ESTUDIO PRELIMINAR DEL CONTENIDO DE ALUMINIO EN EL PROCESO DE EXTRACCIÓN DE LITIO

PRELIMINARY STUDY OF ALUMINIUM CONTENT IN THE LITHIUM EXTRACTION PROCESS

Diego A. González[1], Gonzalo J. Bruhl[1], Mónica B. Gramajo[1]
(1) Universidad Nacional de Tucumán, Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología, Av. Independencia 1800, Tucumán-Argentina
(e-mail: mgramajo@herrera.unt.edu.ar)

Recibido: 20/12/2019 - Evaluado: 25/02/2020 - Aceptado: 23/03/2020

RESUMEN

En la producción de carbonato de litio, están presentes diversos analitos contenidos en la materia prima. Entre ellos el aluminio, el cual en concentraciones mayores a 10 ppm es considerado un contaminante. En este trabajo se efectuará un análisis de las diferentes líneas del proceso de una planta de extracción de litio a fin de evaluar en forma preliminar cuál es la corriente con mayor concentración de aluminio y proponer una alternativa para modificar el proceso y cumplimentar con los requerimientos que el mercado exige. Se tomaron muestras líquidas y sólidas de diferentes puntos del proceso y se midió la concentración mediante espectroscopia de plasma ICP-POES. A partir de los resultados experimentales se pudo establecer que la mayor concentración de aluminio es aportada en la reacción de carbonatación por lo cual sería útil colocar en esta etapa una columna de retención de aluminio.

ABSTRACT

In the production of lithium carbonate, various analytes contained in the raw material are present. Among them, aluminum, which in concentrations higher than 10 ppm is considered a contaminant. In this work, an analysis of the different lines of the process of a lithium extraction plant will be carried out in order to evaluate in a preliminary way which is the current with the highest concentration of aluminum and propose an alternative to modify the process and meet the requirements that the market demands. Liquid and solid samples were taken from different points of the process and the concentration was measured by ICP-POES plasma spectroscopy. From the experimental results, it could be established that the highest concentration of aluminum is provided in the carbonation reaction, so it would be useful to place an aluminum retention column in this stage.

Palabras Clave: carbonato de litio, espectroscopia ICP-POES, contaminación con aluminio, requerimientos del mercado
Keywords: lithium carbonate, ICP-POES spectroscopy, aluminum pollution, market requirements

INTRODUCCION

El litio es un elemento presente en el vidrio, cerámicas, y otras industrias (Gruber *et al.*, 2011), pero también es un importante material para la próxima generación de baterías (como el litio-aire y el carbonato de litio) debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas (Chen *et al.*, 2016; Lang *et al.*, 2018; Torres & Balbuena, 2018). De acuerdo con el servicio geológico de los Estados Unidos las baterías consumen el 40 % de la producción total de litio (Jaskula, 2018). Con la rápida evolución de energías alternativas para vehículos, la demanda de baterías de litio está surgiendo con el paso del tiempo, y la escasez de la reserva de litio es inevitable. Por eso, aumento la atención en la extracción del litio. El litio existe en 2 formas: minerales conteniendo litio y en las salmueras de los lagos.

Argentina es uno de los países que más podría beneficiarse con el creciente interés por este recurso: junto con Bolivia y Chile integra el "triángulo del litio". Se trata de una región que posee salares con niveles de concentración que hacen que su explotación sea sumamente rentable. Según datos de 2018 del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS), alrededor del 67% de las reservas probadas de litio, y cerca de la mitad de la oferta global, se concentra en esa región. Argentina cuenta con 1/7 de las reservas, lo que la ubica en la cuarta posición global, y aporta cerca de 1/6 de la producción total, lo que la coloca en la tercera posición en el ranking mundial. Con el aumento de la demanda de litio, la extracción de litio de las salmueras de los lagos salados es una tendencia inevitable.

En la actualidad, se han modificado varios métodos de separación para extraer litio de las salmueras (Song *et al.*, 2017), como la separación por calcinado de arcilla (Dong *et al.*, 2018), extracción por solventes (Zhou *et al.*, 2013; Si *et al.*, 2016; Hoshino, 2013), absorción de iones de litio (Tang *et al.*, 2015) y membranas (Tang *et al.*, 2015; Liu *et al.*, 2015; Trócoli *et al.*, 2014; Intaranont *et al.*, 2014; Lee *et al.*, 2013; Jiang *et al.*, 2014). Sin embargo, la extracción del litio de la salmuera de Mg/Li y Al/Li todavía enfrenta problemas como la producción a gran escala, eficiencia en la extracción, y desperdicio de magnesio. La eliminación de impurezas de calcio, magnesio, aluminio, hierro, etc. Según Calvo (2018), se puede realizar mediante resinas de intercambio iónico, evaporación, cristalización, carbonatación, electrodiálisis, etc. a fin de producir carbonato de litio con la menor cantidad de estos metales presentes.

La Figura 1 muestra el diagrama de flujo del proceso de extracción de litio, la salmuera es extraída de piletas donde previo al ingreso a planta es pretratada mediante un proceso de apagado de cal (conversión de óxido de calcio a hidróxido de calcio mediante agregado de agua) para abatir al ion calcio (ec. 1-3).

$$Na_2CO_{3\,(s)} \rightarrow 2\,Na^{+}_{(ac)} + CO^{-2}_{3\,(ac)} \tag{1}$$

$$CO^{-2}_{3\,(ac)} + H_2O \leftrightarrow HCO^{-}_{3\,(ac)} + \ (OH)^{-}_{(ac)} \tag{2}$$

$$Mg^{+2}_{(ac)} + 2\,HCO^{-}_{3\,(ac)} + 2\,Ca^{+2}_{(ac)} + 4(OH)^{-}_{(ac)} \rightarrow 2\,CaCO_{3\,(s)} + Mg(OH)_{2\,(s)} + 2\,H_2O \tag{3}$$

En esta instancia la salmuera ingresa a la planta industrial donde atraviesa una serie de operaciones unitarias, la primera es la reacción química que se produce en el tanque 6250TK10 donde se dosifica junto al licor madre para producir el bicarbonato el cual atravesará un tándem de centrifugas y posterior filtrado, para eliminar el magnesio presente.

Combinando la ecuación (2) con la (3) da como resultado (ec. 4) (reacción de Polishing):

$$Mg^{+2}_{(ac)} + 2\,CO^{-2}_{3\,(ac)} + 2\,Ca^{+2}_{(ac)} + 2(OH)^{-}_{(ac)} \rightarrow 2\,CaCO_{3\,(s)} + Mg(OH)_{2\,(s)} \tag{4}$$

Luego de las etapas mencionadas la solución (salmuera tratada) más el carbonato de sodio (soda ash) previamente preparado en el tanque 6270TK100 son enviados a los reactores 6250TK20A/B en los cuales se obtiene carbonato de litio. Se inyecta vapor en los reactores para alcanzar la temperatura de trabajo requerida, teniendo la precaución de evitar diluir el sistema. En los reactores, se obtienen dos fases, una líquida pobre en litio que será recirculada al sistema y otra, una pulpa enriquecida en carbonato de litio (ec. 5) que finalmente será bombeada a un filtro banda FT250 para luego ir al sector de secado.

Finalmente, en los reactores ocurre la siguiente reacción que da lugar al carbonato de litio:

$$2\,Li^{+}_{(ac)} + CO^{-2}_{3\,(ac)} \rightarrow Li_2CO_{3\,(s)} \tag{5}$$

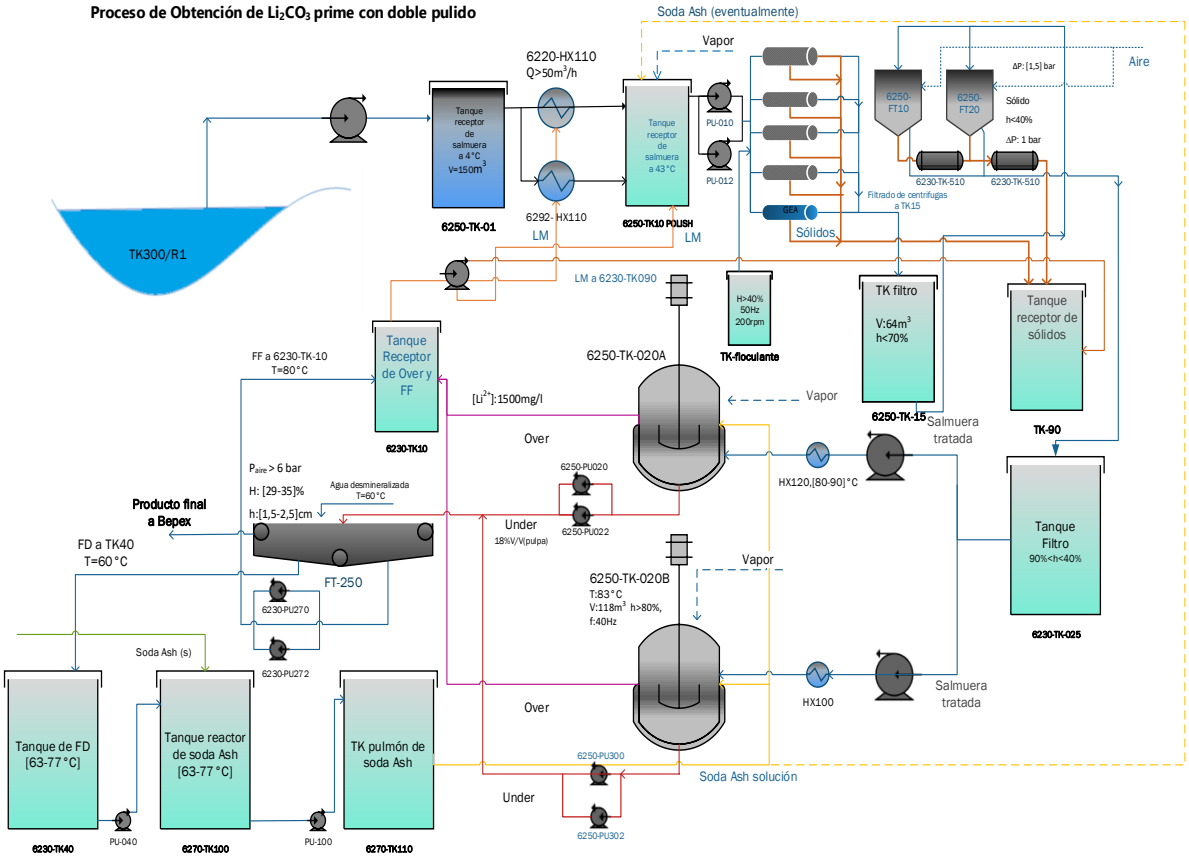

Fig. 1: Diagrama de Flujo del Proceso de extracción de litio

En la producción de carbonato de litio, debe considerarse la presencia de diversos analitos contenidos en la salmuera y soda ash (materia prima). Uno de ellos es el aluminio, el cual en concentraciones mayores a 10 ppm es considerado un contaminante.

En este trabajo se efectuará un análisis de las diferentes líneas del proceso de una planta de extracción de litio a fin de evaluar en forma preliminar cuál es la corriente con mayor concentración de aluminio y proponer una alternativa para modificar el proceso y cumplimentar con los requerimientos que el mercado exige.

MATERIALES Y METODOS

Reactivos

Ácido nítrico concentrado calidad PRS, Sigma Aldrich. Agua ultra pura. Disolución patrón madre multielemental para Al, 11355 ICP multi element standard IV Merck. Soluciones de calibración y de control preparadas a partir de las soluciones madre. Triton X-100, Sigma Aldrich . Etanol de 96 %, Sigma Aldrich. Solución patrón de 1000 mg/l de Zn, Merck. Solución patrón de 2 ppm de Zn +0.01% Etanol, Merck. Ácido nítrico concentrado calidad PAISO, Sigma Aldrich. Ácido sulfúrico concentrado calidad PRS, Sigma Aldrich. Agua oxigenada 33% calidad Reactivo, Sigma Aldrich. Agua destilada.

Material

Probetas graduadas de distintos volúmenes. Argón de calidad 99.99%. Vasos de precipitado. Puntas de plástico para las distintas micro pipetas. Frasco lavador de agua. Tubos de ensayo de doble aforo, 25-50mL. Matraces aforados de 100 ml clase A. Tubos de teflón con sus tapones para digestor microondas, con soporte incluido. Cubetas de plástico para limpieza de material. Tubos de ensayo de plástico de 10 ml

Equipos

ICP- OES marca Perkin Elmer, modelo OPTIMA 8300, Vista Dual: axial y radial, Detector UV: 165 - 403nm y Detector Visible: 404 - 782nm. Refrigerante para ICP. Muestreador. Cabina de extracción de aire (Captair). Micro pipetas marca socorex, certificada iso 9001 de 200, 1000 y 5000 ul. Microondas para digestión completo, compresor y refrigerante. Agitador rotatorio de 40 r.p.m. Balanza analítica de rango dual con capacidad de pesada de hasta 41 g al ± 0,01mg y hasta 210g al ±0,1 mg, marca Mettler, modelo AG 245. Balanza de precisión con capacidad de pesada de hasta 1510 g al ±0,01g, marca Mettler, modelo AG245. Las condiciones de operativas del equipo se indican en la tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de Operación ICP- OES.

Parámetros	**OPTIMA 8300**
Potencia	1500 watts
Flujo del Nebulizador	1.2 L/min
Flujo del Auxiliar	0.35 L/min
Flujo del Plasma	17 L/min
Flujo de la Bomba Peristáltica	0.45 ml/min
Vista del Plasma	Axial

Procedimiento

Preparación de muestras de salmuera de Litio
En el laboratorio de la planta industrial se recepcionan muestras de salmueras de litio de las distintas líneas del proceso para su análisis. El procedimiento de análisis para muestras liquidas es:

1. Medir 10 ml de muestra en un vaso de vidrio previamente pesado.
2. Tomar la densidad de la muestra y registrar.
3. Secar completamente el líquido en un horno a 100°C.
4. Dejar enfriar en ambiente seco.
5. Pesar el vaso precipitado y calcular el peso del solido obtenido luego del secado por diferencia de peso.
6. Agregar agua al solido obtenido en la muestra con 3 ml de HNO_3 concentrado.
7. Llevar a volumen final de 100 ml y analizar por ICP-OES.
8. La determinación final se la expresa en mg/Kg de Al en Salmuera.

Preparación de la serie de soluciones de calibración
1. Preparación de los *patrones multielementales de calibración*: Esta solución está compuesta por Al a distintas concentraciones. A este patrón se le llamará **G-1.0**, y será el patrón madre de los restantes patrones de calibración. En la tabla 2 se exponen los volúmenes para obtener cada patrón de calibración y sus respectivas concentraciones en mg/L.

Para realizar las soluciones patrón intermedias se toman los volúmenes del patrón G-1.0 indicados en la tabla 2 y se llevan a un volumen final de 100 ml en matraz aforado de clase A con agua ultra pura. Guardándose posteriormente en botes de polietileno de 250 ml. Por ejemplo, para tener una solución patrón G-0.3, se le adiciona a un matraz de 100 ml; 30 ml de la solución de G-1.0 mg/l, y se enrasa hasta 100 ml con agua.

Tabla 2: Concentración de patrones multielementales de calibración **G**

Nombre solución patrón	**Blanco**	**G-0.0001**	**G-0.001**	**G-0.01**	**G-0.05**	**G-0.1**	**G-0.3**	**G-0.6**	**G-1.0**
Vol. Solución G-0.1 (ml)	0	0.01	0.1	1.0	5.0	10.0	30.0	60.0	100.0
Conc. Al (mg/L)	0	0.01	0.1	1.0	5.0	10.0	30.0	60.0	100.0

2. Preparación de los *patrones multielementales de encuadramiento (QC)*: Esta solución está compuesta por Al a distintas concentraciones. A este patrón se le llamará **QC-1.0**, y será el patrón madre de los restantes patrones de calibración. En la tabla 3 se exponen los volúmenes para obtener cada QC y sus respectivas concentraciones en mg/L.

Tabla 3: Concentración de patrones multielementales de encuadramiento **QC**

Nombre solución patrón	**QC-0.03**	**QC-0.2**	**QC-0.4**	**QC-0.8**
Vol. Solución QC-0.1 (ml)	3.0	20.0	40.0	80.0
Conc. Al (mg/L)	3.0	20.0	40.0	80.0

3. Calibrado y Determinación: Se enciende el refrigerante, la campana de extracción y el equipo. Se deja estabilizar el conjunto durante unos 20 minutos. Se pone la secuencia de muestreo y se procede a la calibración del equipo y medición de las distintas muestras. Se construye la curva de calibrado para el Al según las concentraciones establecidas en la tabla 2. La calibración del equipo se establece por lotes. Se define lote como la serie analítica realizada sin interrupción temporal significativa (duración máxima de un lote: 24 horas). En cada lote se establece una calibración con un mínimo de tres puntos. El orden de la serie analítica comienza con los patrones de calibración, y continúa con muestras intercalando patrones de encuadramiento (QC) cada 40-60 análisis (aspiraciones) y terminando la serie con los patrones de encuadramiento (QC). Se aspiran las soluciones de ensayo, aspirando solución de limpieza entre cada una de ellas, y se determinan las concentraciones. Para concentraciones superiores del rango de calibración se realizarán diluciones de las muestras**,** aceptando como máximo la dilución 1/100. Las longitudes de onda a la que se mide el Aluminio son: 167,079 y 396,152 nm.

4. Precisión - Repetibilidad y precisión intermedia: Se evaluó la precisión del método, expresada como repetibilidad empleando disoluciones sintéticas del analito a los diferentes niveles presentes en la "función respuesta". Cada analista (A, B, C, D) realizó diez mediciones independientes de cada uno de los patrones de curva de calibrado y se comprobó su alineación con la ecuación de Horwitz (1982). A partir de los resultados obtenidos por todos los analistas se evaluó la precisión intermedia del laboratorio, habiendo realizado previamente un análisis de varianza (ANOVA), con el objeto de comprobar la comparabilidad de sus resultados.

5. Límites de detección y cuantificación: Debido al amplio ámbito de concentraciones que podrían llegar a presentarse en las salmueras a estudiar en los procesos de monitoreos, durante su desarrollo y posteriores a su finalización, es necesario el análisis elemental a nivel de trazas, lo que implica la evaluación de sus límites de detección y de cuantificación (Tabla 4). Los límites de detección se calcularon como 3 veces la desviación estándar de la señal del fondo para una concentración de analito equivalente a unas 2.5 a 5 veces el límite de detección informado por el fabricante del equipo. El límite de cuantificación se considera 10 veces la desviación estándar del fondo para las mismas concentraciones traza de analito Holcombe (1998).

Tabla 4: Límites de Detección y cuantificación

Analito	**Límite de Detección (ppm)**	**Límite de Cuantificación (ppm)**
Aluminio	0.003	0.010

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Tabla 5 se puede observar la concentración promedio de aluminio en [mg/kg], durante los días en que se llevó a cabo el análisis, promedio de 5 a 7 días, en los diferentes equipos que conforman el proceso, tanques TK01, TK15, 6230TK10, TK10 POLISH, y TK110, objeto del presente trabajo.

Tabla 5: Datos de concentración de aluminio en solución en los diferentes puntos de planta

Puntos de muestreo	Fecha	Al [mg/kg] en muestra liquida	Al [mg/kg en líquido promedio
TK-01	28/9/2019		0,20
	29/9/2019	0,1	
	30/9/2019	0,4	
	1/10/2019	0,02	
	2/10/2019	0,07	
	3/10/2019	0,02	
	4/10/2019	0,42	
TK 15	28/9/2019	0,9	3,0
	29/9/2019	1,6	
	30/9/2019	7,0	
	1/10/2019	2,50	
	2/10/2019	4,28	
	3/10/2019	2,37	
	4/10/2019	2,59	
TK 10 6230	28/9/2019	3,9	6,5
	29/9/2019	3,9	
	30/9/2019	4,9	
	1/10/2019	4,29	
	2/10/2019	10,02	
	3/10/2019	3,38	
	4/10/2019	4,28	
TK 10 POLISH	28/9/2019	0,9	2,50
	29/9/2019	1,1	
	30/9/2019	5,8	
	1/10/2019	2,51	
	2/10/2019	3,60	
	3/10/2019	0,48	
	4/10/2019	3,12	
TK110	28/9/2019	1,5	10,21
	29/9/2019	2,0	
	30/9/2019	5,5	
	30/9/2019	8,39	
	1/10/2019	9,29	
	2/10/2019	9,64	
	3/10/2019	10,1	
	4/10/2019	11,2	
	5/10/2019	12,69	

Se observa en la tabla 5 que para el día 30/09/19 se obtienen las mayores concentraciones de aluminio en los tanques TK01, TK15, 6230TK10, TK10 POLISH, siendo 0,4; **7**; 6,5 y 5,8, respectivamente, por otro lado, el tanque TK110 presenta dos análisis de concentración de aluminio crecientes ese mismo día, siendo 5,5 y 8,39, que en promedio es **6,9**, lo que haría pensar que la mayor concentración estaría en el TK15 para el día 30/09/19.

Sin embargo, analizando las concentraciones de aluminio promedio de los diferentes días de medición para TK01, TK15, 6230TK10, TK10 POLISH y TK110, siendo 0,2; 3,0; 6,5; 2,5; 10,21, respectivamente se puede observar que el TK110, sigue incrementando la concentración de aluminio los días 1, 2, 3, 4 y 5/10/19, siendo 9,29; 9,61; 10,1; 11,2 y 12,69, respectivamente, lo cual hace que el TK110 en concentración de aluminio promedio sea considerablemente mayor al resto de los TK.

De esto último se puede inferir que el mayor aporte de aluminio estaría en el pulmón de soda ash TK110, es por ello que sería conveniente en esta línea implementar un dispositivo con la finalidad de retener este contaminante para tener valores dentro de lo requerido y así dar cumplimiento a las exigencias del mercado.

En las figuras 2 a 6, se presentan las variaciones de concentración de aluminio en tanques y reactores a lo largo de los días durante el ensayo para algunas de las diferentes líneas a controlar.

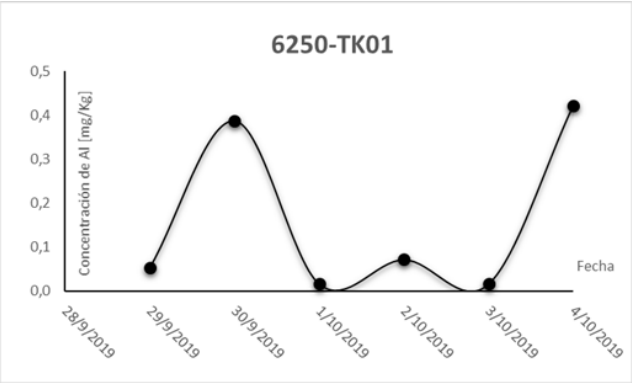

Fig. 2: Concentración de Al [mg/kg] vs días de ensayo en 6250-TK01.

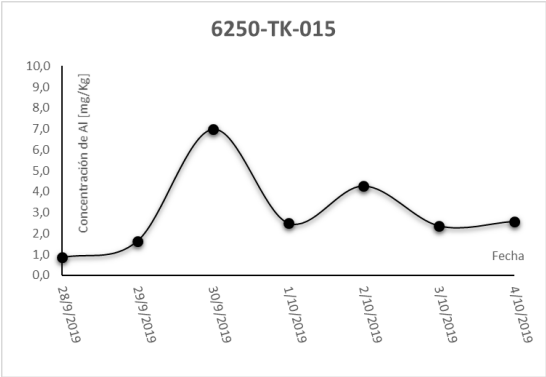

Fig. 3: Concentración de Al [mg/kg] vs días de ensayo en 6250-TK015.

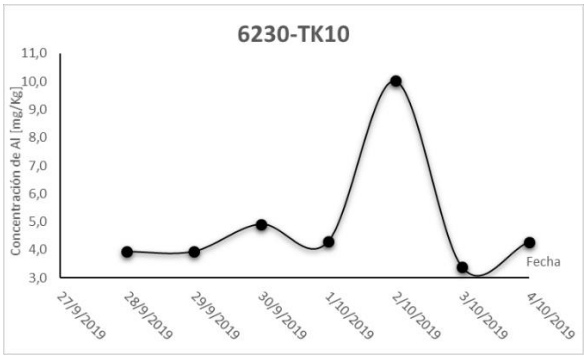

Fig. 4: Concentración de Al [mg/kg] vs días de ensayo en 6230-TK10.

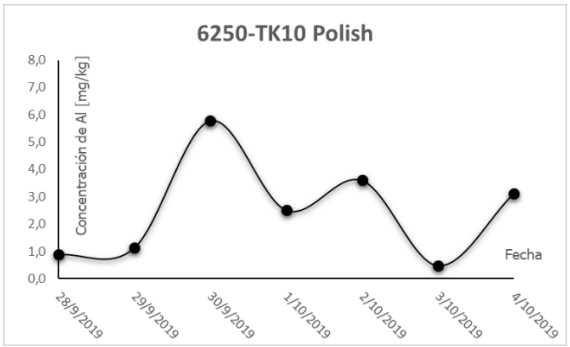

Fig. 5: Concentración de Al [mg/kg] vs días de ensayo en 6250-TK10 Polish.

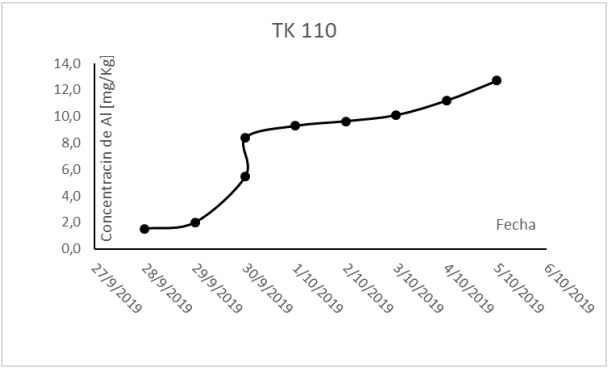

Fig. 6: Concentración de Al [mg/kg] vs días de ensayo en TK110.

Analizando las figuras 2 a 6 se puede observar que TK01, TK15, 6230TK10, TK10 POLISH poseen valores de concentración de aluminio ≤ 10 ppm durante todos los días de ensayo. Sin embargo, en la Figura 6 para el tanque

reactor de soda ash se evidencia valores elevados de aluminio > 10ppm y aumenta en forma creciente con el paso de los días de análisis.

CONCLUSIONES

A fin de obtener un líquido rico en litio se deben eliminar o bajar las concentraciónes a valores < 10ppm de los metales Ca, Mg, Al, etc., donde los dos primeros se los separa por solubilidad diferencial, descritos en las ecuaciones del proceso industrial. En el caso del aluminio, objeto del presente trabajo, se efectuó un análisis de las diferentes líneas del proceso de una planta de extracción de litio, a fin de evaluar en forma preliminar cuál es la corriente con mayor concentración de aluminio y, proponer de esta manera una alternativa para modificar el proceso y cumplir con los requerimientos que el mercado exige.

En base a los resultados obtenidos según tabla 5 y los gráficos que se muestran en las figuras 2 a 6, se observa que el punto donde se debe prestar atención es el de corriente de salida del TK110, correspondiente a la soda ash líquida, que alimenta a reactores TK20A/B para reacción de carbonatación. Una medida a implementar, para tener la concentración en especificación menor a 10ppm de aluminio, sería la instalación de una columna de resina de intercambio iónico (actualmente disponible en planta, ya que esta se usa en otras líneas del proceso y recomendado su uso por Calvo, 2018), que separaría el contaminante obteniendo la soda ash con bajo contenido en aluminio, propuesta que dará lugar a otro trabajo de investigación dado que actualmente es un objetivo industrial.

AGRADECIMIENTOS

A las instituciones a las que pertenecen los autores y sus respectivas Direcciones de Investigación PIUNT 26E621 por el apoyo otorgado para la realización de la presente investigación.

REFERENCIAS

Calvo E.J. (2018). Almacenamiento de Energía: Presente y Futuro de Baterías de Litio. *Ciencia e Investigación*, *Tomo 68* (2), 5-21.

Chen, R.J., Qu, W.J., Guo, X., Li, L. & Wu, F. (2016). The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons. *Mater. Horiz., 3*, 487–516.

Dong, H.L., Yang, E.H., Unluer, C., Jin, F. & Al-Tabbaa, A. (2018). Investigation of the properties of Mg O recovered from reject brine obtained from desalination plants. *J. Clean. Prod., 196*, 100–108.

Gruber, P.W., Medina, P.A., Kelekian, G.A., Kesler, S.E., Eversion, M.P. & Wallington, T.J. (2011). Global lithium availability a constraint for electric vehicles. *J. Ind. Ecol., 15*, 760–775.

Holcombe, H. (1998). *The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. EURACHEM Guide. Teddington: 1998.

Horwitz, W. (1982). Evaluation of analytical methods used for regulation of food and drugs. *Anal. Chem., 54*, 67-76.

Hoshino, T. (2013). Preliminary studies of lithium recovery technology from sea water by electrodialysis using ionic liquid membrane. *Desalination, 317*, 11–16.

Intaranont, N., Garcia-Araez, N., Hector, A.L., Milton, J.A. & Owen, J.R. (2014). Selective lithium extraction from brines by chemical reaction with battery materials. *J. Mater. Chem. A., 18*, 6374–6377.

Jaskula, B.W. (2018). U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2018: U.S. Geological Survey, pp.98-99.

Jiang, Ch., Wang, Y., Wang, Q., Feng, H. & Xu, T. (2014). Production of lithium hydroxide from lake brines through electro-electrodialysis with bipolar membranes (EEDBM). *Ind. Eng. Chem. Res., 53*, 6103–6112.

Lang, S.Y., Xiao, R.J., GU, L., Guo, Y.G., Wen, R. & Wan, L.J. (2018). Interfacial mechanism in lithium-sulfur batteries: how salts mediate the structure evolution and dynamics. J*. Am. Chem. Soc., 140*, 8147–8155.

Lee, J., Yu, S.H., Kim, C. & Yoon, J. (2013). Highly selective lithium recovery from brine using a λ-MnO_2-Ag battery. *Phys. Chem., 15*, 7690–7695.

Liu, X.H., Chen, X.Y., He, L.H. & Zhao, Z.W. (2015). Study on extraction of lithium from Salt Lake brine by membrane electrolysis. *Desalination, 376*, 35–40.

Si, X.F., Li, L.J., Shi, D., Li, J.F., Ji, M.L., Peng, X.W., *et al*. (2016). Extraction kinetic soft lithium Ions by N, N-bis (2-ethylhexyl) acetamide from simulated brine using rising single drop method. *Hydrometallurgy, 160*, 1–5.

Song, J.F., Nghiem, L.D., Li, X.M. & He, T. (2017). Lithium extraction from Chinese salt-lake brines: opportunities, challenges, and future outlook. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.*, *3*, 593–597.

Tang, D.H., Zhou, D.L., Zhou, J.B., Zhang, P., Zhang, L.Y. & Xia, Y. (2015). Preparation of H_2TiO_3-Lithium adsorbent using low-grade titaniums lag. *Hydrometallurgy, 157*, 90–96.

Torres, A.E. & Balbuena, P.B. (2018). Exploring the LiOH formation reaction mechanism in lithium-air batteries. *Chem. Mater., 30*, 708–717.

Trócoli, R., Battistel, A. & Mantia, F.L. (2014). Selectivity of a Lithium- recovery process based on $LiFePO_4$. *Chem. Eur. J., 20* (32), 9888–9891.

Zhou, Z.Y., Liang, S.K., Qin, W. & Fei, W.Y. (2013). Extraction equilibria of lithium with tributyl phosphate, di iso butyl ketone, acetophenone, methyl iso butyl ketone, and 2 heptanone inkerosene and $FeCl_3$. *Ind. Eng. Chem. Res., 52*, 7912–7917.