliminada con procesos de precipitación, la relación Li/Na de la salmuera utilizada es de 1/1000 a 1/10000. Este método plantea ser de un consumo energético menor.¹⁴²

A pesar de que el uso de $LiFePO_4$ es amplio puede tener algunas desventajas en la eficiencia porque el ion sodio se puede intercalar dentro de este material, por lo que es un aspecto que se sigue investigando y mejorando. En una investigación se tiene un sistema con un ánodo y cátodo separado por una membrana en 2,5 L de salmuera artificial aplicando dos densidades de corriente, una de 15 y otra de 20 Am^{-2} hasta alcanzar un valor de 0,35 V a temperatura ambiente. Se muestra que la selectividad del litio se ve afectada por diferentes configuraciones del $Li_{1-x}FePO_4$ así como se observa la tendencia de que a menor concentración de litio se da un descenso en la selectividad del material provocando que más iones se puedan intercalar y causar daño; las bajas concentraciones de litio también provocan que la intercalación y desintercalación sea más difícil. Un aumento en la densidad de corriente favorece la eficiencia.¹⁴³

Otros trabajos promueven el uso del LMO, espinela de litio y manganeso ($LiMn_2O_4$, LMO) y sugieren la formación de una capa o recubrimiento de $PPy/Al_2O_3/LMO$ con tamaños de 300-800nm que permite una buena transferencia del litio, se aplica un voltaje de 0-1,2 V y con diferentes densidades de corriente desde 0,25- 1,25 mA. La corriente óptima en este caso es de 0,75 mA para generar iones de litio de 97,37% que es un método llamativo.¹⁴⁴

Recientes innovaciones en el material del electrodo proponen el mejoramiento de la superficie del LMO con zirconio y aluminio y otra capa de Al_2O_3 , realizando dos experimentos con una

salmuera artificial de 30 mM uno de captura con potencial de 1-0 V y evaluando distintas densidades de corriente y otro de liberación de litio de 0,1 V utilizando diversas concentraciones para el líquido de recuperación. La capa de zirconio utilizada brinda buena estabilidad y más capacidad de sitios activos y una eficiencia del 97%, de este se obtiene LiCl con 97% de pureza.¹⁴⁵

Otras sugerencias recientes mencionan el óxido de níquel cobalto y manganeso definido como LNCM para material del cátodo, sin embargo, muestra pérdida de material durante su uso lo que incrementa el consumo energético, nuevamente se tienen métodos para mejorar la superficie como con el resto de estructuras ya mencionadas, en este caso se puede utilizar grafeno.¹⁴⁶

El proceso puede variarse con combinaciones de métodos como el uso de adsorbentes y el método electroquímico, en esta propuesta se utiliza λ -MnO₂ que es un adsorbente proveniente de una espinela con una alta selectividad por el litio y un electrodo de Ag/AgCl como ánodo y la simulación de una salmuera con LiCl de 30 mMol/L por al menos 90 minutos con un potencial de 1 V. El uso de este adsorbente tiene la ventaja de que no genera iones magnesio permitiendo una mejor extracción.¹⁴⁷

Otra combinación de métodos es la electrodiálisis, esta es una concentración selectiva de membrana que consiste en el uso de membranas de intercambio iónico⁶ de tipo aniónica y catiónica colocadas de manera intercalada y con la aplicación de un potencial eléctrico entre los electrodos para lograr la separación de los iones y así se obtiene una solución de mayor y una de menor concentración en los distintos compartimientos asociados a las membranas; los cationes migran hacia el cátodo en donde son permeables y los aniones hacia el ánodo, de manera contraria las membranas son impermeables a dichos iones.^{7,8,148}

De esta manera, el sistema de la electrodiálisis está constituido por electrodos metálicos para el ánodo y el cátodo, los electrodos son los que permiten la conducción de corriente dentro del agua¹⁴⁹ y entre estos las membranas dispuestas de manera alternada formando así un módulo de electrodiálisis, la sección más sencilla o simple se denomina celda.^{7,150} Los aniones logran atravesar la membrana aniónica (A) pero son atrapados por la membrana catiónica (K) en donde se empiezan a concentrar, un proceso similar ocurre con los cationes que logran permear por la

membrana catiónica, pero son retenidos por la membrana aniónica,¹⁵⁰ esta técnica permite que se puedan rescatar los iones que fueron concentrados.

En la electrodiálisis de salmueras se da una reacción en las moléculas del agua, en el cátodo se reduce el hidrógeno, con esto se ganan dos electrones y se forma hidrógeno gaseoso y en el ánodo se da la oxidación del oxígeno, se pierden 4 electrones y se forma oxígeno. Se debe considerar que es posible que se dé la formación de Cl_2 gaseoso y para evitarlo se utiliza sulfato de sodio.^{148,149}

La técnica de electrodiálisis ha sido ampliamente utilizada a lo largo de los años con lo que ha tenido distintos cambios en su tecnología, lo cual le ha conferido una nueva gama de aplicaciones⁷ para procesos de purificación, obtención de minerales, o en combinación con procesos de ósmosis, es una tecnología rentable y de bajo consumo de energía.^{151,152}

En una propuesta de electrodiálisis se realiza un pretratamiento de una salmuera simulada compuesta por LiCl , MgCl_2 y CaCl_2 en agua desionizada con electrodiálisis para obtener carbonato de litio para luego ser tratado con electro-electrodiálisis con membrana bipolar EEDBM para obtener LiOH . Se aplican voltajes de 10-15V y se utiliza Na_2SO_4 0,3 mol/L como solución soporte, para evaluar el comportamiento de la extracción se grafica la corriente contra el tiempo donde se debe observar una disminución de la corriente con el tiempo. Se observa un incremento del contenido de litio después de este tratamiento que es algo mayor con la aplicación de 15 V. Se obtiene tanto Li_2CO_3 como LiOH al 95% de este proceso.¹⁵³

Otra propuesta de uso de membrana bipolar se enfoca en la obtención de LiOH utilizando Li_2SO_4 , en este se utiliza un sistema con membranas Neosepta CMB/AHA y dos membranas bipolares TRJBM y Neosepta BP-1E; se aplican voltajes de 10-15 V, a mayor densidad de corriente mayor migración, por ello se plantea que un voltaje de 15 V de forma constante incrementa la producción.¹⁵⁴

También se usa la electrodiálisis para la separación de los iones de magnesio y litio, en este caso utilizando una membrana catiónica Selemion CSO y una aniónica ASA, obteniéndose una buena separación de los iones y con una recuperación de litio del 90%. Este estudio indica que el proceso de electrodiálisis es factible para la extracción de litio;¹⁵⁵ asimismo, en otra aplicación se utilizaron membranas ACS y CIMS, aplicando 5 V a una salmuera artificial de NaCl con la

presencia de iones Li y Mg y utilizando Na_2SO_4 como electrolito soporte de manera inicial, pero propuestas posteriores se enfocaron en mejorar el procedimiento para realizar una separación del litio del magnesio en salmueras artificiales y evaluar el efecto de otros iones presentes, utilizando hasta 10 membranas con un potencial óptimo de 6 a 8 V, siendo 6 V el ideal. Se tiene un efecto de competencia con la presencia de otros iones que afecta la buena separación del litio del magnesio, entre ellos el Na y K que es de especial cuidado.^{156,157}

Un estudio similar utilizando membranas de selección monovalente se desarrolló en respuesta a analizar muestras más reales, en este caso se utiliza una muestra de agua de mar de Tangshan Sanyou con una concentración de litio de 140 ppm y en una segunda parte del estudio se utilizan salmueras artificiales simulando a 3 distintos lagos, el lago West Taijinar con 270 ppm de litio, East Taijinar con 1030ppm de litio y Yiliping con 320ppm de litio. Utiliza una combinación de membranas de intercambio catiónico CIMS y de intercambio aniónico ACS, una disolución de Na_2SO_4 al 5% como electrolito soporte y una disolución de recuperación de NaCl 0,5 mol/L. Primero se obtiene cloruro de litio para luego transformarlo en el carbonato de litio, el sistema utilizado es similar al anterior con 11 membranas catiónicas y 10 aniónicas. Se aplica un rango de voltaje de 3-9 V observándose que conforme aumenta el voltaje aumenta la concentración del ion litio, pero también favorece el aumento en concentración de otros iones como calcio y magnesio, siendo más notorio para el magnesio a un voltaje de 9 V lo que dificulta su separación del litio; en el caso de aniones como el cloruro a mayor voltaje se aumenta su concentración, pero se observa una disminución lenta en voltajes de 7 a 9 V. Se sugiere que para agua de mar concentrada el uso de 7 V es el ideal y para salmueras de composición similar a la de los lagos mencionados es mejor utilizar 10 V por 120 minutos.¹⁵⁸

Una investigación más reciente compara el uso de distintas membranas tales como una aniónica FAS-PET-130 y una catiónica FKS-PET-130, también Neosepta aniónicas y catiónicas (AMX y CMX y CJMC y CJMA) y utilizando Na_2SO_4 0,3 mol/L como electrolito soporte. De las membranas comparadas la más eficiente es la AMX y CMX y el voltaje óptimo es de 6 V por 62 minutos, lo que se obtiene finalmente es Li_2SO_4 .¹⁵⁹

Dado la cantidad de iones presentes en las salmueras que pueden dificultar la extracción de litio se ha planteado que utilizar una membrana de selección monovalente a cationes es un proceso

efectivo. Este sistema consiste en dos sistemas de pilas, una de ellas con un cátodo de titanio y un ánodo de rutenio y la otra que contiene 11 membranas catiónicas y 10 membranas aniónicas y un compartimento extra para contrarrestar la producción de cloro; tres estanques uno desalinización, uno de concentración y uno de electrolito; aplicando 5 V por 120 minutos en una salmuera artificial de 0,05 mol/L de litio. Se menciona que la concentración de magnesio es un factor limitante en la separación y purificación del litio, por ello se observa que en una proporción de Mg/Li de 1 a 3 se tiene una mejor separación, de igual forma la presencia de iones calcio puede provocar la formación de compuestos como el Ca(OH)_2 que obstaculizan la polarización de los iones debido a que se adhieren a la membrana disminuyendo la eficiencia de la corriente y aumentando el consumo energético.¹⁶⁰

Otros autores plantean el uso de un proceso de membrana continua accionada eléctricamente para obtener litio del Mar Rojo, en donde se crea un dispositivo de tres compartimentos que serían para el cátodo, donde se coloca un buffer de H_3PO_4 para mantener el pH entre 4,5 a 5,5; otro espacio para la introducción de la muestra y la sección del ánodo, donde se introduce una disolución de cloruro de sodio, se utiliza una membrana de $\text{Li}_{0,33}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$ (LLTO) colocada entre la sección de la muestra y el cátodo, también se coloca una membrana aniónica entre la muestra y el ánodo. Como ánodo se utiliza un electrodo de platino-rutenio y como cátodo uno de cobre y se aplica un voltaje de 3,25 V, debido a que se produce Cl_2 en el proceso se utiliza cloruro de metileno para adsorberlo. Se extraen como principales conclusiones que el método depende de la morfología del LLTO, el uso del buffer permite un buen mantenimiento de las membranas, se reduce el consumo de energía y se obtiene fosfato de litio como producto.¹⁶¹

En un estudio realizado se sugiere que la temperatura puede tener un efecto en la precipitación del litio, para ello se utiliza electrodos de LMO y NiHCF con una membrana de poli fluorovinilideno. En este se establece que utilizar densidades de corriente bajas permite la extracción de litio en salmueras con concentraciones bajas de litio y proporciones de Na/Li altas, pero implican el uso de áreas de electrodos mayores y a una temperatura de 20°C puede ser poco eficiente; al aumentar la temperatura a 60°C se observa un incremento en la extracción, sin embargo este es más notorio en salmueras de baja concentración de litio. Mientras que en salmueras de alta concentración de litio y proporciones bajas de Na/Li se incrementa la extracción al elevar la temperatura.¹⁶²

Una investigación reciente utiliza un ánodo de malla de titanio e iridio ($\text{IrO}_2/\text{TiO}_2$; 65/35%) y un cátodo de acero inoxidable de malla separados a una distancia de 2,3 cm y en compartimentos de 200mL; además utiliza dos membranas, en la región del ánodo por AEM (AMI-7001CR) y en la región del cátodo por CEM (CMI-7000S) y aplica voltajes de 2,5-30 V para generar densidades de corriente de 10- 100 Am^{-2} por 202 horas. Se utilizan 3 salmueras artificiales colocadas en cada compartimento y estas están conectadas y son bombeadas para que recirculen. Los resultados muestran que a mayor densidad de corriente se logran reducir los sólidos totales de la salmuera hasta el doble, pero implica un costo energético alto.^{163,164}

Asimismo, sugiere que se debe lograr la máxima eliminación de iones de la salmuera aplicando hasta 3 procesos, una vez que las concentraciones de K y Na respecto al Li son bajas, ya que es difícil precipitar por completo estos iones, para lograr disminuir la relación entre estos iones se acondiciona la salmuera a un pH de 11 con el uso de CO_2 , que favorece la precipitación de Li_2CO_3 . Este trabajo sugiere que el uso de membranas de manera aislada no es suficiente para la separación y extracción de litio, siempre se utilizan métodos combinados.^{163,164}

Otro mecanismo propuesto es la concentración de iones por polarización basado en un sistema que utiliza membranas y utiliza salmueras simuladas con contenido de litio de 10 ppm y con tres diferentes proporciones de Mg/Li. Se separa la sección de inyección de salmuera de una sección de buffer por medio de membranas aniónicas (AEM) y esta sección de buffer es separada de un compartimento para lavado de los electrodos por medio de membranas catiónicas (CEM). De los resultados mencionados tiene que a mayor densidad de corriente se da una tendencia a la disminución de la proporción de Mg/Li y que una proporción aceptable para obtener sal de litio con alta pureza se encuentra en valores de 10 Mg/Li que se alcanzan a densidades de corriente por arriba de 10-20 mA/cm^2 ; además indica que para reducir la proporción de magnesio y litio se debe aplicar más densidad de corriente.¹⁶⁵

Actualmente, lo principal es mejorar la capacidad de captura y selectividad de los electrodos, específicamente por la alta concentración de iones en las salmueras que dificultan la extracción del litio. Todavía se requiere del mejoramiento de las membranas y reducir el deterioro de los electrodos por reacciones adversas, de igual forma trabajar en defectos de las membranas como las fugas o la generación de precipitados.¹⁴⁶

Por otro lado, los métodos electroquímicos para precipitación de carbonato de calcio y magnesio son muy similares, se enfocan en la obtención de este para diversas aplicaciones, en la protección de la corrosión en el mar y como una forma de captación de CO₂. Una de las primeras aplicaciones de métodos electroquímicos en agua de mar para la precipitación de carbonato de calcio se relaciona con la aplicación de la protección catódica, ya que se forman depósitos calcáreos en la superficie del metal. En este se utiliza un electrodo de acero-carbono, un contraelectrodo de platino y un electrodo saturado de calomel (SCE) contenidos en un sistema cilíndrico de 900 m³ y con un distribuidor de gas, aplicando -0,9 V por 40 a 87 horas. Se obtienen depósitos de carbonato de calcio con algunas trazas de sodio, cloro, azufre, hierro.¹⁶⁶

En la misma línea se han realizado pruebas de deposición artificial de sustratos para la creación de arrecifes artificiales y permitir la colonización marina por un proceso electroquímico, este se realiza utilizando agua del mar Mediterráneo y se utiliza un ánodo de carbón rodeado de un cátodo de malla cónica de hierro, se aplica un voltaje inicial de 3-5 A de forma continua por 7 semanas, pruebas posteriores se realizaron de forma intermitente por 5 meses con voltajes de 6-8 V y una corriente de 2 A. Los resultados de estas pruebas muestran que se obtiene un precipitado de aspecto gelatinoso con una composición que incluye Mg(OH)₂, CaCO₃, NaCl y CaSO₄.¹⁶⁷

De igual forma, se realizó un procedimiento similar al anterior en el Golfo de Aqaba en Jordania utilizando una malla de acero de 3 m² con un área activa de 1,8 m² colocada a diferentes profundidades, aplicando 9,8 V y 5 A por 18 horas por día alcanzando una densidad de corriente de 2,8 A/m². Se logra obtener la formación de un precipitado donde se desarrolla un esqueleto de coral y se concluye que es un buen método para la rehabilitación de arrecifes y que con mejoras se puede aplicar a gran escala.¹⁶⁸ Otras precipitaciones se han realizado en Francia colocando una rejilla de metal galvanizada de malla como cátodo sobre la arena, la composición mayoritaria de este es de brucita (Mg(OH)₂) y se observa la formación de 3 fases la primera es un esqueleto granular, seguido de una matriz de depósito calcáreo y luego una porosidad mostrando un buen sistema para generar rocas artificiales aunque con algunas limitaciones en las propiedades mecánicas, se sugiere que además de la parte electroquímica la naturaleza del sedimento es un factor a considerar.¹⁶⁹

Otras alternativas utilizan electrodos de bronce, acero inoxidable y oro dispuestos en un sistema de rotación con un tratamiento en su superficie; en este se utilizan soluciones de carbonato de 40 y 20 ppm, aguas de mar artificial y natural aplicando diferentes corrientes y voltajes para estudiar la morfología de los depósitos calcáreos y evaluar el efecto de esta composición.¹⁷⁰ En la misma línea, se estudia el efecto de parámetros como el tiempo con -1 V y la presencia de magnesio;⁷⁵ el uso de otros electrodos como el de acero-carbón a potenciales de trabajo de -0,9 V a -1,1 V;^{171,172} la temperatura, potencial y condiciones hidrodinámicas a pH de 8,2 con electrodo de acero inoxidable rotatorio donde se obtiene la precipitación de carbonato de calcio.^{173,174}

Se investiga, además, el uso de polarización galvanostática para el estudio de precipitación de carbonato, utilizando agua de mar previamente filtrada, un electrodo de carbón-acero y el uso de un óxido de metal mixto como contraelectrodo, se aplica una densidad de corriente de 200 mA/m² por 168h. En una primera propuesta de este estudio se usa un vaso de vidrio de doble pared para evaluar el efecto de la temperatura en el proceso de precipitación calcárea, aquí se obtienen depósitos más compactos a temperaturas superiores a los 20°C y la segunda investigación se centra en evaluar la influencia del oxígeno disuelto en las características morfológicas y el proceso de deposición, donde a menor valor de oxígeno disuelto se tienen cristales de menor tamaño.^{175,176}

Además, se habla de una captura de carbono y utilización mediante un proceso de carbonización mineral mediante la electrólisis de agua de mar para obtener diversos compuestos comparando dos procesos. El sistema en general está conformado por un ánodo de carbón, dos cátodos de acero y una membrana de cerámica con un burbujeo de CO₂ y aplicando 1-4 A y un voltaje de 8-24 V por 15 minutos. El primer proceso es la electrólisis del agua de mar que provoca la separación del NaCl, en este paso se genera hidrógeno y cloro gas, luego se da un burbujeo con CO₂ que genera bicarbonato y al agregar CaCl₂ se produce carbonato de calcio y con el uso de NaOH se genera iones carbonato; en el proceso dos se da la electrólisis de CaCl₂ generando calcio, hidróxido, hidrógeno, cloro gas, luego se da la aplicación de CO₂ que permite la precipitación de CaCO₃ y luego la precipitación de Ca(OH)₂. Se concluye que se puede generar carbonato de calcio con aplicación de menor energía.¹⁷⁷

En un proyecto relacionado con la restauración de arrecifes de coral se analizan diversos parámetros electroquímicos para propiciar la precipitación de carbonato de calcio o de otros minerales asociados al agua de mar, para este estudio se utilizaron diversos materiales como grafito, acero y cobre y usando como electrodo de referencia Ag/AgCl utiliza agua de mar de Aguamarca con salinidad de 41 PSU que se diluyó hasta alcanzar un valor de 35 PSU, cuando se obtiene precipitado este es caracterizado por las técnicas de DRX, microscopía electrónica de barrido SEM, y energía dispersiva de rayos X. Al estudiar los materiales se tiene que el platino posee el valor más electrocatalítico por su potencial más positivo, seguido del grafito, para efectos de las pruebas se utiliza el acero y para la formación de los precipitados se aplican densidades de corriente de 12 a 0,0126 mA/cm². Se tiene que a mayor densidad de corriente se genera más H₂ lo que ocasiona el desprendimiento del precipitado del electrodo y se favorece la formación del Mg(OH)₂ y se observa que a densidades bajas hay mayor presencia de carbonato, así como a mayor densidad de corriente hay mayor presencia de magnesio y de forma contraria para el calcio. El precipitado obtenido es una mezcla de Mg(OH)₂, CaCO₃ y NaCl y se establece una densidad de corriente óptima de 0,1 y 1 mA/cm².¹⁷⁸

Se han desarrollado otras aplicaciones de electrólisis al permitir la precipitación de carbonatos de calcio o magnesio donde se capturan contaminantes como el níquel en zonas de extracción minera utilizando electrodos de acero, una rejilla de titanio como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Se observa como el níquel precipita en la parte interna de los depósitos calcáreos en su forma de hidróxido.¹⁷⁹ Existen proyectos similares más recientes, donde la protección catódica es aprovechada para la generación de rocas artificiales mediante la formación de agregados calcáreos donde se deposita arena, conchas, grava, entre otros.^{180,181}

En la misma línea, al darse la precipitación de este carbonato se permite su uso en el agua de mar para ayudar a los organismos marinos al aumentar la concentración de este en el agua cercana y con ello se favorece un proceso de calcificación por parte de estos organismos, con lo que se puede trabajar en la restauración de arrecifes.^{182,183}

Una investigación desarrollada utiliza agua de mar para demostrar la factibilidad de la extracción de CaCO₃ de este medio y además mostrar que es un método más amigable con el ambiente, para este se utiliza un electrodo de acero-carbono como cátodo y de ánodo se prueban dos materiales

el de DSA y Pt-Ti, el sistema requiere de un tanque donde se coloca el agua de mar artificial, para esto se prepararon 2 tipos de agua artificial con contenido de Na, Cl, Mg, SO₄, Ca, K, HCO₃, y se aplican varias corrientes de como pruebas preliminares, además se realizan a dos temperaturas distintas una de alto nivel que es de 22°C y la de bajo nivel a 7°C, las pruebas se realizan por 14 días con diferentes concentraciones de agua donde los resultados muestran la obtención en general de brucita, aragonita y calcita, aunque esta última en menor porcentaje y se concluye que la temperatura no tiene un efecto marcado en el precipitado y hay una diferencia en el material del ánodo utilizado.¹⁸⁴

Aunado a esto se utilizan materiales de adsorción y concentración con membranas bipolares mediante electrodiálisis como alternativa para la captura de dióxido de carbono mediante la mineralización obteniendo carbonato de calcio o de magnesio. Este método utiliza agua de mar artificial que contiene un alto contenido de sodio, cloruro, sulfato, calcio y potasio, para la electrodiálisis utiliza una membrana bipolar y una aniónica, aplicando un potencial de 13 V, obteniendo resultados satisfactorios en la obtención de carbonato de calcio.¹⁴⁴ Del mismo modo, se ha realizado este procedimiento a salmueras artificiales de SrCl₂, CaCl₂ y MnCl₂ que son tratadas con dióxido de carbono, con esto se generan iones bicarbonato y luego se les aplica un potencial de -1,35 V con un electrodo de acero inoxidable, al transcurrir 20 minutos es posible obtener 3,3% de recuperación de carbonato de calcio.¹⁸⁵

Asimismo, se utiliza la precipitación electroquímica para la reducción de sales en las muestras acuosas utilizando electrodos de grafito separados unos 5 mm en un recipiente con 25mL de agua de mar artificial de 47000 ppm, aplicando 3,5 V por 3 horas. En estas condiciones se aumentan los iones hidroxilo obteniendo así primero los hidróxidos y luego el carbonato con el aumento de pH en la disolución, este experimento logra una reducción de los iones de calcio de 7,69 a 2,64 ppm y tiene buenos resultados en la reducción de la salinidad del agua de mar.¹⁸⁶

La aplicación de un método semejante es enfocada en la reducción de la dureza del agua utilizando electrodos de acero inoxidable para el cátodo y dos tipos de material para el ánodo uno de Si/BDD (boron-doped diamond) y otro de Ti/Pt/PbO₂, aplicando agitación de 300, 500 y 100 rpm e intensidades de 0,025 a 0,5 A, realizando el experimento por 4 y 8 horas de duración y recolectando muestras de 10mL cada hora o cada 120 minutos para realizar estudios de calcio y

magnesio presente, conductividad y pH. Se realiza, además, un estudio de cronoamperometría aplicando un potencial de -0,96 V por una hora en 6 disoluciones con concentraciones diferentes de calcio, magnesio y bicarbonato. Se obtienen depósitos de calcita magnésiana y carbonato de magnesio, se tiene que el aumento de la agitación favorece la transferencia de masa, logrando un incremento en la recuperación de iones calcio y magnesio y que el mejor ánodo utilizado es el de Ti/Pt/PbO₂.¹⁸⁷

Un experimento similar utiliza distintos tipos de agua de grifo en un contenedor de 2 litros; con dos electrodos de aluminio y dos de acero separados entre ellos 0,5cm y se trabaja con la aplicación de 12 V y 36 A por 45 a 120 minutos, concluyendo que el proceso de precipitación de carbonato se acelera con la aplicación de la electrólisis, además de que la disolución llega a valores de pH de 11,28.¹⁸⁸ Otra propuesta trabaja con dos electrodos de grafito y tres de aluminio, igualmente se usa agua de grifo y un contenedor de 2,5 litros, tomando muestras de 5mL cada 10 minutos para evaluar la alcalinidad de la disolución; el voltaje aplicado varía en el rango de 10 a 28,5 V; se observa que la reducción de la dureza del agua depende de factores como la densidad de corriente, el tiempo, la temperatura y la distancia entre cada uno de los electrodos. Otra conclusión importante es que la eficiencia se mejora con el voltaje aplicado de 52 al 85% con 28,5 V, colocándose este valor como una de las mejores condiciones de trabajo, junto a un pH de 7,5-8, una distancia de electrodos de 2 cm por una hora.¹⁸⁹

Se han hecho estudios aplicando la deposición electroquímica utilizando aguas artificiales similares a salmueras de campos de extracción de aceite en Noruega.¹⁹⁰ Se realizan dos experimentos uno sin CO₂ y el otro con la aplicación de este con un flujo de 1,25 mL/min, ambos sistemas utilizan electrodos cilíndricos de grafito, separando el ánodo y cátodo al menos 4 cm aplicando un potencial de 5 V por 30 minutos. Se denota como el uso de CO₂ incrementa la formación del ión carbonato propiciando la formación de compuestos como el carbonato de calcio y magnesio, mientras que sin el uso de este se da la formación de los hidróxidos, asimismo, se da la reacción entre especies libres como el calcio y magnesio para dar lugar a la formación de minerales como la dolomita, huntita o artinita. Se observa que las salmueras con mayor conductividad producen mayor cantidad de precipitado debido al efecto directo de la salinidad sobre la conductividad; el uso de CO₂ ocasiona una distribución más homogénea del precipitado y mayor cantidad de depósito debido a una mejor distribución de los iones en el

electrodo y por el aumento en la conductividad de la solución por la formación de más iones. En este los resultados de difracción de rayos X muestran que sin el uso de CO_2 la especie más abundante corresponde al hidróxido de calcio y con el uso de CO_2 se favorece la calcita o carbonato de calcio, aunque se sigue teniendo una alta abundancia de NaCl .¹⁹⁰

1.1.5. Condiciones para la precipitación de CaCO_3 , litio y magnesio en salmueras por métodos electroquímicos

Para realizar la electrólisis de las salmueras se deben tener claros los parámetros de trabajo para obtener un precipitado. Los principales factores que se evalúan y consideran en las distintas investigaciones son el material del electrodo y su superficie, el voltaje aplicado, la densidad de corriente, la distancia entre electrodos, la composición de la muestra (como lo es el oxígeno disuelto, la presencia de otros iones o de materia orgánica) el pH y en algunas investigaciones se considera la temperatura, la velocidad de agitación y el uso de agentes precipitantes. En la Figura 1 se muestra un esquema que resume los parámetros principales asociados a diversos compuestos a obtener del agua de mar o bien de salmueras.

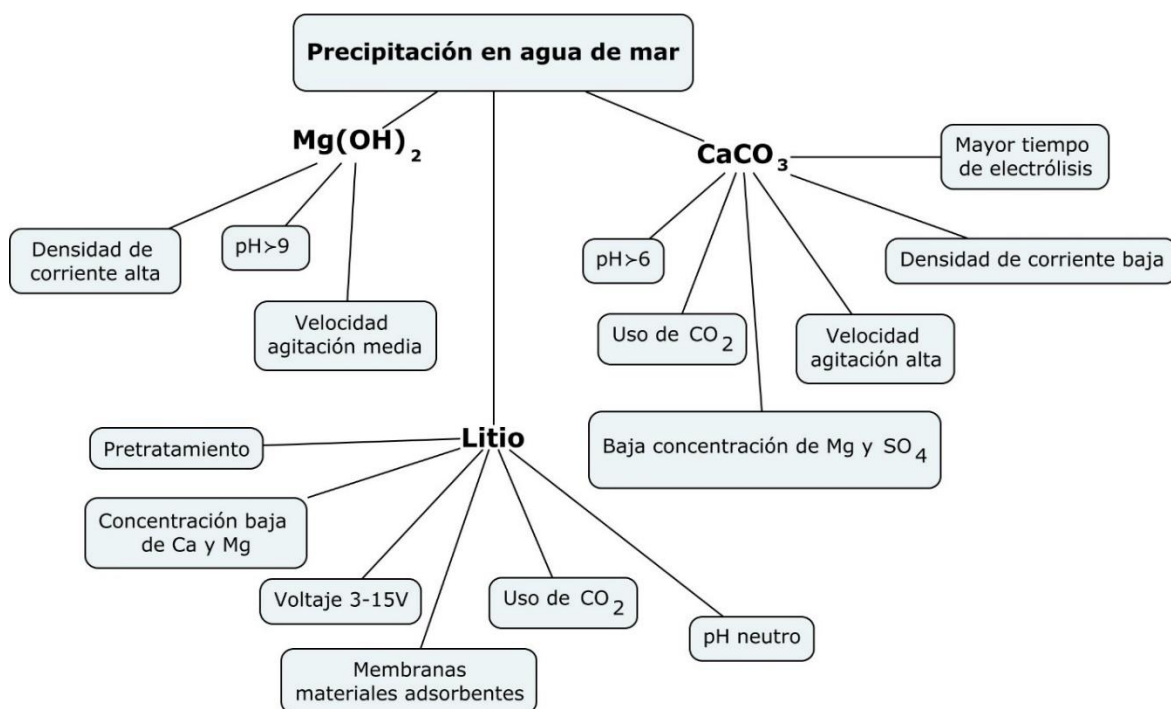


Figura 1. Esquema de las condiciones para la precipitación de sales a partir de agua de mar o salmueras.

Al existir variedad de materiales que se pueden utilizar como electrodos evaluar la capacidad y estado de su superficie es importante para la aplicación que se desea dar, el compuesto a obtener y la duración del experimento que se va a realizar, se manifiesta que este también influye en la cantidad de sitios activos y en la velocidad de nucleación,¹⁸¹ en el cuadro III se resumen los principales materiales utilizados en electrólisis de mar y salmueras.

Cuadro III. Principales materiales utilizados para la electrólisis de agua de mar y salmueras en la obtención de $Mg(OH)_2$ y $CaCO_3$.

Compuesto	Electrodo	Referencia
$Mg(OH)_2$	Acero	172
	Ti/Pt/PbO ₂	187
	Malla	191
	Grafito con TiO ₂	186
	Acero inoxidable y carbón	172, 192-194
$CaCO_3$	Ti/Pt/PbO ₂	187
	Malla	191
	Grafito con TiO ₂	186
	Cobre, carbón, aluminio y una mezcla de hierro-zinc	172, 192-194

Se recomienda el uso de electrodos de malla porque reducen el transporte de los iones y favorece la nucleación y formación del precipitado, esto se da por un efecto de reducción en la supersaturación y en conjunto con el ambiente alcalino la supersaturación crítica es sobrepasada.¹⁹¹

El tamaño y distancia de los electrodos parece ser un factor a tomar en cuenta para la precipitación, un área mayor del electrodo donde se da el depósito favorece la precipitación al generar menor bloqueo.¹⁸⁷ La velocidad de flujo se ve afectada a mayor distancia y a mayor distancia el valor de la resistencia eléctrica y de la energía se incrementa. A distancias menores se mejora la precipitación porque hay un flujo más rápido a la zona de reacción, sin embargo, esta distancia va de la mano con el tamaño del electrodo y por ello a menores distancias se requiere de electrodos de mayor área.^{189,195,196}

Los valores de potencial y densidad de corriente son uno de los factores que favorecen la precipitación más evaluados y diversos. Como se muestra en el esquema de la Figura 1 para el caso del $CaCO_3$ la intensidad de corriente debe buscarse que sea baja porque al aumentarla se incrementa la producción de hidrógeno y eso puede impedir la formación de precipitado y no se muestra un efecto significativo en la precipitación de este, en algunos métodos se plantea que

una densidad de corriente de 8 Am^{-2} es adecuada para evitar un consumo energético innecesario y la aplicación por 3 horas es suficiente para alcanzar un cambio constante.¹⁹⁵ Mientras que el magnesio es más dependiente de la corriente aplicada porque se menciona que dependiendo del valor de este factor se generan ciertas especies, por ejemplo los iones OH^- son dependientes de la corriente aplicada¹¹⁹ y especies como el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se ven más favorecidas por una densidad de corriente alta.^{178,119,197} Los principales valores reportados de intensidad de corriente y voltaje para cada compuesto se muestran en el Cuadro IV.

Cuadro IV. Resumen de los principales valores reportados de voltaje y corriente para la precipitación de compuestos de magnesio y calcio según la literatura.

Compuesto	Corriente o voltaje	Referencia
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	100 Am^{-2}	187
	50 mA/cm^2 por 3 horas	198
	$0,5\text{-}3 \text{ kA/m}^2$	197
	0,31 A	184
	30 A/m^2 a 100 A/m^2	199,200
	250 A/m^2	196
	-1,3V SCE	172
	grafito voltajes $>2.5\text{V}$	201
CaCO_3	0,22 A	184
	-0.9 a -1.1 V/SCE	172
	3.5V por 3 horas	186
	0,5V	191

Según el esquema presentado en la Figura 1 el pH es otro factor a considerar para favorecer los diversos compuestos, así que es relevante destacar el efecto en la obtención de los precipitados, en un estudio se hace mención del efecto del NaOH en las muestras de agua de mar naturales y artificiales, generando la alteración del equilibrio del bicarbonato y precipitando el carbonato de calcio, aquí se plantea la dependencia de la formación de la calcita con el pH, para ello este debe ser de un valor de 10,3 o mayor.²⁰² Otros valores indicados se muestran en el cuadro V.

Cuadro V. Valores de pH asociados a la obtención de compuestos por electrólisis.

Compuesto	pH	Referencia
CaCO_3	10,3 o mayor	202
	mayores de 7,4	12,181,184
	6-10	203, 191, 204
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	mayores de 9,5	12, 181, 184
	10-12,2	203,191, 206

En una investigación se expone que al realizar una electrólisis a 2,4 V en una muestra de agua de mar simulada se empieza a dar un cambio en el valor del pH que se estabiliza con el tiempo al aplicar la electrólisis, esto va generando la precipitación del magnesio como $\text{Mg}(\text{OH})_2$, lo que permitiría precipitar el magnesio de la disolución y en un determinado punto se puede hacer un burbujeo de CO_2 para favorecer la formación de carbonato de calcio. Cuando se da toda la precipitación del Mg y se aplica CO_2 se permite que el pH descienda y el calcio presente se transforme en CaCO_3 , si no se utiliza CO_2 el OH^- empieza a aumentar y se genera $\text{Ca}(\text{OH})_2$,²⁰³ un gráfico que ejemplifica este proceso se muestra en la Figura 2. Esta es una idea llamativa para aplicar en las muestras de estudio.²⁰³

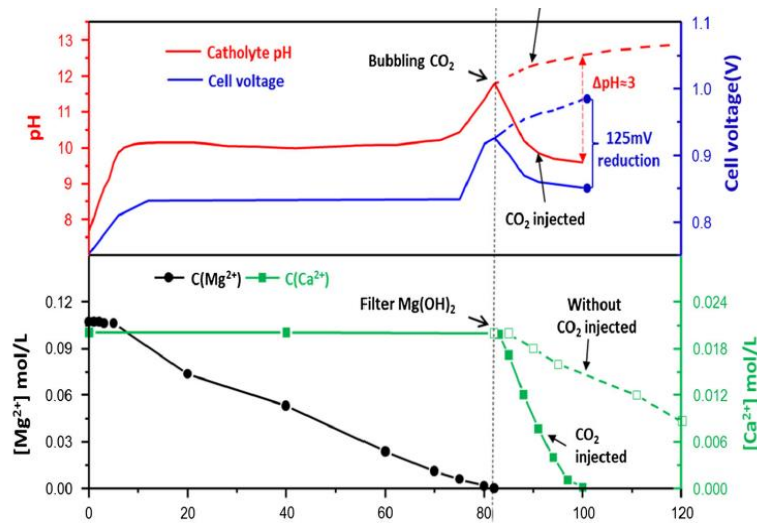


Figura 2. Gráfico de un proceso de electrólisis para precipitación de calcio con aplicación de CO_2 ²⁰³

Al mismo tiempo, la densidad de corriente juega un papel relevante en el cambio de pH de la salmuera, estableciéndose una relación de que a mayor densidad de corriente se tiene un pH final menor por la alta producción de H^+ .¹⁹⁹ En condiciones de alcalinidad la formación del carbonato de calcio se ve afectada por el transporte de los iones HCO_3^- hacia el cátodo para generar el ion carbonato. Para el magnesio no hay afectación por el pH, pero sí por el aumento en la concentración de este en la salmuera mostrando que un aumento de la concentración de magnesio reduce la precipitación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.²⁰⁰

El descenso del pH por la aplicación de CO_2 en la salmuera se describe por la formación del ácido carbónico que posteriormente da paso a la formación del ion bicarbonato y este a su vez

genera el ion carbonato y iones hidronio, este carbonato en disolución interactúa con el calcio presente para generar carbonato de calcio, estas reacciones se ven favorecidas en un medio básico por la interacción con los iones OH^- .¹⁹¹

Se observa como el uso del CO_2 puede favorecer la precipitación de compuestos, en algunos estudios al aplicar CO_2 en la disolución con voltajes de 2.5 V se reduce la precipitación de magnesio y se favorece la precipitación de carbonato de calcio y a voltajes mayores de 2.5 V con uso de CO_2 se favorecen ambos precipitados, planteando así el potencial de 2.5 V como un parámetro favorable y mostrando un efecto del uso de CO_2 para la formación del carbonato de calcio.¹⁸⁶

Ahora bien, al utilizar el cátodo de TiO_2/C se favorece la formación del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ incluso sin el uso de CO_2 dado al potencial de reducción del Mg (-2,37V) mayor al del Ca (-2,87V) y se establece que además se permite una concentración de los iones OH^- . Con el uso de CO_2 a potenciales de 2,5V se favorece la precipitación del CaCO_3 sin afectar el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y al utilizar potenciales mayores a 2,5V se favorece la precipitación de ambos compuestos.¹⁸⁶ Un resumen de las condiciones utilizadas en este artículo se presenta en el cuadro VI.

La relevancia del uso de CO_2 en la disolución radica en que da paso a la formación de iones bicarbonato y con esto a iones carbonato que en las cercanías del electrodo permite la formación del carbonato de calcio y a su vez se da la reducción del pH por la generación del ión HCO_3^- que son las condiciones que favorecen la formación del CaCO_3 .

La formación de carbonato también se ve afectada por la velocidad de agitación, donde a mayor agitación se favorece su precipitación por un aumento en el transporte de masa de las especies presentes.¹⁷² Este resultado concuerda con otras investigaciones que además agregan como beneficio de la velocidad la disminución de la capa límite¹⁸⁷ y a alta velocidad la precipitación depende de la cinética¹⁸¹ aunque otros autores señalan que la velocidad de agitación afecta el tamaño de los cristales, a velocidades altas el tamaño es menor porque el pH no se eleva lo suficiente y esto no favorece el crecimiento, es por ello que a velocidades bajas el tamaño aumenta.¹⁸¹

Cuadro VI. Condiciones de precipitación de CaCO_3 y Mg(OH)_2 en electrólisis según la literatura.¹⁸⁶

Electrodo	Voltaje (V)	
	2.5	>2.5
Grafito	Mg(OH)_2	Mg(OH)_2 CaCO_3
Grafito con CO_2	CaCO_3	Mg(OH)_2 CaCO_3
Grafito con TiO_2	Mg(OH)_2	Mg(OH)_2
Grafito con TiO_2 con CO_2	CaCO_3	Mg(OH)_2 CaCO_3

Mientras que para el magnesio una velocidad de agitación alta no es favorable debido a que los iones OH^- generados son rápidamente transportados y no se alcanza un valor de pH que promueva la formación de la Mg(OH)_2 .^{181, 192}

El tiempo de aplicación de la electrólisis puede incidir en la obtención de mayor compuesto o sobre el precipitado favorecido. Una propuesta sobre lo que sucede durante el proceso indica que en una primera fase el precipitado presente es de Mg(OH)_2 y conforme transcurre el tiempo esta capa se hace más grande, este precipitado entra en contacto con la salmuera o el agua de mar que posee condiciones poco favorables y ocasiona que se disuelva y genere iones OH^- , en este punto se dice que se puede llegar a alcanzar valores de Ca/Mg similares. La consecuente formación de estos iones en el tiempo llega a ser favorable para la precipitación del CaCO_3 lo que incrementa la proporción Ca/Mg .^{181,205}

En un análisis se destaca un fenómeno importante que es el depósito continuo de Mg(OH)_2 que ocasiona una saturación del cátodo y genera una resistencia y bloqueo de los sitios activos del electrodo. En consecuencia se han propuesto algunos valores de tiempo máximo respecto a la concentración de magnesio para determinar en qué momento se debe retirar el precipitado del electrodo; estos datos se calcularon utilizando los dos posibles escenarios de reactivo limitante durante el proceso de electrólisis que puede ser el Mg^{2+} o el OH^- , cuando la velocidad de generación del OH^- es menor que la del Mg^{2+} la formación del precipitado está limitado por la generación del OH^- y cuando la velocidad de generación del Mg^{2+} es menor que la del OH^- el reactivo limitante es el Mg^{2+} y además contemplando varios valores de densidad de corriente.¹⁹⁸

La temperatura a la cual se realiza la electrólisis puede ser un factor a considerar, en algunos experimentos se hace referencia a que los compuestos tienen alteraciones en su solubilidad al variar la temperatura, en este caso se expone como para el CaCO_3 se da el descenso del valor con el incremento de la temperatura, de igual forma con el Mg(OH)_2 que el aumento de la temperatura favorece la precipitación.^{174,192,202} A temperatura ambiente (20°C) se favorece más la formación del Mg(OH)_2 , no obstante con presencia de depósitos de CaCO_3 de tipo aragonita y calcita,^{192,207} otros resultados manifiestan un aumento de la solubilidad del Mg(OH)_2 con la temperatura.²⁰⁸

En otras investigaciones el efecto de la temperatura no es muy evidente en los diversos compuestos, aunque bajo ciertas condiciones como el uso de platino y corriente de 0,22 A se ve favorecida la aragonita a temperaturas bajas.^{184, 192}

También esta tiene un efecto en la corriente que se aplica, a temperatura ambiente el descenso de la corriente en el tiempo se da más lentamente mientras que a temperaturas más elevadas el descenso se hace más rápido.¹⁷⁴

Para el caso del litio según lo que se señaló en las técnicas de extracción electroquímicas, algunos autores aplican condiciones determinadas de voltaje y optan por el uso de materiales de afinidad por el litio antes de técnicas de precipitación, se menciona el uso de voltaje de 2 V por 24 horas con ayuda de una membrana de separación de litio que es una superficie superconductor, en esta se llega a tener corrientes muy bajas de $3 \cdot 10^{-5}$ mA y es en una muestra de agua de mar de pH neutro.⁹

En otro método se aplican corrientes de 80, 160, 240 y 320 μA que permiten un rango de voltaje de 4,5 a 5,28 V usando cátodo de cobre que tiene un área de 1cm^2 lo que permite densidades de corriente del mismo valor a la corriente aplicada e igualmente separando el sistema por una membrana selectiva.¹⁰

Se aprecia que comúnmente se utilizan materiales de electrodos que sean adsorbentes y selectivos a litio como el LFP que es de bajo costo, estable, se caracteriza además por ser un material modificable para la mejora de la inserción del litio con agentes químicos como polietilenglicol¹⁴⁶ o como se menciona en otro trabajo que utiliza un pulso electroquímico aplicando -0,2 V SCE y se implementa el uso de TiO_2 para mejorar la selectividad de los iones de litio en esta superficie.¹¹ Asimismo, ha sido aplicado con otros parámetros como una densidad de corriente de $-0,5 \text{ mA/cm}^2$ y un voltaje de 0,5 V por dos horas, parámetro que favorece la

inserción del litio y evita reacciones externas; así como se debe considerar la razón de Li/Na de la salmuera, en este caso la utilizada es de 1/1000 a 1/10000, ya que la inserción se puede ver afectada por la concentración de litio, a menor concentración de litio se da mayor intercalación de sodio en el electrodo.¹⁴²

Otros materiales utilizados son electrodos LMO (Litio, manganeso y oxígeno) por su alta capacidad de adsorción de litio, transporte rápido y con menos problemas de intercalación de otros iones como Na y que se puede mejorar mediante recubrimiento con otros compuestos como agentes de acople de aluminio-zirconio y una capa de óxido de aluminio para aumentar los sitios activos con rangos de voltaje bajos que no sobrepasan los 2 V^{145,209} pero es un material que se deprecia rápido.¹⁴⁶ Otras opciones son el óxido de níquel cobalto y manganeso definido como LNCM o el uso de λ -MnO₂ por su alta selectividad por el litio.¹⁴⁷

También ha investigado la recuperación del litio utilizando óxido de manganeso hidrogenado (HMO) y polvo de carbón activado como electrodo, se utiliza una salmuera artificial simulando el salar de Atacama. Como parte de los resultados obtenidos se tiene que la adsorción se da en 2 pasos, así como la aplicación de un potencial aumenta la eficiencia del proceso de extracción, sin embargo, la presencia de otros iones afecta el proceso. El orden de selectividad de los materiales a los iones muestra al litio de los más selectivos y luego al magnesio y al calcio.²¹⁰

De igual manera el uso de membranas es una amplia tecnología que se ha ido mejorando y utilizando para la extracción de litio utilizando rangos de voltaje variados que dependen de la membrana que se utiliza, algunos aplican 3V en adelante como un potencial favorable,^{161,209, 211, 212} otros aplican hasta 15 V¹⁵³ o rangos de 6-8V^{156,157}, o 10V por 120 minutos,¹⁵⁸ incluso al utilizar Neosepta (aniónica y catiónica) se usa un voltaje óptimo de 6 V por 62 minutos,¹⁵⁹ pero se denota que los potenciales utilizados en este tipo de métodos son mayores lo que implica un mayor consumo energético.

De manera general uno de los métodos que favorecen la obtención de litio es el uso de materiales adsorbentes y membranas en la electrólisis, aun así, se debe tomar en cuenta que para la escogencia del método la concentración de litio es un factor importante a considerar, algunos sistemas implican un alto costo energético y una baja absorción de litio si las concentraciones son bajas (menos de 0,005 mol/L) y se ven limitadas por la alta concentración de otros iones, aunque se puede utilizar; razones de Mg/Li mayores a 6 pueden dificultar la extracción y el pH es otro factor porque las membranas son delicadas y a pH muy básico o ácido se pueden dañar.¹⁴⁶

El uso de membranas en la electrólisis mejora la separación de iones, ideal para utilizar en el pretratamiento de salmueras y lograr la separación de Li del Mg, algunos sugieren que el uso de una densidad de corriente de 100 A/m^2 (considerando esta densidad como moderada y no baja) y bajas temperaturas ($30\text{-}40^\circ\text{C}$) en combinación con las membranas genera productos de baja pureza pero implica menor pérdida de litio, densidades mayores a 300 A/m^2 podrían provocar una pérdida mayor de litio, así como una combinación de temperatura mayor o un flujo mayor junto a este valor de densidad; una densidad baja también provocaría pérdida de litio.²¹³

De forma general, un aspecto importante a considerar es la influencia de otras especies en la formación del precipitado, para el caso de estudio iones como magnesio han sido reportados como inhibidores de la formación de compuestos de carbonato y de litio, y para el litio los iones de calcio y magnesio son inhibidores de su precipitación.

En una determinación se plantea la formación de CaCO_3 en ausencia de Mg y la formación de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en la ausencia de Ca, se menciona que a concentraciones de 50% de magnesio no se obtiene precipitación de calcita, lo que denota que el magnesio es un inhibidor de la formación de carbonato de calcio.¹⁷²

Otro trabajo también habla sobre el efecto de la proporción de Mg/Ca, se indica que proporciones aproximadas a 2 permiten la formación de aragonita y calcita magnesiana, pero si son mayores solo se favorece la aragonita, planteando nuevamente el efecto de inhibición de la alta concentración de magnesio en las muestras. De igual forma, el ión sulfato también es un inhibidor de la formación de calcita, aunque en menor medida que el magnesio.²⁰²

De la misma manera, se hace referencia a la proporción Ca/Mg donde se denota que el incremento de la proporción Ca/Mg provoca un aumento en la remoción de carbono inorgánico, para la electrólisis es más efectivo un valor de 1 para esta relación.¹⁸⁷

En el caso del litio también se tienen iones que pueden inhibir la formación del precipitado de carbonato como el calcio y el magnesio,²¹⁴ es por ello que se recomienda el pretratamiento debido a la cantidad de impurezas que puede contener como iones magnesio, calcio y sulfato y así seguidamente pasar al proceso de concentración del litio en la salmuera para luego purificar y obtener compuestos de litio que requieren de la implementación de materiales adsorbentes y selectivos²¹⁵ o bien un pretratamiento puede consistir en una evaporación, donde en este caso, el proceso de producción de sal ya ha colaborado o el uso de disolventes, membranas o materiales adsorbentes. Por ejemplo, se puede utilizar para separación de Mg y Li agentes como $\text{Ca}(\text{OH})_2$,

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3 con lo que se logra la precipitación del magnesio, calcio y boro¹²³ o el ácido oxálico con NaOH o Na_2CO_3 .^{122,216}

Se aprecia que para la obtención de precipitado de estos iones se requiere de medios con baja concentración de magnesio para el caso de calcio y de calcio y magnesio en el caso de litio por la acción inhibitoria de estos en la formación de dichos productos, así como es de importancia el material del electrodo, el pH y la energía aplicada (voltaje y corriente) en el proceso y velocidad de agitación.

2. CAPÍTULO 1: Muestreo de las salmueras implicadas en el proceso de producción de sal en Costa Rica

2.1. Producción de sal común en las salinas de Costa Rica

2.1.1. Salinas

En Costa Rica la sal común (cloruro de sodio) se extrae en salinas, estas se refieren de manera general a una especie de minería de minerales no metálicos en donde el agua de mar es retenida en pilas o lagunas creadas por la excavación en la tierra que son rodeadas por muros pequeños ya sea de tierra, madera o piedra y utilizando plástico como un fondo de las pilas, aquí el agua es evaporada hasta obtener el cloruro de sodio,^{217,218} en el caso de las salinas visitadas estas eran elaboradas sobre el terreno utilizando plástico negro para cubrirlas, son rodeadas por muros de tierra con soporte de piedras. Un ejemplo se puede apreciar en la Figura 3 y 4.



Figura 3. Salinera Finca Tenorio, Punta Morales



Figura 4. Salinera Finca Santos Prieto Martínez, Colorado de Abangares

2.1.2. Proceso de producción de sal de mesa en las salinas

Es importante mencionar que el proceso de producción de sal en Costa Rica se basa en dos procesos, uno de sal denominada cruda y el proceso de sal cocinada. A continuación, se detallan estos procesos.

El proceso de producción de sal cruda se inicia con la extracción del agua de mar aprovechando la marea alta para que ingrese a una pila inicial o pozo, que sería la primera entrada de agua, luego se tiene un sistema de extracción desde esta entrada o pozo por medio de bombas y

mangueras (Figura 5) hacia un sistema de pilas de cristalización, estas pilas son pilas recubiertas por plástico negro sobre la superficie del suelo con profundidad aproximada de 3-4 cm (Figura 6). Este proceso se caracteriza por ser continuo y lento, pero requiere de menos cuidados.



Figura 5. Agua de pozo de la finca Eduardo Tenorio



Figura 6. Pila de cristalización en la salina de Eduardo Tenorio

Posteriormente, va pasando de pila en pila donde se va concentrando la salinidad de la misma por la acción de la energía del sol al evaporar el agua. Cuando llega a valores de 75 y 85% de salinidad se empieza a dar el proceso de cristalización (Figura 7). Es decir, para la producción de sal solar se requiere pasar por una etapa de evaporación, precipitación y cristalización que es donde se da la máxima concentración.²¹⁹ En la producción se debe considerar evitar al máximo la contaminación de las salmueras y la sal con lodo, esto ocasionaría que la sal se torne de color café, lo que ocasiona que se dé una variación en la tonalidad de la sal entre fincas.



Figura 7. Sal cristalizada en pila salinera Santos Prieto Martínez.

Se acumula la sal en un área de la pila por medio de un rastrillo de madera, se escurre para eliminar el agua en exceso, esta etapa del proceso puede tardar días para lograr una sal más blanca y seca; y se recoge con palas en sacos en cada una de las pilas donde se han formado cristales (Figura 8), en este punto es donde se va acumulando una salmuera residual en las pilas a la que los productores denominan lejía, en este caso lejía normal por ser del proceso de sal cruda; la salmuera residual o lejía se caracteriza por ser más viscosa y más concentrada en sales.

Este sería un proceso de producción solar de la sal que luego es llevada a la cooperativa para ser lavada, molida, mezclada, secada y empacada.²²⁰



Figura 8. Acumulación de sal en sacos

Para elaborar sal cocinada se utiliza un sistema más tradicional y antiguo, en este se lleva el agua (con un 75-85% de salinidad) con ayuda de bombas a un contenedor metálico colocado sobre un

horno de leña donde se cocina de 8 a 12 horas (Figura 9 y 10), estos hornos por lo general son elaborados con barro, aquí también el residuo de la salmuera se conoce como lejía cocinada.



Figura 9. Horno de cocción de salmuera para sal cocinada



Figura 10. Recipiente metálico con agua de mar para sal cocinada

El tiempo de cocción varía de acuerdo al productor, en la finca de Santos Prieto se cocina por 8 a 12 horas, en la de Diana Isabá por 10 horas y en la de Luis Trejos de 10-12 horas. Es un método más rápido, pero requiere de una constante vigilancia por lo que es más agotador y con rendimientos más bajos,²²¹ además el rendimiento depende de la cantidad de hornos que se tengan en la finca, por ejemplo, en la de Santos Prieto se tienen 5 hornos, la de Diana Isabá 4 hornos y la

de Luis Trejos 2 hornos. Este proceso se realiza para obtener una sal más blanca destinada para consumo animal.

Una vez finalizada la producción de sal ya sea de forma cruda o cocinada, la salmuera resultante de los procesos de escurrido se convierte en un desecho, en las fincas se crean canales por donde la salmuera escurre hasta llegar a un desagüe donde se trata como agua residual, como se observa en la Figura 11. En la Figura 12 se muestra un diagrama del proceso de manera general.



Figura 11. Canales de salida de agua residual en el proceso de extracción de sal cocinada en salina Santos Prieto

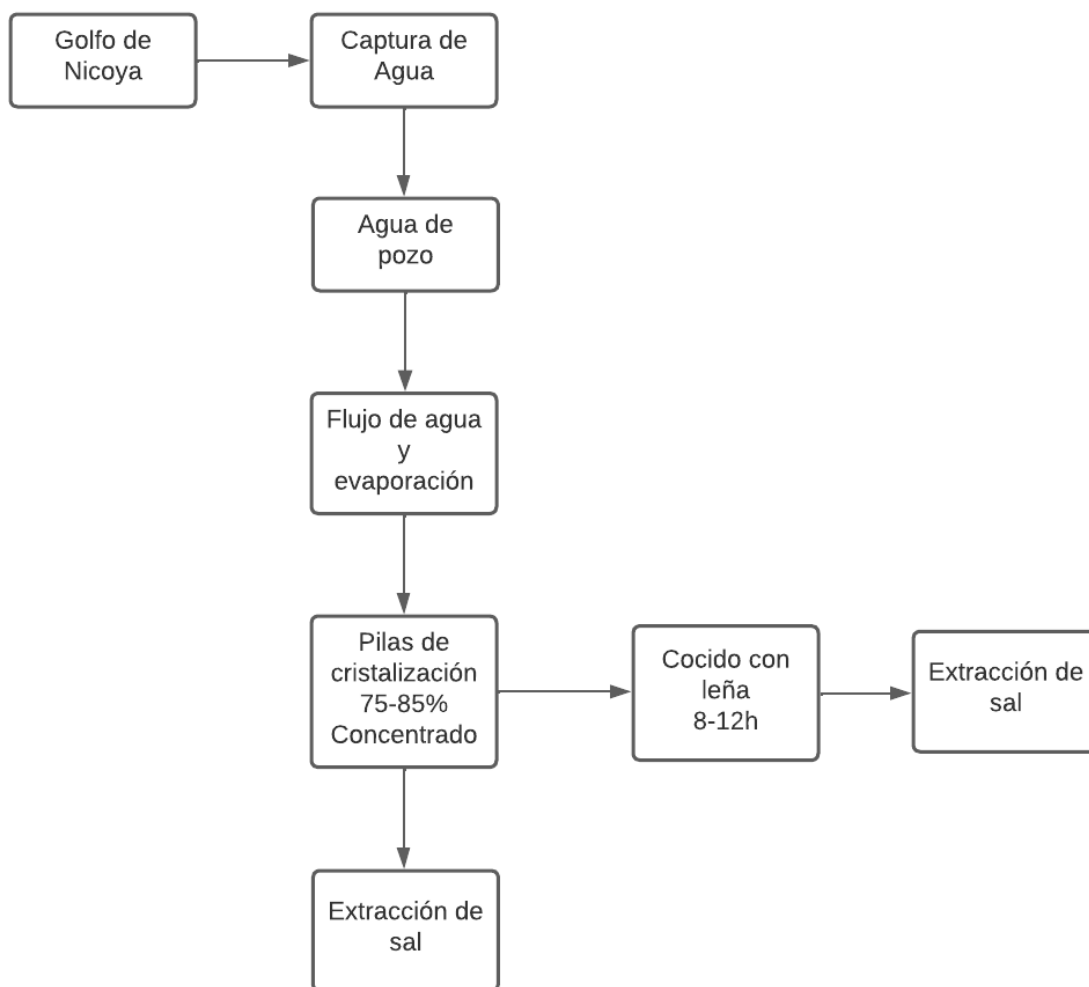


Figura 12. Diagrama de proceso de producción de sal en salinas

2.1.3. Cooperativa Nacional de Productores de Sal R.L COONAPROSAL R.L

El principal ente encargado de la producción de sal en Costa Rica es la Cooperativa Nacional de Productores de Sal R.L (COONAPROSAL R.L). Esta cooperativa se encuentra ubicada en Abangares, Guanacaste; fue fundada en 1974²²² e instaló la Planta Refinadora de sal en 1979, produce y comercializa sal, asimismo ha ido diversificando sus actividades y creando alianzas con otras cooperativas a nivel nacional.^{223,224,225}

La planta refinadora posee 135 trabajadores en total para el 2020 y es considerada una industria de categoría A, es decir está dentro del mercado de comercialización, colabora con la comunidad.²²⁶ Los mercados de exportación son Nicaragua, Panamá, Honduras y Perú.^{223,224}

Tiene cerca de 150 asociados y debido al tratado de libre comercio con México la mayor parte de la sal que se vende (80%) es la que se importa de ahí, se empaqueta y se mezcla en la planta; la sal producida en el país se utiliza en su mayoría para consumo animal.²²⁷

Para dar mayor oportunidad a otros proyectos con crédito se tiene otra cooperativa que colabora junto a COONAPROSAL como operadora financiera, la cual es COOPESOL, a través de esta se le ha podido otorgar a los productores ayuda financiera y se han podido desarrollar proyectos de camarónicas, producción de mango, pulpas, congelados y más fincas salineras,²²⁵ así como se brinda asesoría y capacitaciones. Por medio de esta cooperativa se han abarcado distintos sitios tanto del distrito como de otros cantones, donde se incluye lugares como Punta Morales, del cantón central de Puntarenas.

2.1.4. Temporada de producción de sal

Debido a que la mayoría de la sal producida se efectúa por el método solar la época ideal de producción es en verano, empezando la producción de sal en enero y finalizando en abril, sin embargo, en algunas salineras el proceso se inicia desde octubre para acondicionar el terreno y preparar los hornos y pilas.²²¹

Esta dependencia de la época de verano provoca que los productores se dediquen a otras actividades mientras se llega esta temporada, dentro de otras actividades que se realizan están las camarónicas que se suelen desarrollar en las mismas pilas salineras, la agricultura, la pesca.²²²

2.1.5. Rendimiento y valor económico de la producción de sal

Esta actividad ha perdido parte de su rentabilidad por el precio bajo del producto y por la importación de la sal de Nicaragua y de México por el Tratado de Libre Comercio, en este sentido la importación de sal creció para 2017 a un valor de 32 128 toneladas, que corresponde al 80%.²²⁸

Algunas de las fincas comercializan el saco de sal cruda a precio de 1500 colones cada uno y la sal cocinada, que es para consumo animal, se puede vender a un precio de 2 mil colones.²²⁹

En cuanto al rendimiento de la producción este depende de la finca, dado que algunas de las fincas son más como una empresa familiar que otras y del proceso, porque la sal cruda tiene mayor rendimiento. En este sentido la finca de Don Eduardo Tenorio produce 10 mil quintales

para un área de producción de 3 hectáreas y media y la finca de Don Santos Prieto genera 4000-10000 quintales de sal cruda y cocinada en un terreno de 7 hectáreas.²²⁹

2.1.6. Uso de la sal en Costa Rica

En Costa Rica la sal producida por los asociados de la Cooperativa de Productores de Sal R.L. mayormente es para consumo humano, específicamente la sal cruda, la cual es molida y combinada con la sal que es importada de Nicaragua y de México y a la que luego se le agrega flúor y yodo según las especificaciones del Ministerio de Salud (yodo de 30 a 60 mg/kg de sal; flúor de 175 a 225 mg/kg de sal)^{220,227,230} para reducir el surgimiento de enfermedades relacionadas a la insuficiencia de yodo como el bocio, hipotiroidismo, deterioro intelectual, aborto, malformación congénita, mortalidad infantil, retraso de crecimiento, o las relacionadas con el flúor como caries dental, enfermedad periodontal.^{220,221,231}

Por otro lado, la sal producida por el método cocinado se emplea para el uso animal, esta exclusividad de uso está basada en la creencia de los usuarios de que la sal cruda es abortiva. También tiene salida para la industria láctea, para el secado de carne y peces o de cuero.²²⁷

2.1.7. Otras características de la producción de sal

Debido a que la actividad de las salineras es un trabajo artesanal y familiar, en su mayoría, se caracteriza por condiciones laborales rústicas, trabajando algunos con guantes o sin protección en las manos para manipular las salmueras y la sal, lo cual genera daño en la piel, algunos utilizan delantales para la protección de la ropa. Se usa botas para poder ingresar dentro de la salina, se debe utilizar ropa adecuada para la protección solar e incluso protección para los ojos debido al reflejo del agua, sin embargo, algunos productores al ser de bajos recursos no hacen la inversión en bloqueadores solares.²²¹

2.1.8. Impacto ecológico de la producción de sal en Costa Rica

El territorio en donde se desarrolla esta actividad es cerca del 0,6% del área de los manglares lo cual genera un impacto ecológico considerable por la importancia de estos en la biodiversidad.²³² Para el 2019 el área dedicada a las actividades de camarón y salineras era de 1,435 hectáreas.²²⁸ Parte de la cobertura se puede observar en la Figura 13.

La intrusión salina puede generar cambios en la salinidad del manglar lo que afecta su altura y su desarrollo.²³³



Figura 13. Cobertura de salineras/ camaroneras y mangle en el territorio.²²⁸

Asimismo, se tienen otros problemas relacionados con la producción de sal cocinada, como lo es el uso de leña para los hornos que implica la tala de bosques provocando deforestación e incluso una mayor inversión económica por la compra de madera.

No hay una buena normativa que regule esta actividad, especialmente porque se ha ido desarrollando como un trabajo informal en la zona, aunque muchas de las salineras cuentan con los permisos de uso de suelo y de acceso a madera.²³²

Otro posible impacto está dado por el mal tratamiento de las salmueras residuales lo cual puede dañar el ambiente marino y a los organismos, plantas y corales que son sensibles al cambio de salinidad, muchas veces pueden generar daño en los suelos por el contenido de químicos usados durante el proceso o metales pesados.^{198,234}

2.1.9. Tratamiento de salmueras residuales

Con motivo del impacto que pueden generar las salmueras residuales en el medio ambiente por la salinidad, temperatura y contenido es importante promover buenas prácticas para la eliminación de estos residuos.

Entre las técnicas más comunes de manejo están la disposición en el suelo, mar, la evaporación o reinyección en pozos de evaporación, la disposición como agua residual, aunque estos métodos tienen beneficios como ser de bajo costo y ser más aplicables cuando la cantidad de residuo es baja se deben tomar acciones como la dilución de la salmuera antes de desecharla^{134,235,236} y en

realidad muchos de estos procedimientos no son realmente adecuados y la mala gestión de estas salmueras puede ocasionar daño ambiental.¹⁹⁸ Estas formas tradicionales dependen de factores como el volumen de la salmuera, la calidad, el lugar en donde se piensa disponer el residuo, la disponibilidad del suelo, los costos, entre otros,²³⁷ de ahí que se deba analizar las ventajas y desventajas de cada método y en qué situaciones se pueden realizar.²³⁶

El objetivo de algunos de estos tratamientos es reducir la salinidad de la salmuera y aprovecharla para generar otros beneficios como la obtención de compuestos de importancia comercial. En el caso de las salmueras implicadas en la producción de sal de mesa se menciona que esta se puede utilizar para generar energía eléctrica; también se puede aplicar membranas para purificar y reducir la salinidad y obtener algunas sales, así como el uso de ósmosis reversa e inversa o el uso de electrodiálisis aplicando una amplia tecnología de membranas y materiales de adsorción; se pueden utilizar agentes químicos como el NaOH, de estos procesos se puede recuperar productos como MgO, NaOH, algunas sales y litio.^{235, 237-242}

Otros trabajos aplican un potencial y uso de electrodos en técnicas como la electrodiálisis (junto a membranas), electrocoagulación, el proceso de deionización (superficies de adsorción). Por ejemplo, el uso de la precipitación electroquímica con diversas modificaciones para obtener carbonato de calcio, hidróxido de magnesio o incluso yeso¹⁸⁶ que es similar a lo que se quiere lograr con el presente trabajo.

2.2. Metodología del muestreo de las salmueras

2.2.1. Materia prima

Como materia prima para este proyecto se utilizaron las salmueras o lejías y agua de pozo implicadas en el proceso de producción de sal de mesa en la zona de Abangares y Punta Morales.

2.2.2. Definición de los puntos de recolección de muestras

La recolección de las muestras se hace de manera aleatoria; primeramente, se consultó con la cooperativa COOPESOL para tener claro el proceso de producción y las zonas implicadas para muestreo, de esta manera se definió que lo más conveniente era muestrear fincas de distintos puntos a lo largo del territorio de la costa para determinar si existía alguna influencia territorial sobre la composición de las muestras.

Asimismo, evaluando el proceso de producción de la sal se encontró poco conveniente extraer las salmueras intermedias a la cristalización final del cloruro de sodio, con motivo de que estas al

contener mayor cantidad de cloruro de sodio podrían dificultar el análisis específico de elementos como el calcio y litio; por esta razón solo se recolectaron muestras de la lejía tanto del proceso crudo como del cocinado y el agua de pozo.

2.2.3. Fincas visitadas

Las muestras se obtuvieron de 5 fincas, la finca de Eduardo Tenorio en Punta Morales, esta solo produce sal cruda y se recolectan 2 muestras de lejía de dos puntos diferentes y el agua de pozo. Las otras fincas se localizan en Colorado de Abangares, en la finca de Santos Prieto Martínez (la más cercana al Golfo de Nicoya), que produce sal cruda y cocinada, se recolectan 3 muestras una lejía cocinada, una lejía normal y agua de pozo; en la Finca de Bernio Garay que genera sal cruda solo se recolectan dos muestras una de la lejía normal y de agua de pozo; en la salina de Diana Isabá, que será mencionada en adelante como Diana Colorado, se genera sal cocinada y se recogen dos muestras, la de lejía cocinada y la de agua de pozo y en la salina de Luis Trejos que hace sal cocinada se recolectan dos muestras una de lejía cocinada y otra de agua de pozo, esto para un total de 12 salmueras. La información de las muestras recolectadas por finca se muestra en el cuadro VII.

Cuadro VII. Fincas productoras de sal visitadas y tipo de muestra recolectada en cada una.

Salinera	Eduardo Tenorio	Santos Prieto Martínez	Bernio Garay	Diana Isabá	Luis Trejos
Muestra	Lejía Normal#1 Lejía Normal #2 Agua de pozo	Lejía Cocinada Lejía Normal Agua de pozo	Lejía Normal Agua de pozo	Lejía Cocinada Agua de pozo	Lejía Cocinada Agua de pozo
Zona	Punta Morales	Colorado, Abangares	Colorado, Abangares	Colorado, Abangares	Colorado, Abangares

2.2.4. Proceso de recolección de las salmueras

Se recolectan 2,5 L de salmuera y estas son depositadas en botellas de polipropileno. La obtención de las salmueras se efectuó con ayuda de los trabajadores de cada una de las salinas (Figura 14) quienes además realizaron una descripción en el campo de la metodología que seguían para la preparación de las salinas, que variables consideraban en la producción de la sal y la calidad de esta, el proceso posterior a la recolección de sal, usos de la misma y aspectos de

rendimiento y precios en el mercado, principales complicaciones en la labor y otras actividades a las cuales se dedican. Las salmueras recolectadas se filtraron con una filtradora al vacío para poder llevar a cabo las distintas pruebas y caracterizaciones. Un mapa de las fincas visitadas se muestra en las Figuras 15 y 16 indicadas por puntos amarillos.



Figura 14. Recolección de muestra de lejía en la Finca de Eduardo Tenorio, Punta Morales.



Figura 15. Mapa de la ubicación de salineras visitadas



Figura 16. Mapa ampliado de las salineras visitadas

2.3. Generalidades de la región productora de sal en Costa Rica

2.3.1. Zona geográfica

La principal zona donde se produce la sal de mesa en Costa Rica corresponde a la región del distrito de Colorado, del cantón de Abangares y algunas regiones del cantón Pacífico Central como la región de Punta Morales, en el distrito de Chomes, estas se ubican al noroeste del país y son cercanas a los golfos de Colorado, de Morales y Nicoya; otros sitios son San Buenaventura, Jicaral, Lepanto.

2.3.2. Características de las regiones productoras de sal: Colorado de Abangares y Chomes

La región de Colorado de Abangares posee un clima tropical seco que tiene temperaturas mínimas de 26,6°C, con un periodo de estación seca que va de los meses de noviembre a marzo, posee precipitaciones de 1500 a 2500 mm anuales, este clima es ideal para las diversas actividades económicas que se realizan.^{226,243}

El cantón de Abangares posee una extensión de 675,76 km² y la comunidad de Colorado tiene una extensión de 195,77 km².²²⁶

Mientras la zona del Pacífico Central se caracteriza por poseer un clima seco con temperaturas promedio de 27°C, el periodo de estación seca va de diciembre a abril. El distrito de Chomes se encuentra entre los distritos de menor nivel de bienestar.²²⁶

2.3.2.1.Actividades económicas de la región

De las principales actividades económicas en la zona de Colorado de Abangares se destaca la agricultura con productos como el arroz, caña de azúcar, frijol, maíz, entre otros; la ganadería que incluye el ganado bovino y la producción de pastos, ya sea de forma natural, seco o mejorado y otras como la pesca, la apicultura, el turismo y la producción de sal, así como posee áreas protegidas.²⁴³

De las actividades económicas mencionadas la producción de sal ha sido de gran importancia para el desarrollo económico de la región de Colorado y zonas cercanas, muchas de las fincas salineras son empresas familiares o empezaron como un proyecto familiar. Fue una de las actividades que dio gran sustento a la zona en su inicio tanto así que muchas familias dejaron sus actividades como la ganadería o la pesca para dedicarse a las salinas.^{221,222,223,226,243}

Esta actividad genera alrededor de 3000 quintales de sal al mes por productor, posee unos 12 productores y está dada principalmente por la Cooperativa Nacional de Productores de Sal R. L. COONAPROSAL.^{223,222,226,243}

Las principales actividades en el cantón central de Puntarenas son actividades terciarias en su mayoría, así como la agricultura de productos como la palma africana, azúcar, arroz, café, sandía, entre otros, la acuicultura, apicultura y ganadería extensiva y menor.^{244,245}

2.3.2.2.Aspectos sociales de las regiones productoras

Las localidades de Colorado de Abangares y Punta Morales se caracterizan por ser zonas de bajos recursos, con algunas deficiencias en la educación y salud y con falta de oportunidades laborales. Para el 2012 se reporta dentro de las regiones de mayor población pobre y pobreza extrema a la región de Chorotega y Pacífico Central.²⁴⁵

La zona del Pacífico Central, según los datos de la Encuesta Nacional de Hogares posee porcentajes altos de pobreza total y pobreza extrema, para el 2018 tiene un 25,7% de pobreza, para el 2020 este valor llegó a 34,7% y para el 2021 de 30,9%, valores que, aunque muestran una

disminución siguen siendo altos indicando la pobreza de la zona. La región Chorotega tiene un valor de pobreza de 31,7% en el 2020 y de 26,2% para el 2021.²⁴⁶

Ambas regiones ocupan el tercer lugar de concentración del ingreso en hogares (0,500) el cual indica una baja concentración del ingreso.²⁴⁶ La región del Pacífico se ubica en el segundo lugar en tasa de desempleo y sexto lugar en tasa de ocupación, indicando una menor oportunidad de acceso a empleo y ocasionando más trabajo informal, asimismo generando desempleo, delincuencia y pobreza.²⁴⁵

Dentro de las principales variables que contribuyen a la pobreza de estas regiones está los aspectos de vivienda como el mal estado de la misma y el hacinamiento; factores relacionados con el trabajo como el desempleo, incumplimiento de derechos laborales y empleo informal y la salud como no poseer seguro o acceso a fuentes de agua.²⁴⁶

La región Chorotega, donde se ubica el distrito de Colorado de Abangares, es una zona mayormente rural, posee un índice de desarrollo social de 62,73 y un índice de competitividad cantonal de 44, así como un ingreso económico bajo.²²⁶

Según el Mideplan 2017, el Índice de Desarrollo Social de la comunidad de Chomes se encuentra en un nivel muy bajo,²⁴⁷ reflejando el poco acceso a fuentes de trabajo.²⁴⁸ En general las zonas aledañas al Golfo de Nicoya como Colorado, Chomes, Abangares, Paquera, Punta Morales, entre otras, se destacan por la pesca artesanal, la cual es una actividad de ingresos inestables, de condiciones de trabajo duras y con injusticias en la parte comercial.²⁴⁹

En el aspecto educativo se tiene un alto porcentaje de la población con primaria incompleta, primaria completa y analfabetismo lo cual indica el poco acceso a mejores empleos.²⁴⁸

3. CAPÍTULO 2. Estudio de línea base de las salmueras implicadas en el proceso de producción de sal de Costa Rica

3.1. Sección experimental

3.1.1. Determinación de pH y salinidad

La determinación del pH y salinidad se realiza con la colaboración del CIMAR, para la determinación del pH se sigue el método de espectrofotometría por m-cresol²⁵⁰⁻²⁵² que requiere de los valores de la salinidad que se obtienen con un conductímetro, ambas mediciones se realizan a 25°C. La salinidad se reporta en unidades PSU (Unidades Prácticas de Salinidad). Un esquema de este procedimiento se muestra en la Figura 17.

Se realiza una dilución de un factor de 10 en las salmueras, por medio de una alícuota de 5mL en balón de 50mL, para alcanzar condiciones más óptimas para la determinación y así no afectar la veracidad de los resultados.

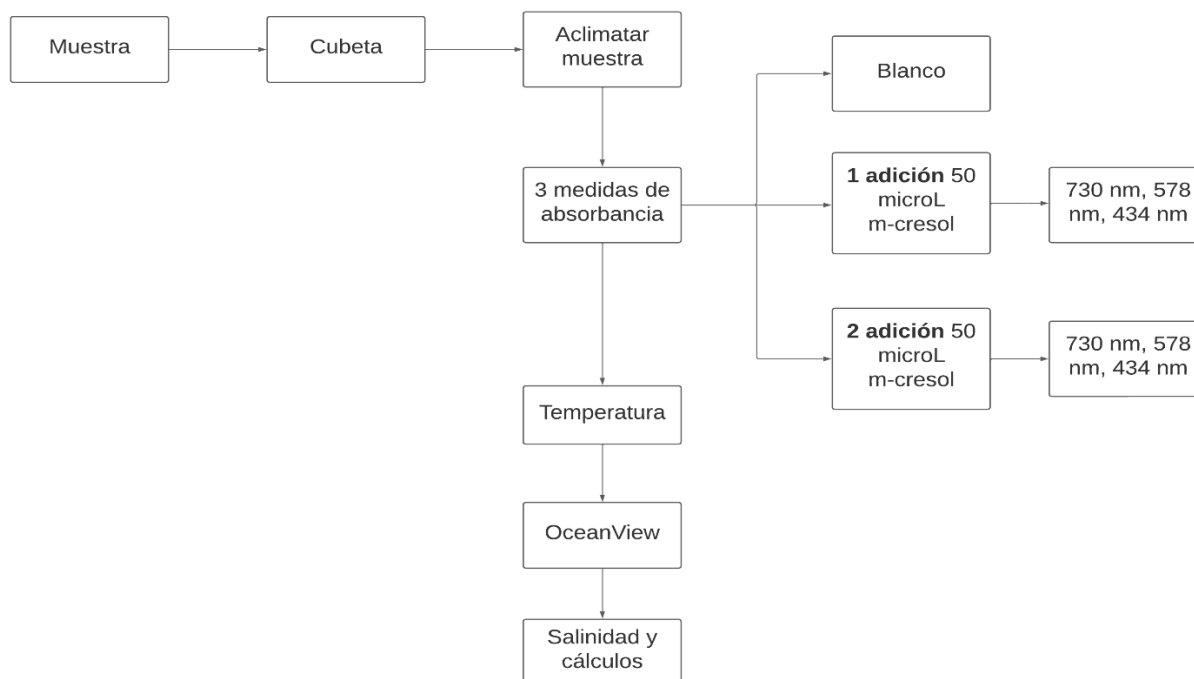


Figura 17. Esquema de procedimiento para la determinación de pH por m-cresol

3.1.2. Determinación de la composición de las salmueras utilizadas en la producción de sal por cromatografía iónica

Las 12 salmueras se analizan inicialmente por medio del Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología, estas fueron analizadas para determinar de manera inicial la presencia de iones de interés.

Seguidamente, en el Laboratorio del OVSICORI de la Universidad Nacional de Costa Rica se realizó el análisis de las salmueras más relevantes para el proyecto antes y después de aplicar la precipitación por electrólisis para seguir el rastro de los iones durante el proceso. Un diagrama de los estudios que se realizan en las salmueras se muestra en la Figura 18.

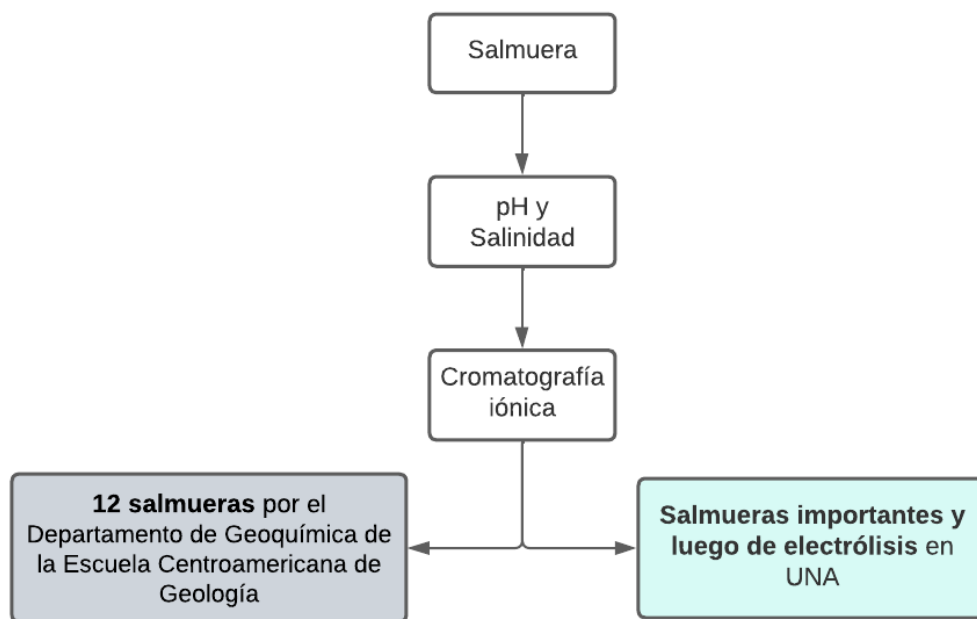


Figura 18. Esquema de la caracterización de línea base de las salmueras en estudio

El equipo usado en el departamento de Geología posee un buffer de $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ para la columna de aniones, por lo que no se puede realizar la determinación de CO_3^{2-} en las salmueras, en el caso de la columna de cationes se utiliza ácido dipicolínico. Se realizó un análisis de cationes para litio, sodio, potasio, amonio, calcio, magnesio y de aniones para fluoruro, cloruro, nitrito, nitrato, fosfato, sulfato. La curva de calibración realizada muestra valores de correlación buenos, los resultados de esta se muestran en el Anexo 1 donde se indica el límite de detección de cada una de las especies y la concentración del patrón mayor de la curva. La inyección solo se realiza una vez por los altos valores de salinidad con excepción de las muestras de más interés.

Evaluando la conductividad de las muestras y salinidad se determina que estas deben ser diluidas, de manera inicial se realiza una dilución de un factor de 500 a 400 veces. Como los resultados obtenidos en los cromatogramas no permiten una buena cuantificación de las muestras se aplicaron otros valores de dilución en busca de la mejora de las señales en los cromatogramas. Los valores del factor de dilución utilizados se resumen en el cuadro VIII.

Cuadro VIII. Factores de dilución utilizados en cada una de las salmueras en el cromatógrafo del Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología

Salmuera	Factor de dilución
Luis Trejos lejía cocinada	331,97469
Finca Tenorio lejía normal #1	296,41361
Finca Tenorio agua de pozo#2	421,90948
Finca Tenorio lejía normal #3	522,55802
Santos Prieto lejía cocinada	430,32405
	105,73357
Santos Prieto agua de pozo	516,45285
Santos Prieto lejía normal	434,08118
	105,16602
	213,71840
Bernio Garay lejía normal	467,88342
	101,81699
Bernio Garay agua de pozo	434,63690
Diana Colorado agua de pozo	481,30256
Diana Colorado lejía cocinada	468,61236
	106,12109
Luis Trejos agua de pozo	510,82312

3.2. Resultados y discusión

Como una primera descripción de las muestras se tiene que el aspecto visual de las salmueras es de tono claro en el caso de las aguas de pozo y de coloración ámbar o de tono café para las lejías y respecto a la consistencia las lejías se perciben como un líquido más espeso y que es difícil de filtrar.

3.2.1. pH y salinidad

Los valores de pH de las muestras indican que estas son muy básicas, con valores que van de 8 a 15. La salmuera más básica corresponde a la de Bernio Garay lejía normal con un valor de 15,734 y la de menor valor es la salmuera de Bernio Garay agua de pozo que es de 8,905. En general las muestras de agua de pozo son las que presentan valores menores de pH, con excepción de la de Diana Colorado agua de pozo, esto puede tomarse como la presencia de ciertos compuestos en disolución relacionados con esos valores de pH.

Los valores de pH de las salinas evaporadas son variados puesto que depende de factores como el cambio en la actividad del ion bicarbonato, también se ve afectado por los cambios en las constantes de disociación del ácido carbónico,^{253,254} en algunas regiones del mundo como en Australia estos valores pueden llegar a ser de 1,7,²⁵⁵ salmueras como la de Zambuye en China poseen pH de 10,9 y su estanque 11,4¹⁶³ pero en otros como en Kenya donde predomina la evaporación solar sí alcanzan valores de 12²⁵⁵ como en el caso de las salmueras en estudio, por ello los valores obtenidos son de esperar.

Asimismo, la salinidad de las muestras es variada, la de mayor salinidad es de 340,8 PSU que es la de Bernio Garay lejía normal y la de menor es de 172,5 PSU que corresponde a la de Bernio Garay agua pozo. Los datos de salinidad de las salmueras en estudio comparados con valores medidos para agua de mar que rondan los 35 PSU²⁵⁴ y de manera específica con el Golfo de Nicoya y aguas marinas costarricenses que alcanzan valores promedios de 25 y 35 PSU,^{257,258,259} son valores elevados, lo que indica la alta concentración de sales; específicamente en estas muestras se puede notar salinidad alta en las lejías y menores en las aguas de pozo lo cual es congruente con el proceso de evaporación que conllevan, se establece que durante el proceso elementos mayoritarios son removidos de la salmuera y en disolución solo permanecen elementos conservativos que son aquellos iones que no participan de la precipitación y se van acumulando en la salmuera, estos serían el Cl, Mg, K, Li, Br, etc.^{255,260} Los datos de pH y salinidad se muestran en el cuadro IX.

Cuadro IX. Resultados de pH y salinidad de las disoluciones de las salmueras de la región de Colorado de Abangares.

Muestra	Nombre de la muestra	pH	Incertidumbre expandida	T (°C)	Salinidad (psu)	T (°C)
1	Finca Tenorio lejía normal #1	15,282	0,006	25,7	332,5	25,0
2	Finca Tenorio Agua de Pozo #2	10,039	0,007	25,5	211,2	25,0
3	Finca Tenorio lejía normal #2	15,200	0,007	24,8	330,7	25,0
4	Santos Prieto lejía cocinada	14,980	0,008	25,0	330,5	25,0
5	Santos Prieto Agua de Pozo	9,814	0,006	25,6	194,7	25,0
6	Santos Prieto lejía normal	15,280	0,007	25,2	333,9	25,0
7	Bernio Garay Lejía normal	15,734	0,007	25,2	340,8	25,0
8	Bernio Garay Agua de Pozo	8,905	0,007	25,7	172,5	25,0
9	Diana Colorado Agua de Pozo	15,161	0,007	25,4	328,8	25,0
10	Diana Colorado lejía cocinada	15,227	0,009	25,2	334,4	25,0
11	Luis Trejos lejía cocinada	14,533	0,008	25,2	317,9	25,0
12	Luis Trejos Agua de Pozo	9,174	0,007	25,3	180,8	25,0

Cabe destacar que se observa una relación entre el valor de pH y la salinidad, ya que a valores más básicos se tiene valores mayores de salinidad y viceversa, esto indica que las especies que aumentan la salinidad en la salmuera son las contribuyentes del incremento en el valor de pH. Una comparación entre los valores de salinidad y pH de las lejías cocinadas y de las lejías normales no permite ver una diferencia muy significativa, aunque sí se aprecia una salinidad y pH mayor en las que no son cocinadas, lo que sugiere que el proceso de cocción permite disminuir estos valores, para un ejemplo notable de esto se compara la muestra de Santos Prieto lejía normal y la de Santos Prieto lejía cocinada que son del mismo origen, donde la que es cocinada posee un valor de pH y salinidad menor a la salmuera normal. Con los valores de la salinidad es posible calcular la conductividad de las muestras.

Otro aspecto importante es el cambio de la densidad y salinidad de la salmuera al tener un mayor grado de evaporación y al darse la formación de los precipitados, esto se observa en la Figura 19, que muestra cómo se da el aumento de la densidad con la precipitación de cada uno de los compuestos y conforme aumenta el grado de evaporación. También concuerda con los datos obtenidos, en donde las lejías son las muestras con mayor salinidad e incluso se perciben como salmueras más densas y las muestras de agua de pozo son las de valores de salinidad más bajos y son más fluidas que las lejías.^{207,212}

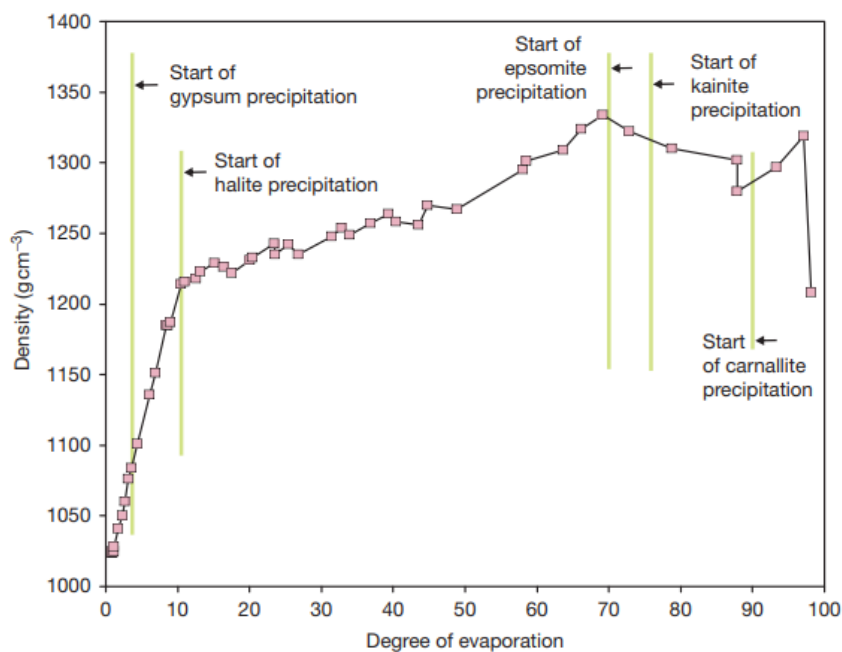


Figura 19. Cambio de la densidad con el grado de evaporación.²⁵⁵

3.2.2. Cuantificación de aniones y cationes por cromatografía iónica

Es relevante conocer los elementos y cantidad que hay de estos en las salmueras porque esta primera caracterización permite reconocer si los iones de interés están presentes, el poder compararlas con otras salmueras del mismo origen u de otra índole y tener en cuenta qué precipitados se pueden esperar de las salmueras.

Durante el análisis de los iones se tienen algunas dificultades con la determinación del litio y el sodio porque se da un enmascaramiento de las señales por la cercanía de estas y al tener una concentración alta de sodio y baja de litio la señal del litio en algunos casos no es perceptible, sucede de manera similar con la determinación de amonio que es opacado por la alta concentración de sodio así que no es posible determinar con seguridad su concentración. Como

se verá más adelante el magnesio y calcio también presentan algunas dificultades. (Anexos 2, 3 y 4).

Cuadro X. Resultados de la concentración de los aniones en las salmueras de la región de Colorado de Abangares por cromatografía iónica realizados por el Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología en mg/L

Salmuera	Fluoruro	Cloruro x1000	Sulfato x1000	Nitrito	Nitrato	Fosfato
Luis Trejos lejía cocinada	< 60	221±3	10,9±0,2	< 240	< 280	< 1400
Finca Tenorio lejía normal #1	< 54	218±3	67,1±0,9	< 220	< 250	< 1200
Finca Tenorio Agua de Pozo	< 76	154±2	11,7±0,3	< 310	< 350	< 1800
Finca Tenorio lejía normal #2	< 95	219±3	24,4±0,4	< 380	< 430	< 2200
Santos Prieto lejía cocinada FD 430	80 ± 40	218±3	54,2±0,7	< 310	< 360	< 1800
Santos Prieto lejía cocinada FD 430	< 78	219±3	54,4±0,7	< 310	< 360	< 1800
Santos Prieto agua de pozo	< 92	134±2	10,2±0,3	< 380	< 430	< 2200
Santos Prieto lejía normal FD 104	20± 10	221±3	76,0±1,0	< 76	< 87	< 440
Santos Prieto lejía normal FD 213	40 ± 20	222±3	73,0±1,0	< 160	< 180	< 900
Santos Prieto lejía normal FD 434	< 79	218±3	68,1±0,9	< 320	< 360	< 1800
Bernio Garay lejía normal	100 ± 40	224±3	67,0±0,9	< 340	< 390	< 2000
Bernio Garay agua de pozo	< 79	121±2	9,9±0,3	< 320	< 360	< 1800
Diana Colorado agua de pozo	< 87	221±3	17,2±0,3	< 350	< 400	< 2000
Diana Colorado lejía cocinada	< 85	217±3	53,0±0,7	< 340	< 390	< 2000
Luis Trejos agua de pozo	< 92	127±2	9,4±0,3	< 370	< 430	< 2200

Los resultados obtenidos de la cuantificación de aniones para las 12 salmueras por medio del Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología se muestran en el cuadro X. Las salmueras presentan bajos niveles de fluoruro, mientras que para aniones como el cloruro son muy elevadas con un rango de (120-220) *10³ mg/L, estando muy por encima del patrón de mayor concentración que es de 16 mg/L, incluso realizando las diluciones respectivas. El sulfato también se encuentra en grandes cantidades, aunque menores a las de cloruro; el nitrito, nitrato y fosfato se encuentran en bajas cantidades, estando bajo el límite de detección.

Estos valores muestran la limitación en la cuantificación por el método, debido a que superan los valores de la curva de calibración o no son cuantificables y señala además la alta concentración de dichas especies.

Respecto a los cationes las 12 salmueras presentan una alta concentración de sodio, lo que provoca que la señal sea confundida con la de amonio por lo que no es posible determinar si corresponde a amonio o a sodio. Se tiene una alta concentración de calcio y magnesio, sin embargo, las señales se traslapan entre ellas por lo que los valores se reportan como la suma de las concentraciones reportadas como calcio o magnesio en los casos donde las señales no están bien resueltas. Las concentraciones de potasio de las muestras poseen valores de 1-13 g/L, que son consistentes con las medidas entre diluciones. Los datos de los cationes se muestran en el cuadro XI.

En el caso del litio este se determinó su presencia solo en 4 de las muestras; para poder mejorar la obtención de las señales se decide realizar una serie de diluciones de cien y doscientas veces, donde la dilución usada en las otras muestras (500 veces) es la que muestra las mejores señales, arrojando resultados en un rango de 9-11 mg/L de litio, para las salmueras de Santos Prieto lejía cocinada, Santos Prieto lejía normal, Bernio Garay lejía normal y Diana Colorado lejía cocinada. De ellas la de mayor concentración es la de Diana Colorado lejía cocinada, seguida por la de Santos Prieto lejía normal y la de Bernio Garay lejía normal con cantidades iguales, según los resultados del departamento de Geoquímica de la Escuela de Centroamericana de Geología.

Es de apreciar que el litio está presente en las lejías de la región de Colorado de Abangares, con excepción de la Salina de Luis Trejos, y no en la de Punta Morales en Chomes que corresponde a la Finca de Eduardo Tenorio, lo que sugiere que la zona de Punta Morales no es fuente de litio. Adicionalmente, parece no haber una relación clara entre el proceso de cocción de la salmuera y el contenido de litio, debido a que la salmuera de Santos Prieto lejía cocinada y la de Diana Colorado lejía cocinada son de procesos de sal cocinada y las concentraciones de litio son la menor y la mayor respectivamente. Estas 4 salmueras con contenido de litio son las de mayor importancia y son las que se toman como punto de partida para el proceso de electrólisis

Cuadro XI. Resultados de la cuantificación de cationes de las salmueras por cromatografía iónica realizado por el Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología en mg/L

Salmuera	Litio	Amonio	Sodio x 100	Potasio x10	Calcio	Magnesio	Ca+Mg como Ca x 100	Ca+Mg como Mg x 100
Luis Trejos lejía cocinada FD 331	Nd	< 15	834 ± 4	278±2	NR	NR	217,4±0,5	96,9 ± 0,3
Finca Tenorio lejía normal #1 FD 296	Nd	< 13	311 ±1	1104±3	NR	NR	1012±2	449 ± 2
Finca Tenorio Agua de Pozo FD 421	Nd	< 19	591±3	195±2	950±30	7760±30	-	-
Finca Tenorio lejía normal #2 FD 522	Nd	< 23	703±3	510±3	NR	NR	442,9± 0,9	197,1 ± 0,7
Santos Prieto lejía cocinada FD 105	Nd	< 4,7	370±2	1080±3	NR	NR	899 ± 2	399 ± 1
Santos Prieto lejía cocinada FD 430	9 ± 4	< 19	375±2	1080±3	NR	NR	905±2	402 ± 1
Santos Prieto lejía cocinada FD 430	9 ± 4	< 19	376±2	1081±3	NR	NR	899±2	399 ± 1
Santos Prieto agua de pozo FD 516	Nd	< 23	526±2	180 ± 3	1190±40	6780±30	-	-
Santos Prieto lejía normal FD 104	Nd	< 4,6	270±1	1293±3	NR	NR	1033±2	458 ± 2
Santos Prieto lejía normal FD 213	Nd	< 9,4	272±1	1309±3	NR	NR	1068±2	474 ± 2
Santos Prieto lejía normal FD 434	10± 4	< 19	273±1	1306±4	<60	47600±200	-	-
Santos Prieto lejía normal FD 434	9± 4	< 19	274±1	1308±4	<60	47700±200	-	-
Bernio Garay lejía normal FD 101	Nd	< 4,5	224±1	1374±4	NR	NR	1042±2	462 ± 2
Bernio Garay lejía normal FD 467	10 ± 4	< 21	228±1	1372±4	<65	51100±200	-	-
Bernio Garay lejía normal FD 467	10 ± 4	< 21	228±1	1375±4	<65	51400±200	-	-
Bernio Garay agua de pozo FD 434	Nd	< 19	466±2	167±3	1400±30	6090±30	-	-
Diana Colorado agua de pozo FD 481	Nd	< 21	831±4	260±3	NR	NR	282,6±0,6	126,0 ± 0,4
Diana Colorado lejía cocinada FD 106	Nd	< 4,7	383±2	1074±3	NR	NR	835±2	371 ± 1
Diana Colorado lejía cocinada FD 468	11 ± 4	< 21	387±2	1085±3	NR	NR	895 ± 2	397± 1
Diana Colorado lejía cocinada FD 468	11 ± 4	< 21	387±2	1085±3	NR	NR	895± 2	397± 1
Diana Colorado lejía cocinada FD 468	12 ± 4	< 21	384±2	1077±3	NR	NR	891± 2	396± 1
Luis Trejos agua de pozo FD 510	Nd	< 22	494±2	181±3	1240±40	6250±30	-	-

Los datos de las 4 salmueras de importancia denotan que el contenido de sodio y cloruro sigue siendo alto a pesar de ser la salmuera residual del proceso de precipitación de sal, que se esperaba que el contenido fuera reducido para ambas especies. Al comparar los datos de las salmueras de Santos Prieto que difieren en el tipo de proceso se nota como en la lejía cocinada, las concentraciones de los iones disminuyen con excepción del sodio. En el cuadro XII se muestran las especies mayoritarias presentes en las 4 salmueras tomadas como punto de partida.

Cuadro XII. Concentración de las especies químicas mayoritarias en las 4 salmueras de interés determinadas por el Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología en mg/L

Salmuera	Concentración mg/L					
	Sodio	Potasio	Calcio	Magnesio	Cloruro	Sulfato
Santos Prieto lejía cocinada	37400 ±200	10800 ±30	90100 ±200	40000 ±100	218000 ±3000	54000 ±700
Santos Prieto lejía normal	27200 ±100	13030 ±30	105000 ±200	46600 ±200	220000 ±3000	72000 ±1000
Bernio Garay lejía normal	22700 ±100	13740 ±40	< 65	51250 ±200	224000 ±3000	67000 ±900
Diana Colorado lejía cocinada	38500 ±200	10800 ±30	87900 ±200	39000 ±100	217000 ±3000	53000 ±700

Las 4 salmueras de importancia fueron analizadas por cromatografía iónica en el laboratorio del OVSICORI de la Universidad Nacional, los resultados de la determinación de litio se presentan en el cuadro XIII donde se comparan con los datos obtenidos por el Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología.

Cuadro XIII. Concentración de litio en las salmueras del proceso de producción de sal en mg/L

Salmuera	Concentración de Litio mg/L	
	Geoquímica ±4	UNA
Santos Prieto lejía cocinada	9	2,2±0,2
Santos Prieto lejía normal	10	2,8±0,3
Bernio Garay lejía normal	10	4,3±0,4
Diana Colorado lejía cocinada	11	2,3±0,2

De estos resultados se observa que la concentración de litio está en un rango de 2-4 mg/L; la salmuera que posee mayor concentración es la de Bernio Garay lejía normal y la de menor

concentración es la de Santos Prieto lejía cocinada; tampoco se observa una diferencia considerable entre las lejías cocinadas y las normales. Estas concentraciones a pesar de ser bajas son mucho más elevadas en comparación a la concentración presente en agua de mar que ronda los 0,18 mg/L.

Aunque las concentraciones obtenidas para el litio por el laboratorio del OVSICORI son menores que las reportadas por el Departamento de Geoquímica son valores del mismo orden de magnitud y a parte esto deja ver que la determinación de litio posee dificultades por el traslape de las señales con el sodio que genera un enmascaramiento, el análisis de litio requiere de una estrategia adecuada para reducir la señal del sodio sin afectar tanto la señal del litio lo que ocasiona que no se obtenga un valor definitivo entre mediciones y el efecto es más pronunciado cuanto menor sea la concentración del litio en la muestra. Además, se recalca que los picos obtenidos en las mediciones de litio realizadas en el laboratorio del OVSICORI de la Universidad Nacional muestran una mejor resolución.

También se comparan los resultados de las especies mayoritarias en las 4 salmueras de importancia con los datos obtenidos por el laboratorio del OVSICORI de la Universidad Nacional para evaluar si coinciden los datos entre sí, los resultados obtenidos por parte del laboratorio del OVSICORI de la Universidad Nacional se muestran en el cuadro XIV. Se nota que los valores tienen diferencias, pero son de igual orden de magnitud, a excepción del calcio que en este análisis posee concentraciones de 2-24 mg/L que son menores a los reportados por el Departamento de Geoquímica de la Escuela Centroamericana de Geología que van de 65-105000 mg/L. Valores como los del magnesio y potasio son muy similares a los resultados realizados inicialmente por el Departamento de Geoquímica de Geología, y esto permite demostrar que en las salmueras hay una mayor cantidad de magnesio que de calcio, ambos estudios muestran que la salmuera de Bernio Garay lejía normal es la que posee mayor concentración de magnesio y menor de calcio.

Cuadro XIV. Concentración de las especies químicas mayoritarias en las 4 salmueras de interés determinadas por el laboratorio del OVSICORI de la Universidad Nacional en mg/L

Salmuera	Concentración mg/L					
	Sodio	Potasio	Calcio	Magnesio	Cloruro	Sulfato
Santos Prieto lejía cocinada	51288 ±5129	11564 ±694	24 ±2	40465 ±3237	144456 ±14446	38260 ±3826
Santos Prieto lejía normal	39329 ±3933	13762 ±826	7 ±1	48632 ±3890	173280 ±17328	64984 ±6498
Bernio Garay lejía normal	32488 ±3249	14176 ±851	2,3 ±0,2	53784 ±4303	147233 ±14723	50341 ±5034
Diana Colorado lejía cocinada	56390 ±5639	12104 ±726	4,4 ±0,4	46629 ±3730	165316 ±16532	45413 ±4541

Las especies presentes en las salmueras se equiparan con los iones mayoritarios en este tipo de ambientes marinos y que dan lugar a la precipitación de sales como cloruros, sulfatos, carbonatos,²⁵⁵ así como muestran una composición análoga a otras salmueras como las de Uyuni, Atacama, Hombre Muerto, entre otras que tienen alto contenido de sodio, cloruro y magnesio.¹²² Si se compara con otras salmueras que han sido estudiadas se aprecia que, por ejemplo, salmueras provenientes de Qatar de una planta de desalinización poseen concentraciones de Mg de 2879 mg/L, SO₄ 5497 mg/L, Na 24 299 mg/L, K 1094 mg/L;¹⁹⁸ salmueras de Corea se caracterizan por concentraciones de Mg 2226 mg/L, Ca 714 mg/L, Na 17987 mg/L, SO₄ 4766mg/L²⁶¹ que son concentraciones aún más bajas que las salmueras en estudio; en comparación con lagos naturales como el lago Qaidam Basin en Asia que posee concentraciones de Na de 78020mg/L, K 15110 mg/L, Cl 200000 mg/L y de SO₄ de 25500 mg/L se tienen concentraciones más altas en las especies que son valores más similares a las salmueras.²⁶² Este alto contenido es esperable para algunas especies debido al proceso de concentración de la salmuera.

El orden de precipitación de las sales de estos iones depende de la sobresaturación que se de en la salmuera de cada uno de los compuestos, se establece que uno de los primeros compuestos en precipitar es el carbonato de calcio (CaCO₃), seguido del yeso (CaSO₄) y luego la halita (NaCl) incluso es posible que durante la precipitación de la halita coprecipite el yeso.^{255,263} Por consiguiente, en el caso de las salmueras en estudio se sospecha que la mayor cantidad presente en las muestras es de magnesio debido al ambiente de recuperación de las mismas donde es probable que haya precipitado yeso y la especie remanente en la salmuera sea en su mayoría

magnesio, asimismo por el proceso de coprecipitación se espera que haya quedado una concentración baja de calcio y sulfato, detalle que se puede apreciar en algunas salmueras como la de Bernio Garay lejía normal donde disminuye la concentración de calcio y aumenta la de magnesio.

De igual forma, durante la evaporación del agua y la precipitación de las sales la concentración de los iones presentes tiene un cambio. En la Figura 20 se aprecia como al precipitar el yeso se da un incremento de la concentración de calcio y luego una disminución y luego se da un ligero ascenso en la concentración del magnesio a lo largo del proceso, seguidamente se da un aumento en la concentración de sodio y cloruro que da paso a la precipitación de la halita. Además, se da un aumento del bromo, el magnesio, sulfato y potasio.²⁵⁵

Iones como el litio se observa que en grados bajos de evaporación no están presentes y conforme aumenta la evaporación de la salmuera este es detectado y tiene un leve incremento en su concentración,²⁵⁵ este dato tiene relación con los resultados obtenidos en las muestras, donde solo en las lejías se logra detectar litio, nótese que en la Figura 20 la presencia de litio está mucho después de la precipitación de la halita.²⁵⁵

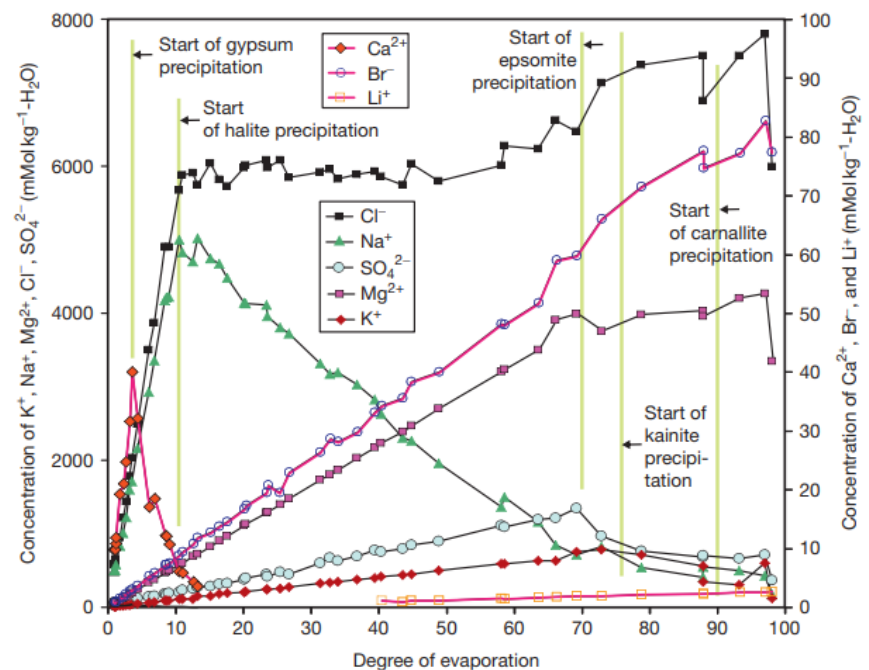


Figura 20. Concentración de iones según el grado de evaporación.²⁵⁵

Los resultados obtenidos respecto al litio son valores sobresalientes, debido a que son concentraciones altas para ser agua de mar, que en general se reportan concentraciones de 0,17-0,18ppm;²⁶⁴ los datos son similares a los de salmueras geotérmicas presentes en volcanes de Costa Rica que tienen un rango de 6-8 ppm²⁶⁵ e incluso similares a salmueras geotérmicas de otros sitios que en general poseen concentraciones de litio de 0,1 a 500 ppm²² como las salmueras de Japón con 10 ppm en Hatchobaru y 4 ppmil en Ohtake,²⁶⁶ en Nueva Zelanda que contienen 11 ppm,²⁶⁷ el salar geotérmico Buhl en Alemania con 41 ppm, el de Dieng en Indonesia con 39,3 ppm;¹⁶³ aunque son valores menores en comparación con salares más extensos como el de Uyuni, Olaroz o lagos como el de Qaidam Basin con concentraciones de 330 mg/L de litio.²⁶²

Asimismo, todas las muestras que poseen litio corresponden a lejías, esto quiere decir que el proceso que las genera, así como la ubicación de las salmueras contribuye a que el litio sea más concentrado en estas muestras. Si se quiere aprovechar este tipo de salmueras es importante considerar la alta concentración de iones como el cloruro, sodio, magnesio para aplicar técnicas de pretratamiento que puedan eliminar o reducir estos iones y permitan una extracción más selectiva.

3.3. Conclusiones

Se observó de la caracterización de las salmueras que las muestras poseen una alta salinidad y pH, en esto se destacan las lejías y hay una relación entre la salinidad y la densidad de las muestras. Con el análisis por cromatografía iónica se tiene que las salmueras poseen alta cantidad de sodio, potasio, calcio, cloruro, sulfato y especialmente magnesio que puede ser aprovechado para otras aplicaciones. El resto de aniones y cationes que se analizaron como fluoruro, bromuro, nitrito, nitrato y amonio no poseen valores significativos o que pudieran ser cuantificables. No obstante, se detecta la presencia de litio solo en 4 salmueras donde las concentraciones de este son comparables principalmente con salmueras geotérmicas, demostrando resultados satisfactorios. Por consiguiente, estas salmueras son las que se toman como punto de partida para el proceso electroquímico.

La técnica de cromatografía iónica se ve un poco limitada por la alta salinidad de las muestras, que son difíciles de filtrar, deben ser muy diluidas y presentan alta cantidad de iones que presentan complicaciones en la detección como el magnesio con el calcio y el amonio con el

sodio. Conjuntamente la determinación del litio presenta complejidad por la cercanía a la señal del sodio que provoca enmascaramiento de la misma y por la baja concentración en comparación a los otros iones, situación similar sucede con el amonio y el sodio y el magnesio y calcio, al respecto se pueden utilizar otras técnicas como la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES/MS) para comparar resultados.

4. CAPÍTULO 3. Extracción de sales de iones de interés por electrólisis de las salmueras del proceso de producción de sal en Costa Rica

4.1. Sección experimental: Metodología para la extracción de iones de interés por medio de la aplicación de precipitación electroquímica

4.1.1. Electrodo y celdas electroquímicas

Se utilizan dos tipos de celdas, una con un electrodo concéntrico de Platino/Iridio 90:10 (electrodo tipo Fischer) que consiste en un electrodo cilíndrico interno (cátodo) y otro cilíndrico externo (ánodo) colocados uno dentro del otro, como se observa en la Figura 21.



Figura 21. Electrodo concéntrico de platino de tipo Fischer

La otra celda se utiliza con electrodos separados de malla de platino de la empresa Heraeus Vectra do Brasil EL 04/1 de Platino/Iridio 90:10, usando como cátodo el electrodo cilíndrico y como ánodo al electrodo plano cuadrado, Figura 22. Un diagrama de las celdas con electrodos separados y con electrodo concéntrico se muestra en las Figuras 23 y 24.



Figura 22. Electrodo separados de malla de platino, EL 04/1 de Platino/Iridio 90:10

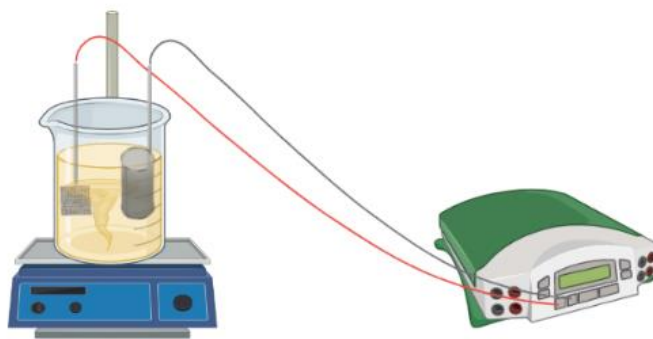


Figura 23. Configuración de la celda de electrólisis con electrodos separados.

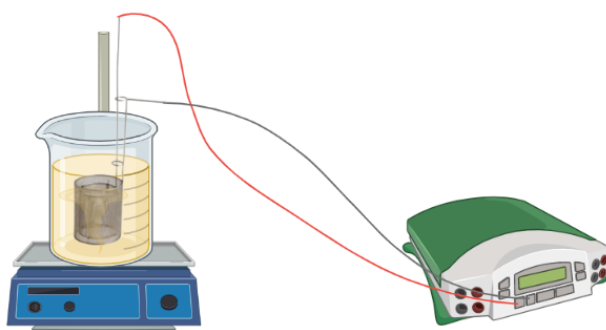


Figura 24. Configuración de la celda de electrólisis con electrodo concéntrico

4.1.2. Fuente de corriente y otros equipos

Se utiliza una fuente de poder de marca Keysight, E3633A con un rango de trabajo de 0-8 V/0-20 V, una plantilla Corning, filtradora al vacío.

4.1.3. Procedimiento de aplicación de electrólisis en salmueras

Una vez filtradas las salmueras se procede con la precipitación electroquímica, para esto se utiliza un beaker de 1000mL donde se colocan 800mL de la salmuera, los electrodos se lavan con agua desionizada, se dejan secar y se monta el sistema de electrodos y el cilindro de CO₂ como se muestra en las Figuras 25 y 26.

Se realizan dos electrólisis, la primera se efectúa como método de acondicionamiento o pretratamiento para precipitar el magnesio, en la segunda se realiza el mismo procedimiento, pero en este caso se utiliza un burbujeo de CO₂ para saturar la disolución y de esta manera propiciar una mayor precipitación de carbonatos tanto de calcio como de litio.

Ambas electrólisis se realizan dentro de la capilla puesto que se puede generar Cl_2 durante el proceso, debido a la presencia de NaCl . Es importante mencionar que este proceso se realizó solo en aquellas salmueras que se consideraron de mayor importancia.

Durante las pruebas se monitorean los datos de la corriente y voltaje aplicado y se aplican diversas condiciones a fin de determinar cuáles son los parámetros que favorecen la precipitación de la salmuera. Inicialmente se aplica un voltaje/corriente por al menos 3 horas con una velocidad de agitación de 6 para asegurar la uniformidad en la transferencia de la salmuera. En el caso del burbujeo de CO_2 se utiliza una frecuencia de burbujeo de 4-5 burbujas por 10s, este se aplica durante 5 minutos antes de la electrólisis y durante el proceso para mantener saturada la salmuera.

Al finalizar el proceso se revisa el electrodo para verificar que se haya producido una precipitación y con acción mecánica se retira el precipitado del electrodo.

Seguidamente se realiza la filtración de la salmuera para recolectar restos de precipitado en esta y almacenar la salmuera para un análisis posterior. Se coloca todo el precipitado obtenido sobre un vidrio reloj para proceder a secarlo a 110°C por 3 horas en la estufa y determinar la masa de precipitado obtenida.

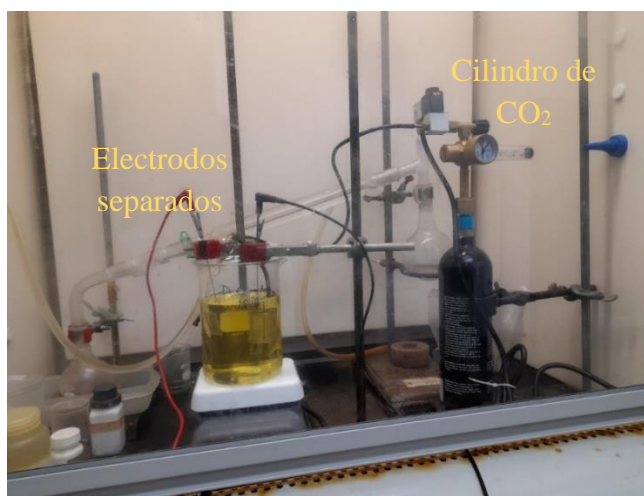


Figura 25. Configuración del sistema de electrólisis para precipitación de salmueras de la producción de sal

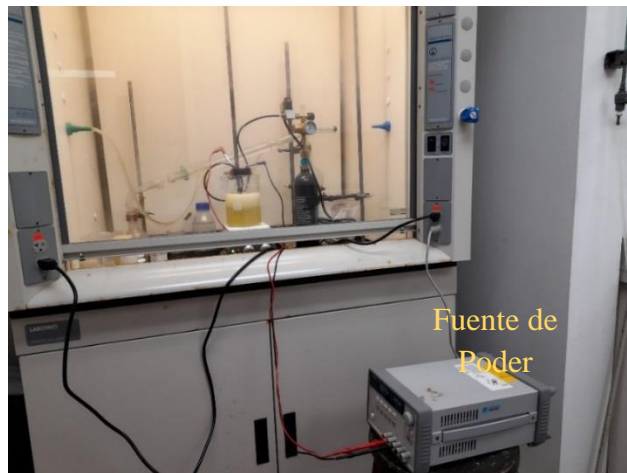


Figura 26. Configuración del sistema de electrólisis para precipitación de salmueras de la producción de sal.

El precipitado final de la electrólisis es almacenado en un vial y analizado por medio de Cristalografía de Rayos X y espectroscopia infrarroja para determinar su composición. La salmuera residual de este proceso, denominada salmuera post electrólisis, es caracterizada por cromatografía iónica para determinar que especies siguen presentes después de la precipitación, como el litio, así también para evaluar el método de desecho de la misma. Un esquema del procedimiento a seguir se muestra en la Figura 27.

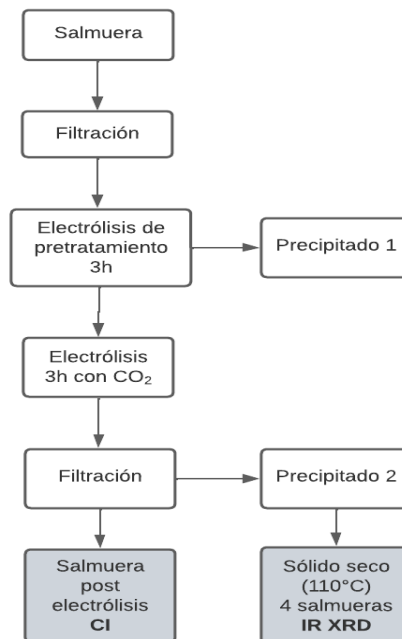


Figura 27. Diagrama general del proceso de electrólisis aplicado a las salmueras

Asimismo, se realiza una electrólisis de optimización de condiciones realizada por 4 horas utilizando la salmuera de Diana Colorado lejía cocinada, del precipitado inicial (precipitado #1) se prepara una disolución y se prepara otra con el precipitado final (precipitado #2) para ser analizadas por cromatografía iónica a fin de conocer si iones como el litio están presentes en el precipitado o si solo se mantienen en la salmuera, para ello se disuelven 2g de precipitado en 250mL. Un esquema general del proceso a seguir en esta etapa se muestra en la Figura 28.

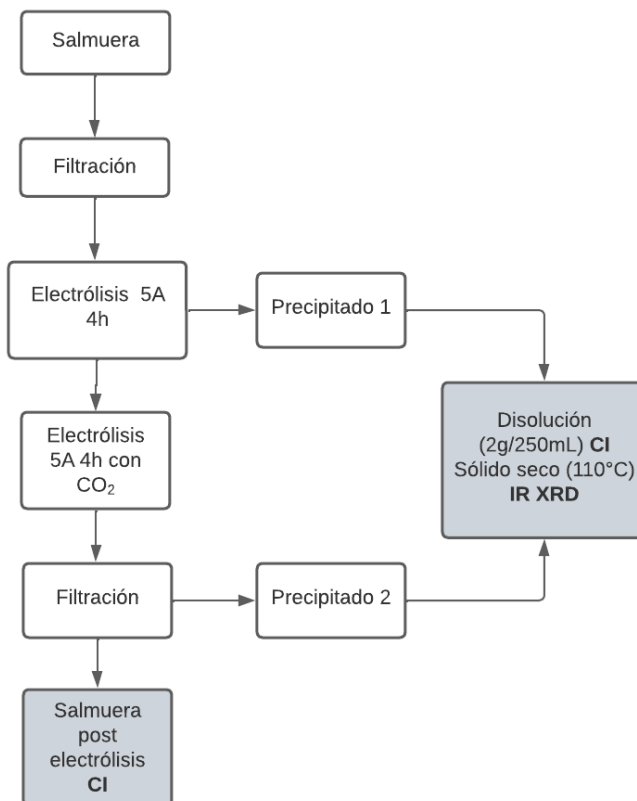


Figura 28. Diagrama general del proceso de electrólisis optimizado aplicado a la salmuera de Diana Colorado lejía cocinada por 4 horas y las muestras obtenidas para análisis

4.1.4. Determinación del área del electrodo para cálculo de densidad de corriente

Para realizar el reporte de la densidad de corriente aplicada se determina el área del electrodo cilíndrico utilizado de forma separada. El método de cálculo utilizado se muestra a continuación y la información referente se presenta en el cuadro XV.

Cálculo del área superficial del electrodo

Cuadro XV. Información del electrodo separado de Pt/Ir 05/1 utilizado en la electrólisis²⁶⁸

Diámetro electrodo	Radio electrodo	Altura electrodo	Diámetro alambre	Ancho poro
30mm	15mm	40mm	0,120 mm	0,5mm

Cálculo de área de electrodo cilíndrico

$$A = 2\pi rh$$

$$A = 2\pi * 15 * 40$$

$$A_{electrodo} = 3769,9 \text{ mm}^2$$

Cálculo de unidades por área del electrodo

La longitud de una unidad de malla está compuesta por 2 alambres y un poro, es decir 2 veces el diámetro del alambre y el ancho del poro, por lo tanto, en una longitud de 2 unidades existe una longitud de 3 diámetros y 2 anchos de poro para un total de 1,36 mm (Figura 29).

Si se determina un área de un cuadrado de 2x2 se tiene un total de 1,8496 mm² que corresponde a 4 unidades de malla.

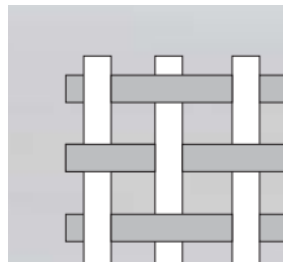


Figura 29. Estructura de 2 unidades de malla

Al realizar una relación entre esta área y el área total del electrodo se tiene que:

$$1,8496 \text{ mm}^2 = 4 \text{ unidades}$$

$$3769,9 = x \text{ unidades}$$

Donde se tiene que:

$$x \text{ unidades} = 8152,9 \text{ unidades de malla}$$

Es decir, un total de 8152,9 unidades de malla en todo el electrodo.

Cálculo de área superficial total del electrodo

Según el artículo de Lee *et al*, 2021,^{269,270} se puede realizar el cálculo de área con las siguientes fórmulas:

$$\text{Área de segmento independiente} = \pi * \frac{1}{2} * s * w$$

$$\text{Área de segmento de unión} = \pi * \frac{3}{2} * \frac{1}{4} * s^2$$

Donde:

s= ancho alambre

w= ancho de poro

Como se observa en la Figura 30.

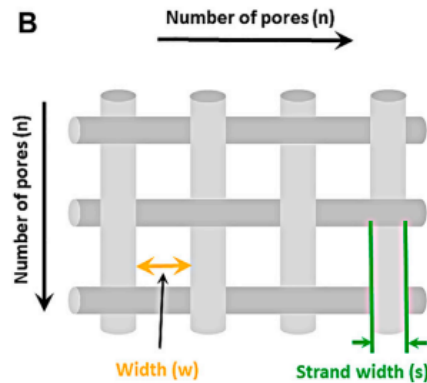


Figura 30. Ancho de alambre y ancho de poro representados en la malla

Donde se obtiene para el caso del electrodo de este trabajo

$$\text{Área de segmento independiente} = \pi * \frac{1}{2} * 0,120 * 0,500$$

$$\text{Área de segmento independiente} = 0,094 \text{ mm}^2$$

$$\text{Área de segmento de unión} = \pi * \frac{3}{2} * \frac{1}{4} * 0,120^2$$

$$\text{Área de segmento de unión} = 0,0170 \text{ mm}^2$$

Luego se multiplica el área de cada sección por el número de segmentos correspondientes. Para el cálculo de la cantidad de segmentos se siguen las siguientes fórmulas:

$$\text{segmentos independientes} = 2 * n * (n + 1)$$

$$\text{segmentos de unión} = (n + 1)^2$$

Donde n= número de poros, contados a lo largo y a lo ancho como una única unidad

Ejemplo:

Unidad de n=2 poros totales= 4, como se muestra en la Figura 31.

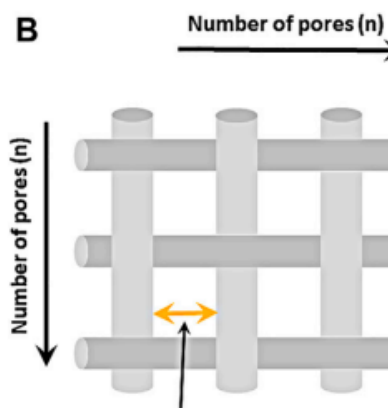


Figura 31. Relación entre número de 2 poros y número de poros total 4

Lo cual deja ver que la relación entre el número de poros y el total es cuadrática.

Donde según la cantidad de unidades calculadas anteriormente:

$$8152,9 \text{ unidades de malla}$$

$$n = \sqrt{8152,9 \text{ unidades de malla}}$$

$$n = 90,3$$

$$\text{segmentos independientes} = 2 * 90,3 * (90,3 + 1)$$

$$\text{segmentos independientes} = \mathbf{16488,8}$$

$$\text{segmentos de unión} = (90,3 + 1)^2$$

$$\text{segmentos de unión} = \mathbf{8335,7}$$

$$\text{Área de segmento independiente} = 0,094 \text{ mm}^2 * 16488,8$$

$$\text{Área de segmento independiente total} = \mathbf{1549,9 \text{ mm}^2}$$

$$\text{Área de segmento de unión} = 0,0170 * 8335,7 \text{ mm}^2$$

$$\text{Área de segmento de unión total} = \mathbf{583,5 \text{ mm}^2}$$

$$\text{Área total} = \text{Área de segmento independiente} + \text{Área de segmento de unión}$$

$$\text{Área total} = 1549,9 \text{ mm}^2 + 583,5 \text{ mm}^2$$

$$\text{Área total} = \mathbf{2133,4 \text{ mm}^2}$$

$$\text{Área total electrodo separado} = \mathbf{21,33 \text{ cm}^2}$$

$$\text{Área total electrodo concéntrico} = \mathbf{70 \text{ cm}^2}$$

4.2. Resultados

4.2.1. Proceso de electrólisis de las salmueras para precipitación de sales de iones de interés

Con conocimiento de la composición de las salmueras se establece la prioridad de aplicación del método electroquímico en las 4 muestras que contienen litio, ya que este es uno de los elementos de mayor interés, que serían las de Santos Prieto lejía cocinada, Santos Prieto lejía normal, Bernio Garay lejía normal y Diana Colorado lejía cocinada. Antes de este procedimiento se realizaron pruebas preliminares para tener una noción de las condiciones que deberían utilizarse para la precipitación de las salmueras que poseen los iones de interés, esto se muestra en el Anexo 5.

Debido a que las salmueras poseen un alto contenido en magnesio se quiere permitir inicialmente la precipitación del magnesio, que como se establece es un elemento inhibidor que va a precipitar antes que el calcio, para luego favorecer la precipitación de otros compuestos. Para ello se plantea la precipitación de la salmuera en 2 etapas, la primera va a permitir la precipitación del magnesio de la salmuera por electrólisis sin el uso de CO₂ y luego se da una precipitación con el

uso de CO₂ en el proceso que puede favorecer la precipitación de otros compuestos como el carbonato de calcio y carbonato de litio.²⁰³

En las distintas pruebas se realizan variaciones en las condiciones aplicadas a fin de lograr la combinación de condiciones que favorecen la precipitación de estas salmueras, los cambios se dan en el tipo de electrodo como el uso de un electrodo concéntrico de platino y electrodos de malla separados; en la dilución de la salmuera, el uso de CO₂ y la variación en los valores de voltaje y corriente, un resumen de las condiciones aplicadas para cada una de las salmueras en las primeras pruebas se muestra en el cuadro XVI.

Cuadro XVI. Resumen de los parámetros de precipitación aplicados en la electrólisis de las salmueras

Salmuera	Condiciones							
	Electrodo concéntrico	Electrodos separados	Voltaje (V)	Corriente (A)	Densidad de corriente (A/cm ²)	CO ₂	Diluido	Precipita
Santos Prieto Lejía Cocinada	x	-	3	1,540	0,022	-	-	SÍ
	x	-	3	1,624	0,023	x	-	NO
	-	x	3	0,440	0,021	x	-	NO
	-	x	3,5	0,130	0,006	x	-	NO
Santos Prieto Lejía Normal	x	-	3	1,463	0,021	-	-	SÍ
	x	-	3	13-12	0,186	x	-	NO
	-	x grafito	4	0,185	-	x	-	NO
	x	-	3-2	9- 7,00	0,129	x	x	NO
	-	x	3	0,390	0,018	-	x	NO
Bernio Garay Lejía	x	-	3	0,308	0,004	-	-	NO
	x	-	3	2,181	0,031	x	-	NO
	-	x	3	0,214	0,010	x	x	NO
Diana Colorado Lejía	x	-	3	14,30	0,204	-	-	NO
	x	-	4	5,370	0,077	-	-	SÍ
	x	-	3	1,585	0,023	x	-	NO
	-	x	3	0,748	0,035	x	-	NO

En la mayoría de los métodos de electrólisis aplicados en agua de mar y salmueras se identifica el potencial de 3 V como un valor que da buenos resultados por un tiempo de 3 horas, por eso se utilizan estos parámetros inicialmente. De estas condiciones aplicadas se tiene que la salmuera de Santos Prieto lejía cocinada inicia la electrólisis en 3V/1,570 A y sí se obtiene precipitado; la de Santos Prieto lejía normal empieza el proceso de electrólisis en 3V/1,463 A y también se obtiene

precipitado, pero requiere 45 minutos para que se establezca la corriente y se inicie la electrólisis. La de Bernio Garay lejía normal inicia en 3V/0,308 A, pero de esta muestra no se obtiene precipitado. Al aplicar el proceso en la salmuera de Diana Colorado lejía normal no se logra una corriente estable, esta no desciende de 13 A en 70 minutos, por ello se decide aumentar el voltaje a 4 V porque al ser muestras más concentradas en sales requieren de mayor energía, con este cambio sí se obtiene precipitado, los precipitados obtenidos en esta primera electrólisis son escasos, es decir no alcanzan el gramo de compuesto.

Seguidamente se realiza la segunda electrólisis de las salmueras, sin embargo, se aprecia como en estas pruebas no se obtienen precipitados aún con el uso de CO₂, así que se hace una revisión de las condiciones utilizadas para evaluar que parámetros no están favoreciendo la precipitación. Uno de los primeros aspectos que se decide modificar es el electrodo utilizado, esto porque se observó que el electrodo concéntrico al tener el ánodo y cátodo con un espacio pequeño de separación entre ellos no generaba un buen flujo que permitiera la precipitación, así como la alta conductividad de las salmueras generaba corrientes muy altas con el uso de este electrodo que dificultaban el proceso. Se hace uso entonces de electrodos separados de malla, uno plano utilizado como ánodo y otro cilíndrico de mayor tamaño utilizado como cátodo, colocándolos con una separación considerable de 4cm y para compensar la distancia el cátodo usado es de mayor tamaño. Es posible observar que con electrodo concéntrico se alcanzan en la mayoría de pruebas densidades de corriente bajas que van de 0,004-0,031 A/cm² y en otras se logran algunas densidades de corriente altas de 0,204 A/cm², pero no favorecen la precipitación; mientras que con los electrodos separados a esos valores de voltaje aplicado se alcanzan en su mayoría densidades de corriente bajas que tampoco favorecen la precipitación. Entonces, con este primer cambio de electrodos, voltaje de 3V, corrientes bajas y probando en algunas salmueras una dilución no se obtienen precipitados.

4.2.2. Precipitación exitosa de las salmueras por el método electroquímico

Hasta este punto las únicas variables que se han modificado han sido el electrodo, que como se mencionó, con el uso de los electrodos separados se requería de menor corriente al aplicar el mismo voltaje y por ello se obtienen densidades de corriente más bajas en comparación con el electrodo concéntrico; la aplicación de la primera electrólisis, es decir se utilizaron salmueras pretratadas y no tratadas, y el efecto de la dilución de la salmuera, sin obtener un resultado favorable, por lo que se plantea realizar un cambio en el parámetro de la corriente aplicada para

mantener este valor constante y variar el voltaje en las siguientes pruebas, ya que posiblemente el efecto esté dado por la densidad de corriente y no por los otros factores que ya se han utilizado. A su vez se resalta que el electrodo concéntrico parece no favorecer la precipitación, ya que con este se alcanzaron densidades de corriente altas y bajas y no se obtuvieron resultados satisfactorios, por ello solo se utilizan en estas pruebas los electrodos separados.

La escogencia de la corriente aplicada se da al revisar los datos de las salmueras que sí generaron precipitado, empleando la corriente en la cual se inició la electrólisis, así como aplicar una determinada corriente por 1 hora y revisar si generaba precipitado, en caso contrario se aumenta la corriente. Las condiciones aplicadas para estas pruebas se muestran en el cuadro XVII.

Cuadro XVII. Resumen de parámetros utilizados en electrólisis de precipitación de las salmueras con CO₂ y electrodos separados.

Salmuera	Voltaje (V)	Corriente (A)	Densidad de corriente (A/cm ²)	Tiempo (min)	Precipita
Santos Prieto lejía normal diluida	6-5	1,550	0,073	180	Sí/ 1,1g
Diana Colorado lejía cocinada	8-6	5,556	0,260	180	Sí/7,3g
Bernio Garay lejía normal	8,8	5,543	0,260	180	Sí/2,6g
Santos Prieto lejía cocinada	8-7	5-4	0,234	180	Sí/7,1g

Para la muestra de Santos Prieto lejía normal diluida (200mL de salmuera en 600mL de agua desionizada) utilizada en la última electrólisis se aplica por 1 hora una corriente de 1,407A donde al revisar se detecta la formación de un precipitado, por lo que se decide realizar esta prueba desde cero utilizando CO₂, los electrodos separados y aplicando 1,550 A por 3 horas de manera constante y sí se logra obtener precipitado, se tiene un valor de densidad de corriente para esta aplicación de 0,073 A/cm² que es un valor de densidad mayor a los aplicados en las pruebas anteriores que iban de 0,006-0,0035 A/cm². Se puede notar que el precipitado se adhiere en la superficie del electrodo en la Figura 32, el precipitado tiene un aspecto viscoso similar a una gelatina, que es característico de la brucita (Mg(OH)₂).

El espectro infrarrojo de este precipitado se muestra en la Figura 33, donde se observa que se tienen señales indicativas de grupos como el OH, C-O y metal-O,²⁷¹⁻²⁷³ esta muestra no posee señales en 1180 cm^{-1} , ni en 990 y 880 cm^{-1} , por lo que no hay evidencia de presencia de CO_3 .



Figura 32. Precipitado de la muestra de Santos Prieto lejía normal diluida.

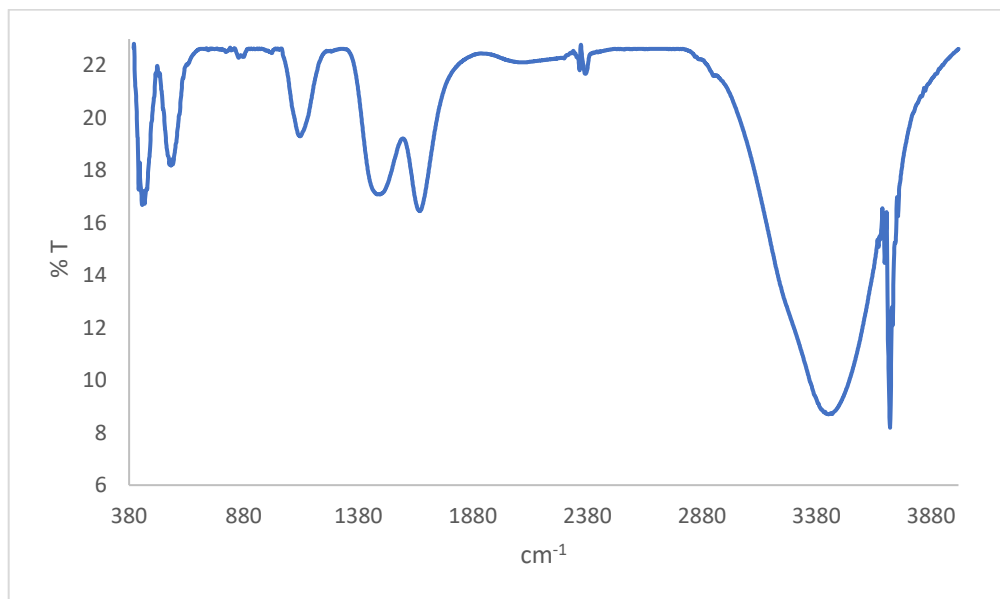


Figura 33. Espectro infrarrojo de la muestra de Santos Prieto Lejía Normal diluida

Como esta muestra es diluida se realizan las siguientes pruebas sin diluir las salmueras para detectar si existe algún efecto relacionado a esta dilución. Se realiza la prueba con Diana Colorado lejía cocinada aplicando las mismas condiciones anteriores y usando 5-3 A de manera constante por las 3 horas y se logra obtener precipitado, en este caso se consigue una mayor

formación de precipitado lo que deja ver el efecto de la dilución, este precipitado se muestra en la Figura 34. El espectro de infrarrojo de este precipitado se muestra en la Figura 35.

Se prosiguen las pruebas bajo estas condiciones con la salmuera de Bernio Garay lejía normal y Santos Prieto lejía cocinada con valores aproximados a 5 A por las 3 horas, obteniendo en ambos casos precipitado. Los espectros de infrarrojo de estos precipitados se muestran en las Figuras 36 y 37. El espectro de infrarrojo obtenido de Bernio Garay lejía normal muestra señales de grupos OH, C-O y M-O, de igual forma el de Santos Prieto lejía cocinada y el de Diana Colorado lejía cocinada.^{274,275} Un resumen de las señales presentes en el infrarrojo de los precipitados obtenidos por electrólisis se muestra en el cuadro XVIII.



Figura 34. Precipitado de la muestra de salmuera Diana Colorado lejía cocinada sin diluir.

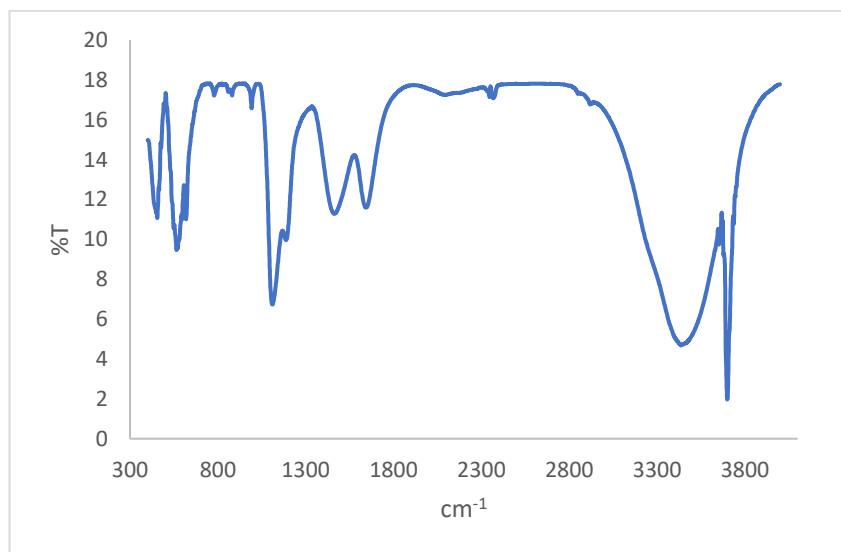


Figura 35. Espectro infrarrojo de la muestra Diana Colorado Lejía Cocinada

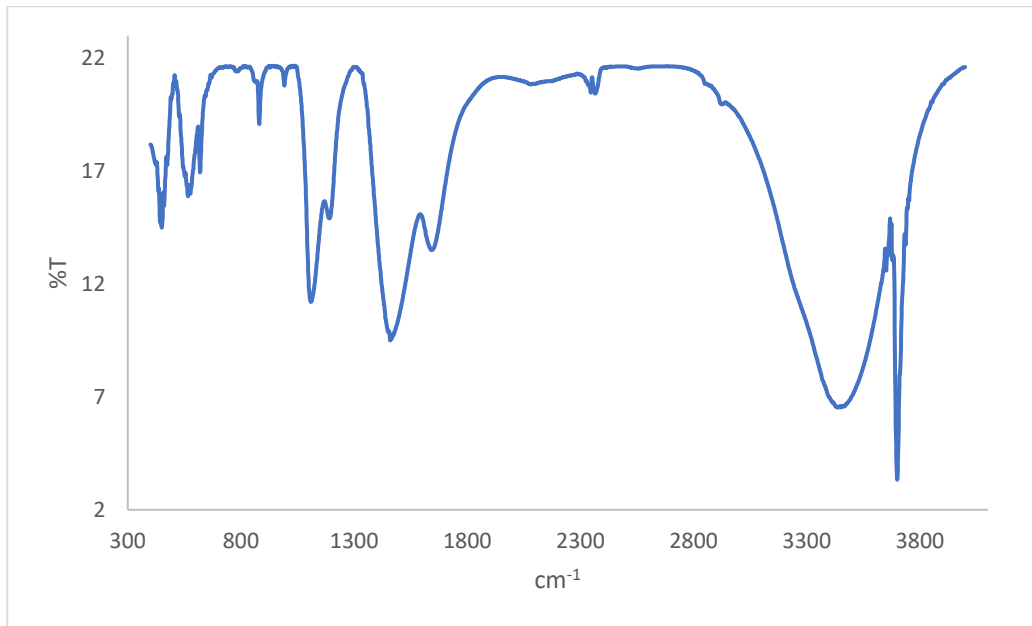


Figura 36. Espectro infrarrojo de la muestra de Bernio Garay Lejía Normal

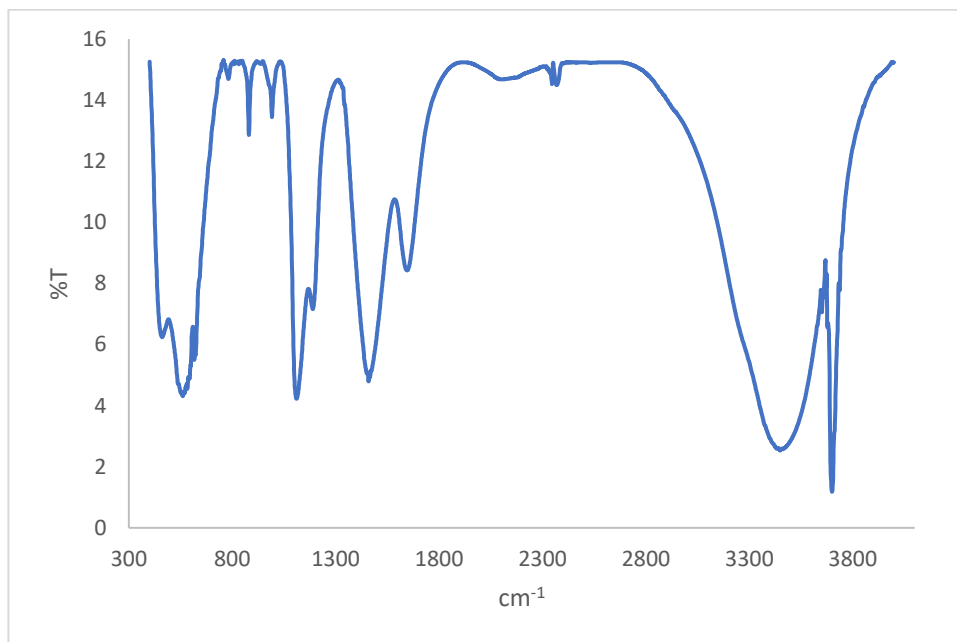


Figura 37. Espectro infrarrojo de la muestra Santos Prieto Lejía Cocinada

Cuadro XVIII. Señales presentes en el infrarrojo en los precipitados obtenidos por electrólisis

Salmuera				Señal
Santos Prieto lejía normal	Bernio Garay lejía normal	Santos Prieto lejía cocinada	Diana Colorado lejía cocinada	
3430 cm ⁻¹	3436cm ⁻¹	3448cm ⁻¹	3435 cm ⁻¹	O-H
1648cm ⁻¹	1642cm ⁻¹ y 1459 cm ⁻¹	1645 cm ⁻¹ y 1459 cm ⁻¹	1643 cm ⁻¹ y 1461 cm ⁻¹	flexión de O-H
1474 cm ⁻¹	1189 cm ⁻¹	1186cm ⁻¹	1186cm ⁻¹	tensión C-O u O-H
1126cm ⁻¹	1108cm ⁻¹	1111cm ⁻¹	1110 cm ⁻¹	O-H
	969cm ⁻¹ y 880 cm ⁻¹	989cm ⁻¹ y 880cm ⁻¹	991 y 880 cm ⁻¹	CO ₃
563 cm ⁻¹	555cm ⁻¹	560cm ⁻¹	564 cm ⁻¹	M-O

Por otro lado, se analizan los espectros de difracción de rayos X de estos 4 precipitados obtenidos, donde las 4 muestras presentan picos de mayor intensidad correspondientes a Mg(OH)₂ y a NaCl, un estudio de fases muestra otros compuestos que pueden estar presentes pero con intensidades muy bajas como la Nortpurita (Figuras 38-41),²⁷⁶⁻²⁷⁸ lo que permite decir que el precipitado obtenido es una mezcla de Mg(OH)₂ y NaCl . En el Cuadro XIX se muestran las principales señales de cada uno de los precipitados.

Cuadro XIX. Principales señales presentes en los espectros de difracción de rayos x de los precipitados obtenidos del proceso de electrólisis.²⁷⁶⁻²⁷⁸

Salmuera				Señal
Santos Prieto lejía normal	Bernio Garay lejía normal	Santos Prieto lejía cocinada	Diana Colorado lejía cocinada	
18°, 33°, 38°, 51°, 58°, 62° y 68°	18°, 38°, 51°, 59°, 62°	18°, 38°, 51°, 58° y 62°	18°, 38°, 51°, 58°	Mg(OH) ₂
32°, 45°, 56°	27°, 32°, 46°, 56°	27°, 32°, 46°, 56°, 66°	27°, 32°, 46°, 56°, 66°	NaCl

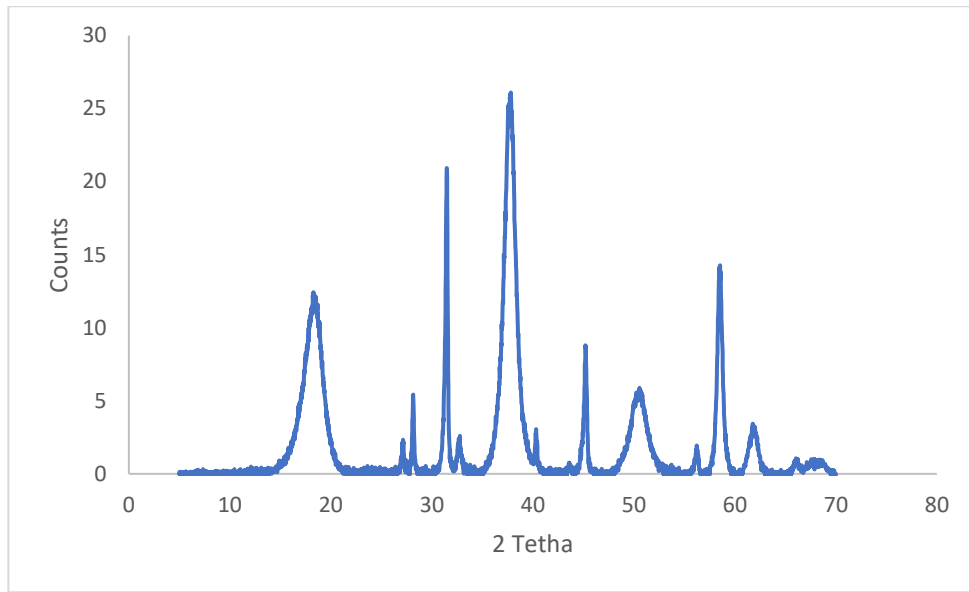


Figura 38. Espectro de difracción de rayos X de la muestra Santos Prieto Lejía Normal diluida

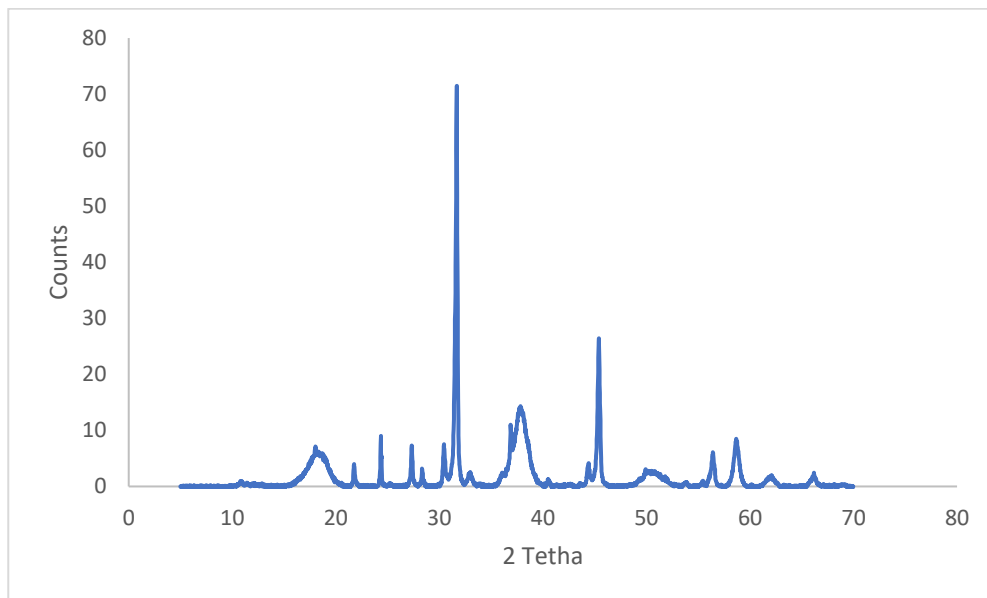


Figura 39. Espectro de difracción de rayos X de la muestra Bernio Garay Lejía normal

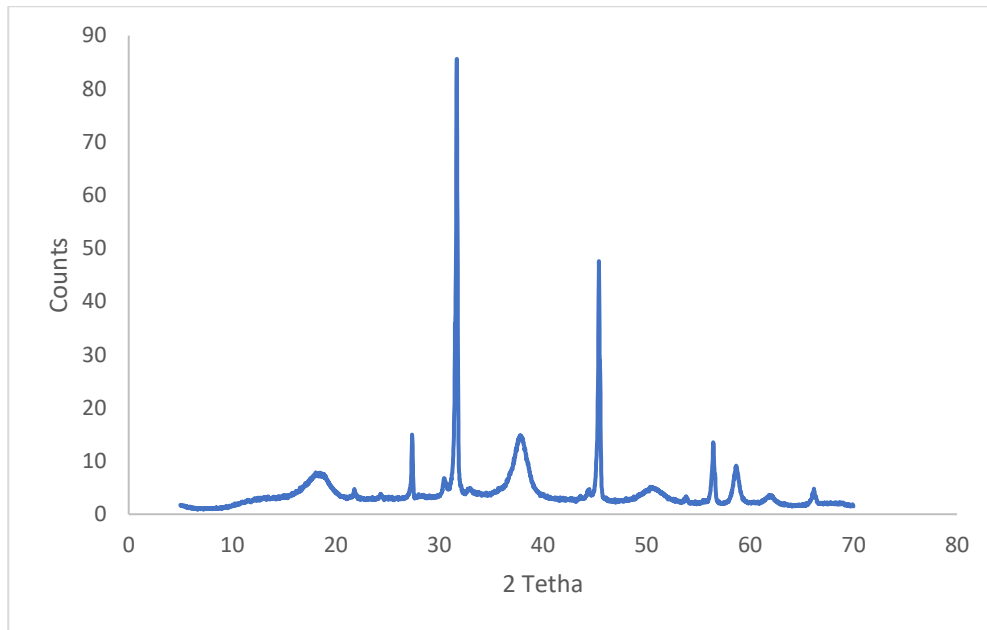


Figura 40. Espectro de difracción de rayos X de la muestra Diana Colorado Lejía cocinada

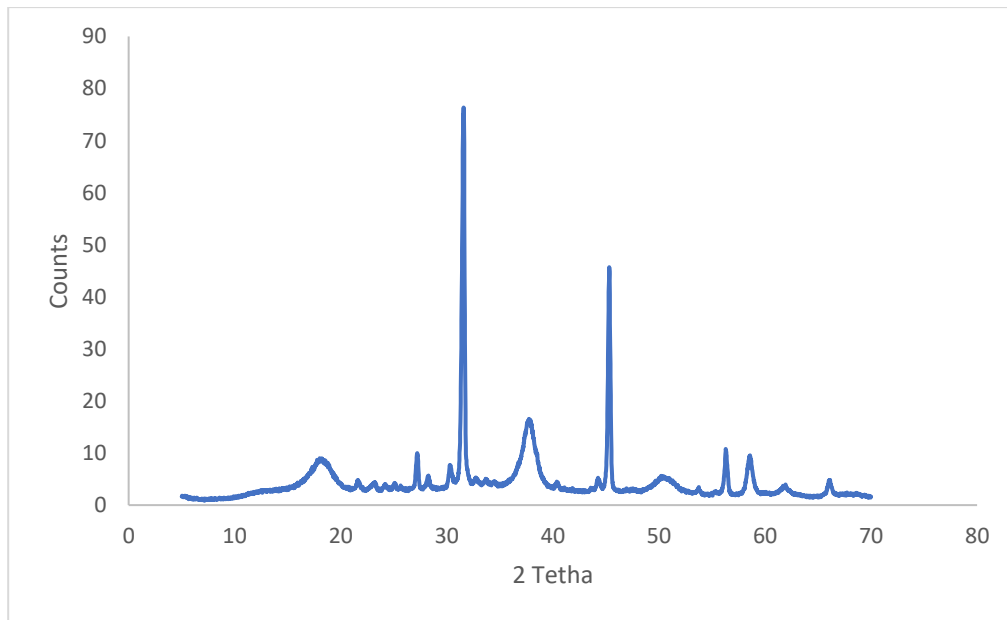


Figura 41. Espectro de difracción de rayos X de la muestra Santos Prieto Lejía Cocinada

Las cantidades obtenidas de estas precipitaciones son mayores si se comparan con las precipitaciones iniciales que no alcanzaban el gramo de compuesto. Así para la salmuera de Santos Prieto lejía normal se obtienen 1,1g, para la de Diana Colorado lejía cocinada 7,3g, para Bernio Garay lejía normal 2,6g y para Santos Prieto lejía cocinada 7,1 g. De estos datos se

aprecia como la lejía diluida es la que genera menos precipitado lo cual es consistente con la disminución de la concentración de los iones en la muestra.

Respecto a la caracterización de las 4 salmueras de interés por cromatografía iónica posterior al proceso de electrólisis por 3 horas se presentan los resultados en el cuadro XX.

Cuadro XX. Concentración de las especies químicas mayoritarias en las 4 salmueras de interés post electrólisis de 3 horas determinadas por el laboratorio del OVSICORI de la Universidad Nacional en mg/L

Salmuera	Concentración mg/L						
	Litio	Sodio	Potasio	Calcio	Magnesio	Cloruro	Sulfato
Santos Prieto lejía normal diluida	-	-	-	-	-	-	-
Santos Prieto lejía cocinada	3,3 ±0,3	5593 ±1118	335 ±67	2634 ±263	1101 ±110	1390 ±139	278 ±56
Bernio Garay lejía normal	3,1 ±0,3	36073 ±7214	15496 ±3099	2,1 ±0,2	58254 ±5825	169958 ±16996	57298 ±11460
Diana Colorado lejía cocinada	1,5 ±0,1	58034 ±11607	12433 ±2487	29 ±3	44916 ±4492	153386 ±15338	43436 ±11460

De este análisis se tiene que la salmuera de Santos Prieto normal diluida no se pudo cuantificar debido a errores en la detección. Las salmueras sin diluir muestran que la concentración de litio disminuyó después de la electrólisis, esto puede indicar que parte del litio presente en las salmueras se encuentra contenido en el precipitado. Las otras especies no se comportaron igual en las distintas salmueras, algunas disminuyeron otras aumentaron de concentración, pero los resultados muestran que las salmueras siguen teniendo un alto contenido en magnesio, en el Cuadro XXI se muestra el cambio en concentración de las especies de litio, calcio y magnesio antes y después del proceso de electrólisis.

Cuadro XXI. Cambio en concentración de las especies de litio, calcio y magnesio antes y después del proceso de electrólisis de 3 horas en mg/L

Salmuera	Concentración mg/L					
	Antes de electrólisis			Después de electrólisis		
	Litio	Calcio	Magnesio	Litio	Calcio	Magnesio
Santos Prieto lejía cocinada	2,2±0,2	24 ±2	40465 ±3237	3,3 ±0,3	2634 ±263	1101 ±110
Bernio Garay lejía normal	4,3±0,4	2,3 ±0,2	53784 ±4303	3,1 ±0,3	2,1 ±0,2	58254 ±5825
Diana Colorado lejía cocinada	2,3±0,2	4,4 ±0,4	46629 ±3730	1,5 ±0,1	29 ±3	44916 ±4492

4.2.3. Electrólisis para la precipitación de salmueras optimizada

Se decide realizar una prueba de optimización de condiciones por 4 horas con el fin de constatar los resultados obtenidos y determinar si con el tiempo se obtiene mayor precipitado. La salmuera que se utiliza para este procedimiento es la de Diana Colorado lejía cocinada, a esta se le aplica 9-7 V constantes, una corriente de 5-4,8 A por 4 horas para la primera electrólisis sin CO₂, donde se logra obtener precipitado para un total de 16,8g. Posterior a esto, se aplica la segunda electrólisis de tratamiento utilizando 8-7 V, 5-4,8 A por 4 horas, de esta se obtiene 20,6g de precipitado; esto es el triple que lo obtenido al realizar la prueba por 3 horas. La densidad de corriente aplicada en este caso es similar a las pruebas anteriores, con valores de 0,230 A/cm².

Para la electrólisis estandarizada de Diana Colorado lejía cocinada por 4 horas se obtienen 2 precipitados que son analizados por infrarrojo y XRD. El resultado de los espectros de infrarrojo del precipitado 1 (sin uso de CO₂) y del precipitado 2 (con uso de CO₂) indican señales sugerentes de grupos OH, C-O y de M-O,²⁷¹ ver Figuras 42 y 43.

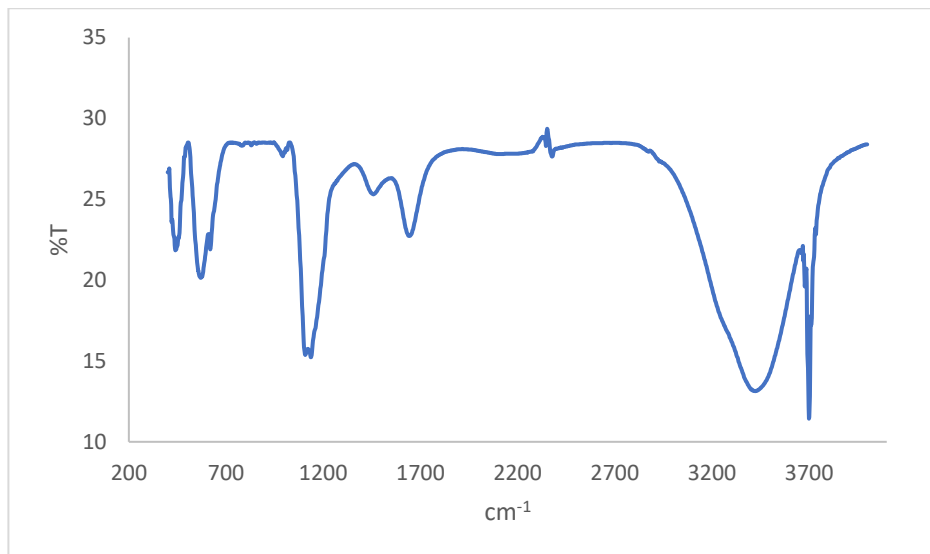


Figura 42. Espectro de infrarrojo para la muestra de Diana Colorado Lejía cocinada, electrolisis por 4 horas sin CO₂

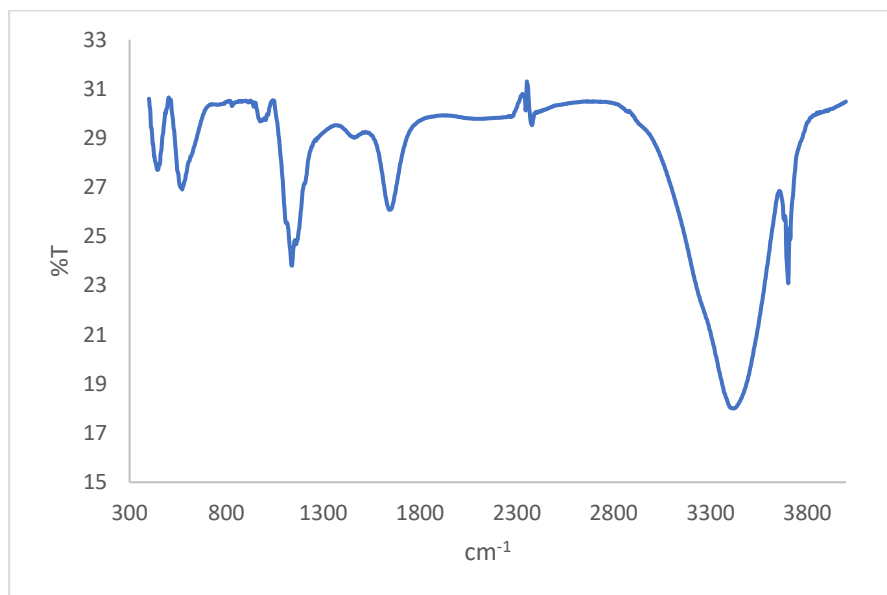


Figura 43. Espectro infrarrojo para la muestra de Diana Colorado lejía cocinada, de electrolisis por 4 horas con CO₂

Los espectros de difracción de rayos X obtenidos de los precipitados de este proceso muestran señales que indican composición de Mg(OH)₂ y NaCl en ambos (Figuras 44 y 45), no se observan diferencias por el uso de CO₂ en los precipitados y no hay evidencia de señales de otros compuestos en la muestra. En el cuadro XXII se muestran las señales de estos espectros de infrarrojo y difracción de rayos X.

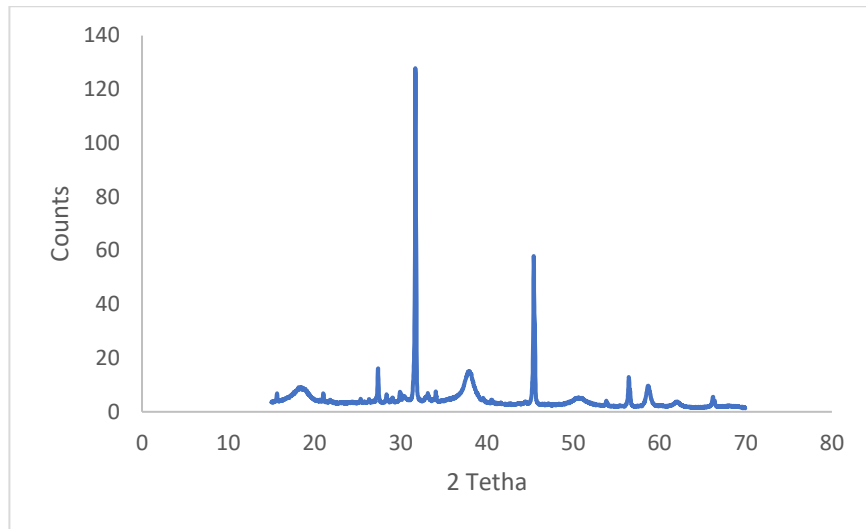


Figura 44. Espectro de difracción de rayos X de la muestra de Diana Colorado Lejía Cocinada, electrólisis por 4 horas sin CO₂

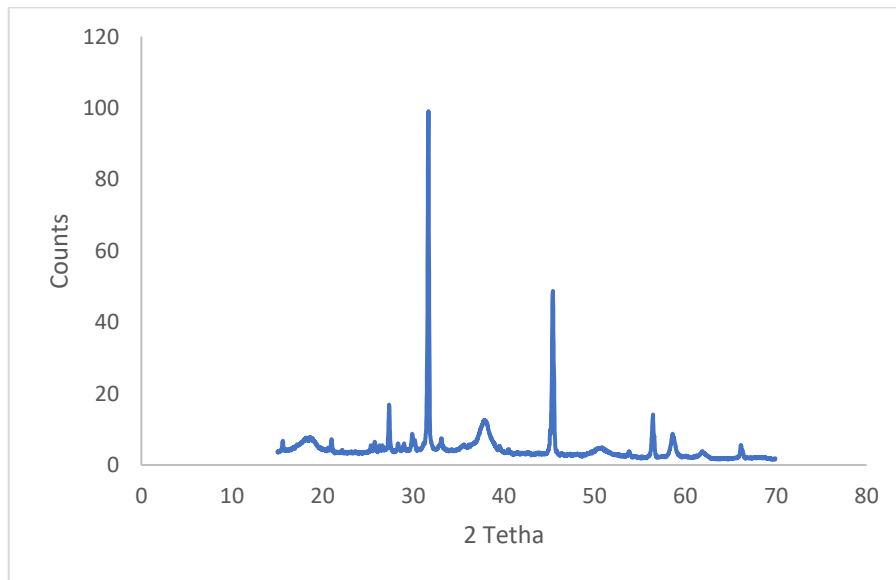


Figura 45. Espectro de difracción de rayos X de la muestra de Diana Colorado Lejía Cocinada de electrólisis por 4 horas con CO₂

Cuadro XXII. Resultados de los espectros de infrarrojo y difracción de rayos X de los precipitados obtenidos de la electrólisis estandarizada de la salmuera de Diana Colorado lejía cocinada por 4 horas.

Salmuera Diana Colorado lejía cocinada					
Precipitado #1 4h sin CO ₂	Precipitado #2 4h con CO ₂	Grupo	Precipitado #1 sin CO ₂	Precipitado #2 4h con CO ₂	Compuesto
Infrarrojo			Difracción de rayos X		
Señal			Señal		
3700 cm ⁻¹ 3422 cm ⁻¹ 1642 cm ⁻¹	3701 cm ⁻¹ 3414 cm ⁻¹ 1646 cm ⁻¹	O-H	18°, 38°, 51°, 58°	18°, 38°, 51°, 58°	Mg(OH) ₂
1137 cm ⁻¹	1137 cm ⁻¹	tensión C-O u O-H	27°, 32°, 45°, 57°, 66°	27°, 32°, 45°, 57°, 66°	NaCl
570 cm ⁻¹ y 440 cm ⁻¹	571 cm ⁻¹ y 444 cm ⁻¹	M-O			

Los valores de cromatografía iónica de la salmuera post electrólisis de 4 horas de Diana Colorado lejía cocinada, revela que la cantidad de litio disminuyó en la salmuera después de la electrólisis pasando de 2,3 mg/L a 1,8 mg/L, el calcio aumenta en concentración y el magnesio disminuye su concentración después del proceso por la precipitación del compuesto. Los resultados de la cromatografía iónica de la disolución elaborada con el precipitado #1 de este proceso muestran que hay presencia de litio en el precipitado dando una concentración de 1,4 mg/L y la disolución del precipitado #2 obtenido con CO₂ presenta una concentración del 1,1 mg/L, esto indica que parte del litio está precipitando junto al magnesio y otra parte se mantiene en la salmuera.

El contenido de magnesio se reduce respecto a la salmuera inicial pasando de 46629 mg/L a 42650 mg/L en la salmuera post electrólisis, en la disolución del precipitado #1 se obtiene una concentración de 2028 mg/L y en la del precipitado #2 una de 2150 mg/L. Se aprecia un aumento en la concentración de calcio en los precipitados y la salmuera final, para la disolución del precipitado #1 se tiene una concentración de calcio de 139 mg/L y para el precipitado #2 de 101 mg/L, la salmuera final del proceso de electrólisis posee una concentración de calcio de 43 mg/L. Respecto al uso de CO₂ se nota como el precipitado obtenido sin el uso de este tiene un valor de litio y de calcio similar al precipitado obtenido con el uso de CO₂ lo cual deja ver que no hay un efecto significativo con el uso de este de este modo la precipitación podría realizarse sin uso de

CO₂; se tiene además alta concentración en estas disoluciones de Na y Mg y hay presencia de iones como Br, SO₄ y K. Estos datos se presentan en el cuadro XXIII y en la Figura 46 se muestra un esquema con la distribución de estos iones durante el proceso de electrólisis, donde después de la primera electrólisis se obtiene un precipitado con 18% del litio inicial, 1,36% del magnesio inicial y se da un aumento del calcio; luego de la segunda electrólisis el precipitado contiene 15% del litio inicial, 1,44% del magnesio inicial y un aumento en el contenido de calcio, y la salmuera final contiene 78% de contenido del litio inicial y 91% del magnesio inicial.

Cuadro XXIII. Concentración de las especies químicas mayoritarias en la salmuera post electrólisis de 4 horas y las disoluciones preparadas con el precipitado de la salmuera Diana Colorado lejía cocinada determinadas por el laboratorio del OVSICORI de la Universidad Nacional en mg/L.

Salmuera	Concentración mg/L						
	Litio	Sodio	Potasio	Calcio	Magnesio	Cloruro	Sulfato
Diana Colorado lejía cocinada precipitado#1	1,4 ±0,1	3446 ±689	199 ±40	139 ±14	2028 ±203	5226 ±523	641 ±128
Diana Colorado lejía cocinada precipitado#2	1,1 ±0,1	3474 ±695	189 ±38	101 ±10	2150 ±215	6534 ±653	773 ±155
Diana Colorado lejía cocinada post electrólisis 4 horas	1,8 ±0,2	59081 ±11816	13452 ±2690	43 ±4	42650 ±4265	148981 ±14898	48484 ±9697

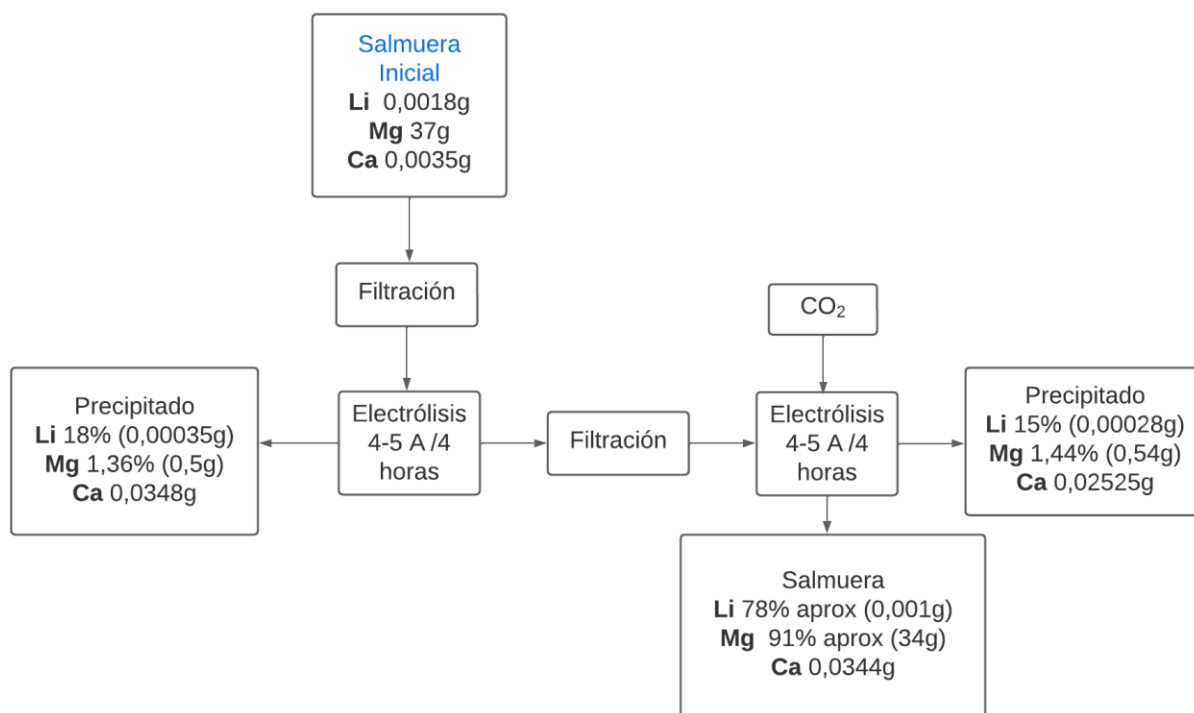


Figura 46. Diagrama de la distribución de iones de interés durante el proceso de electrólisis de la salmuera Diana Colorado lejía cocinada

Un balance de masa y energía se muestra en los Cuadros XXIV y XXV para el litio y magnesio respectivamente, los cálculos relacionados se muestran en los Anexos 6 y 7. En este se observa que la masa de litio obtenida es muy escasa mientras que para magnesio la cantidad obtenida es más considerable, en ambos casos se observa que en la parte acuosa se conserva gran cantidad de ambos elementos. En cuanto al costo de producción para el litio se tiene un consumo de 0,14 kWh para ambos precipitados para un costo por gramo de litio de 50000 colones lo cual es elevado y poco factible; para el magnesio se tiene un consumo energético igual para un costo de producción de 18 colones/gramo. Para el 2018 el costo de producción por gramo fue de 3 colones aproximadamente²⁷⁹ y para el 2021 se reporta un consumo energético de 0,044 kWh/g lo que equivale a 3,5 colones por gramo,²⁸⁰ por lo que aún se debe trabajar en reducir el costo de producción de este.

Cuadro XXIV. Balance de masa y energía para el litio durante el proceso de electrólisis

	Masa de litio inicial (g)	Masa total de precipitado (g)	Masa de litio obtenida (g)	Tiempo (h)	Energía consumida (kWh)	Costo de producción/g
Electrólisis 1	0,00184	16,8	0,0004	4	0,14	25000 colones
Electrólisis 2	0,00184	20,6	0,0003	4	0,14	33000 colones
Salmuera final	0,00184	-	0,0014	-	-	-

Cuadro XXV. Balance de masa y energía para el magnesio durante el proceso de electrólisis

	Masa de magnesio inicial (g)	Masa total de precipitado (g)	Masa de magnesio obtenida (g)	Tiempo (h)	Energía consumida (kWh)	Costo de producción/g
Electrólisis 1	37	16,8	0,507	4	0,14	18 colones
Electrólisis 2	37	20,6	0,538	4	0,14	18 colones
Salmuera final	37	-	34,12	-	-	-

Las electrólisis realizadas dejan ver que con el uso del electrodo concéntrico se logran corrientes mayores a un voltaje específico en comparación con los electrodos separados, esta corriente alta y el electrodo concéntrico no permiten la precipitación de la salmuera, mientras que con el uso de los electrodos separados se puede controlar mejor la corriente al mismo voltaje y con ellos se pueden obtener corrientes más bajas, es con este tipo de electrodo que sí se logra la precipitación.

Además, la acción de diluir la salmuera solo tiene efecto, como es de esperarse, en la cantidad de precipitado obtenido y en la corriente aplicada para iniciar la precipitación, de modo que para evitar una dilución excesiva del litio que no permita su recuperación posterior no se ve necesario diluir las salmueras para pruebas posteriores.

Al realizar pruebas con HCl sobre los precipitados obtenidos se observa la formación de burbujeo indicativo de la producción de CO₂ por la posible reacción del ácido sobre un carbonato, así que podría esperarse que el precipitado contenga un carbonato. Se debe destacar

que posiblemente el carbonato presente en las muestras sea de tipo amorfo al no ser detectado por la prueba de difracción de rayos X, se indica que el carbonato de calcio de tipo amorfo suele ser un precursor de las fases estables y cristalinas del carbonato de calcio como lo son la calcita, la vaterita y la aragonita y la fase alcanzada en la transformación depende de la temperatura, aunque es posible obtener mezclas de compuestos.^{181, 281}

Esta prueba solo se realiza en las muestras de Santos Prieto lejía cocinada, Diana Colorado lejía cocinada, Bernio Garay lejía normal y los precipitados de Diana Colorado lejía cocinada del proceso de 4 horas. Además, se realiza una prueba de solubilidad de los precipitados, inicialmente se percibe que no son solubles en agua y al agregar un poco de HCl adquiere una apariencia lechosa, finalmente, se logra la disolución de la muestra al agregar más ácido clorhídrico.

Se obtiene entonces que para muestras diluidas la corriente más apropiada está en valores de 1,5 A y para las concentradas en 5 A. Las corrientes bajas aplicadas que van de 0,1300-1,585 A no permiten la precipitación de ningún compuesto, mientras que al aplicar una corriente mayor de 5 A (en el caso de las salmueras no diluidas) se logra la obtención de un precipitado de $Mg(OH)_2$ sugiriendo que esta sería la menor corriente que genera una precipitación, sin embargo, a pesar de que se menciona que la densidad de corriente baja propicia la precipitación del carbonato de calcio este efecto no se aprecia en dichas muestras, así como es indicativo de la alta concentración de magnesio en las salmueras y que a pesar del uso de una corriente baja si la cantidad de iones magnesio presentes es elevada no va a permitir la precipitación del carbonato de calcio o litio hasta lograr reducir la concentración de esta especie, por lo tanto es necesario trabajar en un proceso de pretratamiento efectivo que logre disminuir esta concentración y en optimizar los parámetros para la adecuada precipitación del carbonato de calcio.

Se puede observar, además, que el CO_2 aplicado a la última prueba favorece una mayor precipitación del compuesto, ya que en la primera electrólisis se obtiene una menor cantidad del compuesto en comparación con la segunda electrólisis con aplicación del CO_2 , sin embargo, la diferencia no es significativa por lo que se puede realizar la precipitación sin el uso de este. Además, la idea del uso del CO_2 tenía como propósito el incentivar la precipitación del carbonato de calcio y litio, pero este efecto no fue del todo claro.

Los resultados anteriores muestran que los precipitados obtenidos son en su mayoría una mezcla entre hidróxido de magnesio y cloruro de sodio. Resultados similares se han obtenido en procesos de electrólisis, obteniendo una mezcla de carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, cloruro de sodio, óxido de calcio y óxido de magnesio, así como otros compuestos no detectados.¹⁵⁴

Se apunta a que las condiciones utilizadas son favorables para la obtención de precipitado y que el tiempo es una variable a considerar para recuperar más sólido e incluso puede tener relación con la composición del precipitado que es en su mayoría $Mg(OH)_2$ pero sería interesante realizar las pruebas por más tiempo para determinar si hay un cambio de composición aplicando una corriente menor; aunado a esto se destaca que el área del electrodo es importante, ya que en un punto de la electrólisis el electrodo se satura de precipitado y dificulta que se siga dando la electrólisis, esto se nota por la falta de burbujeo en el electrodo, lo cual impide la formación de más precipitado, de ahí que sería importante utilizar un área mayor o bien limpiar el electrodo durante el tiempo o realizar el proceso por tandas.

Como se aprecia se puede utilizar el precipitado obtenido de las salmueras como fuente para la extracción de litio, calcio y magnesio, en este caso se debe trabajar sobre un método de obtención del calcio y se puede hacer uso de técnicas como membranas o materiales adsorbentes para realizar una extracción más selectiva del litio. Las condiciones del proceso con el uso de membranas o materiales adsorbentes dependen del material escogido y la disponibilidad de acceso, generalmente los rangos de voltaje utilizados varían de 4-10 V por 2 a 3 horas.

Asimismo, la mayor parte del precipitado obtenido es magnesio ($Mg(OH)_2$) el cual también es estimado un ion de importancia creciente y se puede considerar estas salmueras como una fuente relevante de magnesio, que se puede aplicar para el uso en aplicaciones energéticas y electrónicas, así como el método aplicado una estrategia de minería del mar que no requiere del uso de agentes químicos excesivos.

Las salmueras recolectadas en la región de Abangares poseen alta salinidad lo que hace la aplicación de técnicas como la cromatografía iónica un método complicado y extenso debido a la cantidad de diluciones de la muestra que se deben de realizar y lo cual expone a la muestra a posibles contaminaciones como lo mencionan algunos autores.²⁸²

Un esquema de las condiciones más favorables para obtener la precipitación de las salmueras en estudio de la región de Colorado de Abangares se muestra en la Figura 47.



Figura 47. Resumen de las condiciones favorables para la precipitación de las salmueras implicadas en el proceso de producción de sal en la región de Abangares.

Para su disposición final se puede evaluar la salinidad final de la salmuera posterior al proceso de electrólisis y de acuerdo a esta diluir la salmuera para tratarla como agua residual, así como descartar esta en una zona de bajo impacto ambiental. Respecto a esto, se puede considerar la salinidad promedio y los valores de sólidos totales del Golfo de Nicoya o incluso valores menores como un valor aceptable para su eliminación para que de esta manera no afecte el ecosistema. Para el 2013 los valores promedio del Golfo se mantenían entre 25 y 33 UPS y en sólidos totales en valores de 25-33 g/L,²⁸³ aunque estos valores siguen siendo altos para una eliminación por el alcantarillado por tanto se puede diluir la salmuera u optar por otros métodos para aprovechar más la muestra; además de considerar la temperatura a la cual se descarta la salmuera y el lugar para que no altere el medio.

4.3. Conclusiones

Los estudios realizados en las salmueras de Abangares muestran un bajo contenido de litio y calcio. Sin embargo, son ricas en magnesio, por lo que podrían utilizarse estas salmueras para explotar esta sal para materiales con aplicaciones en energía y de interés para la industria.

Se demostró que es posible precipitar el magnesio de manera electroquímica formando hidróxido de magnesio al utilizar los electrodos separados de malla de platino y aplicando corrientes relativamente bajas (3-5 A). No obstante, el costo de producción de este hidróxido de magnesio es aún mayor que el producido comercialmente, por lo que se requiere llevar a cabo procesos de optimización para disminuir su costo. La extracción de litio de esta fuente no es viable, ya que por el contenido presente sería necesario altos volúmenes de salmuera para lograr una extracción considerable de litio y el costo de producción es elevado y en el caso del calcio no es apreciable la viabilidad y deberían aplicarse métodos más específicos.

De las pruebas electroquímicas realizadas se identifica que la densidad de corriente es un factor importante para la precipitación de estas salmueras y esta se puede controlar mejor al hacer uso de electrodos separados de malla de platino. En este sentido se observó que el uso del electrodo concéntrico en conjunto con corrientes altas no favorece el precipitado de la salmuera y se tiene que corrientes muy bajas (0,130-0,700 A) no favorecen la precipitación de las salmueras por tiempo de 3 horas, aún con el uso de electrodos separados. Asimismo, se probó que al aplicar la electrólisis por más tiempo es posible obtener mayor cantidad de precipitado y que el área del electrodo es un factor que puede propiciar una precipitación mayor de la salmuera. De igual forma, se tiene que el uso de CO₂ en la obtención del precipitado no tiene un efecto significativo, por consiguiente, puede realizarse la precipitación sin el uso de este.

El uso de técnicas electroquímicas para la extracción de sales del mar está en constante innovación y uso, y fomenta aspectos importantes como el desarrollo de un pretratamiento de la salmuera por la misma técnica, requiere de menor tiempo en la extracción y mediante su uso se reduce o no se utilizan agentes químicos contaminantes.

El estudio de salmueras naturales o implicadas en un proceso de producción como las utilizadas en este estudio son de gran importancia porque la mayoría de investigaciones relacionadas con la

minería del mar por métodos electroquímicos hacen uso de salmueras artificiales y estas no representan del todo las dificultades de una muestra real al poseer concentraciones y características más controladas.

Las zonas productoras de sal en Colorado de Abangares requieren de mejoras en sus procesos de producción que los hagan ser más eficientes y menos rústicos, así como se debe trabajar en un mejor manejo de los residuos que se generan.

RECOMENDACIONES

Para futuras pruebas sería recomendable aplicar el proceso descrito por más tiempo con corrientes bajas con el fin de evaluar si es posible la adherencia de más calcio sobre el precipitado de magnesio.

Se recomienda realizar pruebas con el precipitado obtenido para la extracción de calcio y de litio por medio de otras técnicas, por ejemplo, el uso de membranas NASICON que son selectivas para litio aplicando corrientes bajas (80 μA) por 1 hora o el uso de membranas LISM (Lithium Ion Separation Membrane), aplicando 2 V utilizando concentraciones similares a las del agua de mar.^{9,10}

Además, utilizar el precipitado aplicando técnicas de adsorción, extracción con solventes, precipitación-cristalización utilizando NaOH o Na_2CO_3 para purificar el magnesio obtenido,²⁸⁴ o el uso de CaCl_2 a 200 °C.²⁸⁵

5. BIBLIOGRAFÍA

1. Yang, S.; Zhang, F.; Ding, H.; He, P.; Zhou, H. Lithium Metal Extraction from Seawater. *Joule* 2018, 2(9), 1648-1651. 10.1016/j.joule.2018.07.006
2. Loganathan, P., Naidu, G., Vigneswaran, S. Mining valuable minerals from seawater: a critical review. *Environmental Science: Water Research & Technology* 2017, 3(1), 37–53. doi:10.1039/c6ew00268d
3. Lukum. A.; Mohamad. E.; Tangahu, D. A.; Ohi, Y. S. Production and optimization of sea salt quality on the coast of Tomini Bay. *Journal of Physics* 2021, 1 (012013), 1-7. 10.1088/1742-6596/1968/1/012013

4. Food Agriculture Organization. Codex Alimentarius: Standard for Food Grade Salt, CODEX STAN 150-1985, 2006. https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/es/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B150-1985%252FCXS_150e.pdf (accesado octubre 2021).
5. Sedivy, M. V. Processing of salt for chemical and human consumption. *International Symposium on Salt* 2009, 2, 1385-1402. ISBN 978-7-80251-213-9. <https://www.salt-partners.com/pdf/Beijing2009Paper.pdf>
6. Luo, F.; Wang, Y.; Jiang, C.; Wu, B.; Feng, H; Xu, T. A power free electro dialysis (PFED) for desalination. *Desalination* 2017, 404, 138–146. 10.1016/j.desal.2016.11.011
7. Strathmann, H. Electrodialysis, a mature technology with a multitude of new applications. *Desalination* 2010, 264(3), 268–288. 10.1016/j.desal.2010.04.069
8. Doornbusch, G.; Swart, H.; Tedesco, M.; Post, J.; Borneman, Z.; Nijmeijer, K. Current utilization in electro dialysis: Electrode segmentation as alternative for multistaging. *Desalination* 2020, 480 (114243), 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114243>
9. Hoshino, T. Innovative lithium recovery technique from seawater by using world-first dialysis with a lithium ionic superconductor. *Desalination* 2015, 359, 59–63. 10.1016/j.desal.2014.12.018
10. Yang, S.; Zhang, F.; Ding, H.; He, P.; Zhou, H. Lithium Metal Extraction from Seawater. *Joule* 2018, 2(9), 1648-1651. 10.1016/j.joule.2018.07.006
11. Liu et al. Lithium Extraction from Seawater through Pulsed Electrochemical Intercalation. *Joule* 2020, 1, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.05.017>
12. Neville, A.; Morizot, A. P. Calcareous scales formed by cathodic protection—an assessment of characteristics and kinetics. *Journal of Crystal Growth* 2002, 243(3-4), 490–502. 10.1016/s0022-0248(02)01532-4
13. Cadena, C, A. R.; Lozano, L, O. A. Cadenas globales de valor en minerales estratégicos de América del Sur: el análisis del Litio. Editorial Universidad Autónoma de Colombia, 2018. <https://elibro-net.ezproxy.sibdi.ucr.ac.cr/es/ereader/sibdi/160314?page=97>
14. Mindat. The Mineralogy of Lithium, 2018. <https://www.mindat.org/element/Lithium> (accesado octubre 2021).

15. British Geological Survey. Commodity Profiles Lithium, (2016, June). https://www2.bgs.ac.uk/mineralsuk/download/mineralProfiles/lithium_profile.pdf (accesado octubre 2021)
16. Evans, R. K. Lithium. En Gunn, A. N. Critical Metals Handbook Chapter 10; John Wiley and Sons: England, 2014.
17. Hanusa, T. P. The lightest metals: Science and technology from lithium to calcium. ProQuest Ebook Central, 2015. <https://ebookcentral-proquest-com.ezproxy.sibdi.ucr.ac.cr>
18. Munk, L. A.; Hynek, S. A.; Bradley, D.; Boutt, D. F.; Labay, K.; Jochens, H. Lithium brines: A global perspective. *Reviews in Economic Geology* 2016, 18, 339–365. https://geoinfo.nmt.edu/staff/mclemore/teaching/documents/14_Munketal.pdf
19. Sverdrup, H. U. Modelling global extraction, supply, price and depletion of the extractable geological resources with the LITHIUM model. *Resources, Conservation and Recycling* 2016, 114, 112–129. 10.1016/j.resconrec.2016.07.002
20. Fox-Davies Inc. The Lithium Market. Fox-Davies Capital, 2013, 15 pp. <http://doc.xueqiu.com/1497add8471193fc2e583642.pdf> (accesado octubre 2021).
21. Jaskula, B.W. Lithium USGS. Minerals Yearbook, 2013. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2013-lithi.pdf> (accesado octubre 2021).
22. Swain, B. Recovery and recycling of lithium: A review. *Separation and Purification Technology* 2017, 172, 388–403. 10.1016/j.seppur.2016.08.031
23. US Geological Survey (USGS)/British Geological Survey (BGS). Mineral commodity summaries 2018. <https://doi.org/10.3133/70194932> (accesado octubre 2021).
24. Jaskula, B.W. Lithium USGS. Minerals Yearbook, 2017. <https://prd-wret.s3.us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/myb1-2017-lithi.pdf> (accesado octubre 2021).
25. US Geological Survey (USGS)/British Geological Survey (BGS). Mineral Commodity Summaries 2019. https://prd-wret.s3-us-west2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs2019_all.pdf (accesado octubre 2021).
26. Garrett, D. E. Lithium. Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride, 2004, pp 1–235. 10.1016/b978-012276152-2/50037-2

27. Delgado, M.A.; Valencia, C.; Sánchez, M.C.; Franco, J.M.; Gallegos, C. Thermorheological behaviour of a lithium lubricating grease. *Tribol Lett* 2006, 23, 47–54.
28. Kavanagh, L.; Keohane, J.; Garcia Cabellos, G.; Lloyd, A.; Cleary, J. Global Lithium Sources—Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A Review. *Resources* 2018, 7(3), 57. 10.3390/resources7030057
29. Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. LiCoO_2 ($0 < x < 1$): a new cathode material for batteries of high energy density. *Mat. Res. Bull* 1980, 15, 783–789.
30. Díaz, G. F.; Sumper, A.; Gomis, B, O.; Villafáfila, R. R. A review of energy storage technologies for wind power applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, 16(4), 2154–2171.10.1016/j.rser.2012.01.029
31. Wakihara, M. Recent developments in lithium-ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2001, 33(4), 109–134. 10.1016/s0927-796x(01)00030-4
32. Nishi, Y. Performance of the First Lithium Ion Battery and Its Process Technology. *Lithium Ion Batteries* 1998, 181–198. 10.1002/9783527612000.ch8
33. Bardi, U. Extracting Minerals from Seawater: An Energy Analysis. *Sustainability* 2010, 2(4), 980–992. 10.3390/su2040980
34. Ayotte, J.D.; Gronberg, J.M.; Apodaca, L.E. Trace Elements and Radon in Groundwater across the United States, 1992–2003; US Department of the Interior. *US Geological Survey: Reston* 2011, 115. https://pubs.usgs.gov/sir/2011/5059/pdf/sir2011-5059_report-covers_508.pdf
35. Lenntech, B.V. Lithium and Water Reaction Mechanisms, Environmental Impact and Health Effects, 2018. <http://www.lenntech.com/periodic/water/lithium/lithium-and-water.htm> (accesado octubre 2021).
36. Talens, P. L.; Villalba, M. G.; Ayres, R. U. Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook. *JOM* 2013, 65(8), 986–996. 10.1007/s11837-013-0666-4
37. Tahil, W. The Trouble with Lithium, 2006. http://www.meridian-int-res.com/Projects/Lithium_Problem_2.pdf (accesado octubre 2021)
38. Mohr, S.H.; Mudd, G.M.; Giurco, D. Lithium resources and production: critical assessment and global projections. *Minerals* 2012, 2, 65–84. <https://www.mdpi.com/2075-163X/2/1/65>

39. Sujoto, V. S.; Sutijan.; Astuti. W.; Mufakhir. F. R.; Petrus, H. T. Lithium recovery from synthetic geothermal brine using electro dialysis method. *IOP Conference Series. Earth and Environmental Science* 2021, 882 (1), 1-8. DOI:10.1088/1755-1315/882/1/012003
40. Waisfeld, G. B.; Sferco. E., Morán. G. Yacimientos de litio: El fin del reinado de los combustibles fósiles. *CICTERRÁNEA* 2020, 4. ISSN 2618-2122. <https://cicterra.conicet.unc.edu.ar/wp-content/uploads/sites/6/2020/04/Yacimientos-de-Litio.pdf>
41. Warren. J. Lithium in saline geosystems: Lake brines and clays, 2017. https://www.saltworkconsultants.com/downloads/29.%20Lithium_saline.pdf
42. Mohr, S.H.; Mudd, G.M.; Giurco, D. Lithium Resources and Production: A Critical Global Assessment. CSIRO Minerals Down Under Flagship, 2010. <https://www.uts.edu.au/sites/default/files/Mohretal2010lithiumresourcesandproduction.pdf>
43. Abdullah, A. A.; Oskierski, H. C.; Altarawneh, M.; Senanayake, G.; Lumpkin, G.; Dlugogorski, B. Z. Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination. *Minerals Engineering* 2019, 140 (105883). 10.1016/j.mineng.2019.105883
44. SGS Minerals Services. Hard Rock Lithium Processing. SGS T3 1001, 2010. https://www.sgs.com/~/_media/Global/Documents/Flyers%20and%20Leaflets/SGS-MIN-WA109-Hard-Rock-Lithium-Processing-EN-11.pdf (accesado octubre 2021).
45. Choubey, P. K.; Kim, M.; Srivastava, R. R.; Lee, J.; Lee, J.-Y. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering* 2016, 89, 119–137. 10.1016/j.mineng.2016.01.010
46. Choubey, P. K.; Chung, K.-S.; Kim, M.; Lee, J.; Srivastava, R. R. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element Lithium. Part II: From sea water and spent lithium ion batteries (LIBs). *Minerals Engineering* 2017, 110, 104–121. 10.1016/j.mineng.2017.04.008
47. Barbosa, L. I.; Valente, G.; Orosco, R. P.; González, J. A. Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas. *Minerals Engineering* 2014, 56, 29–34. 10.1016/j.mineng.2013.10.026
48. Meshram, R.; Singh, B.; Mishra, M.; Hrushikesh, H.; Siddiqui, A.; Shukla, D.; Akhtar, R.; Meshram, T. Petrological and Geochemical Studies of Lepidolite (LCT Type) and

- Non-Lepidolite Pegmatite's from Chakrasila, Dhubri District, Assam, North East India. *Open Journal of Geology* 2021, 11, 81-104. 10.4236/ojg.2021.113006
49. Gruber, P. W.; Medina, P. A.; Keoleian, G. A.; Kesler, S. E.; Everson, M. P.; Wallington, T. J. Global Lithium Availability. *Journal of Industrial Ecology* 2011, 15(5), 760–775. 10.1111/j.1530-9290.2011.00359.x
50. Wietelmann, U.; Bauer, R. J. Lithium and Lithium Compounds. En Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2000. 10.1002/14356007.a15_393
51. Kesler, S. E.; Gruber, P. W.; Medina, P. A.; Keoleian, G. A.; Everson, M. P.; Wallington, T. J. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews* 2012, 48, 55–69. 10.1016/j.oregeorev.2012.05.006
52. Meshram, P.; Pandey, B. D.; Mankhand, T. R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy* 2014, 150, 192–208. 10.1016/j.hydromet.2014.10.01
53. Grosjean, C.; Miranda, P. H.; Perrin, M.; Poggi, P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, 16(3), 1735–1744. 10.1016/j.rser.2011.11.023
54. Al Omari, M. M. H.; Rashid, I. S.; Qinna, N. A.; Jaber, A. M.; Badwan, A. A. Calcium Carbonate. *Profiles of Drug Substances, Excipients and Related Methodology* 2016, 31–132. 10.1016/bs.podrm.2015.11.003
55. Martínez, V, E. El calcio, esencial para la salud. *Nutrición Hospitalaria* 2016, 33 (Supl. 4), 26-31. <https://dx.doi.org/10.20960/nh.341>
56. Lennhtech. Calcio, 2021. <https://www.lennhtech.es/periodica/elementos/ca.htm> (accesado octubre 2021).
57. Marras, G.; Bortolussi, A.; Peretti, R.; Careddu, N. Characterization methodology for re-using marble slurry in industrial applications. *Energy Procedia* 2017, 125, 656–665. 10.1016/j.egypro.2017.08.277
58. Kumari, S. S. S.; Pillai, R. M.; Pai, B. C. Role of calcium in aluminium based alloys and composites. *International Materials Reviews* 2005, 50(4), 216–238. 10.1179/174328005x14366

59. Wicaksono, S. T.; Laksana, A. H.; Ardhyananta, H. Effect of Calcium Carbonate on The Tensile and Density Properties of Kenaf/Polyester Hybrid Composite. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2019, 546, 042019. 10.1088/1757-899x/546/4/042019
60. Sepulcre, G. J.; del Pilar Ferrandiz, G. T.; Martín, M. J. M. Use of calcium carbonate - fumed silica mixtures as filler in polyurethane adhesives. *Macromolecular Symposia* 2001, 169(1), 185–190. 10.1002/1521-3900(200105)169:1<185::aid-masy185>3.0.co;2-e
61. Pickles, M. J.; Evans, M.; Philpotts, C. J.; Joiner, A.; Lynch, R. J. M.; Noel, N.; Laucello, M. In vitro efficacy of a whitening toothpaste containing calcium carbonate and perlite. *International Dental Journal* 2005, 55(S3), 197–202. 10.1111/j.1875-595x.2005.tb00060.x
62. Hilgenberg, S. P.; Pinto, S. C. S.; Farago, P. V.; Santos, F. A.; Wambier, D. S. Physical-chemical characteristics of whitening toothpaste and evaluation of its effects on enamel roughness. *Brazilian Oral Research* 2011, 25(4), 288–294. 10.1590/s1806-83242011005000012
63. Sappi. The Paper Making Process From wood to coated paper, 2020. <http://materijali.grf.unizg.hr/media/PaperMakingProcess.pdf> (accesado octubre 2021).
64. Schabel, S.; Putz, H.; Hamm, U.; Kersten, A.; Bobek, B.; Hirsch, G.; Voß, D. Calcium carbonate in the paper industry - blessing for coated papermaking and curse for recycling processes. *Tappi Journal* 2014, 13(11), 47-54. 10.32964/TJ13.11.47
65. Seo, Y.; Kang, D.; Han, J. Utilization of Calcium Carbonate-Coated Wood Flour in Printing Paper and Their Conservational Properties. *Sustainability* 2019, 11(7), 1867. doi:10.3390/su11071867
66. Indriati, L.; Nugraha, M. A.; Perng, Y. S. Stone paper, an eco-friendly and free-tree papers. The 8th international conference of the indonesian chemical society (icics) 2019, 2020. doi:10.1063/5.0001753
67. Ali, M.; Abdullah, M. S.; Saad, S. A. Effect of Calcium Carbonate Replacement on Workability and Mechanical Strength of Portland Cement Concrete. *Advanced Materials Research* 2015, 1115, 137–141. 10.4028/www.scientific.net/amr.1115.137

68. OMYA. Calcium Carbonate in Paint, Coatings, and Adhesives (PCA) Applications, 2011. <https://www.omya.com/Documents/Vermont/Summer%202011.pdf> (accesado octubre 2021).
69. Hickman, G. J.; Belton, D. J.; Newick, R.; Perry, C. C. Barriers to adoption of biogenic carbonates in the food, pharmaceutical & supplement sectors. *NFS Journal* 2019, 16, 1–8. 10.1016/j.nfs.2019.05.002
70. Afida, M. W.; Ab, A. N. Optimization of Soil pH by Using Calcium Carbonate (CaCO₃) Obtained from Seashell Waste. *Gading Journal of Science and Technology* 2018, 1(01), 81-86. <https://gadingst.learningdistance.org/index.php/gadingst/article/view/14>
71. Ritchey, E. L.; Murdock, L. W.; Ditsch, D.; McGrath, J.M. Agricultural Lime Recommendations Based on Lime Quality, 2016. <http://www2.ca.uky.edu/agcomm/pubs/id/id163/id163.pdf>
72. Tyrrell, T. Calcium carbonate cycling in future oceans and its influence on future climates. *Journal of Plankton Research* 2007, 30(2), 141–156. 10.1093/plankt/fbm105
73. White, W. M. Encyclopedia of Geochemistry; Springer International Publishing Switzerland: Switzerland, 2016. 10.1007/978-3-319-39193-9_254-1
74. Last, M. W. Geolimnology of salt lakes. *Geosciences Journal* 2002, 6 (4), 347-369. DOI:10.1007/BF03020619
75. Lukum, A.; Mohamad, E.; Tangahu, D. A.; Ohi, Y. S. Production and optimization of sea salt quality on the coast of Tomini Bay. *Journal of Physics* 2021, 1 (012013), 1-7. 10.1088/1742-6596/1968/1/012013
76. Food Agriculture Organization. Codex Alimentarius: Standard for Food Grade Salt, CODEX STAN 150-1985, 2006. https://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/sh-proxy/es/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252Fstandards%252FCXS%2B150-1985%252FCXS_150e.pdf (accesado octubre 2021).
77. Minerals Yearbook. Magnesium. 2018. <https://pubs.usgs.gov/myb/vol1/2018/myb1-2018-magnesium-metal.pdf>
78. Lee, B. E. Magnesium. 2021. <https://pubs.usgs.gov/myb/vol1/2018/myb1-2018-magnesium-metal.pdf>

79. Kulekci, M.K. Magnesium and Its Alloys Applications in Automotive Industry. *Int. J. Adv. Manuf. Technol* 2008, 39, 851–865. <https://doi.org/10.1007/s00170-007-1279-2>
80. Hornberger, H.; Virtanen, S.; Boccaccini, A.R. Biomedical Coatings on Magnesium Alloys—A Review. *Acta Biomater* 2012, 8, 2442–2455. doi: 10.1016/j.actbio.2012.04.012.
81. Polmear, I.J. Magnesium Alloys and Applications. *Mater. Sci. Technol* 1994, 10, 1–16. <https://doi.org/10.1179/mst.1994.10.1.1>
82. Gupta, M. Utilizing Magnesium Based Materials To Reduce Green House Gas Emissions in Aerospace Sector. *Aeronaut. Aerosp.Open Access J.* 2017, 1, 1, 41-46. DOI: 10.15406/aaaj.2017.01.00005
83. Powell, B.R.; Krajewski, P.E.; Luo, A.A. Magnesium Alloys for Lightweight Powertrains and Automotive Structures. In *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2021; pp. 125–186
84. Wang. Q.; Nakouzi. E.; Ryan. E.; Subban. C. Flow-Assisted Selective Mineral Extraction from Seawater. *Environ. Sci. Technol. Lett* 2022, 9, 645–649. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.2c00229>
85. Critical Minerals and Materials Report. U.S. Department of Energy, 2021. https://www.energy.gov/sites/default/files/2021/01/f82/DOE%20Critical%20Minerals%20and%20Materials%20Strategy_0.pdf
86. Luthringer, B.J.C.; Feyerabend, F.; Willumeit-Römer, R. Magnesium-Based Implants: A Mini-Review. *Magnes. Res.* 2014, 27, 142–154
87. Moosbrugger, C.; Marquard, L. *Engineering Properties of Magnesium Alloys*; ASM International: Materials Park, OH, USA, 2017, 184
88. Tan, J.; Ramakrishna, S. Applications of Magnesium and Its Alloys: A Review. *Appl. Sci.* 2021, 11, 6861. <https://doi.org/10.3390/app11156861>
89. Mohtadi, R.; Mizuno, F. Magnesium batteries: Current state of the art, issues and future perspectives. *Beilstein Journal of Nanotechnology.* 2014, 5, 1291–1311. doi:10.3762/bjnano.5.143

90. Li, R.; Liu, Q.; Zhang, R.; Li, Y.; Ma, Y.; Huo, H.; Gao, Y.; Zuo, P.; Wang, J.; Yin, G. Achieving high-energy-density magnesium/sulfur battery via a passivation-free Mg-Li alloy anode. *Energy Storage Materials* 2022, 50, 380-386. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.05.039>
91. Ma, B.; Tan, C.; Ouyang, L.; Shao, H.; Wang, N.; Zhu, M. Microstructure and discharge performance of Mg-La alloys as the anodes for primary magnesium-air batteries. *Journal of Alloys and Compounds* 2022, 918, 165803. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165803>
92. Kramer, A. D. Magnesium, its Alloys and Compounds. U.S. Geological Survey Open-File Report 01-341. 2001. <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-341/of01-341.pdf>
93. Yan, Q.; Li, X.; Wang, Z.; Wu, X.; Guo, H.; Hu, Q.; Wang, J. Extraction of valuable metals from lepidolite. *Hydrometallurgy* 2012, 117-118, 116-118. 10.1016/j.hydromet.2012.02.004
94. Luong, V. T.; Kang, D. J.; An, J. W.; Kim, M. J.; Tran, T. Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy* 2013, 134-135, 54-61. 10.1016/j.hydromet.2013.01.015
95. Archambault, M.; Mac-Ewan, J.U.; Olivier, C.A. Method of Producing Lithium Carbonate from Spodumene. US Patent No.3017243, 1962. <https://patentimages.storage.googleapis.com/42/8e/12/62be13633d5272/US3017243.pdf>
96. Chen, Y.; Tian, Q.; Chen, B.; Shi, X.; Liao, T. Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. *Hydrometallurgy* 2011, 109 (1-2), 43-46. 10.1016/j.hydromet.2011.05.006
97. Rosales, G. D.; Ruiz, M. del C.; Rodriguez, M. H. Novel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF. *Hydrometallurgy* 2014, 147-148, 1-6. 10.1016/j.hydromet.2014.04.009
98. Roda, E.; Keller, P.; Pesquera, A.; Fontan, F. Micas of the muscovite-lepidolite series from Karibib pegmatites, Namibia. *Mineralogical Magazine* 2007, 71(01), 41-62. 10.1180/minmag.2007.071.1.41

99. Luong, V. T.; Kang, D. J.; An, J. W.; Dao, D. A.; Kim, M. J.; Tran, T. Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy* 2014, 141, 8–16. 10.1016/j.hydromet.2013.09.016
100. Gao, L.; Wang, H.; Li, J.; Wang, M. Recovery of Lithium from Lepidolite by Sulfuric Acid and Separation of Al/Li by Nanofiltration. *Minerals* 2020, 10(11), 981. 10.3390/min10110981
101. Kittipongvises, S. Assessment of Environmental Impacts of Limestone Quarrying Operations in Thailand. *Environmental and Climate Technologies* 2017, 20(1), 67–83. 10.1515/rtuect-2017-0011
102. Singh, R. M.; Shukla, P.; Singh, P. Environmental Processes and Management. Water Science and Technology Library, Chapter 8; Springer Nature: Suiza, 2020. 10.1007/978-3-030-38152-3
103. Lamare, E. R.; Singh, P. O. Limestone mining and its environmental implications in meghalaya, india. *ENVIS Bulletin Himalayan Ecology* 2016, 24, 1.
104. Campos, A. J.; et al. Ahorro de energía en la industria del cemento. <http://www.si3ea.gov.co/Portals/0/Gie/Procesos/cemento.pdf>
105. Fundación Laboral del Cemento y Medio Ambiente. Producción sostenible de cemento. 2017. <https://www.oficemen.com/wp-content/uploads/2017/05/Produccion-sostenible-de-Cemento.pdf>
106. Azdarpour, A.; Asadullah, M.; Junin, R.; Mohammadian, E.; Hamidi, H.; Daud, A. R. M.; Manan, M. Extraction of calcium from red gypsum for calcium carbonate production. *Fuel Processing Technology* 2015, 130, 12–19. 10.1016/j.fuproc.2014.09.034
107. Berrio-Betancur, L. F.; Echeverry-Rendón, M.; Correa-Bedoya, E.; Zuleta-Gil, A. A.; Robledo-Restrepo, S. M.; Castaño-Gonzalez, J. G.; Echeverría-Echeverría, F. Desarrollo de la industria de aleaciones de magnesio en Colombia - Una oportunidad. *DYNA* 2017, 84, 203, 55–64. doi:10.15446/dyna.v84n203.66440
108. Simandl, G.; Schultes, H.; Simandl, J.; Paradis, S. Magnesium - Raw Materials, Metal Extraction and Economics -Global Picture. *Proceedings of the Ninth Biennial SGA Meeting*. 2007.

109. China Magnesium Corporation. The Pidgeon Process. [Online]. 2011. [Accesado 7 de noviembre 2022]. <http://www.chinamagnesiumcorporation.com/our-business/the-pidgeon-process>.
110. Mihriban, M.O.; Pekgülyüz, O.; Kainer, K.U.; Kaya, A.A. Fundamentals of magnesium alloy metallurgy. 2013.
111. Wilkomirsky, I., Metalurgia extractiva de metales no ferrosos, 2009.
112. Vela, A. D.; León. M.; Lewinsohn. J. Indicadores de sostenibilidad en la minería metálica. Documentos de Proyectos (LC/TS.2021/47), Santiago, Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL). 2021. https://repositorio.cepal.org/bitstream/handle/11362/46876/1/S2100208_es.pdf
113. Nishihama, S.; Onishi, K.; Yoshizuka, K. Selective Recovery Process of Lithium from Seawater Using Integrated Ion Exchange Methods. *Solvent Extraction and Ion Exchange* 2011, 29(3), 421–431.10.1080/07366299.2011.573435
114. Wajima, T.; Munakata, K.; Uda, T. Adsorption Behavior of Lithium from Seawater using Manganese Oxide Adsorbent. *Plasma and Fusion Research* 2012, 7(0), 2405021–2405021. 10.1585/pfr.7.2405021
115. Hong, H. J.; Park, I. S.; Ryu, J.; Ryu, T.; Kim, B.-G.; Chung, K. S. Immobilization of hydrogen manganese oxide (HMO) on alpha-alumina bead (AAB) to effective recovery of Li⁺ from seawater. *Chemical Engineering Journal* 2015, 271, 71–78. 10.1016/j.cej.2015.02.023
116. Casas, S.; Aladjem, C.; Larrotcha, E.; Gibert, O.; Valderrama, C.; Cortina, J. L. Valorisation of Ca and Mg by-products from mining and seawater desalination brines for water treatment applications. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014, 89, 872–883. DOI 10.1002/jctb.4326
117. Sorour, M. H., Hani, H. A., Shaalan, H. F., & Al-Bazedi, G. A. (2014). Schemes for salt recovery from seawater and RO brines using chemical precipitation. *Desalination and Water Treatment*, 55(9), 2398–2407. doi:10.1080/19443994.2014.946720
118. Hye-Rim. Naa.; Myoung-Jin. Kim. Determination of optimal conditions for magnesium recovery process from seawater desalination brine using paper sludge ash,

- sulfuric acid, and ethanol. *Desalination and Water Treatment*. 2019, 157, 324–331. doi: 10.5004/dwt.2019.23791
119. Sano, Y.; Hao, Y.; Kuwahara, F. Development of an electrolysis based system to continuously recover magnesium from seawater. *Heliyon* 2018, 4(11), e00923. doi:10.1016/j.heliyon.2018.e00923
120. Latinominería. En Argentina: Olaroz, el único proyecto de litio en construcción, 2014. <http://www.latinomineria.com/reportajes/enargentinaolaroz-el-unico-proyecto-de-litio-en-construccion/>
121. Chitrakar, R.; Makita, Y.; Ooi, K.; Sonoda, A. Magnesium-doped manganese oxide with lithium ion-sieve property: lithium adsorption from salt lake brine. *Bull. Chem. Soc. Jpn* 2013, 86 (7), 850–855.
122. Tran, K. T.; Van Luong, T.; An, J.-W.; Kang, D.-J.; Kim, M.-J.; Tran, T. Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as high purity magnesium oxalate. *Hydrometallurgy* 2013, 138, 93–99. 10.1016/j.hydromet.2013.05.013
123. An, J. W.; Kang, D. J.; Tran, K. T.; Kim, M. J.; Lim, T.; Tran, T. Recovery of lithium from Uyuni salar brine. *Hydrometallurgy* 2012, 117-118, 64–70. doi:10.1016/j.hydromet.2012.02.008
124. Boryta, D.A. Production of Lithium Compounds Directly from Lithium Containing Brines. US Patent No. 8057764 B2, 2011. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a6/64/54/9b128666c37396/US20030228251A1.pdf>
125. Boryta, D.A.; et al. Production of Lithium Compounds Directly from Lithium Containing Brines. US Patent No. 7.449,161 B2, 2007. <https://patentimages.storage.googleapis.com/3e/77/52/03fb8f67195366/US7449161.pdf>
126. Boryta, D.A.; et al. Production of Lithium Compounds Directly from Lithium Containing Brines. US Patent No. 2003/0228251 A1, 2003. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a6/64/54/9b128666c37396/US20030228251A1.pdf>

127. Bai, R.; Wang, J.; Wang, D.; Cui, J.; Zhang, Y. Recovery of lithium from high Mg/Li ratio salt-lake brines using ion-exchange with NaNTf₂ and TBP. *Hydrometallurgy* 2022, 213, 105914. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105914>
128. Lee, J. M.; Bauman, W. C. Recovery of lithium from brines, 1982. <https://patentimages.storage.googleapis.com/39/28/20/d71527e9118e99/US4347327.pdf>
129. Bukowsky, H.; Uhlemann, E.; Steinborn, D. The recovery of pure lithium chloride from “brines” containing higher contents of calcium chloride and magnesium chloride. *Hydrometallurgy* 1991, 27(3), 317–325. 10.1016/0304-386x(91)90056-r
130. Jagur, G, J.; Schori, E. Solvent-Polymeric Membranes for Separation of Li⁺ From Other Alkali Metal and Alkaline Earth Ions. *Israel Journal of Chemistry* 1985, 26(1), 65–70. 10.1002/ijch.198500070
131. Somrani, A.; Hamzaoui, A. H.; Pontie, M. Study on lithium separation from Salt Lake brines by nanofiltration (NF) and low-pressure reverse osmosis (LPRO). *Desalination* 2013, 317, 184–192. 10.1016/j.desal.2013.03.009
132. Sun, S.-Y.; Cai, L.-J.; Nie, X.-Y.; Song, X.; Yu, J.-G. Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane. *Journal of Water Process Engineering* 2015, 7, 210–217. 10.1016/j.jwpe.2015.06.012
133. Kim, J.S.; Chung, K.W.; Lee, J.Y.; Kim, S.D. Method for Preparing High-purity Lithium Carbonate from Brine. US Patent No. 8679428 B2, 2014. <https://patentimages.storage.googleapis.com/76/4d/57/86e77d5619258b/EP2641870A2.pdf>
134. Ahmed, M.; Arakel, A.; Hoey, D.; Thumarukudy, M. R.; Goosen, M. F. A.; Al-Haddabi, M.; Al-Belushi, A. Feasibility of salt production from inland RO desalination plant reject brine: A case study. *Desalination* 2003, 158(1-3), 109–117. 10.1016/s0011-9164(03)00441-7
135. Kılıc, Ö.; Kılıc, A. M. Recovery of salt co-products during the salt production from brine. *Desalination* 2005, 186(1-3), 11–19. 10.1016/j.desal.2005.05.014
136. Jimoh, O.A.; Otitoju, T.A.; Hussin, H.; Ariffin, K.S.; Baharun, N.N. Understanding the precipitated calcium carbonate (PCC) production mechanism and its

- characteristics in the liquid–gas system using milk of lime (MOL) suspension. *South African Journal of Chemistry* 2017, 70, 1-7. 10.17159/0379-4350/2017/V70A1
137. Liendo, F.; Arduino, M.; Deorsola, F. A.; Bensaid, S. Optimization of CaCO_3 synthesis through the carbonation route in a packed bed reactor. *Powder Technology* 2020. 10.1016/j.powtec.2020.09.036
138. Konopacka, L. D. Synthesis Methods and Favorable Conditions for Spherical Vaterite Precipitation: A Review. *Crystals* 2019, 9(4), 223. 10.3390/cryst9040223
139. Erdogan, N.; Eken, H. Precipitated calcium carbonate production, synthesis and properties. *Physicochem. Probl. Miner. Process* 2017, 53(1), 57–68. <http://dx.doi.org/10.5277/ppmp170105>
140. Kanoh, H.; Ooi, K.; Miyai, Y.; Katoh, S. Electrochemical Recovery of Lithium Ions in the Aqueous Phase. *Separation Science and Technology* 1993, 28(1-3), 643–651. 10.1080/01496399308019512
141. Liu, D.; Zhao, Z.; Xu, W.; Xiong, J.; He, L. A closed-loop process for selective lithium recovery from brines via electrochemical and precipitation. *Desalination* 2021, 519, 115302. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115302>
142. Pasta, M.; Battistel, A.; La Mantia, F. Batteries for lithium recovery from brines. *Energy and Environmental Science* 2012, 5(11), 9487.10.1039/c2ee22977c
143. Xiong, J.; He, L.; Zhao, Z. Lithium extraction from high-sodium raw brine with $\text{Li}_{0.3}\text{FePO}_4$ electrode. *Desalination* 2022, 535, 115822. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115822>
144. Zhao, Y.; Wang, J.; Ji, Z.; Liu, J.; Guo, X.; Yuan, J. A novel technology of carbon dioxide adsorption and mineralization via seawater decalcification by bipolar membrane electrodialysis system with a crystallizer. *Chemical Engineering Journal* 2020, 381, 122542. 10.1016/j.cej.2019.122542
145. Luo, G.; Zhu, L.; Li, X.; Zhou, G.; Sun, J.; Chen, L.; Zhu, W. 2022. Electrochemical lithium ions pump for lithium recovery from brine by using a surface stability $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ coated LiMn_2O_4 electrode. *Journal of Energy Chemistry* 2022, 69, 244-252.

146. Wu, L.; Zhanga, C.; Kim, S.; Hatton, A.; Mod, H.; Waiteae, D. Lithium recovery using electrochemical technologies: Advances and challenges. *Water Research* 2022, 221, 118822. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118822>
147. Lee, J.; Yu, S.H.; Kim, C.; Sung, Y. E.; Yoon, J. Highly selective lithium recovery from brine using a λ -MnO₂-Ag battery. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, 15(20), 7690. 10.1039/c3cp50919b
148. American, W. W. A. *Electrodialysis and electro dialysis reversal (m38)*; ProQuest Ebook Central, Phillip Murray, American Water Works Association: Denver, 1995. <https://ebookcentral-proquest-com.ezproxy.sibdi.ucr.ac.cr/lib/sibdilibro-ebooks/detail.action?docID=3116794>.
149. Urdaneta, B. M. Diseño de un proceso de disminución del exceso de potasio presente en el agua subterránea extraída en pozos de la Empresa de Servicios Públicos de Heredia. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad de Costa Rica, 2017. <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/bitstream/123456789/7390/1/41945.pdf>
150. Medina, I. (2007). Tratamiento de producción de agua con electrodiálisis. Tesis doctoral, Universidad de los Andes, 2007. http://bdigital.ula.ve/storage/pdftesis/pregrado/tde_arquivos/12/TDE-2012-09-19T03:03:18Z-1654/Publico/medinaisrael.pdf
151. Jiang, C.; Wang, Y.; Zhang, Z.; Xu, T. Electrodialysis of concentrated brine from RO plant to produce coarse salt and freshwater. *Journal of Membrane Science* 2014, 450, 323–330. 10.1016/j.memsci.2013.09.020
152. Karimi, L.; Ghassemi, A.; Zamani Sabzi, H. Quantitative studies of electrodialysis performance. *Desalination* 2018, 445, 159–169. 10.1016/j.desal.2018.07.034
153. Jiang, C.; Wang, Y.; Wang, Q.; Feng, H.; Xu, T. Production of Lithium Hydroxide from Lake Brines through Electro–Electrodialysis with Bipolar Membranes (EEDBM). *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2014 b, 53 (14), 6103–6112. 10.1021/ie404334s
154. Chen, X.; Ruan, X.; Kentish, S. E.; Li, G.; Xu, T.; Chen, G. Q. Production of lithium hydroxide by electrodialysis with bipolar membranes. *Separation and Purification Technology* 2021, 274, 119026. doi:10.1016/j.seppur.2021.119026

155. Nie, X.Y.; Sun, S.Y.; Sun, Z.; Song, X.; Yu, J. G. Ion-fractionation of lithium ions from magnesium ions by electrodialysis using monovalent selective ion-exchange membranes. *Desalination* 2017, 403, 128–135. 10.1016/j.desal.2016.05.010
156. Ji, Z.; Chen, Q.; Yuan, J.; Liu, J.; Zhao, Y.; Feng, W. Preliminary study on recovering lithium from high Mg^{2+}/Li^+ ratio brines by electrodialysis. *Separation and Purification Technology* 2017, 172, 168–177. 10.1016/j.seppur.2016.08.006
157. Ji, P.Y.; Ji, Z. Y.; Chen, Q. B.; Liu, J.; Zhao, Y. Y.; Wang, S. Z.; Yuan, J. S. Effect of coexisting ions on recovering lithium from high Mg^{2+}/Li^+ ratio brines by selective-electrodialysis. *Separation and Purification Technology* 2018, 207, 1–11. 10.1016/j.seppur.2018.06.012
158. Guo, Z. Y.; Ji, Z. Y.; Chen, Q. B.; Liu, J.; Zhao, Y. Y.; Li, F.; Yuan, J. S. Prefractionation of LiCl from concentrated seawater/salt lake brines by electrodialysis with monovalent selective ion exchange membranes. *Journal of Cleaner Production* 2018, 193, 338–350. 10.1016/j.jclepro.2018.05.077
159. Zhou, Y.; Yan, H.; Wang, X.; Wu, L.; Wang, Y.; Xu, T. Electrodialytic concentrating lithium salt from primary resource. *Desalination* 2018, 425, 30–36. 10.1016/j.desal.2017.10.013
160. Chen, Q. B.; Ji, Z. Y.; Liu, J.; Zhao, Y. Y.; Wang, S. Z.; Yuan, J. S. Development of recovering lithium from brines by selective-electrodialysis: Effect of coexisting cations on the migration of lithium. *Journal of Membrane Science* 2018, 548, 408–420. doi:10.1016/j.memsci.2017.11.040
161. Li, Z.; Li, C.; Liu, X.; Cao, L.; Li, P.; Wei, R.; Lai, Z. Continuous electrical pumping membrane process for seawater lithium mining. *Energy and Environmental Science* 2021, 14(5), 3152–3159. 10.1039/d1ee00354b
162. Yu. Y.; Yuan. Z.; Yu. Z.; Wang. C.; Zhong. X.; Wei. L.; Yao. Y.; Sui. X.; Suk Han. D.; Chen. Y. Thermally assisted efficient electrochemical lithium extraction from simulated seawater. *Water Research* 2022, 223, 118969. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2022.118969>
163. Díaz, N. C.; Flexer, V. Is it possible to recover lithium compounds from complex brines employing electromembrane processes exclusively?. *Current opinion in Electrochemistry* 2022, 35, 101087. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2022.101087>

164. Torres, W. R.; Diaz Nieto, C. H.; PrévotEAU, A.; Rabaey, K.; Flexer, V. Lithium carbonate recovery from brines using membrane electrolysis. *Journal of Membrane Science* 2020, 118416. doi:10.1016/j.memsci.2020.118416
165. Barksdale, A.; Yoon, J.; Kwon, J. H.; Han, J. Refinement of brine for lithium extraction using ion concentration polarization. *Separation and Purification Technology* 2022, 282, 120055. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.120055>
166. Yan, J. F. Mathematical Modeling of the Formation of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Steel in Seawater. *Journal of The Electrochemical Society* 1993, 140 (3), 733. 10.1149/1.2056150
167. Schuhmacher, H.; Schillak, L. Integrated electrochemical and biogenic deposition of hard material—a nature-like colonization substrate. *Bulletin of Marine Science* 1994, 55, 2-3, 672-679.
168. Van Treeck, P.; Schuhmacher, H. Initial survival of coral nubbins transplanted by a new coral transplantation technology - Options for reef rehabilitation. *Marine Ecology Progress Series* 1997, 150, 1, 287-292. DOI:10.3354/meps150287
169. Carré, C.; Zanibellato, A.; Achgare, N.; Mahieux, P.Y.; Turcry, P.; Jeannin, M.; Sabot, R. Electrochemical limestone synthesis in seawater binds metal grids and sediments for coastal protection. *Environmental Chemistry Letters* 2020, 1,1 .10.1007/s10311-020-01019-4
170. Jaouhari, R.; Benbachir, A.; Guenbour, A.; Gabrielli, C.; Garcia-Jareno, J.; Maurin, G. Influence of Water Composition and Substrate on Electrochemical Scaling. *Journal of The Electrochemical Society* 2000, 147(6), 2151. 10.1149/1.1393501
171. Neville, A.; Morizot, A. P. Calcareous scales formed by cathodic protection—an assessment of characteristics and kinetics. *Journal of Crystal Growth* 2002, 243(3-4), 490–502. 10.1016/s0022-0248(02)01532-4
172. Barchiche, C.; Deslouis, C.; Festy, D.; Gil, O.; Refait, P.; Touzain, S.; Tribollet, B. Characterization of calcareous deposits in artificial seawater by impedance techniques. *Electrochimica Acta* 2003, 48(12), 1645–1654. doi:10.1016/s0013-4686(03)00075-6
173. Euvrard, M.; Membrey, F.; Filiatre, C.; Pignolet, C.; Foissy, A. Kinetic study of the electrocrystallization of calcium carbonate on metallic substrates. *Journal of Crystal Growth* 2006, 291(2), 428–435. 10.1016/j.jcrysgr.2006.03.025

174. Karoui, H.; Riffault, B.; Jeannin, M.; Kahoul, A.; Gil, O.; Ben Amor, M.; Tlili, M. M. Electrochemical scaling of stainless steel in artificial seawater: Role of experimental conditions on CaCO_3 and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ formation. *Desalination* 2013, 311, 234–240. 10.1016/j.desal.2012.07.011
175. Li, C.; Du, M.; Qiu, J.; Zhang, J.; Gao, C. Influence of Temperature on the Protectiveness and Morphological Characteristics of Calcareous Deposits Polarized by Galvanostatic Mode. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* 2014, 27(1), 131–139. 10.1007/s40195-013-0010-6
176. Li, C.; Du, M.; Gao, R. Influence of dissolved oxygen on the protectiveness and morphological characteristics of calcareous deposits with galvanostatic polarization. *Journal of Ocean University of China* 2017, 16(2), 243–248. 10.1007/s11802-017-2933-4
177. Park, H.; Han, J.; Lee, J.; Kim, K. M.; Jo, H.; Min, B. Comparison of Two Processes Forming CaCO_3 Precipitates by Electrolysis. *Energies* 2016, 9(12), 1052. doi:10.3390/en9121052
178. Olivé, A. A. Técnicas avanzadas para la restauración de arrecifes de coral. Universidad de Alcalá, 2016.
179. Carré, C.; Gunkel-Grillon, P.; Serres, A.; Jeannin, M.; Sabot, R.; Quiniou, T. Calcareous electrochemical precipitation, a new method to trap nickel in seawater. *Environmental Chemistry Letters* 2017, 15(1), 151–156. 10.1007/s10311-016-0602-2
180. Piri, M.; Arefinia, R. Investigation of the hydrogen evolution phenomenon on CaCO_3 precipitation in artificial seawater. *Desalination* 2018, 444, 142–150. 10.1016/j.desal.2018.05.018
181. Carré, C.; Zanibellato, A.; Jeannin, M.; Sabot, R.; Gunkel-Grillon, P.; Serres, A. Electrochemical calcareous deposition in seawater. A review. *Environmental Chemistry Letters* 2020. doi:10.1007/s10311-020-01002-z
182. Rinkevich, B. Conservation of Coral Reefs through Active Restoration Measures: Recent Approaches and Last Decade Progress. *Environmental Science and Technology* 2005, 39(12), 4333–4342. 10.1021/es0482583
183. Herrero, M. N. Técnicas Avanzadas para la Restauración de Arrecifes de Coral. Tesis de Licenciatura, Universidad de Alicante, 2017.

184. Margheritini, L.; Simonsen, M. E.; Bjørgård, T. L. Laboratory tests on mineral deposition under seawater electrolysis. Department of Civil Engineering, Aalborg University. DCE Technical Reports No. 268, 2019. https://vbn.aau.dk/ws/portalfiles/portal/298243964/Laboratory_tests_on_mineral_deposition.pdf
185. Oloye, O.; O'Mullane, A. P. Electrochemical Capture and Storage of CO₂ as Calcium Carbonate. *Chem Sus Chem* 2021, 14(7), 1767–1775. 10.1002/cssc.202100134
186. Lalia, B. S.; Hashaikeh, R. Electrochemical precipitation to reduce waste brine salinity. *Desalination* 2021, 498, 114796. 10.1016/j.desal.2020.114796
187. Souiad, F.; Bendaoud-Bouhahlib, Y.; Rodrigues, A. S.; Fernandes, A.; Ciríaco, L.; Pacheco, M. J.; Lopes, A. Electrodeposition of Calcium Carbonate and Magnesium Carbonate from Hard Water on Stainless-Steel Electrode to Prevent Natural Scaling Phenomenon. *Water* 2021, 13(19), 2752. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/w13192752>
188. Agostinho, L. C.; Nascimento, L.; Cavalcanti, B. F. Water Hardness Removal for Industrial Use: Application of the Electrolysis Process. *Open Access Scientific Reports* 2012, 1:460.10.4172/scientificreports.460
189. Resan, K. K.; Ghazi, I.; Abdul-Majeed, A. M. Hardness Removal from Drinking Water Using Electrochemical Cell. *Eng and Tech Journal* 2015, 33, 1. <https://www.iasj.net/iasj/download/8e0c0212a5e43e59>
190. Emmel, B.U.; Gawel, K.M.; Bhuiyan, M.H.; Torsaeter, M.; Edvardsen, L. Electrochemically Enhanced Deposition of Scale from Chosen Formation Waters from the Norwegian Continental Shelf. *Energies* 2022, 15, 542. <https://doi.org/10.3390/en15020542>
191. La Plante, E. C.; Simonetti, D. A.; Wang, J.; Al-Turki, A.; Chen, X.; Jassby, D.; Sant, G. N. Saline Water-Based Mineralization Pathway for Gigatonne-Scale CO₂ Management. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2021, 9(3), 1073–1089. doi:10.1021/acssuschemeng.0c08561
192. Yeo, L. M.; Kurniawan, D. Parameters related to seawater conditions and electrodeposition setting on the growth of formation of calcareous deposit: A review. 1st

- International Seminar on Advances in Metallurgy and Materials (i-SENAMM 2019). *AIP Conference Proceedings* 2020, 2262 (1), 1-18. doi:10.1063/5.0015829
193. Salvago, G.; Maffi, S.; Benedetti, A.; Magagnin, L. Coating electroaccretion on galvanized iron and aluminum in seawater. *Electrochimica Acta* 2004, 50(1), 169–178. doi:10.1016/j.electacta.2004.07.028
194. Sarlak, M.; Shahrabi, T.; Zamanzade, M. Investigation of calcareous deposits formation on copper and 316L stainless steel under cathodic polarization in artificial seawater. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2009, 45(2), 216–222. doi:10.1134/s2070205109020166
195. Gabrielli, C.; Maurin, G.; Francy-Chausson, H.; They, P.; Tran, T. T. M.; Tlili, M. Electrochemical water softening: principle and application. *Desalination* 2006, 201 (1-3), 150–163. doi:10.1016/j.desal.2006.02.012
196. Wang, J.; Shi, M.; Zhang, G. Effects of Operational Conditions on Electrochemical Water Softening Using DSA Anode. *Advances in Engineering Research* 2018, 170, 1218-1221. <https://doi.org/10.2991/iceep-18.2018.215>
197. Choi, W. Y.; Aravena, C.; Park, J.; Kang, D.; Yoo, Y. Performance prediction and evaluation of CO₂ utilization with conjoined electrolysis and carbonation using desalinated rejected seawater brine. *Desalination* 2021, 509 (115068). doi:10.1016/j.desal.2021.115068
198. Mahmud, N.; Fraga, A. D.; Ibrahim, M.; El-Naas, M.; Esposito, V. D. Magnesium recovery from desalination reject brine as pretreatment for membraneless electrolysis. *Desalination* 2021, 525. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115489>
199. Lei, Y.; Hidayat, I.; Saakes, M.; van der Weijden, R.; Buisman, C. J. N. Fate of calcium, magnesium and inorganic carbon in electrochemical phosphorus recovery from domestic wastewater. *Chemical Engineering Journal* 2019, 362, 453-459. doi:10.1016/j.cej.2019.01.056
200. Zeppenfeld, K. Electrochemical removal of calcium and magnesium ions from aqueous solutions. *Desalination* 2011, 277(1-3), 99–105. doi:10.1016/j.desal.2011.04.005

201. Lalia, B. S.; Khalil, A.; Hashaikeh, R. Selective electrochemical separation and recovery of calcium and magnesium from brine. *Separation and Purification Technology* 2021 b, 264, 118416. doi:10.1016/j.seppur.2021.118416
202. Dang, D. N.; Gascoin, S.; Zanibellato, A., Da Silva, C. G.; Lemoine, M.; Riffault, B.; Gil, O. Role of Brucite Dissolution in Calcium Carbonate Precipitation from Artificial and Natural Seawaters. *Crystal Growth and Design* 2017, 17(4), 1502–1513. doi:10.1021/acs.cgd.6b01305
203. Xie, H.; Liu, T.; Hou, Z.; Wang, Y.; Wang, J.; Tang, L.; He, Y. Using electrochemical process to mineralize CO₂ and separate Ca²⁺/Mg²⁺ ions from hard water to produce high value-added carbonates. *Environmental Earth Sciences* 2015, 73(11), 6881–6890. doi:10.1007/s12665-015-4401-z
204. Rau, H. G. Electrochemical Splitting of Calcium Carbonate to Increase Solution Alkalinity: Implications for Mitigation of Carbon Dioxide and Ocean Acidity. *Environ. Sci. Technol* 2008, 42, 8935–8940
205. Akamine, K.; Kashiki, I. Corrosion Protection of Steel by Calcareous Electrodeposition in Seawater (Part 2). *Zairyo-to-Kankyo* 2003, 52(8), 401–407. doi:10.3323/jcorr1991.52.401
206. Yang, Y.; Scantlebury, J.; Koroleva, E. A Study of Calcareous Deposits on Cathodically Protected Mild Steel in Artificial Seawater. *Metals* 2015, 5(1), 439–456. doi:10.3390/met5010439
207. Smith, W.; Paul, S. Natural Deposit Coatings on Steel during Cathodic Protection and Hydrogen Ingress. *Coatings* 2015, 5(4), 816–829. doi:10.3390/coatings5040816
208. Kunjapur, M. M.; Hartt, W. H.; Smith, S. W. Influence of Temperature and Exposure Time upon Calcareous Deposits. *Corrosion* 1987, 43(11), 674–679. doi:10.5006/1.3583848
209. Zhao, X.; Jiao, Y.; Xue, P.; Feng, M.; Wang, Y.; Sha, Z. Efficiently lithium extraction from brine by using three-dimensional (3D) nanostructured hybrid inorganic-gel framework electrode. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2019, 8 (12), 4827- 4837. doi:10.1021/acssuschemeng.9b07644
210. Lee, D.-H.; Ryu, T.; Shin, J.; Ryu, J. C.; Chung, K. S.; Kim, Y. H. Selective lithium recovery from aqueous solution using a modified membrane capacitive

- deionization system. *Hydrometallurgy* 2017, 173, 283–288. doi:10.1016/j.hydromet.2017.09.005
211. Harrison, S. Preparation of lithium carbonate from lithium chloride containing brines. Patent No.: US 9,034,294 B1, 2015. <https://patentimages.storage.googleapis.com/3c/29/a0/88cc6af12d4445/US9034294.pdf>
212. Calvo, E. J. Electrochemical methods for sustainable recovery of lithium from natural brines and battery recycling. *Current Opinion in Electrochemistry* 2019, 15, 102-108. doi:10.1016/j.coelec.2019.04.010
213. Díaz, N. C.; Kortsarz, J.; Vera, M.; Flexer, V. Effect of temperature, current density and mass transport during the electrolytic removal of magnesium ions from lithium rich brines. *Desalination* 2022, 529, 115652. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115652>.
214. King, H. E.; Salisbury, A.; Huijsmans, J.; Dzade, N. Y.; Plümper, O. Influence of Inorganic Solution Components on Lithium Carbonate Crystal Growth. *Crystal Growth & Design* 2019, 19 (12), 6994-7006. doi:10.1021/acs.cgd.9b00782
215. Kumar, A.; Naidu, G.; Fukuda, H.; Du, F.; Vigneswaran, S.; Drioli, E.; Lienhard, J. H. Metals Recovery from Seawater Desalination Brines: Technologies, Opportunities, and Challenges. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 2021, 9(23), 7704–7712. doi:10.1021/acssuschemeng.1c00785
216. Tran, K. T.; Han, K. S.; Kim, S. J.; Kim, M. J.; Tran, T. Recovery of magnesium from Uyuni salar brine as hydrated magnesium carbonate. *Hydrometallurgy* 2016, 160, 106–114. doi:10.1016/j.hydromet.2015.12.008
217. Valverde, E. A. La ciudad de Puntarenas: Una aproximación a su historia económica y social 1858-1930; SIEDIN, CIHAC - Universidad de Costa Rica: Puntarenas, 2008. ISBN 978-9977-15-169-4. <https://repositorios.cihac.fcs.ucr.ac.cr/repositorio/handle/123456789/222>
218. Flores, S. E. Geografía de Costa Rica; Editorial UNED: San José, 1991, vol 3. p 258
219. Eusalt. Solar Salt Production, 2022. <https://eusalt.com/about-salt/salt-production/solar-evaporation/> (Accesado Agosto 2022)

220. Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF), Ministerio de Salud República de Costa Rica (MS). Yodación de sal en Costa Rica, 2013. <https://www.binasss.sa.cr/opac-ms//media/digitales/Yodaci%C3%B3n%20de%20sal%20en%20Costa%20Rica.pdf>
221. Ramírez. Y. Salineros. Canal 15. [CD-ROM] 2009, Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.
222. Ovares, L. Una comunidad rural y el desarrollo de la pesca: en el caso de Colorado de Abangares. *Revista Geográfica De América Central* 1991, 1(23-24), 237-251. Recuperado a partir de <https://www.revistas.una.ac.cr/index.php/geografica/article/view/3128>
223. Concejo Municipal de Colorado. Historia del distrito de Colorado, 2022. <https://www.colorado.go.cr/conocenos/historia/historia-del-distrito.html> (Accesado Agosto 2022)
224. Cooperativa Nacional de Productores de Sal R.L COONAPROSAL. Historia, 2019. <https://coonaprosal.com/historia/> (Accesado Agosto 2022)
225. Centro de Gestión Tecnológica e Informática (CEGESTI). Estudio de caso: COONAPROSAL 2008-2011, 2011. http://www.cegesti.org/schokland/odm/ODM_coonaprosal_%20es.pdf
226. Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG). Programación región de desarrollo chorotega 2020, 2020. <http://www.mag.go.cr/regiones/chorotega/Caracterizacion-REGION-DE-DESARROLLO-CHOROTEGA.pdf> (Accesado Agosto 2022)
227. INFOCOOP. El arte de la diversificación cooperative, 2016. https://www.infocoop.go.cr/ARTE_DIVERSIFICACI%C3%93N (Accesado Agosto 2022)
228. SINAC. Estrategia Regional para el Manejo y Conservación de los Manglares en el Golfo de Nicoya-Costa Rica 2019-2030. San José-Costa Rica, 2019. https://www.sinac.go.cr/ES/docu/Inventario%20Nacional%20Humedales/Estrategia%20regional%20para%20el%20manejo%20y%20conservacion%20de%20los%20manglares%20del%20Golfo%20de%20Nicoya%20VF_13022019.pdf
229. Comunicación personal productor, Abangares, 2022.

230. Poder Ejecutivo de Costa Rica. Reforma Norma Oficial para la Sal de Calidad Alimentaria. Número de la Gaceta 247 del 24 de diciembre del 2001, 2012. http://www.pgrweb.go.cr/scij/Busqueda/Normativa/Normas/nrm_norma.aspx?param1=NRM&nValor1=1&nValor2=47668&nValor3=88169&strTipM=FN (accesado Agosto 2022)
231. Alfaro, C. T.; Ascencio, R. M.; Salas, P. M. Tabla de composición de alimentos de Costa Rica, Alimentos Fortificados. INCIENSA, Costa Rica, 2006. https://www.inciensa.sa.cr/vigilancia_epidemiologica/informes_vigilancia/tablas%20composicion/Alimentos%20fortificados.pdf
232. Asamblea Legislativa de Costa Rica. Proyecto de Ley: Ley para regular la producción sostenible de sal y camarón de cultivo en modalidad convencional y orgánica, 2019. <https://dl1qqtien6gys07.cloudfront.net/wp-content/uploads/2021/04/21284.pdf> (accesado Agosto 2022)
233. Nielsen, M. V.; Quesada, A. M. INFORME TÉCNICO: Ambientes Marino Costeros de Costa Rica, 2006. https://www.ucipfg.com/Repositorio/BAAP/BAAP06/Publicaciones/Infome_ambientes_marino_costeros.pdf
234. Missimer, T. M.; Maliva, R. G. Environmental issues in seawater reverse osmosis desalination: Intakes and outfalls. *Desalination* 2018, 434, 198–215. doi:10.1016/j.desal.2017.07.012
235. Soliman, M. N.; Guen, F. Z.; Ahmed, S. A.; Saleem, H.; Khalil, M. J.; Zaidi, S. J. Energy consumption and environmental impact assessment of desalination plants and brine disposal strategies. *Process Safety and Environmental Protection* 2021, 147, 589–608. doi:10.1016/j.psep.2020.12.038
236. Afrasiabi, N.; Shahbazali, E. RO brine treatment and disposal methods. *Desalination and Water Treatment* 2011, 35(1-3), 39–53. doi:10.5004/dwt.2011.3128
237. Pramanik, B. K.; Shu, L.; Jegatheesan, V. A review of the management and treatment of brine solutions. *Environmental Science: Water Research & Technology* 2017, 3(4), 625–658. doi:10.1039/c6ew00339g

238. Mavukkandy, M. O.; Chabib, C. M.; Mustafa, I.; Al Ghaferi, A.; AlMarzooqi, F. Brine management in desalination industry: From waste to resources generation. *Desalination* 2019, 472, 114187. doi:10.1016/j.desal.2019.114187
239. Panagopoulos, A.; Haralambous, K. J.; Loizidou, M. Desalination brine disposal methods and treatment technologies - a review. *Science of The Total Environment* 2019. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.07.351
240. Katal, R.; Ying Shen, T.; Jafari, I.; Masudy-Panah, S.; Hossein Davood Abadi Farahani, M. An Overview on the Treatment and Management of the Desalination Brine Solution. *Desalination - Challenges and Opportunities* 2020. doi:10.5772/intechopen.92661
241. Zhang, X.; Zhao, W.; Zhang, Y.; Jegatheesan, V. A review of resource recovery from seawater desalination brine. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 2021, 20(2), 333–361. doi:10.1007/s11157-021-09570-4
242. Namboorimadathil, B. S.; Bouaziz, I.; Kallayi, N.; Thankam, T. R.; Preethikumar, G.; Sobri, T. M.; Laoui, T.; Ali, A. M. Review: Brine Solution: Current Status, Future Management and Technology Development. *Sustainability* 2022, 14, 6752. <https://doi.org/10.3390/su14116752>
243. Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG). Caracterización del área de influencia de la agencia de extensión agropecuaria, 2014. <http://www.mag.go.cr/regiones/chorotega/CARACTERIZACION-AEA-ABANGARES.pdf> (Accesado Agosto 2022)
244. Ministerio de Agricultura y Ganadería (MAG). Información para página web regional, 2018. http://www.mag.go.cr/regiones/pacifico_central/INFORMACION%20REGIONAL%20ACIFICO%20CENTRAL.pdf
245. Ministerio de Planificación Nacional y Política Económica MIDEPLAN. Región Pacífico Central: Plan de Desarrollo 2030, 2014. <http://sia.eurosocial-ii.eu/files/docs/1400675126-Region%20Pacifico%20Central.pdf>
246. Instituto Nacional de Estadísticas y Censos INEC. Encuesta Nacional de Hogares Julio 2021: RESULTADOS GENERALES, 2021. <http://inec.cr/sites/default/files/documentos-biblioteca-virtual/reenaho2021.pdf>

247. Abarca, S. P. MIDEPLAN: Región Pacífico Central, 2017.
<https://documentos.mideplan.go.cr/share/s/8AAfVqwWThy0GaY7J7yO8g>
248. Martínez, M. A. Unidad Técnica Gestión Vial Municipal de Abangares. Plan de Conservación, Desarrollo y Seguridad Vial Cantonal Municipalidad de Abangares Periodo 2017 – 2022, 2017.
<https://www.abangares.go.cr/images/Planes/PLANVIALQUNQUENALABANGARES2017-2022%20.pdf>
249. Fernández, C. D. Pesca artesanal y pobreza en comunidades aledañas al Golfo de Nicoya. *Rev. Ciencias Sociales* 2013, 140, 137-152. ISSN: 0482-5276.
<https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/sociales/article/view/12319/11581>
250. Cartas H.; Sanchez-Cabeza J.A.; Martínez, R.; Gómez M.; Perez, E.; Herrera J.; Ruiz G.; Bernal C. Excel book for the calculation of pH measured by spectrophotometry and uncertainties by the Kragten method. Red de Investigación de Estresores Marinos - Costeros en Latinoamérica y El Caribe – REMARCO. Cienfuegos, Cuba, 2021.
<https://remarco.org/manual-ao/>
251. Cartas H.; Sanchez-Cabeza J.A.; Martínez, R.; Gómez M.; Perez, E.; Herrera J.; Ruiz G.; Bernal C. Determinación espectrofotométrica de pH en agua de mar utilizando indicador púrpura de meta-cresol purificado y un espectrofotómetro ocean optics, 2021 b.
<https://remarco.org/wp-content/uploads/2022/08/Determinacion-de-pH-completo.pdf>
252. Li, X.; García-Ibáñez, M. I.; Carter, B. R.; Chen, B.; Li, Q.; Easley, R. A.; Cai, W. J. Purified meta-cresol purple dye perturbation: How it influences spectrophotometric pH measurements. *Marine Chemistry* 2020, 103849. doi:10.1016/j.marchem.2020.103849
253. Nadler, A.; Magaritz, M. Chapter 10 Studies of Marine Solution Basins Isotopic and Compositional Changes During Evaporation. Hypersaline Brines and Evaporitic Environments, Proceedings of the Bat Sheva Seminar on Saline Lakes and Natural Brines. En *Developments in Sedimentology*; Nissenbaum, A: Israel, 1980; Vol 28, pp 115–129. doi:10.1016/s0070-4571(08)70234-6
254. McCaffrey, M.A.; Lazar, B.; Ho, H. D. The Evaporation Path of Seawater and the Coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with Halite. *SEPM Journal of Sedimentary Research* 1987, 57 (5), 928-937. doi:10.1306/212f8cab-2b24-11d7-8648000102c1865d

255. Babel, M.; Schreiber, B. C. Geochemistry of Evaporites and Evolution of Seawater. En *Treatise on Geochemistry*; Elsevier: Washington, 2014; 2da ed, pp 483–560. doi:10.1016/b978-0-08-095975-7.00718-x.
256. Parada, G. J.; Payán, B. C.; Casanova, R. R. Caracterización microbiológica y fisicoquímica del agua de lastre de buques de tráfico internacional que arribaron al puerto de Tumaco durante 2013. *Bol. Cient. CIOH* 2014, 32:211-222.
257. Ballestero, D.; Vargas, M.; Brenes, C.; Tisseaux, A.; Cambronero, S. Estudio de las Condiciones oceanográficas en el Golfo de Nicoya para el Proyecto de Granjas de Ostras Informe de Avance. Laboratorio de Oceanografía y Manejo Costero, 2018. 10.13140/RG.2.2.13532.85126.
258. Tabash, B.; Farid, A. Un modelo biogeoquímico para el Golfo de Nicoya, Costa Rica. *Revista de Biología Tropical* 2007, 55(1), 33-42. Retrieved August 20, 2022, from http://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-77442007000100005&lng=en&tlng=es.
259. Acuña, G. J.; García, C. J.; Gómez, R. E.; Vargas, Z. J.; Cortés, J. Parámetros físico-químicos en aguas costeras de la Isla del Coco, Costa Rica (2001-2007). *Rev. Biol. Trop* 2008, 56 (2), 49-56. DOI 10.15517/RBT.V56I2.26938
260. Warren, K. J. Evaporite Deposits. *Encyclopedia of Geology*; Academic Press: Australia, 2021; 2 ed, pp 945-977. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102908-4.00165-X>
261. Bang, J. H.; Yoo, Y.; Lee, S.-W.; Song, K.; Chae, S. CO₂ Mineralization Using Brine Discharged from a Seawater Desalination Plant. *Minerals* 2017, 7(11), 207. doi:10.3390/min7110207
262. Lin, S.; Zhang, T.; Pan, X.; Zhang, J. Eco-friendly extraction of magnesium and lithium from salt lake brine for lithium-ion battery. *Journal of Cleaner Production* 2021, 327. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.129481>
263. Jackson, M. P. A.; Hudec, M. R. Evaporites and Their Deposition. *Salt Tectonics* 2017, 12–27. doi:10.1017/9781139003988.004
264. Murodjon, S.; Yu, X.; Li, M.; Duo, J.; Deng, T. Lithium Recovery from Brines Including Seawater, Salt Lake Brine, Underground Water and Geothermal Water. *Thermodynamics and Energy Engineering* 2020. doi:10.5772/intechopen.90371

265. Venegas, B. A. Determinación del potencial de aprovechamiento del litio contenido en las salmueras volcánicas de Costa Rica para su aplicación en la fabricación de baterías. Tesis de licenciatura, Universidad de Costa Rica, 2021.
266. Yanagase, K.; Yoshinaga, T.; Kawano, K.; Matsuoka, T. Recovery of Lithium From Geothermal Water in the Hatchobaru Area of Kyushu, Japan. *Bull. Chem. Soc. Jpn* 1983, 56 (8), 2490-2498. <https://doi.org/10.1246/bcsj.56.2490>
267. Mroczek, E.; Dedual, G.; Graham, D.; Bacon, L. Lithium Extraction from Wairakei Geothermal Fluid using Electrodialysis. *Proceedings of the World Geothermal Congress* 2015, 2015. <https://www.geothermalenergy.org/pdf/IGAstandard/WGC/2015/39000.pdf>
268. Heraeus, W. C. Laboratory Equipment. 2022. https://www.heraeus.com/media/media/hpm/doc_hpm/pt_labware/Brochure_Laboratory_Equipment.pdf
269. Lee. HI.; Cho. HS.; Kim. M.; Lee. JH.; Lee. C.; Lee. S.; Kim. SK.; Kim. CH.; Yi. KB.; Cho. WC. The Structural Effect of Electrode Mesh on Hydrogen Evolution Reaction Performance for Alkaline Water Electrolysis. *Front Chem* 2021, 1, 9:787787. doi: 10.3389/fchem.2021.787787. PMID: 34869233.
270. Zhang, Y.; Merrill, M. D.; Logan, B. E. The use and optimization of stainless steel mesh cathodes in microbial electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 2010 35(21), 12020–12028. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.08.064
271. Ansari, A.; Ali, A.; Asif, M.; Shamsuzzaman, S. Microwave-assisted MgO NP catalyzed one-pot multicomponent synthesis of polysubstituted steroidal pyridines. *New Journal of Chemistry* 2018, 42(1), 184–197. doi:10.1039/c7nj03742b
272. Zahir, M. H.; Rahman, M. M.; Irshad, K.; Rahman, M. M. Shape-Stabilized Phase Change Materials for Solar Energy Storage: MgO and Mg(OH)₂ Mixed with Polyethylene Glycol. *Nanomaterials* 2019, 9(12), 1773. doi:10.3390/nano9121773
273. Gao, R.; Wang, J.; Zhang, X.; Yan, H.; Yang, W.; Liu, Q.; Takahashi, K. Fabrication of superhydrophobic magnesium alloy through the oxidation of hydrogen peroxide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2013, 436, 906–911. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.08.020

274. Gunasekaran, S.; Anbalagan, G.; Pandi, S. Raman and infrared spectra of carbonates of calcite structure. *Journal of Raman Spectroscopy* 2006, 37(9), 892–899. doi:10.1002/jrs.1518
275. Gupta, U.; Singh, V. K.; Kumar, V.; Khajuria, Y. Experimental and Theoretical Spectroscopic Studies of Calcium Carbonate (CaCO₃). *Materials Focus* 2015, 4(2), 164–169. doi:10.1166/mat.2015.1233
276. Kurosawa, R.; Takeuchi, M.; Ryu, J. Fourier-transform infrared and X-ray diffraction analyses of the hydration reaction of pure magnesium oxide and chemically modified magnesium oxide. *RSC Advances* 2021, 11(39), 24292–24311. doi:10.1039/d1ra04290d
277. Rabiei, M.; Palevicius, A.; Dashti, A.; Nasiri, S.; Monshi, A.; Vilkauskas, A.; Janusas, G. Measurement Modulus of Elasticity Related to the Atomic Density of Planes in Unit Cell of Crystal Lattices. *Materials* 2020, 13(19), 4380. doi:10.3390/ma13194380
278. Bao, N.; Miao, X.; Hu, X.; Zhang, Q.; Jie, X.; Zheng, X. Novel Synthesis of Plasmonic Ag/AgCl@TiO₂ Continues Fibers with Enhanced Broadband Photocatalytic Performance. *Catalysts* 2017, 7(12), 117. doi:10.3390/catal7040117
279. Lee, B. E. Magnesium. 2018. <https://pubs.usgs.gov/myb/vol1/2018/myb1-2018-magnesium-metal.pdf>
280. Daigle, B.; DeCarlo, S. Magnesium Price Spike: A Flash in the Pan? Office of Industries Working Paper, ID-083, 2022. https://www.usitc.gov/publications/332/working_papers/magnesium_wp_compliant_.pdf
281. Elfil, H.; Roques, H. Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon. *Desalination* 2001, 137(1-3), 177–186. doi:10.1016/s0011-9164(01)00216-8
282. Berlo, K.; Van Hinsberg, V.; Lauzeral, R.; Zwillich, F.; Gonzalez, J. The analysis of volcanic brines by freezing stage tandem LIBS-ICP-MS. *Chemical Geology* 2022, 603, 120910. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120910>
283. Arguedas, R. P. Relación entre la concentración de los dinoflagelados tóxicos y la acumulación de las toxinas paralizantes con respecto a factores ambientales en el Golfo de Nicoya (2012-2013). Tesis de Licenciatura en Biología, Universidad Nacional de

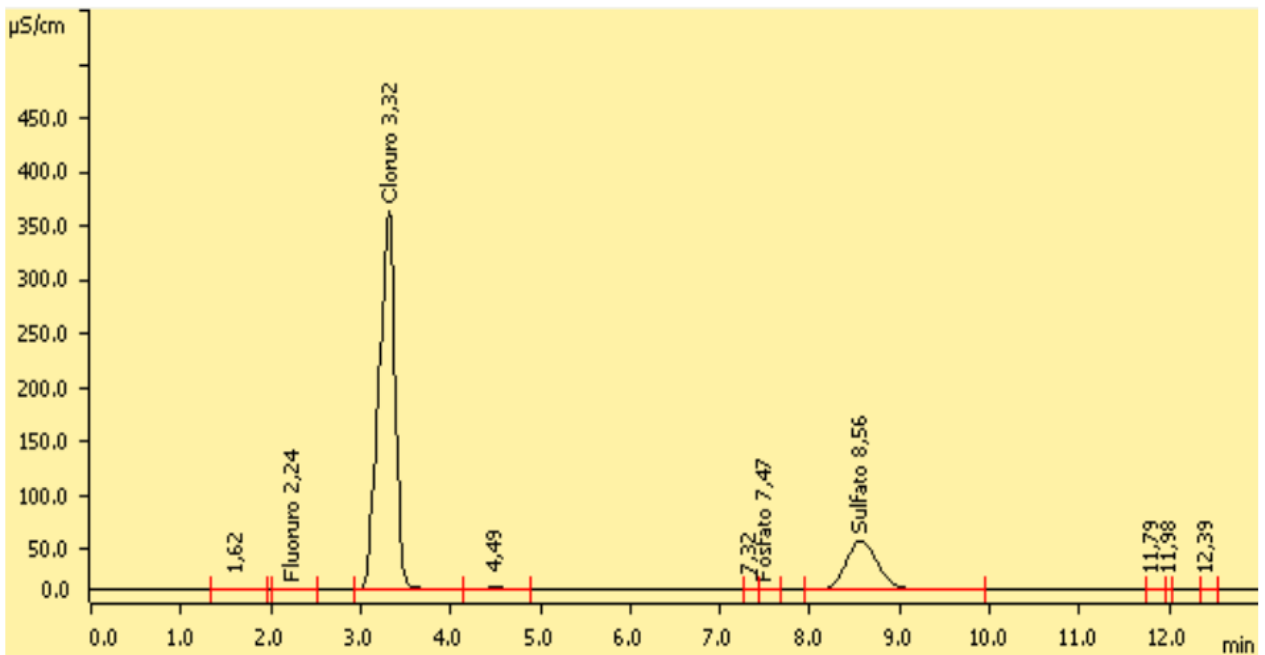
<https://repositorio.una.ac.cr/bitstream/handle/11056/18860/20200623%20Tesis%20Pilar%20final%20APROBADA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

284. Fontana. D.; Forte. F.; Pietrantonio. M.; Pucciarmati. S.; Marcoaldi. C. Magnesium recovery from seawater desalination brines: a technical review. *Environ Dev Sustain* 2022. <https://doi.org/10.1007/s10668-022-02663-2>
285. Song. X.; Sun. S.; Zhang. D.; Wang. J.; Yu. J. Synthesis and characterization of magnesium hydroxide by batch reaction crystallization. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* 2011, 5(4), 416–421. doi:10.1007/s11705-011-1125-9

6. ANEXOS

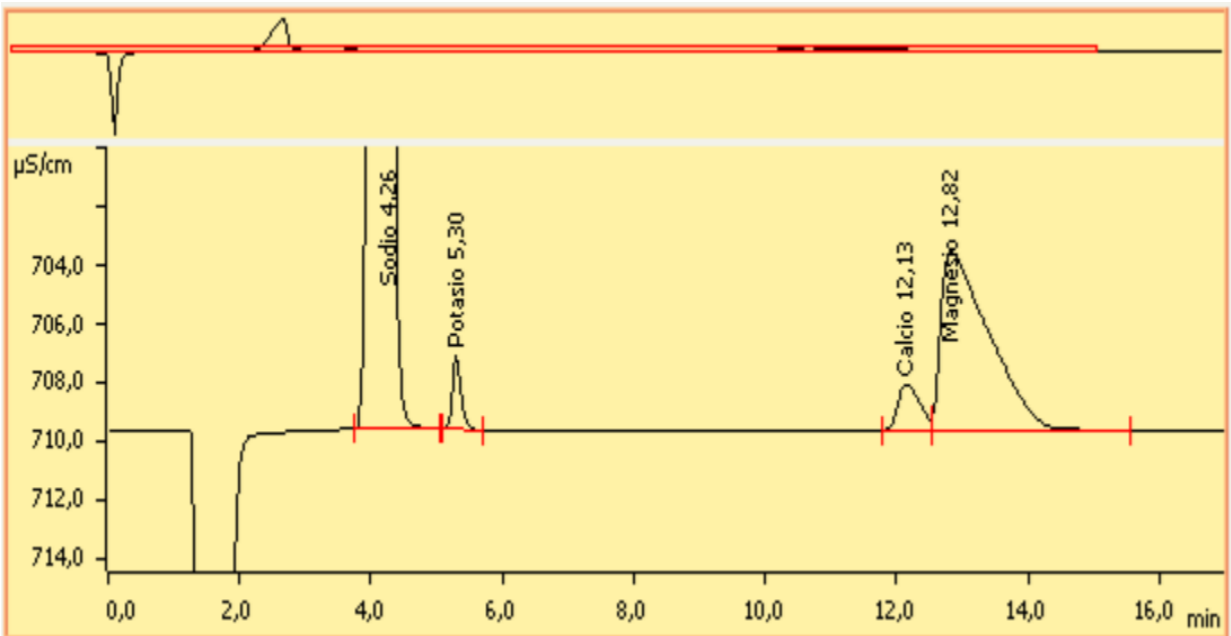
Anexo 1. Curvas de calibración utilizadas para la determinación de iones por cromatografía iónica de las salmueras

Ion acuoso		Coefficiente de correlación r^2	Límite de detección (mg/L)	Concentración del patrón mayor (mg/L)
Litio	Li^+	0,99998	0,02	3,0
Sodio	Na^+	0,99994	0,07	7,5
Amonio	NH_4^+	0,99998	0,04	7,6
Potasio	K^+	0,99998	0,12	21,2
Calcio	Ca^{2+}	0,99998	0,14	30,8
Magnesio	Mg^{2+}	0,99996	0,11	14,8
Fluoruro	F^-	0,99997	0,18	9,0
Cloruro	Cl^-	0,99995	0,31	15,4
Nitrito	NO_2^-	0,99994	0,73	18,0
Nitrato	NO_3^-	0,99994	0,83	39,2
Fosfato	PO_4^{3-}	0,9985	4,22	94,8
Sulfato	SO_4^{2-}	0,99994	1,21	43,1



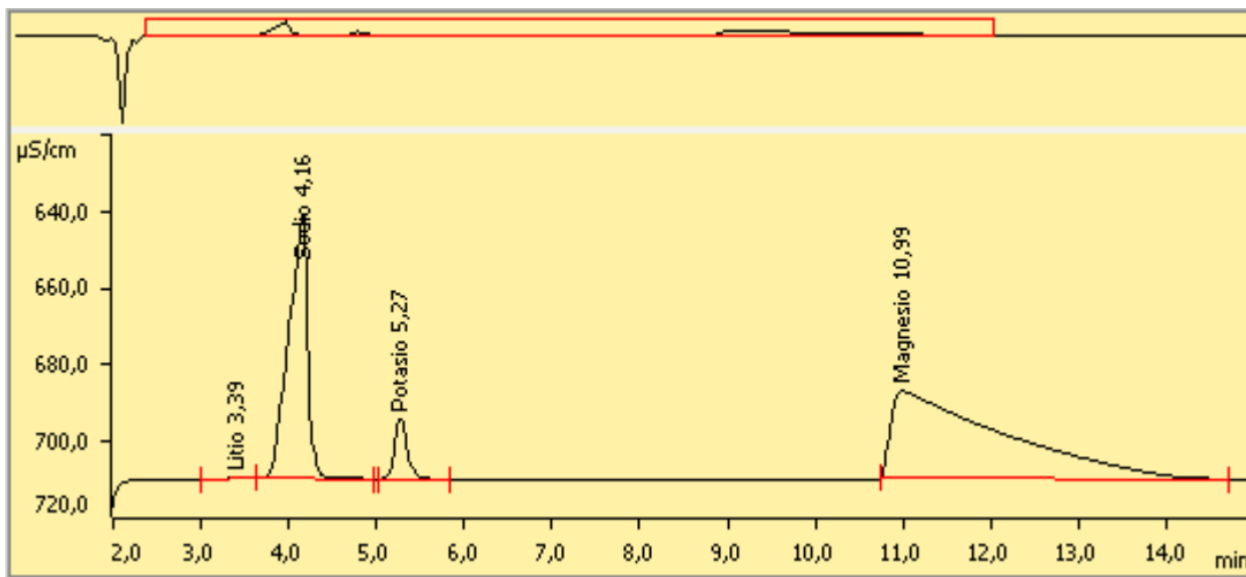
Cromatograma aniónico de la inyección LGQ220404-07 FD-434,30256

Anexo 2. Cromatograma aniónico de la muestra Santos Prieto Lejía Normal, factor de dilución de 434



Cromatograma catiónico de la inyección LGQ220404-09 FD-434,63689

Anexo 3. Cromatograma catiónico de la muestra de Bernio Garay Agua de Pozo con un factor de dilución de 434,63



Cromatograma catiónico de la inyección LGQ220404-05 FD-430,32405

Anexo 4. Cromatograma catiónico de la muestra Santos Prieto Lejía Cocinada

Anexo 5. Pruebas Preliminares

Pruebas preliminares de electrólisis de salmueras

En la mayoría de los métodos de electrólisis aplicados en agua de mar y salmueras se identifica el potencial de 3 V como un valor que da buenos resultados por un tiempo de 3 horas, por lo que inicialmente se utiliza 3 V por un periodo de 3 horas de manera constante, evaluando la caída de la corriente en el tiempo. Aunado a esto se utiliza de manera inicial un electrodo concéntrico de platino.

Se utiliza la muestra de Luis Trejos lejía cocinada, cabe recalcar que al aplicar el voltaje se aprecia la formación de burbujas a causa de las reacciones que se dan en los electrodos indicando que se ha iniciado la electrólisis, por la producción de hidrógeno. Se observa que con el voltaje aplicado se logra obtener precipitado y permite un descenso de la corriente con respecto al tiempo estable. A esta muestra se le aplica una segunda prueba para determinar si se puede obtener más precipitado con las mismas condiciones de 3V por 3 horas, en ambos casos se obtiene poca cantidad de precipitado. Otra muestra utilizada para las pruebas es la de Finca Tenorio lejía normal, donde también se obtiene precipitado bajo las mismas condiciones.

Por lo anterior, se decide empezar a realizar la electrólisis con las condiciones mencionadas en las muestras que contienen litio.

Anexo 6. Cálculo de consumo de energético de la electrólisis de salmueras

Cálculo del consumo energético

Se tiene la aplicación de 5 A por 4 horas a una tensión constante de 7 V, se obtiene el consumo energético:

$$\text{Consumo energético} = I * V * t$$

$$\text{Consumo energético} = 5A * 7V * 4h$$

$$\text{Consumo energético} = 140W * h$$

Este valor transformado a kW*h corresponde a:

$$\text{Consumo energético} = 0,14kWh$$

Luego para un consumo de energía menor a 3000 kWh se tiene una tarifa de 70,83 colones por cada kWh, esto quiere decir que el costo de producción para este consumo es de 10 colones.

Anexo 7. Cálculos del balance de masa de litio

$$\text{Masa de litio} = V_{\text{salmuera}} * \text{Concentración litio}_{\text{salmuera}}$$

$$\text{Masa de litio} = 0,8 L * 1,8 mg/L$$

$$\text{Masa de litio} = 1,4 mg$$