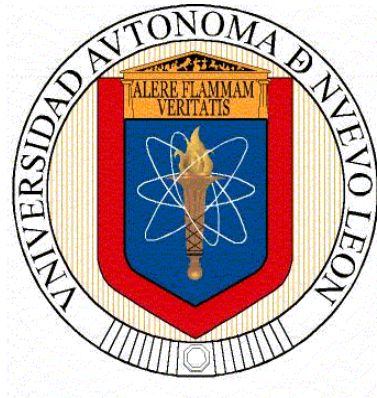


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



TESIS

**“DESARROLLO DE MONOLITOS DE LMO MEDIANTE MANUFACTURA
ADITIVA PARA LA RECUPERACIÓN DE LITIO DE SALMUERAS.”**

**QUE PRESENTA
OMAR JAIR LICEA MARTÍNEZ**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRÍA EN CIENCIAS CON ORIENTACIÓN EN
PROCESOS SUSTENTABLES**

2023

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO



Desarrollo de monolitos de LMO mediante manufactura aditiva para la
recuperación de litio de salmueras.

Por

Omar Jair Licea Martínez

Como requisito para obtener el grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en
Procesos Sustentables

Asesor:

Dr. David Alejandro De Haro Del Rio

DESARROLLO DE MONOLITOS DE LMO MEDIANTE MANUFACTURA ADITIVA PARA LA RECUPERACIÓN DE LITIO DE SALMUERAS.

Revisión de la Tesis:

Dr. David Alejandro De Haro Del Rio
Director de Tesis

Dr. Luis Mario González Rodríguez
Co-Director

Dr. Juan Manuel Herndández López

Dra. Margarita Loreda Cancino

Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla

**DESARROLLO DE MONOLITOS DE LMO MEDIANTE
MANUFACTURA ADITIVA PARA LA RECUPERACIÓN DE LITIO
DE SALMUERAS.**

Aprobación de la Tesis:

Dr. David A. De Haro Del Río
Presidente

Dr(a).
Secretario

Dr(a).
Vocal

Dra. María Elena Cantú Cárdenas
Sub-Directora de Estudios de Posgrado

Tabla de contenido_[DD1]

Resumen.....	7
1. Introducción	8
Capítulo 1. El litio.....	10
1.1 Utilización y Reservas.....	10
1.2 Procesos convencionales de extracción de litio	12
1.3 Métodos de extracción alternativos.....	14
1.3.1 Extracción con solventes.....	14
1.3.2 Procesos electroquímicos.....	14
1.3.3 Separación por membranas	15
1.3.4 Adsorción.....	15
1.4 Tamices iónicos – LIS.....	17
1.4.1 Definición.....	17
1.4.2 Ventajas y Desventajas de los LMO para la recuperación de litio de salmueras	19
1.4.3 Métodos de síntesis de los LMO.....	20
1.5 Manufactura Aditiva	22
1.5.1 Formulación de las pastas	24
2 Técnicas analíticas de caracterización	26
2.1 Difracción de rayos X.....	26

2.2	Análisis termogravimétrico acoplado a calorimetría diferencial de barrido	28
2.3	Fisisorción de nitrógeno.....	29
2.4	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	30
2.5	Microscopía electrónica de barrido	31
	Hipótesis.....	33
	Objetivo general	33
	Objetivos particulares.....	33
3.	Materiales y Metodología	34
3.1	Reactivos químicos	34
3.2	Síntesis de LiMn_2O_4	34
3.3	Conformado de monolitos.....	35
3.4	Generación de los sitios de adsorción en el material	38
3.5	Cinética de adsorción	38
3.6	Isoterma de adsorción	39
3.9	Ciclos de adsorción por lotes	40
3.10	Experimentos de selectividad.....	40
3.11	Experimentos en continuo.....	42
3.12	Ensayos de resistencia mecánica.....	42
4.	Resultados y discusión	43
4.1	Resultados de la difracción de rayos X	43

4.3	Resultados TGA-DSC.....	45
4.5	Análisis de fisisorción de nitrógeno.	47
4.4	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier	49
4.6	Microscopía electrónica de barrido	50
4.7	Resultados de los experimentos de adsorción por lotes	51
4.7.1	Delitiación del material	51
4.7.2	Modelos cinéticos.....	53
4.7.3	Modelos de equilibrio	56
4.7.4	Reciclabilidad del material.....	57
4.8	Evaluación de la selectividad	60
4.9	Ensayos de resistencia mecánica.....	61
	Conclusiones	62
	Recomendaciones y trabajo a futuro	63
	Referencias.....	64

Resumen

En este trabajo se presenta por primera vez la formación de un monolito mediante manufactura aditiva a base de óxido de manganeso para la adsorción de litio desde de una salmuera. La síntesis del polvo precursor se llevó a cabo mediante el método hidrotermal asistido por microondas para un uso más eficiente de la energía. El monolito en forma de “panal de abeja” se formó a través de fabricación aditiva, permitiendo controlar su tamaño y forma. Los materiales preparados se caracterizaron extensivamente mediante difracción de rayos X (DRX), espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), análisis termogravimétrico (TGA), fisisorción de nitrógeno y microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS). Las características cinéticas del proceso de adsorción por lotes se evaluaron mediante ecuaciones de pseudo primer y pseudo segundo orden, así como ecuaciones de Freundlich y Langmuir para describir el equilibrio termodinámico. Los resultados indicaron que los monolitos fueron capaces de adsorber litio hasta una capacidad máxima de 15.35 mg/g y son mejor representados por la ecuación de pseudo segundo orden. Además, el equilibrio termodinámico fue mejor descrito por la isoterma de Freundlich. También, se evaluó la estabilidad de los materiales en ciclos de adsorción-desorción, encontrando que los monolitos eran más resistentes **al medio ácido en el proceso de desorción** que los polvos después de cinco ciclos. **Finalmente, los monolitos preparados fueron empleados para empacar columnas en un proceso. Los resultados obtenidos nos dan una idea de la viabilidad técnica de la aplicación de dichos materiales como una opción prometedora para su aplicación en la recuperación de litio a partir de salmuera.**

1. Introducción

La humanidad enfrenta en la actualidad uno de los mayores desafíos de su historia: limitar el avance del cambio climático. Este es causado en gran parte por las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) provenientes de la actividad humana [1]. De los diferentes sectores productivos, los relacionados con la producción y consumo de energía son responsables del 73.2% del total de emisiones de GEI, esta energía es producida en un 83% a partir de combustibles fósiles [2]. Por ello, las estrategias para limitar el cambio climático incluyen la transición del sistema energético actual hacia uno menos intensivo en carbono, lo cual depende en gran medida de la electrificación de los distintos sectores productivos y el almacenamiento de energía eléctrica. Esto se ha reflejado en el aumento del 40% del número de modelos y unidades vendidas de vehículos eléctricos ligeros a nivel mundial, a pesar de la pandemia [3]. Se estima que para 2040 se tendrá un incremento de 23 veces en la venta de vehículos eléctricos y en la capacidad instalada de almacenamiento de energía eléctrica gracias a las políticas establecidas en distintas partes del mundo. La principal tecnología para el almacenamiento de energía eléctrica es la de baterías de ion de litio, elemento del cual se espera un incremento en la demanda de sus precursores de entre 13 y 15 veces la producción anual actual para 2040 [3]. Esto requerirá de la exploración de nuevos sitios y tecnologías de extracción para satisfacer esta demanda. Actualmente la explotación de litio se realiza mediante métodos de minería y metalurgia tradicional [4], así como a partir de aguas salobres como reservorios geotérmicos o lagos salados los cuales representan el 69% de las reservas conocidas de litio a nivel mundial [5]. **Estos procesos presentan diferentes inconvenientes ambientales, técnicos y sociales. Ejemplo de eso son el uso intensivo de energía e insumos durante la**

extracción y el procesamiento de los minerales de litio, la necesidad de una composición y condiciones climáticas específicas para la viabilidad del aprovechamiento de salmueras o la grave alteración de los ecosistemas que causan ambos procesos [6], [7].

Recientemente, los tamices iónicos de lito “LIS” (del inglés *Lithium Ion Sieves*) han recibido mucha atención como una alternativa para la explotación de litio debido a que presentan una alta selectividad al litio aún en soluciones salinas altamente concentradas, son reutilizables y además son aptos para su utilización en salmueras no aptas para el método convencional de evaporación-cristalización [8]. Sin embargo, esta tecnología aún presenta obstáculos para su aplicación a nivel industrial como la conformación de estos materiales de forma que sean más aptos para su uso a gran escala sin afectar las propiedades de adsorción. ya que la utilización de material adsorbente en forma de polvo supone diversos inconvenientes en la operación a gran escala de estas operaciones como lo son una gran caída de presión y la pérdida del material adsorbente. [8], [9]

En este trabajo se explora por primera vez la manufactura aditiva como una alternativa viable y de bajo costo para la conformación de estructuras tridimensionales destinadas a ser material de empacamiento para columnas de adsorción en la recuperación de iones de litio a partir de salmueras.

Capítulo 1. El litio

1.1 Utilización y Reservas

Litio es un elemento químico con un número atómico de 3 y símbolo Li, se considera un metal alcalino, y es el metal más ligero de la tabla periódica. En la actualidad este elemento ha cobrado especial interés al punto de ser considerado como un metal estratégico por distintos gobiernos en alrededor del mundo [10] debido a que las baterías de ion de litio son la tecnología de almacenamiento de energía eléctrica más ampliamente utilizado en el mundo, debido a su alta densidad energética y una vida útil más larga en comparación a otras tecnologías [3]. Lo anterior se ve reflejado en el hecho de que la gran mayoría de la producción de compuestos de litio es empleada en la fabricación de baterías utilizando un 74% de la demanda global [11]. El resto se utiliza como aditivo en la industria del vidrio y la cerámica (14%) para la disminución de la temperatura de cocción y la expansión térmica de estos materiales; como espesante en grasas y lubricantes (3%); como aditivo fundente en la industria del acero (2%), entre otros [11]. El gran porcentaje destinado a la producción de baterías se debe a la creciente utilización de vehículos eléctricos, mismos que tuvieron un aumento del 40% en unidades vendidas en 2020 a pesar del inicio de la pandemia que afectó al planeta[3]. Esto, aunado a un incremento en las instalaciones de almacenamiento de energía eléctrica, se ve reflejando en un aumento de 43% de la producción mundial y en el aumento de los proyectos de exploración en los últimos tres años [11]. Además, según estimaciones de la Agencia Internacional de la Energía (IEA), se espera que la demanda de compuestos de litio sea hasta 51 veces la cantidad producida en el año 2020 [3].

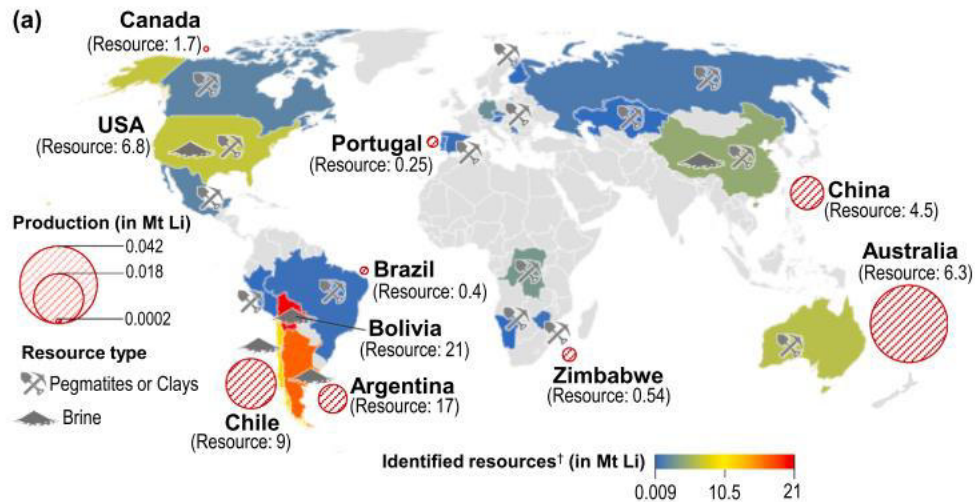


Figura 1 Reservas conocidas de litio alrededor del mundo según el USGS. Reimpreso de Liu et al., 2019 [12]

Las reservas conocidas de litio a nivel mundial se estiman en alrededor de 89 Mt siendo los países que poseen las mayores reservas confirmadas: Chile, Argentina, Bolivia, Australia y China [11] tal como se muestra en la Figura 1. Estos yacimientos se encuentran principalmente forma de minerales o como salmueras subterráneas siendo estas últimas la fuente de la mayor parte de la producción con un 69% de esta [11], [13].

Por otro lado, se estima que nuestro país cuenta con reservas en torno a 1.7 Mt, sin haber hasta el momento, ninguna operación de aprovechamiento [11]. Según datos de la Secretaría de Economía, hay actualmente dos proyectos de exploración de yacimientos minerales en los estados de Sonora y San Luis Potosí, así como otros dos en depósitos geotermales en las centrales geotérmicas de Cerro Prieto en el estado de Baja California y otra en los Azufres, Michoacán [14] los cuales se muestran en la Figura 2. Estos campos geotérmicos tienen concentraciones promedio de 27 mg/L [15] y 65 mg/L [16] respectivamente, siendo una concentración relativamente baja en comparación con las

salmueras que actualmente se aprovechan mediante los procesos convencionales [17]. Debido a esto, es deseable el desarrollo de alternativas adecuadas para salmueras de este tipo ya que podrían impulsar proyectos de exploración y explotación de salmueras geotérmicas para la producción de litio en nuestro país en el futuro.

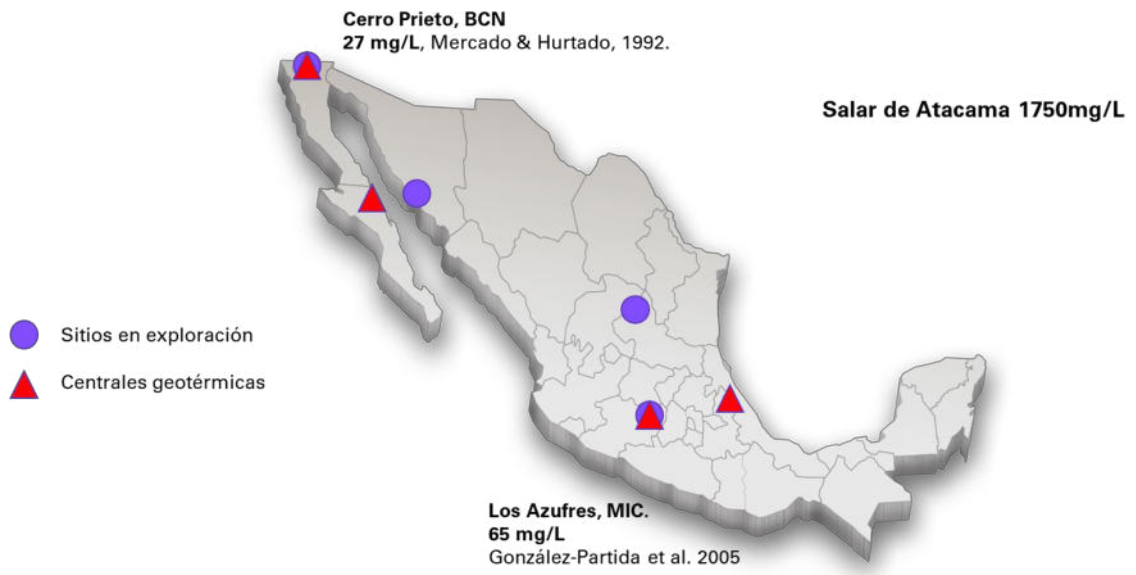


Figura 2 Operaciones de exploración para la extracción de litio en México. Secretaría de Economía, 2018 [14]

1.2 Procesos convencionales de extracción de litio

Los procesos de extracción de litio varían en función del tipo de yacimiento del cual se está extrayendo y las condiciones específicas de este [13]. No obstante, la Figura 3 se describen de manera breve los procesos generales para cada tipo de fuente. Estos procesos productivos presentan importantes inconvenientes técnicos y ambientales; el proceso minero, por ejemplo, utiliza grandes cantidades de energía para la extracción y refinamiento del material, utiliza también grandes cantidades de sustancias peligrosas y genera graves alteraciones de los ecosistemas de donde se extraen los minerales de litio, entre otras afecciones [4]. Por otra parte, el proceso de evaporación-cristalización a a pesar

de ser más barato y menos intensivo en energía, es también bastante más lento con tiempos de producción de entre 1 a 2 años, requiere grandes extensiones de suelo para las lagunas de evaporación además de condiciones climáticas muy específicas y solo aplicable a salmueras con alto contenido de litio, con relación de $Mg/Li < 6$ en peso. [6], [12]

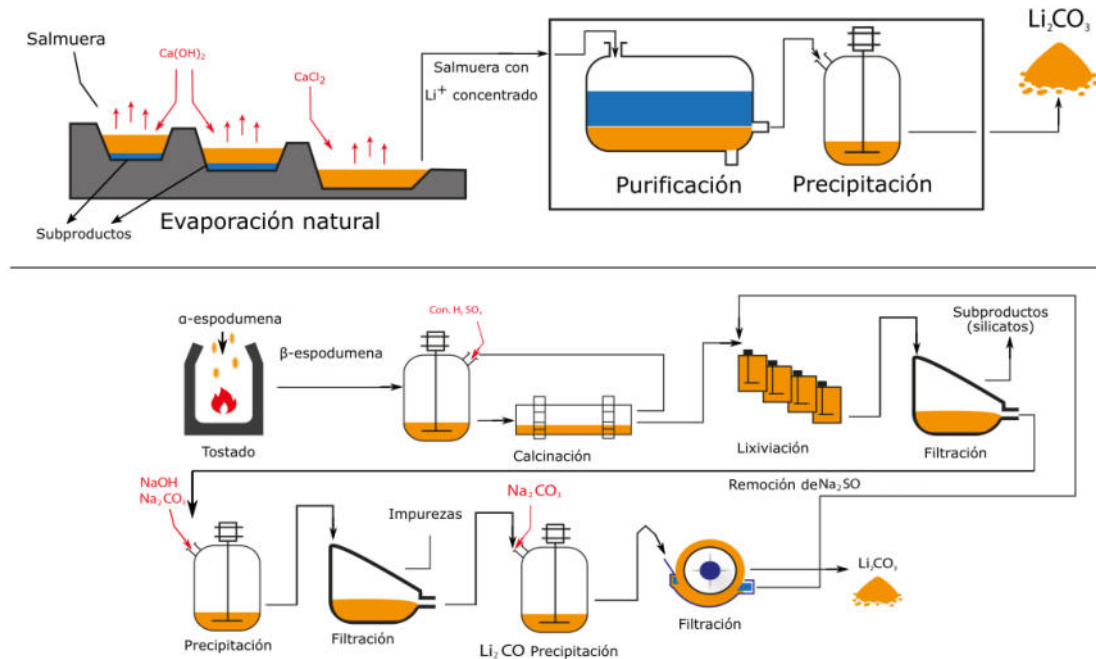


Figura 3 Descripción general de los procesos productivos de litio a partir de salmueras (arriba) y a partir de minerales (abajo). Adaptado de Liu et al. 2019 [12]

Es debido a estas desventajas y a la creciente demanda de compuestos de litio por lo que métodos de extracción no convencionales han cobrado interés en años recientes. La búsqueda de nuevas tecnologías podría ayudar a cubrir la demanda mundial de compuestos de litio de una manera más sustentable ambiental y económicamente. A continuación, se describen algunos de las técnicas alternativas de mayor interés.

1.3 Métodos de extracción alternativos

1.3.1 Extracción con solventes

Esta técnica se basa en una extracción líquido-líquido selectiva del litio disuelto en salmueras. Para esto, se utilizan diferentes sistemas como el tributilfostato/ FeCl_3 en queroseno [18], tributilfosfato/ FeCl_3 en metil-isobutil-cetona [19] o sistemas de líquidos iónicos [20], [21]. Sin embargo, estas alternativas tienen varios puntos negativos para su aplicación como lo son la falta de conocimiento para la predicción de estos sistemas, la posible contaminación ambiental, ambientes agresivos para los equipos debido al uso de solventes, así como los altos costos de síntesis de estos [12].

1.3.2 Procesos electroquímicos

Los procesos electroquímicos para la recuperación de litio se basan en la metodología de bombeo electroquímico de iones. En esta, se utilizan electrodos con características específicas para capturar selectivamente los iones de litio de una salmuera, para después ser liberados en otro recipiente donde son concentrados. [12] En este tipo de procesos, por lo general se utilizan materiales que a su vez funcionan como electrodos en baterías de ion de litio por su capacidad para atraer este de manera específica. Ejemplos de esto son el $\lambda\text{-MnO}_2$. [22], o el LiFePO_4 . [23] con capacidades de hasta 10 mg/g. Actualmente la investigación de este tipo de procesos se centra en el desarrollo de electrodos con mejor selectividad, estabilidad y capacidad de captura de iones que además sean eficientes energéticamente [6], [12] ya que diversos trabajos reportan consumos energéticos de hasta 23.38 Wh/mol de Li^+ [24] valor que aumenta cuando se busca un equilibrio más rápido en la solución. Por otra parte, Xu et al. [25] reportan la recuperación electroquímica con dos

soluciones geotérmicas de litio diferente donde se observa un aumento en el consumo energético de 16 a 37 Wh/mol así como una disminución de la recuperación de litio de 83.3% al 50% con concentraciones iniciales de 2000 y 100 mg/L respectivamente. Esto podría indicar el aumento del costo por consumo energético para salmueras de bajo grado.

1.3.3 Separación por membranas

La separación mediante membranas incluye dos tipos principales los cuales se diferencian por la fuerza impulsora del fenómeno como lo es el campo eléctrico en la electrodiálisis y la presión para la nanofiltración [26]. En ambos casos, membranas semipermeables segregan selectivamente los iones para obtener un efluente concentrado del ion de interés, como lo es el litio en este caso. Esta técnica permite tratar grandes volúmenes de líquido en una instalación compacta teniendo como principal inconveniente el alto consumo energético necesario [12] lo cual se ve reflejado en el mayor costo operacional de estas instalaciones como lo reportan Afsari et al. [27].

1.3.4 Adsorción

La adsorción del litio presente en salmueras es una alternativa prometedora para su aprovechamiento por su selectividad y efectividad en salmueras con bajas concentraciones de este ion. [26] Con este fin, se han investigado diversos materiales como zeolitas [28], estructuras organometálicas [29] o biosorbentes [30]. Sin embargo, existen dos familias de materiales que han acaparado la atención de los investigadores por la ventaja en selectividad que estos presentan; los hidróxidos dobles laminares y los tamices iónicos de

litio (LDH y LIS respectivamente por sus siglas en inglés). los cuales son de especial interés debido a su capacidad de adsorción superior, buena estabilidad y excelente selectividad [8], [31]. La principal diferencia que se presenta entre estas dos familias de materiales es su capacidad de adsorción, mientras que los LDH son capaces de capturar entre 1 y 2.5 mg/g de litio en solución [31], [32], los LIS pueden alcanzar valores de 42.4 mg/g [33] por lo que se decidió trabajar con estos últimos.

1.4 Tamices iónicos – LIS

1.4.1 Definición

Los tamices iónicos de litio son una serie de óxidos inorgánicos a los que se ha les ha introducido un ion objetivo en su estructura cristalina, mismo que después es sustituido de manera topotáctica utilizando una solución ácida dejando sitios específicos para, en este caso, el ion de litio. [8] Esto confiere a los LIS la capacidad de rechazar especies con radios iónicos mayores a la del litio haciendo a estos materiales altamente selectivos aún en presencia de altas concentraciones de otros iones. La Figura 4 representa este fenómeno de manera gráfica.

Los dos óxidos más ampliamente utilizados en la síntesis de materiales para esta aplicación son los óxidos de litio-titanio (LTO) y los de litio-manganeso (LMO) [8]. La principal diferencia entre ambos radica en que los LMO presentan una mayor selectividad hacia el litio y una velocidad de adsorción a cambio de una menor estabilidad química respecto a los LTO. Debido a las ventajas que presentan los LMO respecto al proceso de adsorción, el presente trabajo se enfoca en estos compuestos.

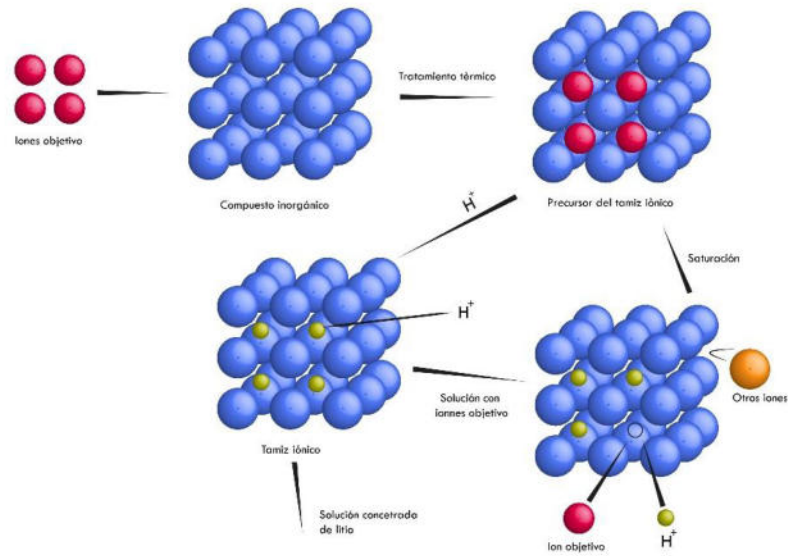


Figura 4 Esquematización general del proceso de producción de tamices iónicos de litio y su funcionamiento.
Adaptado de Weng et al 2020 [8]

Los LMO son una familia de óxidos de litio-manganeso con diferentes estequiometrías y fórmula general $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ que tienen una estructura tipo espinela donde el valor de x puede ir de 0 a 0.33 [34]. En esta estructura perteneciente al grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$ en el que los átomos de litio ocupan los sitios tetraédricos mientras que átomos de Mn (III) y Mn (IV) ocupan sitios octaédricos del cubo centrado en las caras formado por el oxígeno. [35].

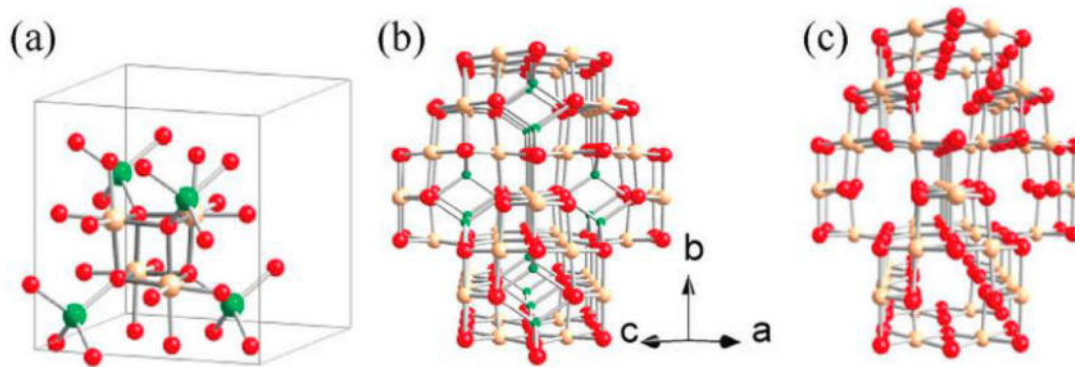


Figura 5. Representación de la estructura espinela del LMO LiMn_2O_4 visto como celda unitaria (a) y en perspectiva antes (b) y después de la desintercalación de los átomos de litio (c). Reimpreso de Robinson et al. 2010 [36]. En verde se presentan los átomos de litio, en amarillo el manganeso y en rojo el oxígeno.

Un modelo tridimensional de la estructura de los LMO es la del LiMn_2O_4 la cual se muestra en la Figura 5. En esta estructura se pueden observar los sitios de intercalación de litio antes (Figura 5b) y después (Figura 5c) de la extracción. En la Figura 5c se puede observar un canal formado entre los sitios de tetragonales adyacentes el cual es el medio por el cual los átomos de litio se pueden transportar sin colapsar la estructura [37]. Enseguida se describen las técnicas de síntesis reportadas en la literatura.

1.4.2 Ventajas y Desventajas de los LMO para la recuperación de litio de salmueras

La utilización de los LMO para la recuperación de litio de salmueras presenta múltiples ventajas además de la velocidad y capacidad en el proceso de adsorción como se mencionó en la sección anterior; estos materiales además tienen la capacidad de aprovechar salmueras con condiciones desfavorables para otros métodos de extracción como altas concentraciones de magnesio o bajas concentraciones de litio [26].

Por otra parte, la disolución gradual de una parte del manganeso durante los ciclos de desorción por acción del ambiente ácido junto con los retos que supone la utilización de los LIS es la conformación de estos materiales de forma que sean aptos para su uso a gran escala sin afectar las propiedades de adsorción.[8], [9] La utilización de material adsorbente en forma de polvo supone diversos inconvenientes en la operación a gran escala de estas operaciones como lo son una gran caída de presión y la pérdida del material adsorbente. Para abordar esta problemática se han desarrollado técnicas como la conformación de membranas [38], estructuras espumosas [39], y la inmovilización del material adsorbente sobre otras estructuras [40]–[43]. Una alternativa que ha cobrado interés en años recientes es la impresión de objetos mediante manufactura aditiva debido a las ventajas que esta ofrece en la versatilidad de la forma de los objetos creados. Esta libertad ofrece numerosas ventajas con respecto a los procesos tradicionales de conformación como son: bajo costo y un proceso con menos pasos en la fabricación en comparación a las estructuras recubiertas del material activo; una disminución en la caída de presión y la disminución en la resistencia al transporte de calor y masa [44]–[46], entre otras.

1.4.3 Métodos de síntesis de los LMO

Las dos rutas más utilizadas para la síntesis de los LIS en general son la reacción en estado sólido y la ruta hidrotermal. En la síntesis en estado sólido, los precursores son puestos en contacto y expuestos a condiciones de presión y temperatura que propicien la reacción en la matriz sólida. Wang et al. [47] obtuvieron diferentes precursores mediante esta técnica

utilizando diferentes relaciones Li/Mn a 450°C encontrando un incremento en fases diferentes al LMO con el incremento en el tiempo de reacción y menor relación Li/Mn. Por otra parte Zhang et al. [48] obtuvieron $\text{Li}_{1.66}\text{Mn}_{1.66}\text{O}_4$ utilizando una relación molar de Li/Mn de 1.1 a diferentes temperaturas de reacción. Los resultados indican la presencia de fases indeseadas con temperaturas de reacción por encima de 450°C aunado a una mayor disolución de manganeso. Esta metodología resulta sencilla pues el precursor del LIS es obtenido en un solo paso. Sin embargo, también se presentan los inconvenientes propios de las reacciones en estado sólido como un contacto desigual entre los reactivos lo que puede derivar el presencia de fases indeseadas que afectan las características del material.

El método hidrotermal utiliza condiciones medias de temperatura y alta presión para cristalizar materiales que, mediante un tratamiento térmico, producen los precursores de los LIS. En el estudio de Chitrakar et al. [49] se encontró que los precursores obtenidos por la vía hidrotermal presentan una mayor estabilidad química que aquellos sintetizados mediante el método de reacción en estado sólido. Además, se encontró que la temperatura del tratamiento térmico no tuvo efecto en la composición del LIS ni en el estado de oxidación del manganeso. Diversas investigaciones relacionadas con el uso de LMO obtenidos por este método han sido publicadas describiendo las condiciones de síntesis con temperaturas menores a 200°C que por otro lado requieren de tiempos de reacción largos (8-24 h). [38], [50], [51] Una variante de este método e la síntesis de precursores de LMO mediante un método hidrotermal asistido por microondas [52], [53]. En esta variante se reducen los tiempos de cristalización en la fase hidrotermal hasta 1 o 2 h, los

materiales resultantes presentan una mayor capacidad de adsorción y menos impurezas en la red cristalina [52], [53] en comparación con el método hidrotérmico tradicional. Por lo anterior, se utilizó este método en la elaboración del presente proyecto.

Una vez que se encuentra sintetizado el precursor deseado se le da a este un tratamiento con un ácido fuerte a bajas concentraciones para generar los sitios de adsorción del litio en la estructura cristalina del precursor. Para esto, generalmente se utiliza HCl 0.5 M durante un periodo alrededor de 24 h. Es durante este proceso de remoción del litio donde se pierde de manera gradual el manganeso presumiblemente debido a una reacción redox [35].

1.5 Manufactura Aditiva

La manufactura aditiva es un proceso de manufactura de objetos tridimensionales añadiendo capas sucesivas del material, utilizando un sistema computarizado para guiar.[45] Para estos procesos existen distintas técnicas como el método de impresión directa o DIW por sus siglas en inglés (*direct ink writing*), la estereolitografía, o la sinterización selectiva por láser entre otras las cuales se discuten más a profundidad en el trabajo de Laguna et al.[45].

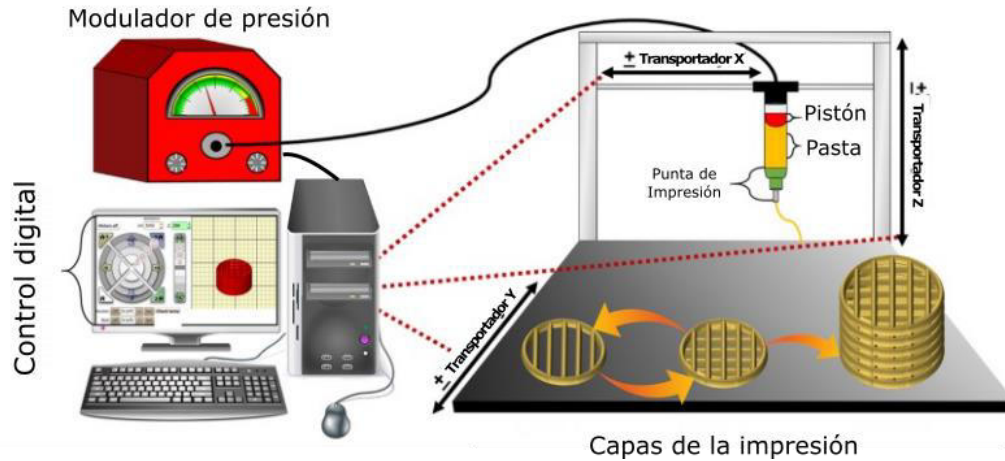


Figura 6. Esquematización del funcionamiento de una impresora 3D que trabaja con el método DIW.

El método de impresión directa es especialmente atractivo para la conformación de adsorbentes y catalizadores ya que ofrece una gran versatilidad para generar objetos de distintas geometrías además de necesitar de equipo relativamente sencillo y barato. [54] Esta técnica se basa en la extrusión de una pasta altamente viscosa a temperatura ambiente a través de una boquilla móvil. Esta boquilla controla su movimiento gracias a un código generado por computadora el cual coordina la presión que ejerce el pistón sobre la pasta, así como los movimientos en los tres ejes ortogonales al momento de depositar las capas del material hasta que la estructura está completa. Este código es generado por un software de laminación en 3D como el Ultimaker Cura. La Figura 6 muestra el esquema general del funcionamiento de este tipo de impresoras. Al tratarse de una tecnología que ha sido adaptada para la impresión de compuestos inorgánicos en vez de polímeros termoplásticos, la configuración de las condiciones de impresión debe determinarse para cada caso partículas debido a la diversidad de materiales que pueden ser conformados por esta técnica y las variaciones que pueden existir para un mismo material por otros factores como la distribución de tamaño de partículas.

1.5.1 Formulación de las pastas

La formulación de la pasta para la impresión es uno de los pasos críticos en el proceso de conformación mediante la técnica DIW puesto que, además de poder fluir por la boquilla durante la impresión, la pasta debe ser capaz de formar una estructura tridimensional y que esta a su vez sea estable durante la aplicación del material. [55]

En el contexto de la adsorción los principales criterios que hay que tener en cuenta durante la formulación de la pasta son; la retención de las propiedades fisicoquímicas (fase cristalina, tamaño de partícula, área superficial, porosidad) y la estabilidad mecánica, térmica y química de la pieza.[55]

De manera general, los componentes incluidos en las pastas para impresión mediante DIW se mencionan a continuación:

- **Material activo:** es el material de interés para el proceso al que está destinado. En este caso, por ejemplo, se trata del LMO sintetizado para la adsorción selectiva de litio.
- **Solvente:** es el componente de la pasta que transforma el polvo en un fluido el cual debe ser inerte con respecto a los componentes de la pasta, así como evaporarse de manera tal que se eviten fisuras en la pieza final. Para los casos en los que se conforman piezas a partir de materiales cerámicos generalmente se utiliza agua como solvente pues estos materiales no interactúan con esta y su utilización no supone medidas especiales de seguridad.[55]

- Aglutinante: su función es la de cohesionar las partículas del material activo en la pasta y en el conformado final, así como mejorar la resistencia mecánica y reducir la deformación del producto final. Por otra parte, estos aglomerantes deben ser inertes en contacto con el material activo, además de ser capaces de soportar las condiciones a las que será sometida la pieza. Comúnmente para materiales catalíticos o adsorbentes se utilizan arcillas, sílice o alúmina.[55] Cabe destacar que existen casos en los que no es estrictamente necesario la adición de un aglutinante, los llamados sistemas *binderless*.
- Plastificante: los plastificantes más comúnmente utilizados para sistemas de impresión de óxidos inorgánicos son sales de celulosa o polímeros como el acetato de polivinilo. [44] La función de estos aditivos es la de mejorar las propiedades reológicas de la pasta, así como ayudar en la cohesión de la misma durante el proceso de impresión. [55]

La proporción de cada uno de estos componentes es específica para cada sistema empleado, esto debido a los distintos factores que afectan el comportamiento de ellos en donde incluso el tamaño de partícula afecta a la reología de la pasta y a la estabilidad de la pieza terminada. Teniendo esto en mente, Lawson et al. [55] proponen una serie de porcentajes en peso de los distintos componentes como una guía para empezar a formular la mejor pasta para cada el sistema en turno.

2 Técnicas analíticas de caracterización

2.1 Difracción de rayos X

El análisis de difracción de rayos X es una técnica experimental utilizada para determinar la estructura cristalina de materiales sólidos. En este método, se dirigen rayos X de alta energía hacia un cristal desde diferentes ángulos, lo que provoca que los átomos del cristal difracten los rayos con mayor intensidad en direcciones específicas en las que se generen interferencias constructiva según la disposición atómica del cristal.

Como lo muestra la Figura 7 el haz incidente a una longitud de onda θ se difunde hacia el interior del arreglo cristalino hasta que este interacciona con un átomo para después ser difractado. Esto hace que el haz de rayos X recorra diferentes distancias dependiendo con qué profundidad llega este dentro del cristal siendo menor en la difracción que ocurre en el átomo con posición O a aquella ocurrida en los átomos marcados como P y R. Cuando estas diferencias (segmentos AP y BR respectivamente) son un múltiplo de la longitud de onda, las difracciones se encontrarán en fase por lo que generarán una interferencia constructiva y por lo tanto una difracción.[56]

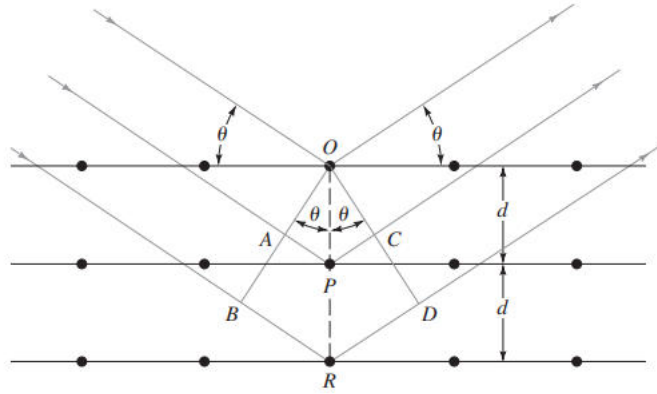


Figura 7. Representación de la interacción de un haz de rayos X con una muestra cristalina y la difracción resultante de esta interacción. Reimpreso de Skoog et al.[56]

La ecuación que explica cómo se produce esta difracción de los rayos X en un cristal es la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2 d \text{ sen}(\theta)$$

Donde:

- θ es el ángulo de incidencia del haz de radiación
- λ es la longitud de onda del haz de radiación
- d es la distancia interplanar de los átomos
- n es un número entero

Esta ecuación nos indica de manera matemática lo que se explicó con la Figura 7; la refracción solo ocurrirá cuando la diferencia de recorrido óptico (la suma de los segmentos AP y PC para los triángulos OAP y OPC respectivamente) sean un múltiplo entero de la longitud de onda.

La información obtenida a partir del patrón de difracción se utiliza para determinar la disposición precisa de los átomos dentro del cristal, lo que puede proporcionar información sobre la estructura cristalina, el tamaño y la forma de los cristales y las posibles impurezas o defectos en la estructura.

2.2 Análisis termogravimétrico acoplado a calorimetría diferencial de barrido

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica analítica que se utiliza para medir los cambios en la masa de una muestra a medida que se somete a un cambio de temperatura controlado. En un experimento típico de TGA, se coloca la muestra en un horno y se calienta a una velocidad constante mientras se mide continuamente su masa.[56]

Además del TGA, existe una técnica complementaria llamada calorimetría diferencial de barrido (DSC). En lugar de medir la masa, el DSC mide las variaciones de calor que experimenta una muestra en el rango de temperaturas programado en el TGA, en este se comparan estas variaciones con una celda de referencia sometida a las mismas condiciones, lo que puede proporcionar información valiosa junto con el TGA para la caracterización del material y los eventos que este puede sufrir durante una rampa de calentamiento.[56]

2.3 Fisisorción de nitrógeno.

El análisis por fisisorción de nitrógeno es una técnica utilizada para medir la superficie específica de materiales porosos, así como la distribución de tamaño y volumen de estos poros. Se basa en la adsorción de nitrógeno en la superficie del material, que se produce debido a las fuerzas de Van der Waals entre el gas y la superficie sólida. En este proceso, se hace pasar nitrógeno a presiones crecientes a través del material poroso y se mide la cantidad de gas que se adsorbe. La cantidad de gas adsorbido se utiliza para calcular la superficie específica del material utilizando la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Por otra parte, la forma de la isoterma resultante nos aporta información para describir el tipo de porosidad presente el material. Para esto, la IUPAC cuenta con una clasificación de porosidad en función de la forma de las isotermas de adsorción-desorción así como de los ciclos de histéresis que estas pueden presentar [57]. Dicha clasificación se presenta en la Figura 8

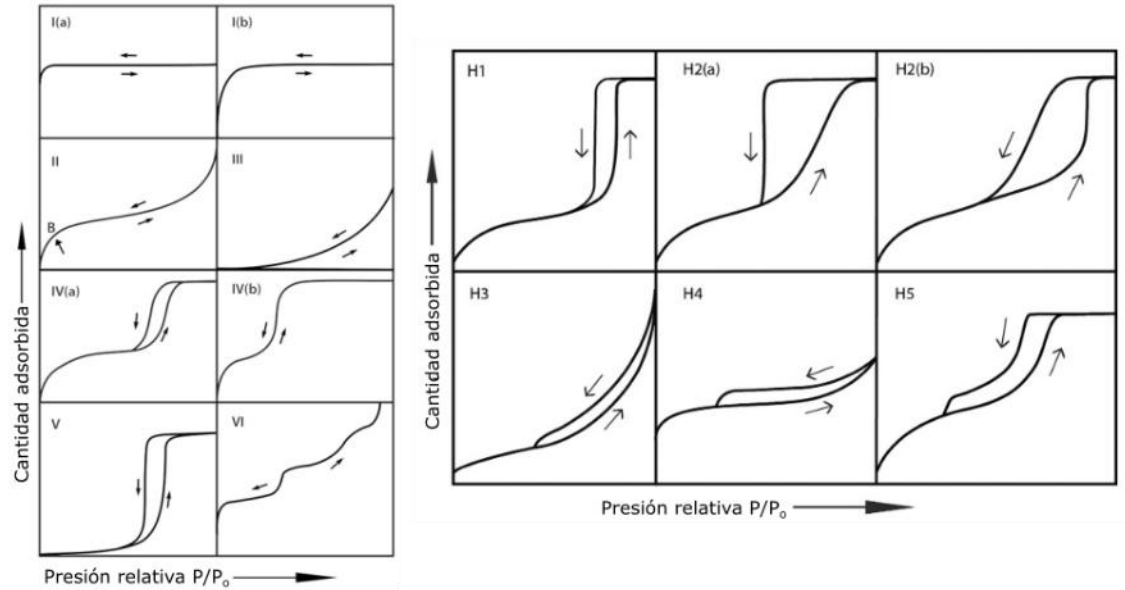


Figura 8. Clasificación de las isothermas de adsorción-desorción obtenidas mediante fisisorción de nitrógeno según la IUPAC. Thommes et al., 2015 .[57]

Es por esto que el análisis por fisisorción de nitrógeno es el análisis estándar para caracterizar la porosidad de materiales como catalizadores, adsorbentes, carbones activados y zeolitas.

2.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Un análisis FTIR (Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier) es una técnica de espectroscopía que se utiliza para identificar y cuantificar compuestos orgánicos e inorgánicos en muestras líquidas, sólidas o gaseosas mediante la absorción de la radiación infrarroja a longitudes de onda específicas. Un esquema del funcionamiento del equipo de FTIR se muestra en la Figura 9

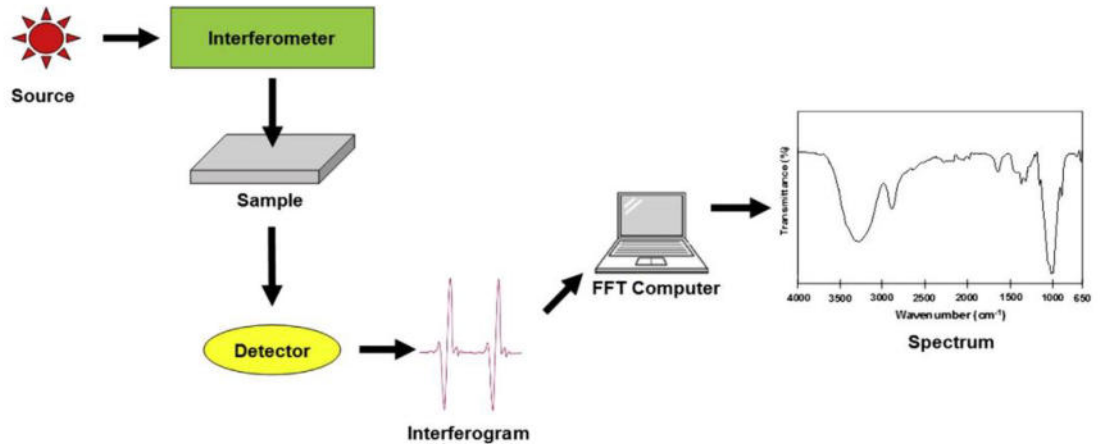


Figura 9. Esquema general de funcionamiento de un espectrofotómetro FTIR. Reimpreso de Mohammed 2017 [58]

El funcionamiento de este equipo inicia con la fuente, la cual emite un haz de radiación IR (IR medio comúnmente entre 4000 y 650 cm^{-1}) el cual pasa por un interferómetro que divide el haz en dos; uno de estos dos haces se hace pasar a través de la muestra mientras que el otro no, para poder medir en el detector la diferencia entre ambos y así generar un espectro a partir de esta diferencia [56], [58].

2.5 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés de *Scanning Electron Microscopy*) es una técnica de microscopía que utiliza un haz de electrones para obtener imágenes de la superficie de una muestra. Esto se debe a que el haz de electrones tiene una longitud de onda mucho más corta que la luz visible, lo que permite una mayor resolución espacial [59].

En un SEM, un haz de electrones es generado por un filamento y enfocado mediante un conjunto de lentes magnéticas y se dirige hacia la muestra, que se encuentra en una cámara de vacío para ir escaneando la superficie de la misma. A medida que el haz de electrones

interactúa con la muestra, se producen varios tipos de señales, como electrones secundarios, electrones retro dispersados y rayos X, señales que son detectadas por dispositivos electrónicos y se utilizan para crear una imagen de la superficie de la muestra.[59]

Esta técnica nos permite la obtención de imágenes de alta resolución de la superficie de las muestras, las cuales pueden ir desde materiales inorgánicos o sintéticos hasta tejidos biológicos. Además, es una técnica no destructiva y permite una amplia gama de análisis químicos y estructurales de la muestra.

Hipótesis

Los monolitos de LMO producidos mediante la manufactura aditiva tienen una capacidad de adsorción competitiva y alta selectividad en procesos de recuperación de litio desde salmueras.

Objetivo general

Desarrollar monolitos a partir de polvo adsorbente de LMO mediante manufactura aditiva para la recuperación de litio de salmueras.

Objetivos particulares

- Sintetizar un tamiz iónico de LMO utilizando el método hidrotermal asistido por microondas variando parámetros como tiempo y temperatura de reacción, así como relación Li/Mn.
- Caracterizar las propiedades químicas, superficiales, cristalográficas y mecánicas del material sintetizado.
- Producir monolitos del LMO sintetizado
- Evaluar las propiedades de adsorción de litio del LMO en experimentos por lote y en continuo mediante columnas empacadas
- Sintetizar LMO utilizando el método hidrotermal asistido por microondas variando tiempo y temperatura de reacción, así como relación Li/Mn.
- Caracterizar las propiedades químicas, superficiales, cristalográficas y mecánicas del material sintetizado.
- Producir monolitos del LMO sintetizado mediante manufactura aditiva.

3. Materiales y Metodología

3.1 Reactivos químicos

Los reactivos utilizados durante esta investigación son enlistados en Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos utilizados en el proyecto

Reactivo	Número CAS	Fabricante
$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \geq 95\%$	10034-96-5	Golden Bell Reactivos
$\text{LiOH} \geq 98\%$	1310-65-2	Sigma-Aldrich
$\text{LiCl} \geq 98\%$	7447-41-8	Sigma-Aldrich
$\text{HCl}, 37\%$	7647-01-0	Sigma-Aldrich
$\text{Na-carboximetilcelulosa}$ $\leq 100\%$	9004-32-4	Sigma-Aldrich

3.2 Síntesis de LiMn_2O_4

Se sintetizó el tamiz iónico de litio (LIS) a través de un proceso hidrotérmal asistido por microondas. Se mezclaron 250 mL de distintas soluciones de sales de manganeso ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a una concentración 0.4M y 250 mL de una solución de LiOH 3.2M en un recipiente, dejándose en agitación 8 horas. Después, se llevó la solución resultante al equipo de reacción de microondas (Flexiwave, Milestone) a 120°C bajo una potencia de calentamiento de 600W durante 1 hora. El polvo resultante, llamado LMO-A, fue lavado con agua desionizada para eliminar la mezcla reactiva excedente y posteriormente secado a 65°C en aire.

3.3 Conformado de monolitos

Para la conformación de los monolitos se mezcló el polvo LMO-A con un gel preparado a partir de 3 g de Na-carboximetilcelulosa hidratado en 100 mL de agua desionizada en una relación 1:0.7 . La pasta resultante fue utilizada para la conformación de los monolitos mediante manufactura aditiva utilizando una impresora 3D Anet-ET4 Pro (Figura 10), un modelo 3D de un cilindro y el software Ultimate Cura 5.1.0 para la laminación de éste y posteriormente generar el código correspondiente para la impresión del monolito. (Figura 11). Esta impresora está diseñada originalmente para la extrusión de un filamento de un termoplástico, sin embargo, esta fue adaptada para la extrusión de pastas utilizando un sistema de émbolo y pistón el cual, junto con un cabezal y base móviles, es accionado controlado electrónicamente como en el trabajo de Rangel-Sequeda y colaboradores [60] Una imagen de la impresora y del modelo digital a imprimir se muestran a continuación:



Figura 10 Impresora 3D Anet-ET4 Pro modificada para la impresión de pastas.

Se imprimieron cilindros de 10mm de diámetro y 11 mm de altura con una densidad de relleno de 35% utilizando una boquilla de 0.83mm de diámetro con un relleno de rejilla con capas intercaladas a 90°. El diseño y los parámetros de impresión, así como las dimensiones utilizadas se muestran en la Tabla 2. Estos valores fueron seleccionados mediante prueba y error de distintas configuraciones hasta obtener piezas de las dimensiones requeridas, que además se puedan auto soportar y manipular sin romperse. Una vez impresos cada monolito se dejó secar a temperatura ambiente durante una hora para después ser llevado a un horno a 60°C durante la noche para eliminar la humedad restante. Finalmente, los monolitos se llevaron a un horno a 600°C por 8 horas para obtener la fase cristalina deseada.

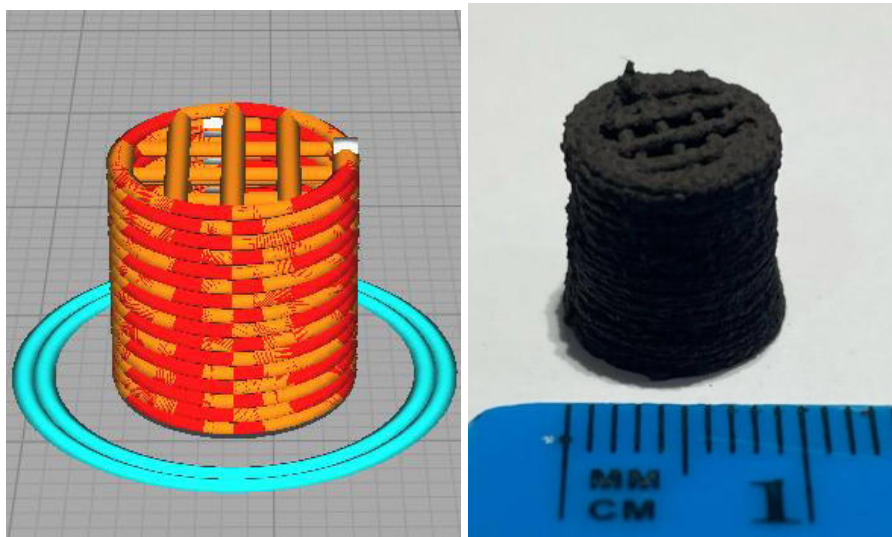


Figura 11. Comparación del modelo 3D y el monolito impreso mediante manufactura aditiva.

Tabla 2. Parámetros de impresión de los monolitos con la pasta de LMO

Parámetro de impresión	Valor
Altura de capa	0.55 mm
Densidad de relleno	35 %
Patrón de relleno	Líneas
Direcciones de línea de relleno	90°, 180°
Velocidad de impresión	4.3 mm/s
Velocidad de desplazamiento	80 mm/s

3.3. Caracterización de los materiales

Se emplearon difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), microscopía electrónica de barrido (SEM), análisis termogravimétrico acoplado con calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC) y una prueba de resistencia a la compresión para analizar la estructura cristalina, la composición química, las características morfológicas, la estabilidad térmica y la resistencia a los esfuerzos de compresión de la muestra respectivamente. La DRX se realizó en un difractómetro Bruker D2-Phaser, con un rango de 2θ de 10 a 90°, una corriente de 25 mA, una tensión de 35 V y radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.5406 Å). Se utilizó FTIR para investigar la composición química de la muestra. La SEM se realizó con un microscopio FESEM JEOL ISM6701F, a una tensión de 3.0 kV y equipado con un detector EDXS INCA X-Act (Instrumentos Oxford). Las propiedades texturales de la muestra se analizaron por fisisorción de nitrógeno en un

instrumento Micromeritics Tristar 3000, con el área específica y la distribución de tamaño de poro determinada por los métodos BET y BJH, respectivamente

3.4 Generación de los sitios de adsorción en el material

Para los experimentos de recuperación de litio es necesario generar los sitios de inserción del litio en el material realizando el intercambio entre el litio de la estructura del LMO y protones en un medio ácido. Para determinar las condiciones en las que se intercambia la mayor cantidad de litio y se mantiene al mínimo la pérdida de manganeso, relacionada con la estabilidad del material, se realizaron distintos experimentos con diferentes concentraciones de ácido (0.1 y 0.3 M) y se cuantificaron las concentraciones de litio y manganeso a diferentes tiempos (0.3, 1,2, 3 y 4 h) de contacto utilizando la técnica de espectroscopía de emisión atómica (AAS por sus siglas en inglés) para determinar el procedimiento de activación a utilizar para los experimentos por lotes.

3.5 Cinética de adsorción

Se pesaron pequeñas secciones de los monolitos de LMO después de ser sometidos al tratamiento con el ácido y se pusieron en contacto con una solución de Li^+ a partir de LiCl en agua desionizada utilizando una concentración de 50 mg/L y una relación de 2 g de monolito por litro de solución a 25°C durante 36 horas. El pH de la solución fue ajustado a un valor de 10 y 12 utilizando NaOH . De estos arreglos se tomaron alícuotas del líquido a distintos tiempos después de iniciado el experimento y se analizaron mediante espectroscopía de absorción atómica. Para esto se midió la diferencia en la concentración

de litio entre las soluciones iniciales y después de cada experimento como lo muestra la ecuación A.

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad \text{ec. A}$$

También se ajustaron los datos experimentales a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (ec. B) y pseudo-segundo (ec. C) orden mediante un ajuste no lineal utilizando el algoritmo Levenber Marquat en el software Origin 8.5. El resultado de dicho ajuste se muestra en la tabla 4.

$$q_t = q_e(1 - e^{-kt}) \quad \text{ec. B}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_{\max}^2 t}{1 + k_2 q_{\max} t} \quad \text{ec. C}$$

3.6 Isotherma de adsorción

Se pesaron los monolitos delitiados y se pusieron en contacto con una solución de Li^+ a partir de cloruro de litio en agua desionizada utilizando concentraciones de 50, 100, 150, 200 y 300 mg/L utilizando una relación de 2 g de monolito por litro de solución a 25°C durante 36 horas. El pH de la solución se ajustó a 12 utilizando NaOH ya que estudios previos indican que a valores mayores de pH el material tiene una mayor capacidad de adsorción.

De igual manera que en la sección anterior, la capacidad de adsorción del material se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{ec. D}$$

$$q_e = \frac{b q_{\max} C_e}{1 + b q_{\max} t} \quad \text{ec. E}$$

3.9 Ciclos de adsorción por lotes

Para estudiar la reusabilidad del material se sometió este a ciclos de adsorción-desorción siguiendo la misma metodología de activación del LMO antes de cada uno de los cinco ciclos realizados. Para la parte de adsorción de cada ciclo, se utilizó una solución de 50 mg/L de Li⁺ a un pH=12 en la que se colocó el LMO conformado a una dosis de 2 g/L de solución; esto se dejó en contacto por al menos 24 h para que se llegase al equilibrio de la adsorción. Pasado este tiempo se cuantificó la concentración final de la solución de litio mediante el equipo de absorción atómica y el uso de la ecuación A.

3.10 Experimentos de selectividad

La selectividad del proceso de adsorción hacia el litio es una de las características más atractivas de los LIS, la misma se evaluó agregando 2g de nuestro material por litro de una solución que contiene los principales iones que se encuentran en las salmueras geotérmicas siendo la concentración inicial de litio, potasio, magnesio y calcio 50 mg/L, La concentración de sodio se eligió en 200 mg/L debido a que el pH de la solución se ajustó a 12 utilizando NaOH y la concentración de este elemento superaría los 50 mg/L, además de ser el ion que típicamente se encuentra en mayor proporción.

Por otra parte, se dejó en reposo esta solución 48 h debido a que, alrededor de pH=12 el magnesio comienza a precipitar formando Mg(OH)₂ de acuerdo con su diagrama de especiación para que se alcanzara el equilibrio. Después, se centrifugó la solución y se separó el precipitado del resto siendo esta solución la que se puso en contacto con el LMO previamente tratado con la solución ácida como se describe en los apartados anteriores. Finalmente, después de transcurridas 24 h de contacto se tomó la muestra de los contenedores con la solución para medir la concentración de los iones que permanecieron en solución mediante espectrofotometría de emisión atómica.

La evaluación de la selectividad se llevó a cabo utilizando los valores de cantidad adsorbida q_M , coeficiente de distribución $K_{d,M}$ y factor de separación α_M^{Li} descritos para cada ion (M=Li⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺) en el trabajo de Chen et al. [53]. A continuación, se presentan las ecuaciones de para determinar las cantidades antes mencionadas.

$$q_M = \frac{(C_{0,M} - C_{e,M})V}{W} \quad \text{Ec. F}$$

$$K_{d,M} = \frac{q_M}{C_{e,M}} \quad \text{Ec. G}$$

$$\alpha_M^{Li} = \frac{K_{d,Li}}{K_{d,M}} \quad \text{Ec. H}$$

Donde:

- V es el volumen de la solución
- W es la masa de adsorbente
- $C_{e,M}$ es la concentración en el equilibrio del ion M

- $C_{0,M}$ es la concentración en el equilibrio del ion M

3.11 Experimentos en continuo

De manera análoga a lo realizado para los experimentos por lotes, se realizó una prueba para observar el comportamiento del intercambio de iones de litio de la estructura del LMO por protones utilizando columnas de 5 cm de altura y 10 mm de diámetro. A estas columnas se les hizo pasar una solución de HCl con concentraciones de 0.1 y 0.3 M, a un caudal de 3 mL/min tomando muestra a distintos tiempos después de empezado el experimento. Se midió la concentración de litio y manganeso en estas muestras para determinar el punto en el que se intercambiaba la mayor parte del litio limitando la disolución del manganeso.

3.12 Ensayos de resistencia mecánica

Los monolitos han sido pensados para ir fijos dentro de columnas de adsorción con sus canales orientados en el sentido del flujo de la salmuera. Debido a esto, se asume que los esfuerzos de compresión serán los más significativos a los que se someterían los monolitos durante su uso en una operación en continuo.

La evaluación de la resistencia a la compresión de las piezas producidas se llevó a cabo mediante el procedimiento llevado a cabo por Thakkar et al. [46] quienes imprimieron piezas de zeolita con dimensiones similares. Para ello, primero se emparejaron las superficies planas de tres monolitos utilizando papel de lija para después ser sometidos a una fuerza de 500 N a una velocidad de 2.5 mm/min en una máquina universal (MODELO) hasta el fallo mecánico del monolito.

4. Resultados y discusión

4.1 Resultados de la difracción de rayos X

Se realizó el análisis de difracción de rayos-X a muestras de LMO que fueron sometidas a un tratamiento térmico idéntico de 600°C durante 8 horas en atmósfera de aire. Estas muestras están constituidas del mismo precursor y solo difieren en el hecho de que una se calcinó en forma de polvo y la otra siendo un monolito conformado mediante manufactura aditiva. Además, también se analizaron estas mismas muestras después de haber sido sometidas al proceso de activación del material discutido en la sección anterior. Los difractogramas de estos cuatro análisis se muestran en la Figura 12.

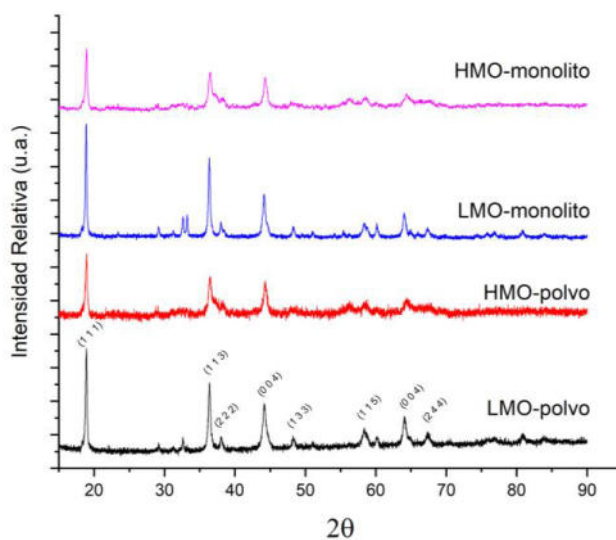


Figura 12. Difractograma del LMO sintetizado como polvo antes (negro) y después del tratamiento ácido (rojo), así como del monolito antes (azul) y después del tratamiento ácido (cian).

Si se observan los difractogramas del material sintetizado en forma de polvo y de la muestra ya conformada se puede observar que ambos presentan los picos de difracción característicos de un óxido mixto de litio y manganeso con fórmula LiMn_2O_4 (PDF 35-0782) ubicados en 18.6° (111), 36.1° (113), 43.9° (004), 58.1° (115) y 67.1° (135).[61] Se aprecian además, picos adicionales con una intensidad relativamente baja que pueden ser relacionados a la presencia de impurezas en forma de óxidos de manganeso como el Mn_2O_3 (PDF 01-076-0150) o el Mn_3O_4 (PDF 96-151-4237).

De igual forma, al comparar los patrones de difracción de los dos materiales después de haber sido sometidos al tratamiento ácido no se observan diferencias apreciables. Además, se pueden observar aún los principales picos característicos de la fase espinela del LMO. Este hecho es consistente con la literatura la cual sugiere un fenómeno de intercambio iónico entre los protones del tratamiento ácido y el litio de la estructura cristalina del LMO.

Además, se calculó el tamaño del cristalito de ambas muestras utilizando el pico de mayor intensidad el cual se ubica alrededor de 18.9° en el difractograma. Para esto se utilizó la ecuación de Scherrer la cual se muestra a continuación:

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad \text{Ec. I}$$

Los resultados de este cálculo indican un aumento en el tamaño del cristalito de 7.09nm para la muestra calcinada como polvo, a 23.73nm para la muestra conformada. Esto puede deberse a que las partículas del material aglomerado se encuentran más compactas unas con otras cuando se encuentran a las condiciones del cambio de fase cristalina (calcinación) dando cabida a que los cristales aumenten de tamaño.[62]

4.3 Resultados TGA-DSC

Se efectuó un análisis termogravimétrico acoplado a una calorimetría diferencial de barrido a las muestras de LMO en forma de polvo y como monolito con el objetivo de observar los eventos térmicos y de cambio de masa que sufren ambos materiales en el proceso de calcinación, así como la diferencia entre ambas muestras. Debido a esto, el análisis se efectuó desde la temperatura ambiente y solo hasta 100°C por encima de la temperatura a la que normalmente se somete el material para obtener la fase cristalina deseada.

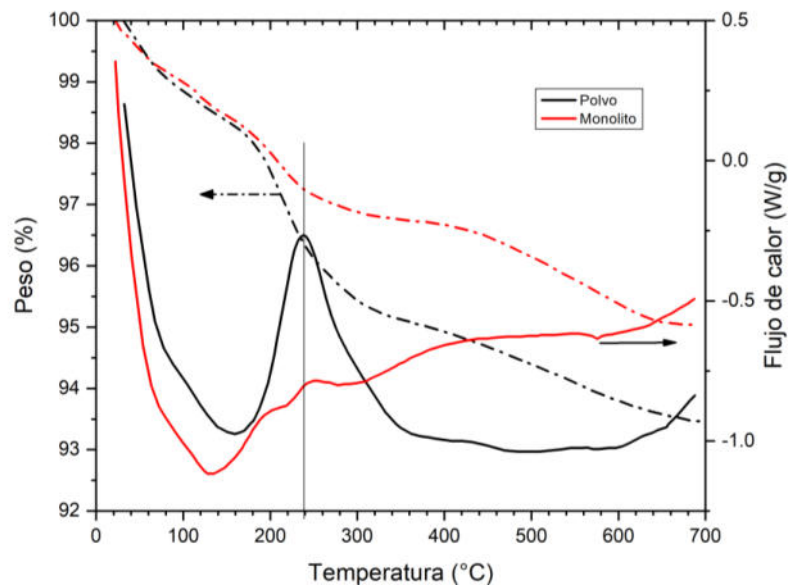


Figura 13. Resultados del análisis TGA-DSC para la calcinación del LMO como polvo (negro) y como la pasta de impresión del monolito (rojo)

Se puede observar en la Figura 14 que hay una pérdida de peso prácticamente idéntica en ambas muestras desde que se encuentran a temperatura ambiente hasta que alcanzan los 190°C. En esta región se aprecia también un evento endotérmico en las dos curvas, lo cual en conjunto con la pérdida de alrededor del 2% de la masa inicial puede ser atribuido a la vaporización de agua libre en ambas muestras. [63]

Después de la región antes discutida, se puede observar el evento térmico y de pérdida de masa que contrasta más entre las dos muestras alrededor de los 240°C. En este, se aprecia un evento exotérmico en la muestra de material conformado que no se observa en la muestra de LMO en polvo que además va acompañado con una diferencia en la pérdida de masa del 1.7% la cual se mantiene prácticamente igual hasta el final del análisis. Tomando en cuenta la temperatura a la cual sucede este evento [64] y el hecho de que la única diferencia entre ambas muestras es la presencia del aglomerante en la muestra de monolito, se puede atribuir esta diferencia a la descomposición de la N-carboximetilcelulosa debido a la temperatura y la presencia de oxígeno. Esto es apoyado también por la desaparición de las bandas de transmitancia características del CMC en el análisis FTIR antes y después del tratamiento térmico de la muestra conformada mostrado en la Figura 15.

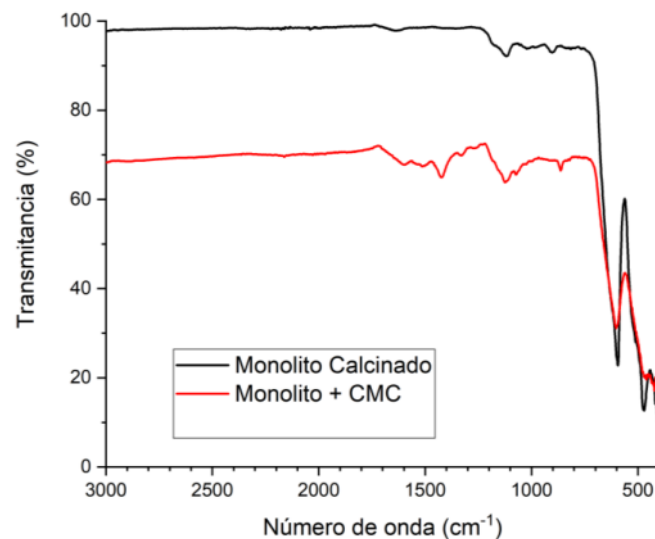


Figura 124. Comparativa de la espectrometría FTIR del LMO conformado antes (rojo) y después del tratamiento térmico (negro).

En la misma Figura 15 se aprecian sutiles diferencias entre el monolito antes y después de la calcinación, siendo resaltadas las bandas características de la carboximetilcelulosa; La banda de absorción a 1620.16 cm^{-1} corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos carboxilo (COO^-), a 1423.81 cm^{-1} se asigna a los grupos carboxilo como sales, alrededor 1329.32 y 1112.65 cm^{-1} se presenta la señal de vibración de flexión del grupo $-\text{OH}$ y al estiramiento un enlace C-O-C , respectivamente y a señal detectada en 894 cm^{-1} corresponde a un 1,4-glicósido de la celulosa.[65], [66]

4.5 Análisis de fisorción de nitrógeno.

Las propiedades texturales del material conformado y en polvo se analizaron mediante fisorción de nitrógeno. Las isothermas resultantes de dicho análisis, así como la distribución del tamaño de poro para las distintas muestras analizadas se presentan en la Figura 16.

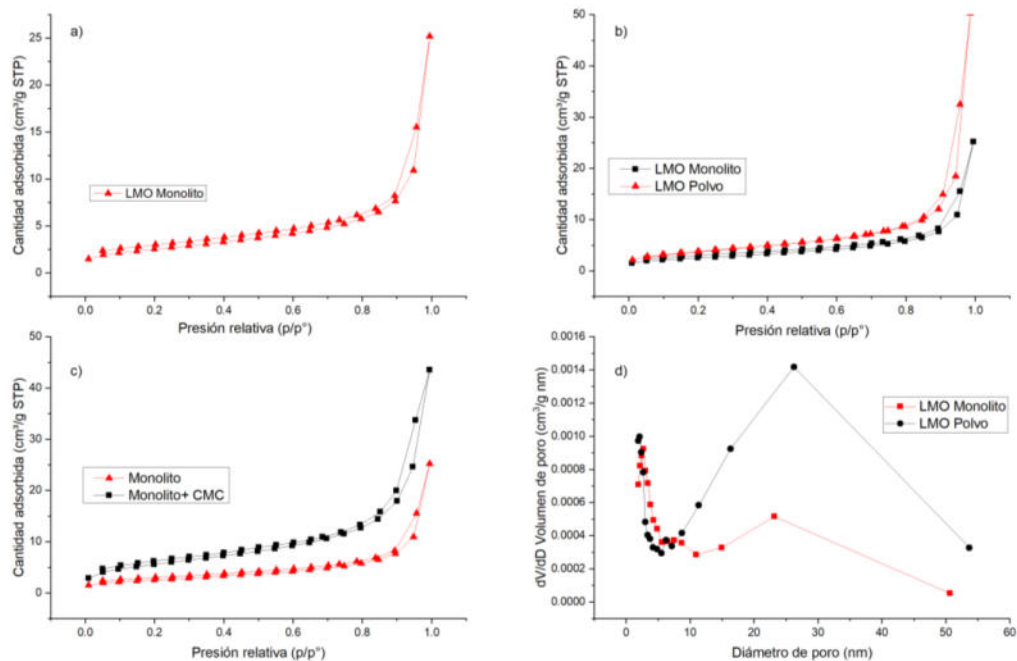


Figura 15. Isothermas de fisisorción de nitrógeno del monolito (a), la comparación de este con el LMO en polvo (b) y su comparación con el monolito antes del tratamiento térmico (c). Distribución del tamaño de poro del LMO como monolito y polvo (d)

Todas las muestras presentan una isoterma de tipo IV, indicándonos que se trata de un material predominantemente mesoporoso según la clasificación de la IUPAC (diámetro de poro entre 2 y 50nm). Además, se observa también un ciclo de histéresis alrededor de $p/p_o = 0.8$ lo cual sugiere la presencia de poros intra cristalinos.[57] Por otra parte, se observó una reducción cercana al 60% en el área superficial y en el volumen de poro entre el LMO en forma de polvo y ya conformado como monolito lo cual concuerda con otros métodos de conformación [38], [41], [42], [67]. También se observa un ligero incremento en el diámetro promedio de poro siendo 15.22nm y 17.74nm para el material en polvo y conformado como monolito respectivamente. Un resumen de las propiedades texturales del material como polvo, monolito antes y después del tratamiento térmico se presenta en la Tabla 3

Tabla 3 Propiedades texturales del LMO en las diferentes partes del proceso de conformación-síntesis.

	Área Superficial BET [m^2/g]	Diámetro promedio de poro [nm]	Volumen de poro [cm^3/g]
LMO	22.3	15.22	0.087
Monolito	20.1	14.34	0.064
Monolito calcinado	9.0	17.74	0.037

4.4 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Las Figuras 15 y 17 muestran los espectros de absorción de las distintas etapas de la conformación del monolito activado en el proceso. La primera, en conjunto con el análisis TGA-DSC nos demuestra que la CMC sufre una descomposición durante el tratamiento térmico del material. La Figura 17 nos muestra en cambio, la diferencia entre el espectrograma del LMO antes y después del tratamiento ácido de activación. El espectro de la muestra antes del tratamiento ácido presenta dos fuertes bandas de absorción características de la estructura espinela del LMO entre 700 y 500 cm^{-1} atribuibles a la presencia de átomos de manganeso tetravalente y trivalente respectivamente. [68] Podemos observar en la muestra delitiada es apreciable solo una de estas bandas, lo cual se puede deberse a que se usaron diferentes equipos para la medición de ambas.

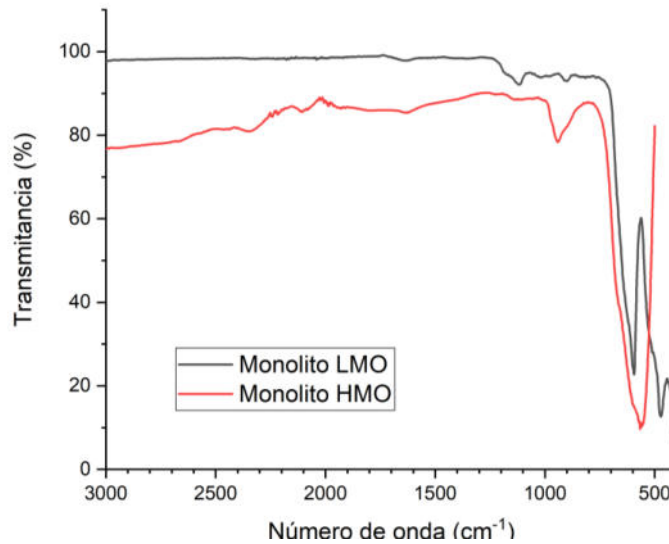


Figura 13. Comparación del espectrograma FTIR del monolito de LMO antes (negro) y después del tratamiento ácido (rojo)

Otra de las diferencias apreciables es la aparición de una banda de absorción alrededor de los 910 cm^{-1} en la muestra después del tratamiento ácido, atribuida a la vibración asimétrica del hidrógeno que ocupa el lugar del litio, así como la desaparición de la banda alrededor de 1121 cm^{-1} asignada al LiO_4 lo que confirma la ocurrencia del intercambio de estos dos iones. [63], [68]

4.6 Microscopía electrónica de barrido

La Figura 18 muestra las microscopías electrónicas de un mismo monolito con distintos aumentos, así como la distribución de tamaño de partículas de estas microscopías. En las microscopías se puede observar que el monolito está constituido por aglomerados de partículas de forma irregular con un tamaño promedio de $27\text{ }\mu\text{m}$. Además, se pueden observar zonas que presentan canales hacia el interior de las paredes del monolito y otras en las que el material se aprecia bien compactado en su superficie. En estas últimas es

difícil distinguir el límite de las partículas, lo que puede ser un indicio de que sufrieron un grado de sinterización lo que puede ser la causa de en la disminución del área superficial con respecto al LMO en polvo. [46]

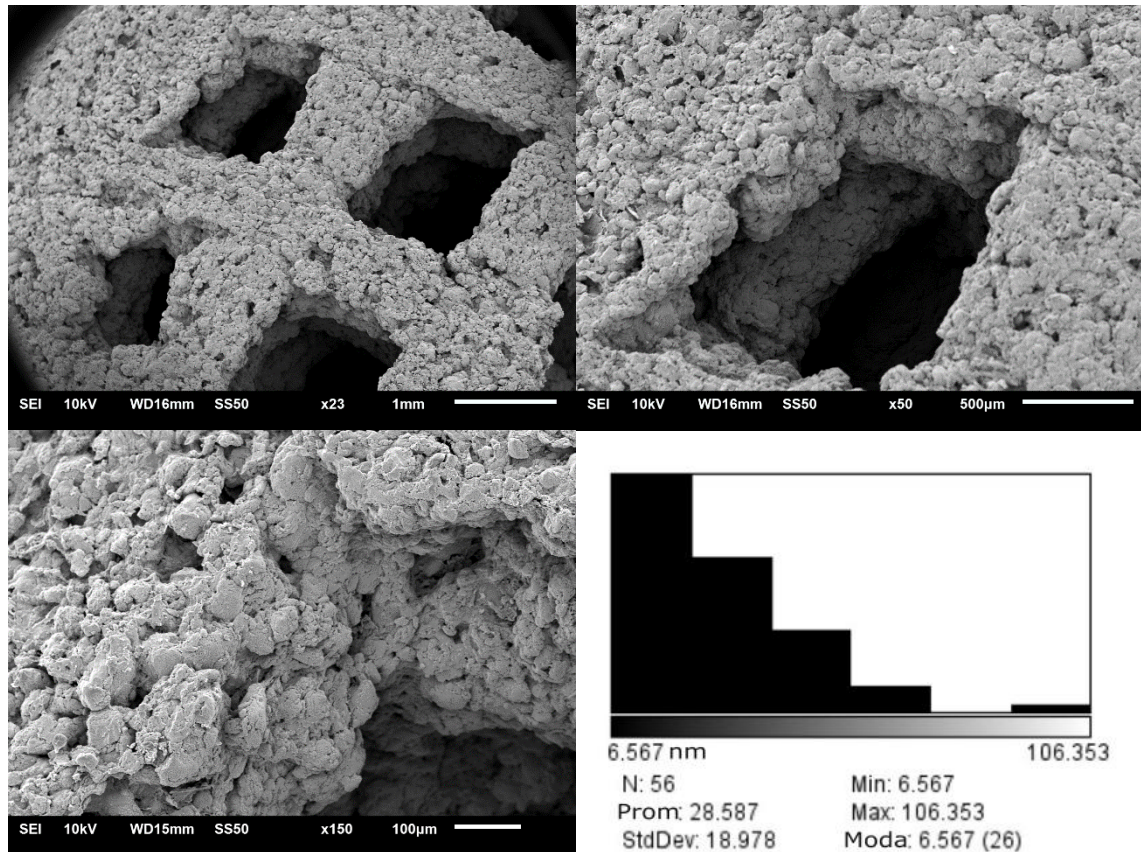


Figura 146. Microscopías electrónicas de un segmento de monolito con diferentes aumentos (arriba, abajo izquierda). Distribución del tamaño de partícula de estas microscopías (abajo derecha).

4.7 Resultados de los experimentos de adsorción por lotes

4.7.1 Delitiación del material

La Figura 19 muestra la cantidad de litio y manganeso que son solubilizados al poner el contacto el LMO conformado con ácido clorhídrico en función del tiempo y a diferentes concentraciones del ácido. De esta gráfica se observa que la cantidad de litio que se

solubiliza desde el material en contacto con el ácido parece tener un comportamiento similar cuando se utilizan ambas concentraciones. Es destacable que, después de una rápida remoción del litio en la parte inicial del experimento, el proceso parece ser más lento después de una hora de contacto con el ácido. Esto podría estar relacionado con la disponibilidad del litio que puede ser intercambiado por protones.

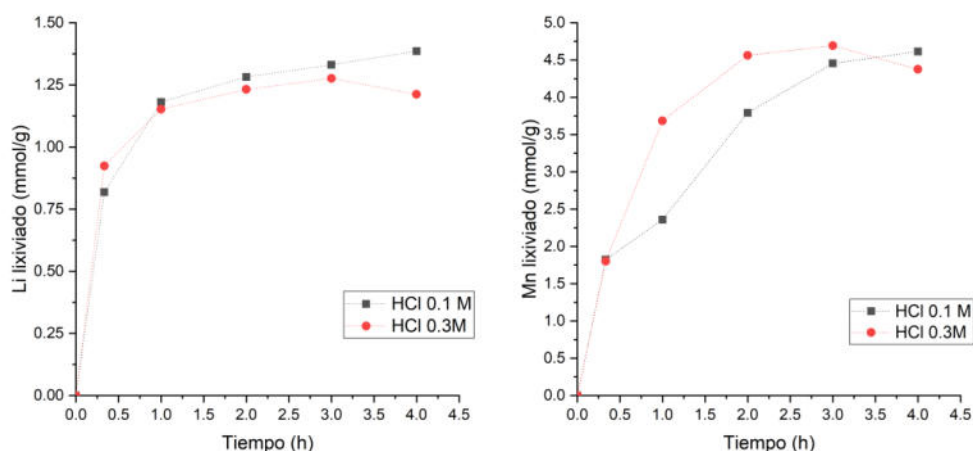


Figura 157. Lixiviación de litio (izquierda) y manganeso (derecha) del LMO en contacto con soluciones de HCl.

Por otro lado, los resultados de solubilización de manganeso de los mismos experimentos muestran comportamientos diferentes siendo este proceso más rápido cuando se utiliza una solución ácida 0.3 M. Además, en la curva del HCl 0.1 M se puede observar un aumento marcado después de 1.0 h de contacto lo cual es indeseable debido a la relación que tiene la estabilidad del material con la pérdida de manganeso.

Estos resultados se utilizaron para establecer el tratamiento ácido que se aplicó al LMO para remover el litio y generar los sitios para la captura del litio antes de los experimentos de adsorción. Se determinó que se utilizaría una solución ácida de ácido clorhídrico 0.1

M con un tiempo de contacto de 1 hora pues, con estas condiciones, es posible retirar la mayor parte del litio intercambiable sin perder tanto manganeso de la estructura.

4.7.2 Modelos cinéticos

La cinética de adsorción de litio a valores de pH de 12 y 10 y su ajuste a los modelos de pseudo-primer orden y pseudo-segundo orden se muestran en la Figura 20. En ambos casos se observa una alta tasa de adsorción de litio en las primeras horas hasta estabilizarse en torno a las 12h en ambos casos. Por el contrario, existe una apreciable diferencia entre la capacidad de adsorción entre los dos casos siendo aproximadamente 7 mg/g para el experimento a pH=10 y en torno a 10 mg/g a pH=12.

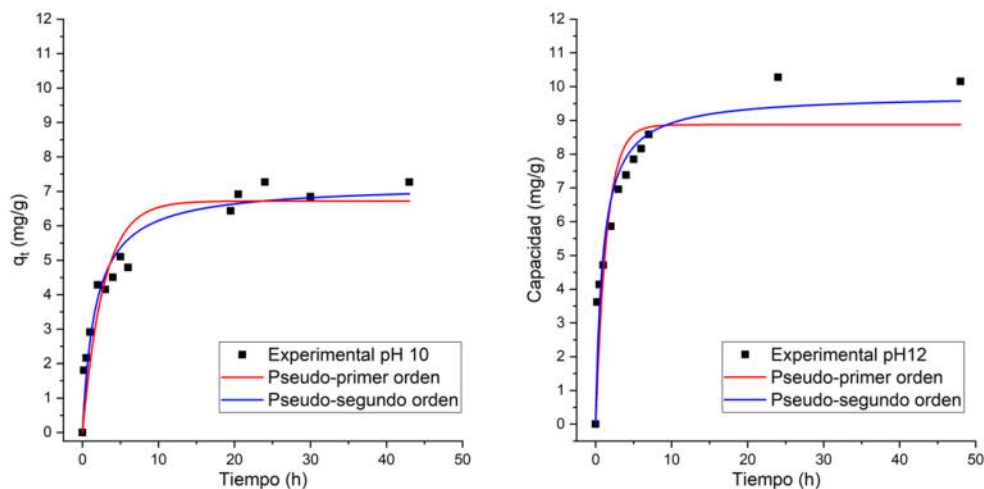
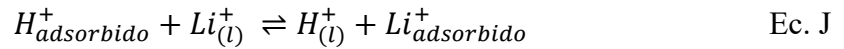


Figura 18. Cinéticas de adsorción de litio a pH 10 (izquierda) y pH12 (derecha) así como sus ajustes a los modelos cinéticos de pseudo-primer orden (rojo) y pseudo-segundo orden (azul). $C_0 = 50$ mg/L

Esto concuerda con los resultados observados en la literatura[48], [69] y puede deberse a dos fenómenos diferentes; el incremento en la carga superficial negativa del material

siendo más afín a los iones de litio en solución y a la neutralización de los iones hidronio por los iones hidroxilo en la solución desplazando el equilibrio de la ecuación (J) hacia la derecha.[48], [70]



Para ambos casos, el ajuste a la ecuación de pseudo-segundo orden resultó mejor, pudiendo ser un indicio de que este proceso de adsorción no solo depende de la concentración de litio en la solución, sino que también de la disponibilidad de sitios de intercambio, asimilándose a una reacción cinética de segundo orden como la mencionada en la ecuación A.

Tabla 4. Parámetros cinéticos de los ajustes de los datos experimentales a los diferentes modelos.

pH	PFO			PSO			Weber-Morris		
	Q_e (mg/g)	K_1 (1/min)	R^2	Q_e (mg/g)	K_2 (g/mg*min)	R^2	k_{id} (mg/g*h ^{0.5})	C	R^2
10	6.719	0.360	0.879	7.205	0.081	0.941	1.918	0.756	0.910
12	9.973	0.686	0.817	9.765	0.108	0.913	2.837	1.586	0.923

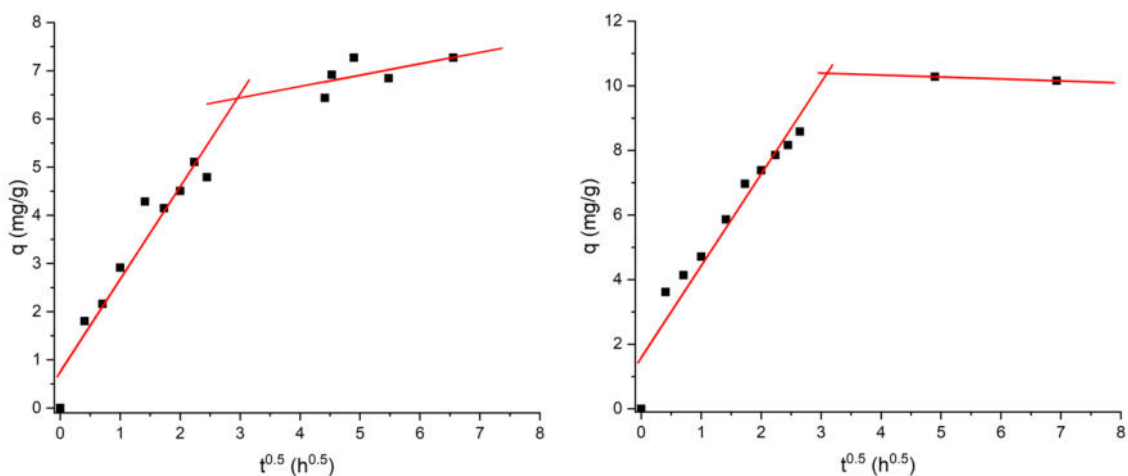


Figura 19. Ajuste de los datos experimentales al modelo cinético de Weber-Morris a pH 10 (derecha) y pH 12 (izquierda), $C_0 = 50$ mg/L.

Alternativamente, se ajustaron los datos experimentales al modelo cinético de Weber-Morris (ecuación D) para tratar de elucidar la naturaleza del proceso de adsorción. Este

modelamiento se presenta en la Figura 21. En esta imagen podemos observar un comportamiento similar de los datos en ambos valores de pH en donde se pueden identificar dos líneas rectas correspondientes a dos etapas en el proceso. El comportamiento lineal de la primer sección de los gráficos sugiere que la difusión no es el paso limitante en la parte inicial del proceso de adsorción. [71] Sin embargo, en valores de $t^{0.5}$ se observa un cambio en la pendiente de la recta lo cual puede indicar una etapa en la que la difusión intraparticular cobra relevancia en la tasa de adsorción. Los parámetros calculados para la curva de la primer sección de las gráficas de la Figura 21 se muestran en la Tabla 4.

4.7.3 Modelos de equilibrio

La Figura 22 muestra el ajuste de los datos experimentales para la isoterma de adsorción del HMO en soluciones con un valor de pH 12 a 25°C a los modelos de isoterma de Freundlich (ecuación D) y Langmuir E) cuyos parámetros calculados se encuentran en la Tabla 5. Los resultados muestran un mejor ajuste del modelo de Freundlich lo cual sugiere que existen sitios de adsorción heterogéneos en concordancia con los distintos sitios descritos por Ooi et al. [35]

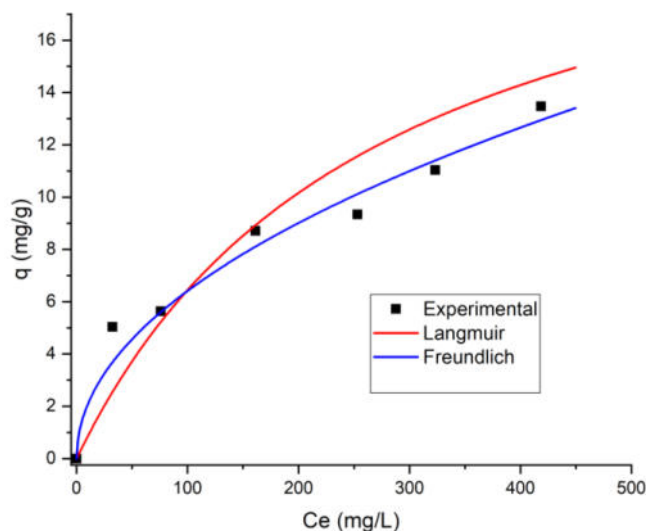


Figura 160. Ajuste de los datos experimentales de equilibrio a los modelos de isoterma de Langmuir (rojo) y Freundlich (azul).

Además, es interesante observar que el valor del parámetro $1/n$ para esta isoterma es indicio de un proceso de adsorción favorable bajo estas condiciones.

Tabla 5. Parámetros de los modelos de equilibrio obtenidos por el ajuste de los datos experimentales.

Material	Langmuir			Freundlich		
	Q_{\max} (mg/g)	b	R^2	K_f	1/n	R^2
HMO-Monolito	15.35374	0.00879	0.93239	0.97105	0.42554	0.97515

La diferencia entre las capacidades máximas de adsorción en experimentos llevados al equilibrio y aquellos dependientes del tiempo se puede explicar mediante la forma en la que se llevaron a cabo los experimentos: los experimentos en continuo se hicieron agregando segmentos de filamento hecho con la pasta de impresión. Mientras que los experimentos dependientes del tiempo se hicieron suspendiendo una canastilla metálica en un recipiente con agitación.

4.7.4 Reciclabilidad del material

La Figura 23 muestra el desempeño del LMO conformado después de cinco ciclos de adsorción-desorción de litio en una solución de 50 mg/L y pH 12, así como la cantidad de litio y manganeso que se solubilizaron en cada ciclo de desorción. Se encontró que el material mantuvo un 80% de su capacidad de adsorción después de cinco ciclos, con respecto a la del primer ciclo, siendo un valor competitivo frente a otros reportes en la literatura. [42], [63], [72], [73]

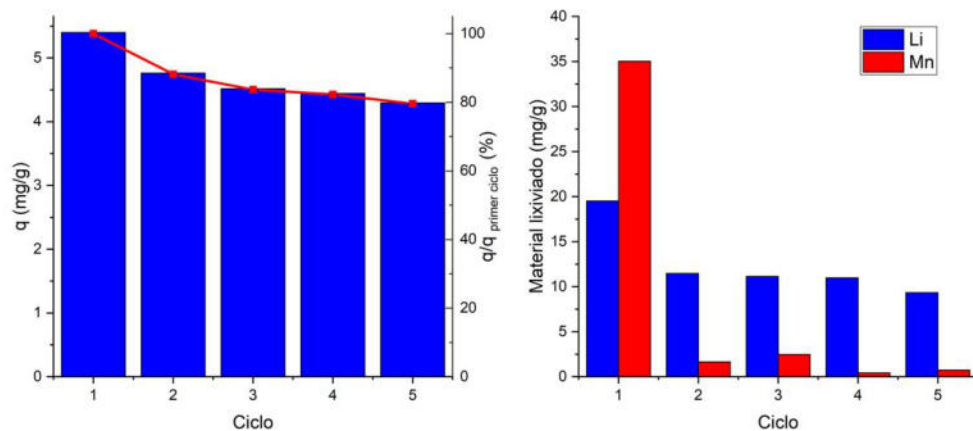


Figura 21. Comportamiento del LMO conformado en monolitos después de 6 ciclos de adsorción-desorción; diferencias en la capacidad de adsorción (izquierda) y en el material lixiviado en cada tratamiento ácido (derecha).

Comparando la reciclabilidad del LMO en forma de polvo y conformado en monolito, se puede observar que estos últimos retienen alrededor de 10% mejor su capacidad de adsorción después de cinco ciclos de adsorción-desorción. En contraste, el trabajo de Xue et al. [42] donde se observaron un desempeño similar en el polvo.

Por otra parte, se pueden observar cómo una gran cantidad de litio y manganeso es retirada de la estructura durante el primer ciclo. Esto puede deberse a la solubilización superficial del manganeso por el mecanismo redox de intercalación de litio. [74]

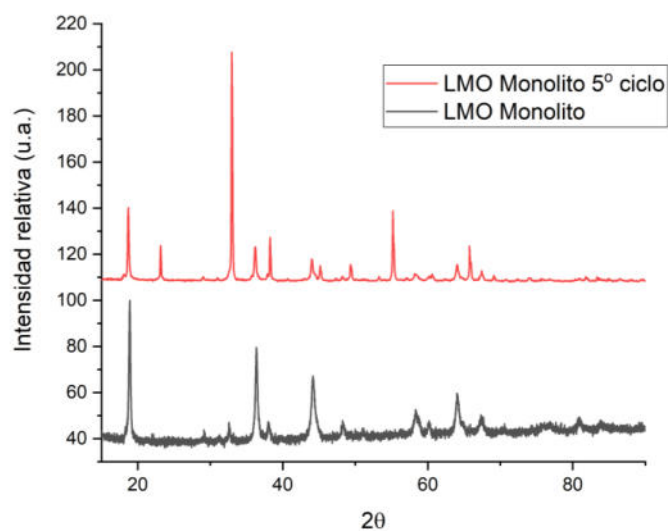


Figura 17. Difractograma del LMO conformado como monolito antes (negro) y después de cinco ciclos de adsorción-desorción (rojo).

La figura 24 muestra el difractograma de una muestra de LMO sometida a cinco ciclos de adsorción-desorción donde se pueden observar los picos característicos del LMO y la aparición de una nueva fase identificada como bixbyíta (Mn_2O_3). Esta mezcla de fases podría explicar que el material presente una baja solubilidad del manganeso en los ciclos 2-5 y siga siendo capaz de adsorber litio por la fase original.

4.8 Evaluación de la selectividad

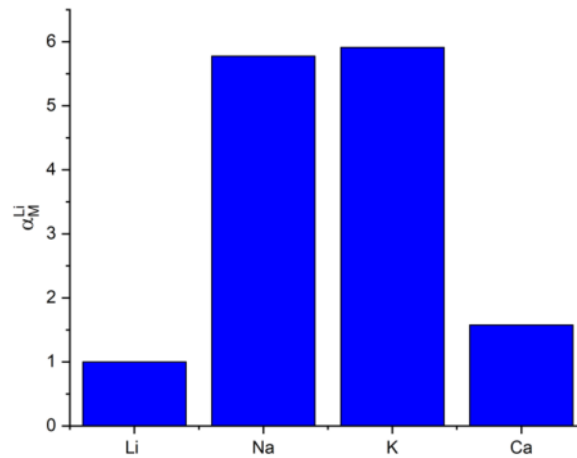


Figura 18 Coeficientes de separación de diferentes iones en un proceso de adsorción de litio con concentración inicial de 50 mg/L y pH=12.

La selectividad de los monolitos de litio se representa en la figura 26 mediante la comparación del coeficiente de separación, Se puede observar que en una competencia uno a uno, el material es más selectivo al litio siguiendo el siguiente orden; $Li^+ > Ca^{2+} > Na^+ > K^+$ lo cual concuerda con los resultados observados en la literatura [53], [63]. Es además interesante que la capacidad de adsorción de litio se mantuvo prácticamente igual a las pruebas de adsorción realizadas sin otros cationes. Lo anterior que estos otros elementos no compiten por los mismos sitios que el litio y son retenidos en la matriz sólida por mecanismos diferentes al intercambio iónico.

4.9 Ensayos de resistencia mecánica

Tabla 6 Comparación de la resistencia a la compresión y módulo de Young de monolitos de adsorbentes conformados por impresión 3D-

Estudio	Resistencia a la compresión (MPa)	Módulo de Young (MPa)
Thakkar et al. [46]	0.69	15
Este trabajo	1.29	108

En la tabla 6 se presenta la comparación entre los resultados de las pruebas mecánicas aplicadas en monolitos de dimensiones similares de carbón activado [46] y LMO. Se puede observar un valor mayor de resistencia a la compresión y el módulo de Young para los monolitos de LMO. Esta diferencia podría explicarse por la diferente naturaleza del componente principal al ser un material cerámico el utilizado en este estudio. Por otra parte, el estudio que sirve de referencia compara diferentes fórmulas en la pasta de impresión proponiendo que la resistencia mecánica se ve favorecida por una menor porosidad en las piezas impresas.[46] Al comparar esta tendencia a la resistencia obtenida por los monolitos impresos en nuestro estudio, observamos que se cumple al ser un material con una menor porosidad. Sin embargo, esta observación necesitaría ser respaldada por evidencia experimental.

Conclusiones

Se reporta por primera vez la confirmaron monolitos de LiMn_2O_4 exitosamente mediante impresión 3D utilizando una impresora modificad de bajo costo. Se encontró también que el proceso de manufactura no modificó la estructura cristalina del material mientras que las propiedades texturales sufrieron un efecto similar al de otros trabajos. Por otra parte, se encontró que el HMO conformado mantiene su integridad de mejor manera que el mismo material en polvo.

Con respecto a los experimentos de adsorción, se encontró que las cinéticas a pH de 10 y 12 se ajustan más a un modelo de pseudo-segundo orden lo que sugiere que el proceso depende tanto de la disponibilidad de sitios de adsorción como de la diferencia de concentraciones adsorbato con respecto al tiempo. Por otra parte, el modelo de isoterma que mejor describe el equilibrio es el modelo de Freundlich lo que podría ser indicio de una superficie con sitios heterogéneos, lo cual esta relacionado con el intercambio ionico como mecanismo propuesto para la reucperacion de los iones de litio.

Recomendaciones y trabajo a futuro

Como trabajo futuro se sugiere investigar el efecto de la geometría de los monolitos en el proceso de adsorción en continuo de este sistema, para lo que la dinámica de fluidos computarizada (CFD por sus siglas en inglés) podría ser una herramienta de gran ayuda. Así mismo, la investigación del fenómeno de adsorción podría profundizarse con experimentos de estos materiales en condiciones más cercanas a las que tendrían en operación como lo pueden ser a diferentes concentraciones de Li, añadir otros iones para indagar el efecto que la competencia de otros cationes y la fuerza iónica de la solución en el proceso.

Referencias

- [1] IPCC, "Assessment Report 6 Climate Change 2021: The Physical Science Basis", 2021, [En línea]. Disponible en: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>.
- [2] BP p.l.c, "Statistical Review of World Energy 2021", *Bp*, vol. 70, 2021.
- [3] International Energy Agency (IEA), "The Role of Critical Minerals in Clean Energy Transitions", *IEA Publ.*, 2021.
- [4] B. Tadesse, F. Makuei, B. Albijanic, y L. Dyer, "The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review", *Miner. Eng.*, vol. 131, núm. September 2018, pp. 170–184, 2019, doi: 10.1016/j.mineng.2018.11.023.
- [5] U.S. Geological Survey, *Mineral Commodity Summaries 2021 : Sand and Gravel (Industrial)*. 2021.
- [6] V. Flexer, C. F. Baspineiro, y C. I. Galli, "Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing", *Sci. Total Environ.*, vol. 639, pp. 1188–1204, 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.05.223.
- [7] M. Chordia, S. Wickerts, A. Nordelöf, y R. Arvidsson, "Life cycle environmental impacts of current and future battery-grade lithium supply from brine and spodumene", *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 187, núm. April, 2022, doi: 10.1016/j.resconrec.2022.106634.
- [8] D. Weng *et al.*, "Introduction of manganese based lithium-ion Sieve-A review", *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 30, núm. 2, pp. 139–152, 2020, doi: 10.1016/j.pnsc.2020.01.017.
- [9] X. Xu *et al.*, "Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves", *Prog. Mater. Sci.*, vol. 84, pp. 276–313, 2016, doi: 10.1016/j.pmatsci.2016.09.004.
- [10] E. C. Giese, "Strategic minerals: Global challenges post-COVID-19", *Extr. Ind. Soc.*, vol. 12, p. 101113, dic. 2022, doi: 10.1016/j.exis.2022.101113.
- [11] U.S. Geological Survey, "Mineral commodity summaries January 2022", *U.S. Geol. Surv.*, núm. 703, 2022.
- [12] G. Liu, Z. Zhao, y A. Ghahreman, "Novel approaches for lithium extraction from salt-lake brines: A review", *Hydrometallurgy*, vol. 187, núm. January, pp. 81–100, 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.05.005.
- [13] C. B. Tabelin *et al.*, "Towards a low-carbon society: A review of lithium resource availability, challenges and innovations in mining, extraction and recycling, and future perspectives", *Miner. Eng.*, vol. 163, núm. November 2020, p. 106743, 2021, doi: 10.1016/j.mineng.2020.106743.
- [14] Dirección General de Desarrollo Minero, "Perfil de mercado del litio", 2018.
- [15] S. Mercado y R. Hurtado, "Potash extraction from cerro prieto geothermal brine", *Geothermics*, vol. 21, núm. 5–6, pp. 759–764, 1992, doi: 10.1016/0375-6505(92)90028-8.
- [16] E. González-Partida *et al.*, "Hydro-geochemical and isotopic fluid evolution of the Los Azufres geothermal field, Central Mexico", *Appl. Geochemistry*, vol. 20, núm. 1, pp. 23–39, 2005, doi: 10.1016/j.apgeochem.2004.07.006.
- [17] J. Cabello, "Lithium brine production, reserves, resources and exploration in Chile: An updated review", *Ore Geol. Rev.*, vol. 128, núm. November 2020, 2021, doi: 10.1016/j.oregeorev.2020.103883.
- [18] Z. Zhou, W. Qin, Y. Liu, y W. Fei, "Extraction equilibria of lithium with tributyl phosphate in kerosene and FeCl₃", *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, núm. 1, pp. 82–86, 2012, doi: 10.1021/je200803h.
- [19] W. Xiang, S. Liang, Z. Zhou, W. Qin, y W. Fei, "Lithium recovery from salt lake brine by counter-current extraction

- using tributyl phosphate/FeCl₃ in methyl isobutyl ketone”, *Hydrometallurgy*, vol. 171, núm. April, pp. 27–32, 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.04.007.
- [20] C. Shi, Y. Jing, y Y. Jia, “Solvent extraction of lithium ions by tri-n-butyl phosphate using a room temperature ionic liquid”, *J. Mol. Liq.*, vol. 215, pp. 640–646, 2016, doi: 10.1016/j.molliq.2016.01.025.
- [21] J. Park, Y. Jung, P. Kusumah, J. Lee, K. Kwon, y C. K. Lee, “Application of ionic liquids in hydrometallurgy”, *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 15, núm. 9, pp. 15320–15343, 2014, doi: 10.3390/ijms150915320.
- [22] J. Niu *et al.*, “An electrically switched ion exchange system with self-electrical-energy recuperation for efficient and selective LiCl separation from brine lakes”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 274, núm. May, p. 118995, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.118995.
- [23] R. Trócoli, A. Battistel, y F. La Mantia, “Selectivity of a lithium-recovery process based on LiFePO₄”, *Chem. - Eur. J.*, vol. 20, núm. 32, pp. 9888–9891, 2014, doi: 10.1002/chem.201403535.
- [24] Y. Mu, C. Zhang, W. Zhang, y Y. Wang, “Electrochemical lithium recovery from brine with high Mg²⁺/Li⁺ ratio using mesoporous λ-MnO₂/LiMn₂O₄ modified 3D graphite felt electrodes”, *Desalination*, vol. 511, p. 115112, sep. 2021, doi: 10.1016/j.desal.2021.115112.
- [25] W. Xu, L. He, y Z. Zhao, “Lithium extraction from high Mg/Li brine via electrochemical intercalation/de-intercalation system using LiMn₂O₄ materials”, *Desalination*, vol. 503, p. 114935, may 2021, doi: 10.1016/j.desal.2021.114935.
- [26] A. Khalil, S. Mohammed, R. Hashaikeh, y N. Hilal, “Lithium recovery from brine: Recent developments and challenges”, *Desalination*, vol. 528, núm. December 2021, p. 115611, 2022, doi: 10.1016/j.desal.2022.115611.
- [27] M. Afsari, Q. Li, E. Karbassiyazdi, H. K. Shon, A. Razmjou, y L. D. Tijing, “Electrospun nanofiber composite membranes for geothermal brine treatment with lithium enrichment via membrane distillation”, *Chemosphere*, vol. 318, núm. January, p. 137902, 2023, doi: 10.1016/j.chemosphere.2023.137902.
- [28] N. Conte *et al.*, “Sequential separation of cobalt and lithium by sorption: Sorbent set selection”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 303, núm. July, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.122199.
- [29] X. Jiang, B. Wu, P. Bai, J. Lyu, y X. Guo, “Novel Fluorine-Pillared Metal-Organic Framework for Highly Effective Lithium Enrichment from Brine”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, núm. 40, pp. 47793–47799, 2021, doi: 10.1021/acsami.1c17080.
- [30] S. A. Wahib, D. A. Da’na, N. Zaouri, Y. M. Hijji, y M. A. Al-Ghouti, “Adsorption and recovery of lithium ions from groundwater using date pits impregnated with cellulose nanocrystals and ionic liquid”, *J. Hazard. Mater.*, vol. 421, núm. July 2021, p. 126657, 2022, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.126657.
- [31] J. Zhong, S. Lin, y J. Yu, “Li⁺ adsorption performance and mechanism using lithium/aluminum layered double hydroxides in low grade brines”, *Desalination*, vol. 505, núm. January, p. 114983, 2021, doi: 10.1016/j.desal.2021.114983.
- [32] H. Jiang, Y. Yang, y J. Yu, “Application of concentration-dependent HSDM to the lithium adsorption from brine in fixed bed columns”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 241, núm. October 2019, p. 116682, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2020.116682.
- [33] J.-L. Xiao, S.-Y. Sun, J. Wang, P. Li, y J.-G. Yu, “Synthesis and Adsorption Properties of Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ Spinel”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, núm. 34, pp. 11967–11973, ago. 2013, doi: 10.1021/ie400691d.
- [34] B. Ammundsen, D. J. Jones, J. Rozière, y G. R. Burns, “Mechanism of Proton Insertion and Characterization of the Proton Sites in Lithium Manganate Spinel”, *Chem. Mater.*, vol. 7, núm. 11, pp. 2151–2160, 1995, doi: 10.1021/cm00059a024.
- [35] K. Ooi, Y. Miyai, y J. Sakakihara, “Mechanism of Li Insertion in Spinel-Type Manganese Oxide. Redox and Ion-

- Exchange Reactions”, *Langmuir*, vol. 7, núm. 6, pp. 1167–1171, 1991, doi: 10.1021/la00054a025.
- [36] D. M. Robinson, Y. B. Go, M. Greenblatt, y G. C. Dismukes, “Water Oxidation by λ -MnO₂: Catalysis by the Cubical Mn₄O₄ Subcluster Obtained by Delithiation of Spinel LiMn₂O₄”, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, núm. 33, pp. 11467–11469, ago. 2010, doi: 10.1021/ja1055615.
- [37] K. Ozawa, *Lithium Ion Rechargeable Batteries, Materials, Technology, and New Applications*. Wiley-VCH, 2009.
- [38] G. Zhu, P. Wang, P. Qi, y C. Gao, “Adsorption and desorption properties of Li⁺ on PVC-H1.6Mn1.6O4 lithium ion-sieve membrane”, *Chem. Eng. J.*, vol. 235, pp. 340–348, 2014, doi: 10.1016/j.cej.2013.09.068.
- [39] Y. Han, H. Kim, y J. Park, “Millimeter-sized spherical ion-sieve foams with hierarchical pore structure for recovery of lithium from seawater”, *Chem. Eng. J.*, vol. 210, pp. 482–489, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.09.019.
- [40] G. Xiao *et al.*, “Adsorption and desorption behavior of lithium ion in spherical PVC-MnO₂ ion sieve”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, núm. 33, pp. 10921–10929, 2012, doi: 10.1021/ie300087s.
- [41] J. L. Xiao, S. Y. Sun, X. Song, P. Li, y J. G. Yu, “Lithium ion recovery from brine using granulated polyacrylamide-MnO₂ ion-sieve”, *Chem. Eng. J.*, vol. 279, pp. 659–666, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2015.05.075.
- [42] F. Xue, X. Zhang, Y. Niu, C. Yi, S. Ju, y W. Xing, “Preparation and evaluation of α -Al₂O₃ supported lithium ion sieve membranes for Li⁺ extraction”, *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 28, núm. 9, pp. 2312–2318, 2020, doi: 10.1016/j.cjche.2020.05.006.
- [43] K. Ooi, Y. Makita, A. Sonoda, R. Chitrakar, Y. Tasaki-Handa, y T. Nakazato, “Modelling of column lithium desorption from Li⁺-loaded adsorbent obtained by adsorption from salt brine”, *Hydrometallurgy*, vol. 169, pp. 31–40, 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2016.11.012.
- [44] J. Lefevre, L. Protasova, S. Mullens, y V. Meynen, “3D-printing of hierarchical porous ZSM-5: The importance of the binder system”, *Mater. Des.*, vol. 134, pp. 331–341, 2017, doi: 10.1016/j.matdes.2017.08.044.
- [45] O. H. Laguna, P. F. Lietero, F. J. I. Godino, y F. A. Corpas-Iglesias, “A review on additive manufacturing and materials for catalytic applications: Milestones, key concepts, advances and perspectives”, *Mater. Des.*, vol. 208, p. 109927, 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2021.109927.
- [46] H. Thakkar, S. Eastman, A. Hajari, A. A. Rownaghi, J. C. Knox, y F. Rezaei, “3D-Printed Zeolite Monoliths for CO₂ Removal from Enclosed Environments”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, núm. 41, pp. 27753–27761, 2016, doi: 10.1021/acsami.6b09647.
- [47] L. Wang, W. Ma, R. Liu, H. Y. Li, y C. G. Meng, “Correlation between Li⁺ adsorption capacity and the preparation conditions of spinel lithium manganese precursor”, *Solid State Ionics*, vol. 177, núm. 17–18, pp. 1421–1428, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2006.07.019.
- [48] G. Zhang *et al.*, “Practical synthesis of manganese oxide MnO₂·0.5H₂O for an advanced and applicable lithium ion-sieve”, *J. Solid State Chem.*, vol. 293, núm. October 2020, pp. 1–9, 2021, doi: 10.1016/j.jssc.2020.121768.
- [49] R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai, y K. Ooi, “A new type of manganese oxide (MnO₂·0.5H₂O) derived from Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ and its lithium ion-sieve properties”, *Chem. Mater.*, vol. 12, núm. 10, pp. 3151–3157, 2000, doi: 10.1021/cm0000191.
- [50] L. Liu, H. Zhang, Y. Zhang, D. Cao, y X. Zhao, “Lithium extraction from seawater by manganese oxide ion sieve MnO₂·0.5H₂O”, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 468, pp. 280–284, 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2014.12.025.
- [51] H. J. Han, W. Qu, Y. L. Zhang, H. D. Lu, y C. L. Zhang, “Enhanced performance of Li⁺ adsorption for H_{1.6}Mn_{1.6}O₄ ion-sieves modified by Co doping and micro array morphology”, *Ceram. Int.*, vol. 47, núm. 15, pp. 21777–21784, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.194.
- [52] R. Chitrakar, H. Kanoh, Y. Miyai, y K. Ooi, “Synthesis of o-LiMnO₂ by microwave irradiation and study its heat

- treatment and lithium exchange”, *J. Solid State Chem.*, vol. 163, núm. 1, pp. 1–4, 2002, doi: 10.1006/jssc.2001.9403.
- [53] L. Chen, X. Xu, J. Song, X. Zhu, y Z. Qi, “Microwave assisted hydrothermal synthesis of MnO₂·0.5H₂O ion-sieve for lithium ion selective adsorption”, *Sep. Sci. Technol.*, vol. 51, núm. 5, pp. 874–882, 2016, doi: 10.1080/01496395.2015.1117100.
- [54] Z. Chen *et al.*, “3D printing of ceramics: A review”, *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, núm. 4, pp. 661–687, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013.
- [55] S. Lawson, X. Li, H. Thakkar, A. A. Rownaghi, y F. Rezaei, “Recent Advances in 3D Printing of Structured Materials for Adsorption and Catalysis Applications”, *Chem. Rev.*, vol. 121, núm. 10, pp. 6246–6291, 2021, doi: 10.1021/acs.chemrev.1c00060.
- [56] D. A. Skoog, S. R. Crouch, y F. J. Holler, *Principios de analisis instrumental / Principles of Instrumental Analysis*, 6a ed. Cengage Learning, 2008.
- [57] M. Thommes *et al.*, “Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, vol. 87, núm. 9–10, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [58] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, y M. A. Rahman, *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*. Elsevier B.V., 2017.
- [59] S. Henning y R. Adhikari, *Scanning Electron Microscopy, ESEM, and X-ray Microanalysis*. Elsevier Inc., 2017.
- [60] J. F. Rangel-Sequeda, M. Loredó-Cancino, V. I. Águeda Maté, D. A. De Haro-Del Río, y N. E. Dávila-Guzmán, “3D printing of powdered activated carbon monoliths: Effect of structuring on physicochemical and mechanical properties and its influence on the adsorption performance”, *Mater. Today Commun.*, vol. 33, núm. January, 2022, doi: 10.1016/j.mtcomm.2022.104758.
- [61] P. Strobel, F. Le Cras, L. Seguin, M. Anne, y J. M. Tarascon, “Oxygen nonstoichiometry in Li-Mn-O spinel oxides: A powder neutron diffraction study”, *J. Solid State Chem.*, vol. 135, núm. 1, pp. 132–139, 1998, doi: 10.1006/jssc.1997.7611.
- [62] Q. H. Zhang, S. P. Li, S. Y. Sun, X. S. Yin, y J. G. Yu, “LiMn₂O₄ spinel direct synthesis and lithium ion selective adsorption”, *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, núm. 1, pp. 169–173, 2010, doi: 10.1016/j.ces.2009.06.045.
- [63] Q. Wang *et al.*, “A novel H_{1.6}Mn_{1.6}O₄/reduced graphene oxide composite film for selective electrochemical capturing lithium ions with low concentration”, *Sep. Purif. Technol.*, vol. 226, núm. March, pp. 59–67, 2019, doi: 10.1016/j.seppur.2019.05.082.
- [64] Y. Zong, Y. Zhang, X. Lin, D. Ye, D. Qiao, y S. Zeng, “Facile synthesis of potassium copper ferrocyanide composite particles for selective cesium removal from wastewater in the batch and continuous processes”, *RSC Adv.*, vol. 7, núm. 50, pp. 31352–31364, 2017, doi: 10.1039/c7ra03111d.
- [65] M. I. H. Mondal, M. S. Yeasmin, y M. S. Rahman, “Preparation of food grade carboxymethyl cellulose from corn husk agrowaste”, *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 79, núm. April, pp. 144–150, 2015, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2015.04.061.
- [66] A. Hebeish y S. Sharaf, “Novel nanocomposite hydrogel for wound dressing and other medical applications”, *RSC Adv.*, vol. 5, núm. 125, pp. 103036–103046, 2015, doi: 10.1039/c5ra07076g.
- [67] T. Ryu *et al.*, “Improvement of lithium adsorption capacity of porous cylinder-type lithium manganese oxide through introduction of additive”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 167, pp. 225–230, 2015, doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.10.036.
- [68] A. Gao *et al.*, “The mechanism of manganese dissolution on Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ ion sieves with HCl”, *Dalt. Trans.*,

vol. 47, núm. 11, pp. 3864–3871, 2018, doi: 10.1039/c8dt00033f.

- [69] J. Xiao, X. Nie, S. Sun, X. Song, P. Li, y J. Yu, “Lithium ion adsorption-desorption properties on spinel $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ and pH-dependent ion-exchange model”, *Adv. Powder Technol.*, vol. 26, núm. 2, pp. 589–594, 2015, doi: 10.1016/j.appt.2015.01.008.
- [70] H. J. Park, N. Singhal, y E. H. Jho, “Lithium sorption properties of HMnO in seawater and wastewater”, *Water Res.*, vol. 87, pp. 320–327, 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.09.032.
- [71] E. Worch, *Adsorption Technology in Water Treatment*. DE GRUYTER, 2012.
- [72] R. Marthi y Y. R. Smith, “Selective recovery of lithium from the Great Salt Lake using lithium manganese oxide-diatomaceous earth composite”, *Hydrometallurgy*, vol. 186, núm. May 2018, pp. 115–125, 2019, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.03.011.
- [73] X. Li, B. Tao, Q. Jia, y R. Guo, “Preparation and adsorption performance of multi-morphology $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ for lithium extraction”, *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 34, pp. 68–76, 2021, doi: 10.1016/j.cjche.2020.09.006.
- [74] K. Sato, D. M. Poojary, A. Clearfield, M. Kohnno, y Y. Inoue, “The Surface Structure of the Proton-Exchanged Lithium Manganese Oxide Spinels and Their Lithium-Ion Sieve Properties”, *J. Solid State Chem.*, vol. 131, núm. 1, pp. 84–93, 1997, doi: 10.1006/jssc.1997.7348.