

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE TAMICES IÓNICOS PARA LA
RECUPERACIÓN DE LITIO DE FUENTES NO CONVENCIONALES**

Por

M. I. BEATRIZ GUADALUPE SAUCEDO DELGADO

Como requisito para obtener el grado de

DOCTORADO EN CIENCIAS con Orientación en Procesos Sustentables

Enero, 2026

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
POSGRADO EN PROCESOS SUSTENTABLES

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la Tesis **“Síntesis y modificación superficial de tamices iónicos para la recuperación de litio de fuentes no convencionales”** realizada por la alumna Beatriz Guadalupe Saucedo Delgado, con número de matrícula 2125624, sea aceptada para su defensa como requisito parcial para obtener el grado de Doctorado en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables.

El Comité de Tesis

Dra. Diana Bustos Martínez
Asesora

Dr. Jacob Josafat Salazar Rábago
Evaluador de Tesis

Dra. Eileen Susana Carrillo
Evaluadora de Tesis

Dra. Diana Bustos Martínez
Evaluador de Tesis

Vo. Bo.

Dr. Javier Rivera De la Rosa
Sub-Director de Estudios de Posgrado

Resumen

SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE TAMICES IÓNICOS PARA LA RECUPERACIÓN DE LITIO DE FUENTES NO CONVENCIONALES

Por M. I. Beatriz Guadalupe Saucedo Delgado

Beatriz Guadalupe Saucedo Delgado

Fecha de graduación: Enero, 2026

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Titulo del Estudio: Síntesis y modificación superficial de tamices iónicos para la recuperación de litio de fuentes no convencionales

Número de páginas: 116

Candidata para el grado de
Doctorado en Ciencias con
orientación en Procesos
Sustentables

Este trabajo presenta la síntesis de óxidos de litio y manganeso mediante el método hidrotermal asistido por microondas para la recuperación de litio desde fuentes no convencionales, específicamente una salmuera geotérmica mexicana. Los materiales tipo LiMn_2O_4 (LMO) y sus formas protonadas (HMO) mostraron altas capacidades de adsorción (8.8 mg/g en solución sintética y 7.6 mg/g en salmuera real). Además, se desarrolló un óxido híbrido Li-Mn-K (KLMO) y su forma protonada (KHMO) con el fin de mejorar la estabilidad estructural y la reusabilidad, alcanzando una capacidad inicial de 9.25 mg/g con buena retención tras varios ciclos. Las técnicas de caracterización confirmaron estructuras tipo espinela y un proceso de adsorción favorable, ajustado a los modelos de Freundlich y pseudo-segundo orden. Los resultados demuestran el potencial de estos materiales para la recuperación eficiente y selectiva de litio, contribuyendo al desarrollo de procesos más sostenibles para el aprovechamiento de recursos no convencionales.

Firma de la Asesora: _____

Agradecimientos

A mis padres.

«No lo digo seguido, pero gracias por cada desvelada, cada madrugada, y cada pequeño sacrificio que hicieron por mí, aun cuando yo no lo notaba. Por las veces que ustedes se quedaron sin algo para que a mí me alcanzara.

Ustedes me enseñaron lo que significa dar sin esperar nada a cambio. Y cómo el amor se demuestra de mil maneras: en los días difíciles, en los sueños que dejaron en pausa y en el amor que me brindaron sin condiciones.

De niña, pensé que eran invencibles, que tenían todas las respuestas. Hoy entiendo que estaban haciendo lo mejor que podían, intentando que todo funcionara, y que en ese esfuerzo me regalaron lecciones que llevaré siempre conmigo.

Llevo pedacitos de ustedes en mí: la alegría, la bondad y la fortaleza que muestran cada día.

Gracias por ser mi primer hogar.

Mi lugar más seguro.

Y por amarme de formas que aún estoy aprendiendo a comprender».

J y B

Contenido

Resumen	3
Agradecimientos.....	4
DEDICATORIAS	4
Contenido	6
Lista de Figuras.....	10
Lista de Tablas	13
Capítulo 1. Introducción	14
Capítulo 2. Revisión de la literatura	16
2.1. Litio	16
2.1.1. Propiedades	16
2.1.2. Usos	16
2.1.3. Yacimientos de litio.....	17
2.1.4. Métodos de recuperación del litio	19
2.1.4.1. Evaporación	20
2.1.4.2. Precipitación	21
2.1.4.3. Extracción con solventes	21
2.1.4.4. Separación con membranas	21
2.1.4.5. Adsorción	22
2.2. Adsorbentes de litio	22
2.2.1. Óxidos de Litio y Manganeseo (LMO)	24
2.2.2. Efecto Jahn-Teller	25
2.2.3. Modificaciones de los Óxidos de Litio-Manganeseo.....	26

2.2.4.	Métodos para la Síntesis de Óxidos de Litio-Manganeso.....	26
2.2.5.	Procesos asistidos por microondas	28
2.3.	Caracterización de materiales	29
2.3.1.	Difracción de rayos X (DRX)	29
2.3.2.	Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	31
2.3.3.	Fisisorción de nitrógeno	33
2.3.4.	Espectroscopía infrarroja (FTIR)	36
2.4.	Proceso de adsorción	37
2.4.1.	Isotermas de adsorción	38
2.4.2.	Modelos cinéticos	39
2.4.3.	Selectividad	41
Capítulo 3. Recuperación de litio de una salmuera geotérmica mexicana mediante tamices de ion litio sintetizados con método hidrotermal asistido con microondas		42
3.1.	Introducción	42
3.2.	Objetivos	43
3.2.1.	Objetivo General.....	43
3.2.2.	Objetivos Específicos	43
3.3.	Metodología	44
3.3.1.	Síntesis de los óxidos de litio y manganeso (LMO)	44
3.3.2.	Lixiviación del litio del LMO (HMO).....	44
3.3.3.	Caracterización de los materiales.....	45
3.3.4.	Efecto del pH.....	45
3.3.5.	Experimentos cinéticos.....	46
3.3.6.	Isotermas de adsorción	47

3.3.7.	Efecto en la dosis de adsorción.....	48
3.3.8.	Caracterización de la salmuera geotermal mexicana	48
3.3.9.	Efecto de la temperatura	49
3.3.10.	Selectividad de adsorción de Li en agua geotérmica mexicana	50
3.3.11.	Reutilización del HMO	50
3.4.	Resultados y Discusión.....	50
3.4.1.	Síntesis de los óxidos de litio y manganeso (LMO)	50
3.4.2.	Lixiviación del litio del material (HMO).....	53
3.4.3.	Efecto de la dosis del adsorbente.....	61
3.4.4.	Cinéticas de adsorción	62
3.4.5.	Efecto del pH.....	65
3.4.6.	Isotermas de adsorción	67
3.4.7.	Espectroscopia Infrarroja.....	69
3.4.8.	Efecto de la Temperatura	70
3.4.9.	Selectividad	71
3.4.10.	Reusabilidad	72
3.5.	Conclusiones	73
Capítulo 4. Síntesis hidrotermal de un óxido híbrido Li-Mn-K para la recuperación de litio desde fuentes no convencionales.....		75
4.1.	Introducción	75
4.2.	Objetivos	77
4.2.1.	Objetivo General.....	77
4.2.2.	Objetivos Específicos	77
4.3.	Metodología	78
4.3.1.	Síntesis del óxido híbrido de litio, manganeso y potasio (KLMO).....	78

4.3.2.	Lixiviación ácida del material (KHMO).....	78
4.3.3.	Caracterización de los materiales.....	79
4.3.4.	Cinética de adsorción	79
4.3.5.	Efecto del pH	80
4.3.6.	Isotermas de adsorción	81
4.3.7.	Efecto de la temperatura	81
4.3.8.	Selectividad de adsorción de Li	82
4.3.9.	Reusabilidad del KHMO	83
4.4.	Resultados y Discusión.....	83
4.4.1.	Síntesis de un óxido híbrido de manganeso y potasio KLMO	83
4.4.2.	Lixiviación de litio del material (KHMO)	85
4.4.3.	Morfología del KLMO y KHMO	86
4.4.4.	Propiedades de textura de los materiales KLMO y KHMO	89
4.4.5.	Espectroscopía Infrarroja	91
4.4.6.	Cinética de adsorción del Li ⁺	92
4.4.7.	Efecto del pH en la adsorción de Li ⁺	93
4.4.8.	Isoterma de adsorción de Li ⁺	95
4.4.9.	Efecto de la Temperatura	96
4.4.10.	Reusabilidad del material.....	97
4.4.11.	Selectividad.....	99
4.5.	Conclusiones	101
Capítulo 5.	Conclusiones Generales.....	103
5.1.	Recomendaciones y Trabajos Futuros.....	104
REFERENCIAS	105

Lista de Figuras

Figura 1. Propiedades químicas del elemento “Litio” [10].	16
Figura 2. Vínculos entre las fuentes naturales del litio y los usos y aplicaciones del litio. Información derivada de [11].	17
Figura 3. Distribución de los principales yacimientos de litio en explotación del mundo [13].	18
Figura 4. Distribución de los potenciales yacimientos de litio en México [8][13].	19
Figura 5. Canales 8a-16d-8a en la espinela LiMn_2O_4 donde se transporta el Li^+ .	24
Figura 6. Representación esquemática del proceso de un tamiz iónico [36].	25
Figura 7. Esquema de la ley de Bragg [52].	30
Figura 8. Esquema de un equipo SEM [57].	32
Figura 9. Tipos de Isotermas de adsorción según la IUPAC [59].	35
Figura 10. Componentes básicos del espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) [61].	37
Figura 9. Ubicación de la planta geotérmica de Cerro Prieto.	48
Figura 12. Patrones de DRX de los materiales sintetizados con diferentes precursores del manganeso: $\text{Mn}(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (N-LMO-C), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Cl-LMO-C) and $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (S-LMO-N).	51
Figura 13. Patrones de DRX de los materiales calcinados (LMO-C) y sin calcinar (LMO).	52
Figura 14. Micrografía del material LMO-C y distribución del tamaño de partícula utilizando Imagen J®.	53
Figura 15. Extracción de litio del LMO-C en función del tiempo utilizando 0.1 M (a), 0.3 M (b) y 0.5 M (c) de HCl y Extracción de manganeso del LMO-C en función del tiempo utilizando 0.1 M (d) 0.3 M (e) y 0.5 M (f) de HCl.	54
Figura 16. Patrones de DRX del material LMO-C después de la lixiviación de litio utilizando HCl a 0.1, 0.3 y 0.5 M después de 240 minutos a 25°C.	55
Figura 17. Patrones de DRX del material LMO-C después de la lixiviación de litio utilizando HCl a 0.1 después de 60, 120, 180 y 240 minutos a 25°C.	56
Figura 18. Desplazamiento del ángulo d_{111} después del intercambio iónico entre H^+ y Li^+ en el material LMO-C.	57

Figura 19. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales LMO-C y HMO a 77 K.	58
Figura 20. Distribución del tamaño de poro de los materiales LMO-C y HMO utilizando el modelo de BJH.	60
Figura 21. Distribución del tamaño de poro de los materiales LMO-C y HMO utilizando el modelo de BJH.	61
Figura 22. Capacidad de adsorción de litio sobre el material HMO en función de la dosis de adsorbente utilizando una concentración inicial de 100 mg/L y un pH de 12 a 25°C.	62
Figura 23. a) Cinéticas de adsorción de litio sobre el material HMO a un pH de solución de 10, T=25°C y concentración inicial de 50 mg/L y b) Cinéticas de adsorción de litio sobre el material HMO a un pH de 12, T=25°C y concentración inicial de 50 mg/L.	63
Figura 24. a) Cinéticas de adsorción de litio sobre el material HMO a un pH de solución de 10 y b) a un pH de 12 utilizando el modelo de Weber-Morris.	65
Figura 25. Variación del potencial zeta con respecto al pH en solución acuosa del material HMO.	66
Figura 26. Capacidad de adsorción de litio sobre el material HMO en función del pH de solución, utilizando una concentración inicial de 100 mg/L y una dosis de 20 mg en 10 mL a 25°C.	67
Figura 27. a) Isotherma de adsorción a un pH de 12 y a 25°C.	68
Figura 28. Espectro FTIR de los materiales LMO, HMO y HMO-Li.	70
Figura 29. Capacidad de adsorción de litio sobre el material HMO a diferentes temperaturas, utilizando una solución sintética y salmuera geotermal de Cerro Prieto.	71
Figura 30. Reusabilidad del material HMO después de cinco ciclos de adsorción-desorción en: a) una solución sintética a pH 12 y 25°C, y b) salmuera geotermal de Cerro Prieto a pH 12 y 25°C. El eje Y de lado derecho muestra la concentración acumulada de Li ⁺	73
Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de KLMO en diferentes tiempos de síntesis en el microondas (15, 30 minutos y 1 hora).	84

Figura 32. Extracción del litio del material KLMO utilizando HCl al 0.5M a diferentes tiempos.	85
Figura 33. Patrones de difracción de rayos X de los materiales KLMO y KHMO. .	86
Figura 34. a) Micrografía MEB KLMO a X5.000 b) a X20.000 y c) análisis EDS de KLMO.	87
Figura 35. a) Micrografía MEB de KHMO a X5.000 b) a X20.000 c) a X5.000 y d) X50.000 análisis EDS de KHMO.	88
Figura 36. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de a) KLMO y b) KHMO.	90
Figura 37. Distribución del tamaño de poro de los materiales LMO-C y HMO utilizando el modelo de BJH.	91
Figura 38. Espectro FTIR de los materiales KLMO y KHMO.	92
Figura 39. Cinética de KHMO a pH 12, T = 25 °C y 100 mg/L como concentración inicial de litio.	93
Figura 40. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de litio en el material KHMO a 25°C.	94
Figura 41. Isotherma de adsorción de litio del material KHMO a pH 12, T = 25 °C.	96
Figura 42. Capacidad de adsorción de KHMO a diferentes temperaturas con pH de 12.	97
Figura 43. Ciclos de adsorción de litio del material KHMO a 25°C con pH de 12 y Co=100 mg/L.	98
Figura 44. Factor de separación de los cationes de competencia Ca^{2+} , K^{+} , Mg^{2+} y Na^{+} a diferente pH de solución.	101

Lista de Tablas

Tabla 1. Materiales adsorbentes de Li y sus condiciones experimentales	23
Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos y composición elemental de la salmuera geotérmica de Cerro Prieto.	49
Tabla 3. Distancia interplanar calculada d_{111} y tamaño de cristalito del material LMO-C después de la lixiviación de litio con HCl 0.1M en diferentes tiempos.	57
Tabla 4. Resumen de las propiedades de textura del material LMO-C y HMO.	59
Tabla 5. Parámetros cinéticos de la adsorción del litio sobre el material HMO a un pH de 10 y 12.	65
Tabla 6. Parámetros termodinámicos en la adsorción de litio sobre el material HMO utilizando las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.	69
Tabla 7. Factor de separación de los principales cationes de competencia en la salmuera geotérmica a 25°C.	72
Tabla 8. Concentraciones de los diferentes cationes de competencia en las soluciones a diferente pH.	83
Tabla 9. Propiedades de Textura de los materiales KLMO y KHMO.	90
Tabla 10. Parámetros cinéticos de la adsorción del litio sobre el material KHMO a un pH de 12.	93
Tabla 11. Parámetros termodinámicos para KHMO en la recuperación de litio usando las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.	96
Tabla 12. Factor de separación de los principales cationes de competencia a 25 °C en una salmuera simulada a diferente pH.	100

Capítulo 1. Introducción

El cambio climático representa uno de los mayores desafíos del siglo XXI, y su mitigación depende en gran medida de la transformación del sistema energético global. Esta transformación implica la descarbonización y electrificación de la economía, sustituyendo los combustibles fósiles por electricidad en sectores clave como transporte, industria y construcción [1]. La aceleración de esta transición hacia energías alternativas, como la solar y la eólica, incrementa la demanda de minerales estratégicos, esenciales para la producción de tecnologías de energía limpia y modelos de desarrollo sostenibles [2]. Contrario a lo que se podría suponer, estas tecnologías requieren más minerales que sus contrapartes basadas en combustibles fósiles, como es el caso del litio, cobalto y grafito, cuya producción se espera aumente exponencialmente debido a la creciente demanda de baterías, vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento energético [2].

El litio se ha consolidado como un recurso estratégico, pues las baterías de litio permiten almacenar energía de manera eficiente, con alta densidad energética y capacidad de recarga en múltiples ciclos [3]. Su uso se ha expandido en dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía, generando un aumento exponencial en la demanda global [4]. Por ejemplo, entre 2015 y 2019, la producción mundial de litio aumentó de 34.6 a ~49 kt, con un incremento significativo de su uso en baterías, reflejando la rápida expansión de la economía eléctrica [5].

La obtención de litio tradicionalmente proviene de la minería y de la extracción de salmueras continentales o geotérmicas. La minería puede generar impactos ambientales importantes, incluyendo contaminación y agotamiento de recursos hídricos, toxicidad para la flora y fauna, generación de residuos y hundimiento del terreno [6]. En contraste, la recuperación de litio a partir de salmueras mediante procesos de adsorción representa una alternativa más sostenible, eficiente y versátil, con menor consumo energético que otros métodos como la extracción con solventes o la coprecipitación [7].

En México, existen reservas de litio en aguas geotermales, principalmente en Baja California, San Luis Potosí-Zacatecas y Sonora, las cuales aún no han sido explotadas [8]. Estas fuentes presentan un gran potencial para la recuperación de litio, especialmente considerando que algunas plantas geotérmicas ya extraen agua para generación energética. En este contexto, el presente proyecto propone la recuperación de litio mediante tamices iónicos basados en óxidos de litio-manganeso (LMO), sintetizados mediante un método hidrotermal asistido por microondas. Además, se propone la incorporación de potasio (K) en la estructura de los materiales, con el objetivo de mejorar su estabilidad y desempeño durante múltiples ciclos de adsorción-desorción, buscando desarrollar una tecnología eficiente y sostenible para la recuperación de litio en aguas geotermales mexicanas.

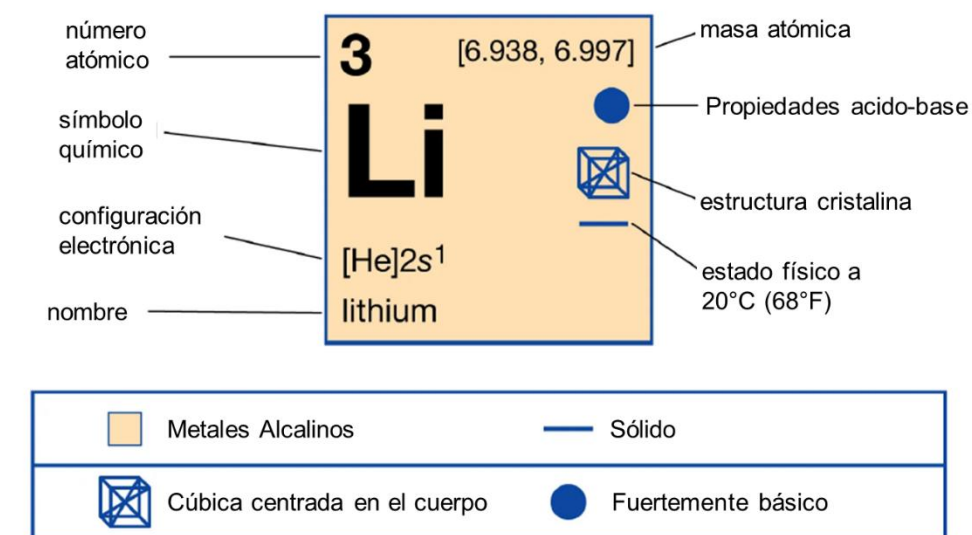
Capítulo 2. Revisión de la literatura

2.1. Litio

2.1.1. Propiedades

El litio se encuentra como el tercer elemento de la tabla periódica, es el primer elemento del grupo de metales alcalinos. De manera natural existe únicamente combinado en la forma de minerales de litio y mayoritariamente en salmueras naturales [9]. Tiene propiedades físicas y químicas de carácter singular, particularmente por su alto potencial electroquímico (3.05 V) y su bajo peso específico, lo que lo convierte en el componente preferido de las baterías recargables de alta densidad energética. Las propiedades químicas del litio se presentan en la Figura 1.

Litio



© Encyclopædia Britannica, Inc.

Figura 1. Propiedades químicas del elemento "Litio" [10].

2.1.2. Usos

En la Figura 2 se muestran los vínculos entre las fuentes naturales de litio (salmueras y minerales); los principales productos primarios derivados (carbonato de litio, hidróxido, cloruro, litio metálico); los productos secundarios, derivados y sus respectivos usos y aplicaciones principales. Las aplicaciones industriales se

pueden clasificar en: industria de vidrio y cerámica, baterías de ion litio, grasas lubricantes, fundentes de molde para la industria del acero, tratamiento de aire, producción de productos farmacéuticos y polímeros y la producción de aluminio primario [11].

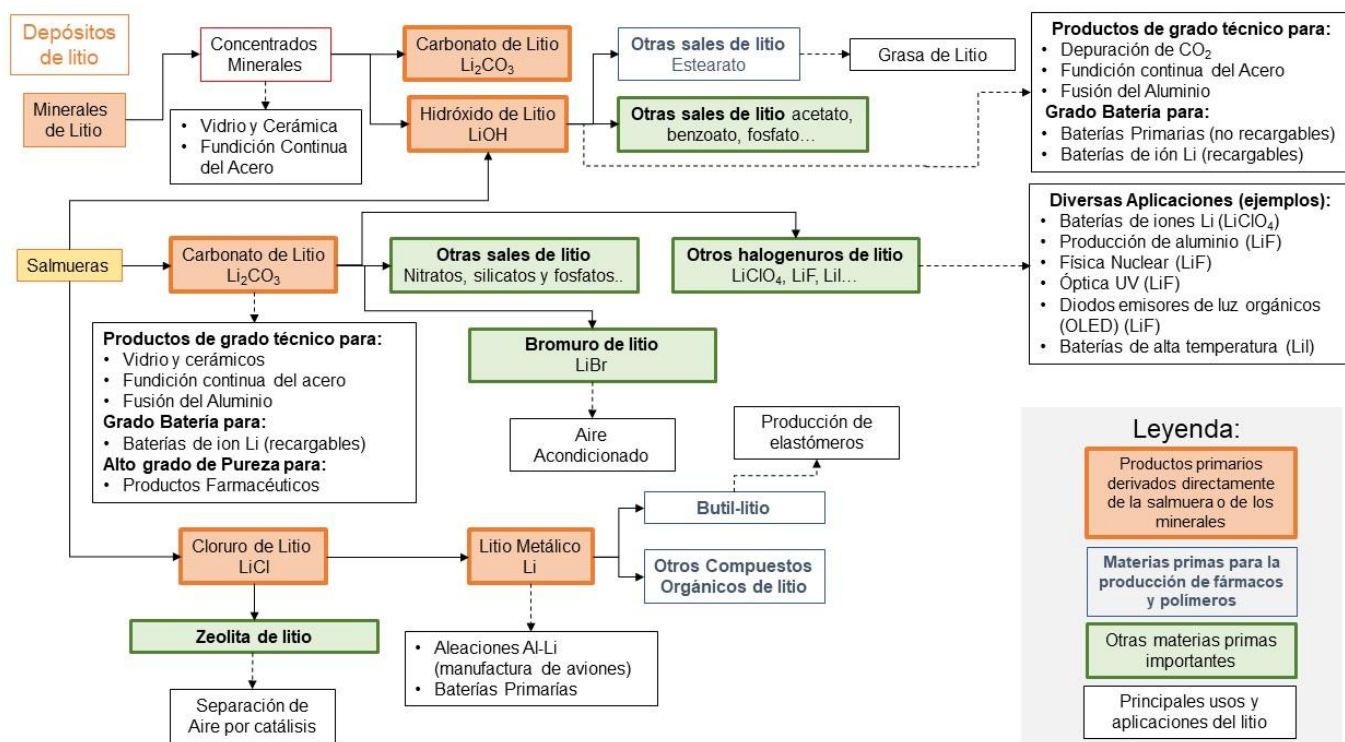


Figura 2. Vínculos entre las fuentes naturales del litio y los usos y aplicaciones del litio. Información derivada de [11].

2.1.3. Yacimientos de litio

En la Figura 3 se exhiben los principales depósitos de salmueras y minerales en el mundo. El primer productor mundial de litio es Australia, que realiza la extracción de litio desde un depósito mineral en un yacimiento de espodumeno en Greenbushes [12]. Existen también lugares donde hay depósitos de minerales y salmueras, los principales se localizan en la región de los Andes Centrales y Clayton Valley (Nevada, Estados Unidos) y en la región de la meseta Tibetana de China. Finalmente hablando de depósitos de salmueras en la zona de la Puna y el Altiplano se concentra el 60% de las reservas de este metal identificadas a nivel

mundial. Esta región es conocida como como el triángulo del litio, debido a la gran cantidad de salmueras ricas en Li que se encuentran distribuidos entre las salmueras de Uyuni (Bolivia), Atacama (Chile) y Hombre Muerto (Argentina). La salmuera de Uyuni contiene las reservas de litio más importantes en el planeta, pero las mismas no están siendo explotadas actualmente. La mayor producción actual se obtiene de la salmuera de Atacama, lo que convierte a Chile en el segundo productor mundial de este elemento. El tercer productor mundial de litio es Argentina, que lo extrae desde las salmueras del Hombre Muerto (Catamarca) y Olaroz (Jujuy) [13].

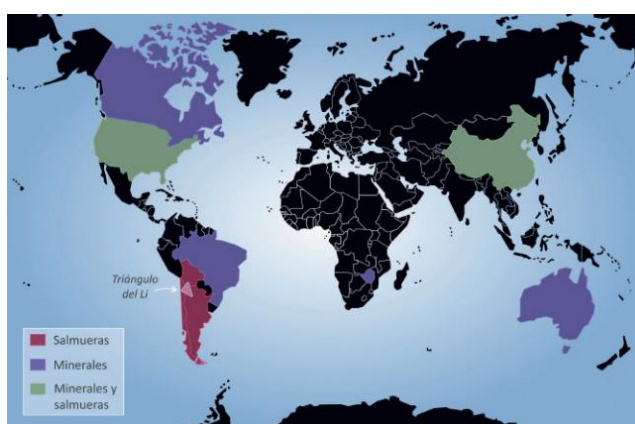


Figura 3. Distribución de los principales yacimientos de litio en explotación del mundo [13].

En México todavía no se cuenta con ningún depósito de litio en explotación. Sin embargo, se encuentran en etapa de exploración tres yacimientos que contienen litio en los estados de Baja California, San Luis Potosí, Zacatecas y Sonora lo cual se puede apreciar en la Figura 4. Además, en México existen 5 plantas geotérmicas: Cerro Prieto, Baja California; Los azufres, Michoacán; Los humeros, Michoacán; Tres vírgenes, Baja California Sur y San Pedro Nayarit. En Baja California el sector privado estudia el reprocesamiento de una salmuera residual, producto de la operación de la planta de generación geotérmica, perteneciente a la Comisión Federal de Electricidad [8].

Mientras que los estados de San Luis Potosí y Zacatecas, existe un proyecto ubicado dentro de los municipios de Salinas, Santo Domingo, Villa de Ramos, en S.L.P. y Villa de Cos, en el estado de Zacatecas. Las rocas que afloran en el área

de estudio están constituidas por material volcánico y sedimentario de origen continental representadas por: Formación Chilito, Conglomerado Polimíctico y Depósitos Lacustres.

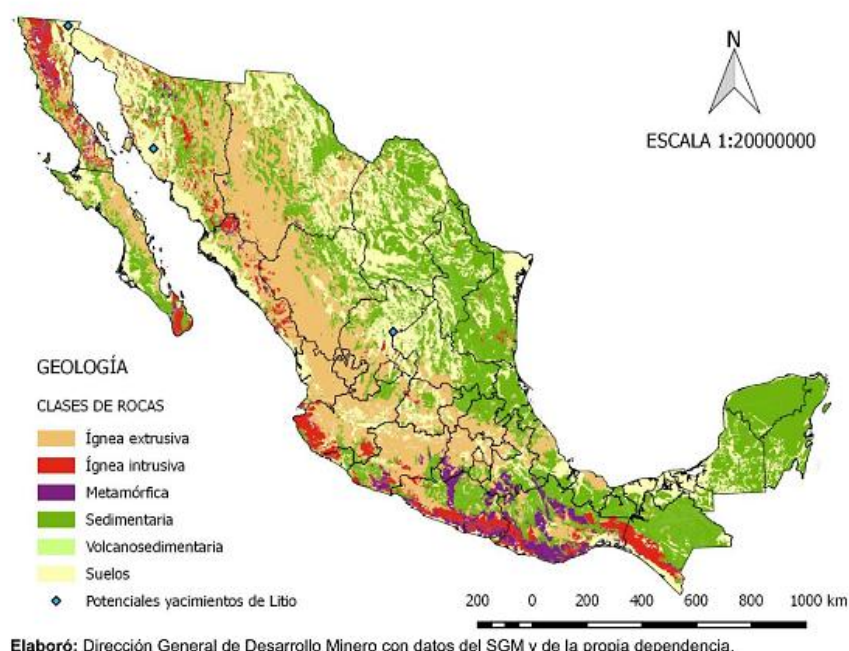


Figura 4. Distribución de los potenciales yacimientos de litio en México [8][13].

2.1.4. Métodos de recuperación del litio

El litio se encuentra en más de 150 minerales, en arcillas, en salmueras continentales, en aguas geotérmicas y en agua de mar. En esta última la concentración de litio es muy baja y tiene un promedio de 0.17 mg/L [14], por su parte las aguas geotérmicas en todo el mundo presentan concentraciones de 1 a 100 mg/L [15].

El litio en la “roca dura” se extrae principalmente de minerales que se encuentran en formaciones de pegmatita como espodumena, petalita y lepidolita [16]. La extracción de litio de minerales de roca dura requiere una amplia gama de procesos hidrometalúrgicos, en marcado contraste con la extracción de litio de salmueras. La explotación generalmente se hace a la medida de un mineral dado, ya que estos difieren considerablemente en la composición química y otras propiedades [17].

Las salmueras se describen como soluciones altamente salinas, donde los sólidos disueltos totales o bien las sales minerales muestran valores mucho más altos que en el agua de mar, por lo general con un promedio de entre 170 y 330 g /L. Las salmueras pueden ser accesibles directamente desde la superficie o en las profundidades de grandes extensiones salinas (lagos salados) en regiones muy secas que permiten que las sales persistan [16]. El litio en salmuera se mezcla con grandes cantidades de NaCl [15]. La mayor proporción de aniones contenidos en las salmueras está dada por el Cl^- , con cantidades menores de CO_3^{2-} , SO_4^{2-} y diferentes boratos [18]. Además de Na^+ y Li^+ , los cationes presentes en las salmueras incluyen K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , entre otros [15], [18]. El contenido de litio en las salmueras explotables varía de 0.01 a 0.2% [14].

Algunas de las tecnologías que han sido investigadas para obtener el litio y/o eliminar las impurezas de la salmuera son la precipitación, extracción con solventes, la separación con membranas y el proceso de adsorción [19]. Sin embargo, la técnica de recuperación de litio más utilizada en países como Chile, Argentina, Estados Unidos y China es la evaporación solar que consiste en varias etapas para concentrar la salmuera [20].

2.1.4.1. Evaporación

La salmuera extraída se alimenta a una serie de estanques de evaporación solar donde diferentes componentes (Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ y Mg^{2+}) se eliminan fraccionalmente de la salmuera mediante una cristalización evaporativa promovida por la radiación solar y la convección del viento. En la medida en que el litio debe purificarse y concentrarse a partir de entre 0.05% y 0.2% a alrededor de 1.0% a 6.0%, la evaporación del agua oscila entre el 85 y el 95% del agua contenida en la salmuera extraída. El proceso de evaporación presenta problemas que afectan al desempeño de la producción como lo son el alto tiempo de residencia (12 a 24 meses dependiendo del clima local) y esto a su vez determina un alto requerimiento de volumen y de área del estanque, también un control deficiente y una muy baja eficiencia por que el proceso de cristalización depende de las condiciones climáticas [21], [22].

2.1.4.2. Precipitación

El proceso consiste en adicionar un reactivo a una solución y como producto de una reacción química se origina un producto de baja solubilidad que es posteriormente separado por algún proceso de separación líquido-sólido. Anteriormente este proceso se ha estudiado en la extracción de Li de salmueras con relaciones de masa Mg/Li bajas, esto debido a que las altas cantidades de magnesio conducen a grande volúmenes de consumo de precipitantes, lo que tiene como consecuencia altos costos y baja eficiencia [23], [24].

2.1.4.3. Extracción con solventes

Se trata de una tecnología en donde se utiliza una fase orgánica con moléculas llamadas extractantes. En el momento en que esta fase entra en contacto con la solución, captura determinados iones y los extrae de la solución. Debido a que la fase orgánica y la solución son inmiscibles entre sí, se puede separar el orgánico cargado y la solución empobrecida en dos fases. Para recuperar estos iones capturados por en la fase orgánica, este debe pasar por una etapa de lavado posterior donde se descargan los iones. Esta tecnología es aplicable en salmuera con una relación muy alta de Mg/Li, pero el refinado contiene solvente orgánico el cual es difícil de tratar [19], [23].

2.1.4.4. Separación con membranas

Entre las dificultades encontradas en la recuperación del litio está su separación de otros cationes contenidos en la salmuera; en primer lugar, son los cationes bivalentes (Mg^{2+} y Ca^{2+}) y en segundo lugar de cationes monovalentes (Na^+ y K^+). Como solución, las técnicas de membrana parecen ser eficaces para la primera separación, ya sea por Nanofiltración o por electrodiálisis selectiva utilizando membranas selectivas de iones monovalentes. El principal reto que existe en el uso de estas membranas es la segunda separación debido a las características similares de los iones monovalentes (Li^+ , Na^+ y K^+) y sus diferentes concentraciones [25], [26].

2.1.4.5. Adsorción

La adsorción es un fenómeno superficial que involucra la acumulación o concentración de sustancias en una superficie o interfase. El compuesto que se adsorbe se le llama adsorbato y la fase donde ocurre la adsorción se le conoce como adsorbente [27]. Algunas de las ventajas de esta tecnología son una alta selectividad de litio, bajo costo y comparado con otros métodos tiene un bajo impacto con el medio ambiente, el método de adsorción es reconocido como uno de los métodos más prometedores para extraer litio de salmuera con una alta concentración de cationes Mg^{2+} y Li^+ [19].

2.2. Adsorbentes de litio

Los adsorbentes mayormente estudiados incluyen adsorbentes orgánicos, inorgánicos y compósitos. Adsorbentes orgánicos como las resinas poliméricas de intercambio iónico, se ven limitados debido a que sus precursores son sustancias orgánicas peligrosas y su síntesis suele ser un proceso muy complejo. Los adsorbentes inorgánicos incluyen adsorbentes a base de metales y adsorbente a base de minerales naturales. La selección de estos últimos depende ampliamente del costo y de la cantidad de recursos, impidiendo su aplicación en los recursos de salmuera. Actualmente los adsorbentes a base de metales se han convertido en el principal interés en la investigación de adsorbentes de litio. Sus principales ventajas con respecto a otro tipo de adsorbentes son la alta capacidad de adsorción, baja pérdida de materia prima en el proceso de regeneración, una excelente selectividad, un buen rendimiento en los ciclos de adsorción y un menor consumo de energía, volviéndolos como unos candidatos prometedores en la extracción de litio [28].

Los adsorbentes a base de metales involucran básicamente al aluminio, manganeso y titanio. El principio global de estos materiales se basa en el efecto de memoria estructural de los tamices de ion Li , el litio tiende a ocupar las vacancias generadas en el proceso de preparación del adsorbente donde se remueve el litio original de la estructura. Hasta ahora los adsorbentes a base de

aluminio son los más susceptibles a su aplicación industrial debido a la madurez tecnológica. Sin embargo, la selectividad con respecto al litio no es la ideal [28].

En los últimos años se han desarrollado diferentes materiales adsorbentes de Li^+ a base de metales, dentro de estos destacan algunos materiales como los hidróxidos de doble capa de litio y aluminio, los tamices de iones litio así como los óxidos de litio y manganeso [29]. En la Tabla 1 se presentan materiales adsorbentes de Li^+ así como sus precursores y condiciones experimentales, se puede apreciar que los óxidos de manganeso son los que presentan una mayor capacidad de adsorción.

Tabla 1. Materiales adsorbentes de Li y sus condiciones experimentales

Material base de los tamices iónicos	Síntesis	Temperatura	Tiempo	Capacidad de adsorción de Li^+ (mg/g)	pH	Co de Li^+ en la solución (mg/L)	Ref.
TiO_2	Hidrotermal	ATC 150°C CLN 650°C	12 h 6 h	27.9	9.19	+138	[30]
MnO_2	Sol-gel	CLN 890°C	24 h	24.08	10.1	+138	[30]
MnO_2	Hidrotermal	ATC 150°C CLN 650°C	12 h 6 h	16.86	9.19	185	[31]
MnO_2	Hidrotermal	ATC 180°C CLN 400°C	12 h 120 h	45.94	10.0	NR	[32]
FeMnO_4	Estado Sólido	CLN 450°C	4 h	28	8.2	1630	[20]
MnO_2	Hidrotermal	ATC 120°C CLN 650°C	12 h 6 h	62.46	11.0	138	[33]
TiO_2	Hidrotermal	ATC 170°C CLN 500°C	24 h 2 h	78.8	12.0	2138	[34]
Fe-TiO_2	Estado Sólido	CLN 600°C	3 h	35	8.8	1560	[35]

*ATC = Autoclave, CLN = Calcinación, NR = No reportado

2.2.1. Óxidos de Litio y Manganeso (LMO)

En la década de 1970, Volkhin y colaboradores propusieron por primera vez una estructura de un óxido tamiz de iones, en donde impregnaron el Li^+ en una red de MnO_2 seguida de una reacción en fase sólida en alta temperatura para formar un trióxido termodinámicamente estable, para poder lograr la lixiviación del Li^+ con ácido y así provocar el efecto de “tamiz de iones” o una “memoria de iones”.

Posteriormente Hunter definió el MnO_2 tipo espinela como k-MnO_2 en 1981 y propuso el mecanismo para la conversión de LiMn_2O_4 en k-MnO_2 . En la espinela LiMn_2O_4 , los átomos de O tienen una estructura de empaquetamiento cerrado cúbico (CCP) o empaquetamiento cerrado centrado en la cara (FCC), y contrariamente a las expectativas basadas en el radio iónico, los átomos de Mn están dispuestos en sitios octaédricos (16d) y el Li en los sitios tetraédricos (8a), el Li^+ se transporta a través de canales 8a-16d-8a en un espacio intersticial tridimensional proporcionado por el marco $[\text{Mn}_2\text{O}_4]$ en la espinela LiMn_2O_4 con poca contracción o expansión de la estructura de la espinela como se muestra en la Figura 5, y tal propiedad hace que el material sea aplicable como cátodo de baterías de litio o tamices de iones selectivos para la adsorción de litio a partir de una solución acuosa que incluya salmuera o agua de mar [32].

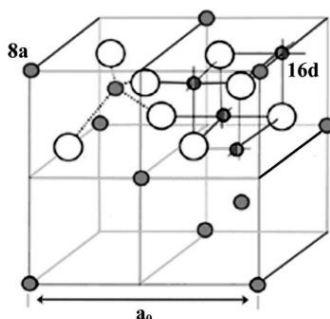


Figura 5. Canales 8a-16d-8a en la espinela LiMn_2O_4 donde se transporta el Li^+ .

El efecto de tamiz de iones de litio (LIS por sus siglas en inglés) depende en gran parte de la estructura cristalina y la morfología del precursor $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, para el cual, primero se sintetiza MnO_2 con una estructura cristalina diferente, seguido de una reacción de estado sólido a alta temperatura de 973-1223 K para formar el

precursor de trióxido de $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$ y luego un proceso de tratamiento ácido para extraer Li^+ de la red de Li-Mn-O y así obtener los tamices de iones finales con una propiedad de adsorción selectiva como se aprecia en la Figura 6 [32].

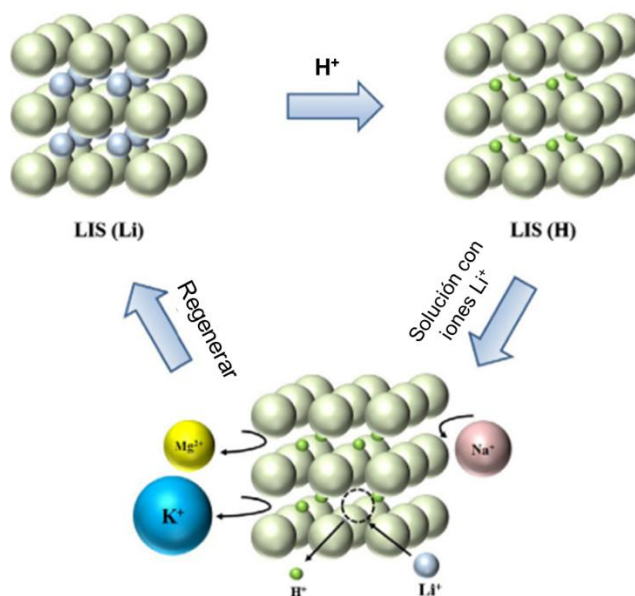


Figura 6. Representación esquemática del proceso de un tamiz iónico [36].

2.2.2. Efecto Jahn-Teller

Entre los tamices de iones de litio, el LiMn_2O_4 presenta una alta selectividad y capacidad de adsorción de Li^+ . Sin embargo, la capacidad real de adsorción de Li^+ es menor que su capacidad de adsorción teórica, esto se debe al hecho de que la valencia promedio de Mn en LiMn_2O_4 es +3.5 lo que resulta en el efecto Jahn-Teller por la severa pérdida por disolución de Mn^{2+} en el proceso de desorción [37].

Esta pérdida por disolución de manganeso y la poca estabilidad, resultantes del efecto Jahn-Teller se reconocen como los principales problemas de los tamices de iones de óxidos de litio-manganeso. Por lo que es de gran importancia mejorar la recuperación de la estabilidad y el rendimiento de reutilización de los tamices iónicos [38].

2.2.3. Modificaciones de los Óxidos de Litio-Manganeso

Con la finalidad de superar los inconvenientes anteriores, se han desarrollado varios métodos como el dopaje y la modificación de la superficie de los óxidos de litio-manganeso que son efectivos para reducir la pérdida por disolución de manganeso y mejorar su capacidad de ciclado. Se han utilizado metales como Co, Cd, Ni entre otros como dopantes para mejorar la estabilidad estructural aumentando la valencia promedio de Mn y disminuyendo el efecto Jahn-Teller [37]. No obstante, se debe considerar que el uso de estos metales como el cobalto y el cadmio, podrían implicar riesgos ambientales significativos debido a su toxicidad y al su potencial de generar contaminación secundaria por metales pesados, lo cual representa un reto al momento de evaluar la sustentabilidad de estos métodos.

En el 2021 Gao y colaboradores realizaron un dopaje de Fe en los óxidos de litio-manganeso reduciendo la pérdida por disolución de Mn de 2.48% a 0.51% obteniendo una capacidad de adsorción de litio de 30 mg/g [38]. Han y colaboradores (2021) han realizado también el dopaje LMO con Co obtenido mediante una síntesis hidrotermal donde reportaron una disolución del Mn del 2% después de 5 ciclos y una capacidad de adsorción de litio de 29.9 mg/g [39]. Por otra parte Chen y colaboradores (2018) realizaron la síntesis hidrotermal de LMO dopado con Al logrando una reducción de pérdida de manganeso de 6.22% al 3.14% y obteniendo una capacidad de adsorción de litio de 27.6 mg/g [37].

Es importante mencionar que algunos de estos dopantes, como lo son el hierro o el aluminio, involucran alternativas más amigables desde el punto de vista ambiental al tener una menor toxicidad y mayor disponibilidad en comparación con metales como el cadmio o el cobalto.

2.2.4. Métodos para la Síntesis de Óxidos de Litio-Manganeso

El óxido de litio y manganeso (LMO) tiene un gran potencial como adsorbente inorgánico. Estos se pueden sintetizar de varias formas, como en estado sólido, sol-gel e hidrotermal [40].

Estado Sólido

Este método comienza con la mezcla de sales de litio (por ejemplo Li_2CO_3 , LiOH , CH_3COOLi , LiNO_3) y sales de manganeso (por ejemplo MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , MnO , MnCO_3 , $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) de manera homogénea con una relación estequiométrica definida seguida de un proceso de calcinación [36].

Aunque este método es uno de los más escalables, tiene muchos inconvenientes. Produce materiales de gran tamaño de partícula menos homogéneos, requiere alta temperatura para dar los iones Li y Mn para formar la espinela LiMn_2O_4 porque algunos enlaces químicos se rompen y otros se forman. Por tanto, la espinela LiMn_2O_4 sintetizada por este método con buena cristalinidad se puede obtener a 900°C en el aire. Sin embargo, se presentan algunas impurezas como Mn_3O_4 y Mn_2O_3 en el LiMn_2O_4 final preparado. [41].

Sol-gel

El método Sol-gel es usado generalmente para preparar nanopartículas con una excelente homogeneidad química, alta pureza y con una distribución homogénea de la fase [42]. Los pasos básicos de procesamiento de este método se pueden resumir de la siguiente manera: Precursor \rightarrow hidrólisis \rightarrow monómero reactivo \rightarrow condensación \rightarrow gelificación del sol \rightarrow gel \rightarrow tratamiento adicional. Sobre la base de esta ruta sintética, se han informado variaciones de precursores (sales de litio y de manganeso), disolventes, ligandos, diferentes secuencias de adición de compuestos, tratamiento adicional y otros cambios [43] lo cual podría representar una desventaja.

Coprecipitación

El método de coprecipitación consiste en disolver los precursores de litio y de manganeso y/o otros metales en una solución acuosa seguido de un ajuste de pH a un valor específico hasta formar un precipitado. El producto final se obtiene después de un proceso de calcinación del precipitado [36]. Feng y col. [44] sintetizaron una muestra de óxidos de litio y manganeso dopada con Zn, los resultados mostraron un comportamiento pobre de intercambio de Li-H, debido a

que el Zn^{2+} en los sitios tetraédricos no se podía separar de la estructura espinela, lo cual tiene un impacto significativo en el proceso de intercambio del Li. Este método presenta las ventajas de tener operaciones simples, bajos costos, y condiciones fáciles de contralar, sin embargo, la adición de precipitadores puede resultar en una alta concentración de iones lo cual produce una distribución desigual del tamaño de partículas [36].

Síntesis hidrotermal

En el caso de método hidrotermal, es posible obtener compuestos que no pueden ser sintetizados mediante otros métodos debido a su mecanismo de nucleación único [45]. El LiMn_2O_4 cristalino se puede producir a bajas temperaturas a través de la síntesis hidrotermal en comparación con el método de estado sólido que generalmente ocurre por arriba de los 500°C . Generalmente se utiliza un precursor de óxido de Mn preformado (por ejemplo, MnO_2) como plantilla y se hace reaccionar con una solución de sales de litio en una autoclave hidrotermal para producir LiMn_2O_4 . Estas reacciones tienen temperaturas hidrotermales relativamente altas (200°C) y tiempos de permanencia prolongados. Mientras que en otro método se utiliza permanganato de potasio (KMnO_4) en el que el manganeso existe en el estado de oxidación soluble en agua +7 y puede reducirse fácilmente para formar óxidos de Mn insolubles. Se puede utilizar una solución acuosa de KMnO_4 , LiOH y un agente reductor para obtener LiMn_2O_4 nanocristalino a temperaturas inferiores a 200°C en cuestión de horas [46].

2.2.5. Procesos asistidos por microondas

Cada vez se han reportado más materiales sintetizados por procesos asistidos por microondas. Las microondas se caracterizan por tener propiedades que hacen que la síntesis sea más rápida y energéticamente eficiente. Su radiación permite un calentamiento selectivo de compuestos en una mezcla, con aceleración de velocidad de reacción durante la transferencia de energía electromagnética a térmica [47]. Esta transferencia de energía electromagnética reduce la transferencia de calor por conducción térmica; entonces, la capacidad de calentar materiales está basada en la interacción de las moléculas con un campo

electromagnético capaz de llegar al centro del material generando calor desde su interior [48]. Esta generación de calor que produce el horno de microondas en los materiales tiene beneficios en comparación a los hornos convencionales. La radiación del microondas interactúa directamente con los componentes de reacción, lo que da como resultado una transferencia muy rápida de energía y conduce a aumentos rápidos de temperatura[49]. Con este proceso se ha reportado la síntesis de óxidos binarios de Li-Mn, LiMnO_2 y LiMn_2O_4 [50].

2.3. Caracterización de materiales

2.3.1. Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX es una de las técnicas más utilizadas para la caracterización de sustancias cristalinas debido a que cada material posee un patrón único e intrínseco. Este método se basa en hacer incidir un haz de rayos X colimado sobre el material, el cual debe estar en forma de polvo. Cuando el haz de rayos X llega a la superficie de un cristal formando un ángulo Θ , una porción del haz es difundida por la capa de átomos de la superficie y la porción no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde nuevamente una fracción es difundida y la que queda pasa a la tercera capa y así sucesivamente [51].

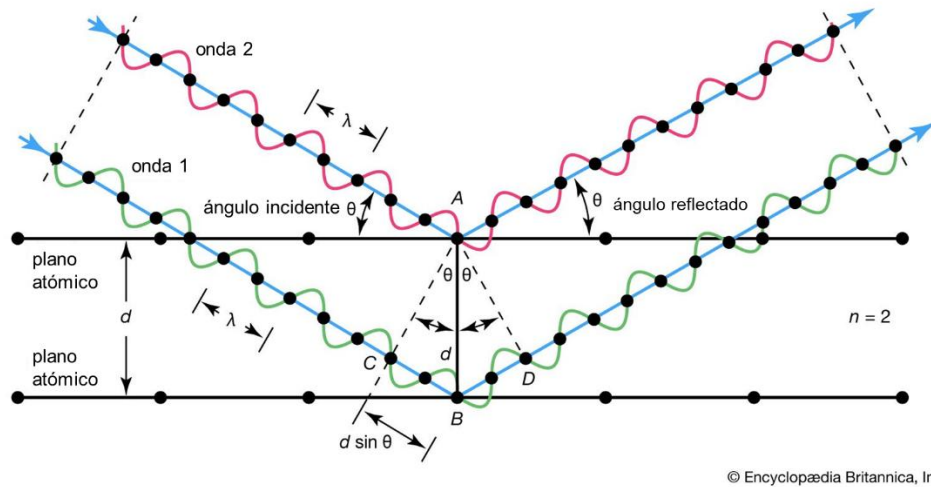
El efecto acumulativo de la difusión producida por los centros con separaciones del cristal es la difracción del haz. Al material en rotación se le hace incidir el haz de rayos X para producir las difracciones del haz en diferentes ángulos, la cuales son recibidas por un detector y posteriormente presentadas en una gráfica (intensidad de haces difractados vs ángulo de difracción) llamada difractograma. Estas reflexiones van cambiando según el ángulo de incidencia, y dichas intensidades son intrínsecas para cada tipo de material de tal forma que el difractograma generado es único para ese material. Para establecer la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda de la radiación de rayos X y las distancias interplanares de los planos cristalinos se utiliza la siguiente ecuación conocida como ley de Bragg.

$$\lambda = 2d\sin(\theta)$$

Ecuación 1

Donde:

- λ = Longitud de onda de los rayos X.
 d = Distancia entre planos de la red cristalina.
 θ = Ángulo entre los rayos incidentes y los planos difractados.



© Encyclopædia Britannica, Inc.

Figura 7. Esquema de la ley de Bragg [52].

La técnica de difracción de rayos X es fundamental en la caracterización de materiales, especialmente en la síntesis de óxidos de litio y manganeso. Esta técnica permite obtener información detallada sobre la estructura cristalina, la fase y la pureza de los materiales sintetizados, lo cual es crucial para evaluar su desempeño y propiedades [53]. La presencia de impurezas o fases no deseadas las cuales pueden ser observadas en un difractograma pueden afectar de manera negativa en la capacidad de adsorción debido a diferencias en la afinidad química y la estructura superficial. La correcta identificación de la fase “espinela” de los óxidos de litio y manganeso permite también mejorar las condiciones de síntesis y obtener una estructura bien definida.

Además de lo anterior, con esta técnica es posible calcular el tamaño de cristalito de los materiales a través del ancho de los picos de difracción. Los materiales con cristalitos más pequeños suelen tener una mayor área superficial lo cual aumenta

la cantidad de sitios activos que pueden ser utilizados en el intercambio iónico H^+/Li^+ [54].

Con el uso de esta técnica, es posible también observar los cambios estructurales en los óxidos de litio y manganeso a medida que se somete a lavados ácidos con variaciones de concentración y tiempos de contacto [55]. Esta información es de vital importancia para asegurar que el material mantenga su integridad estructural y su capacidad de adsorción durante los procesos de adsorción-desorción.

2.3.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El equipo de microscopía electrónica de barrido (MEB) utiliza un haz de electrones de alta energía y un sistema de lentes para enfocar dicho haz y dirigirlo hacia la muestra del material. Este proceso provoca que la muestra emita electrones secundarios y retrodispersados como respuesta al impacto de los electrones. Estos electrones emitidos son detectados por dispositivos que registran su cantidad y convierten esta información en una señal digital, la cual se interpreta en términos de intensidad de color para crear una imagen [56]. El análisis elemental de la superficie de los materiales se lleva a cabo mediante Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), que ofrece datos sobre la composición química de las partículas. Cuando el material es bombardeado con el haz de electrones, se generan rayos X que pueden ser detectados. Al recolectar los fotones emitidos por el material durante un periodo específico, se obtiene un espectro EDS, que permite identificar y cuantificar los elementos presentes en la muestra. La Figura 8 muestra un esquema de un equipo SEM.

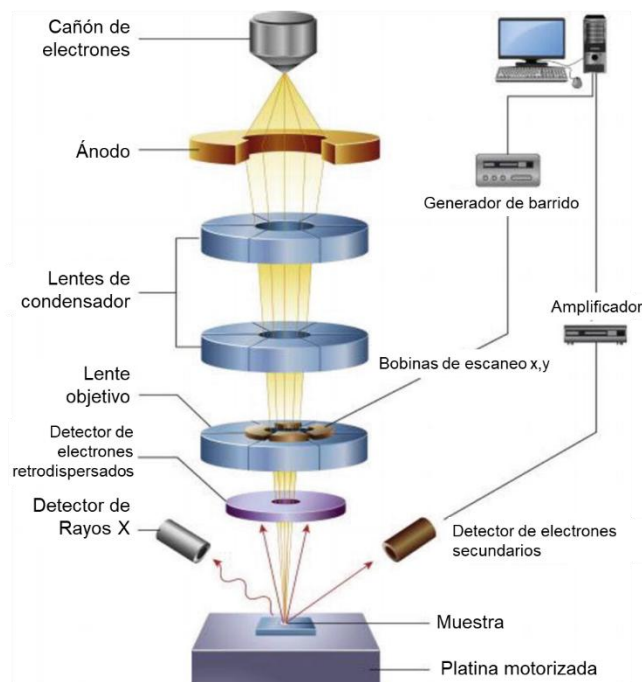


Figura 8. Esquema de un equipo SEM [57].

La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) y la espectroscopía de dispersión de energía (EDS por sus siglas en inglés) son técnicas fundamentales para la caracterización de materiales ya que permiten la observación detallada de la morfología y proporcionan información composicional. En este estudio se aplican para los óxidos de litio y manganeso.

En el contexto de adsorción de litio sobre óxidos de litio y manganeso la morfología puede afectar a la capacidad de adsorción. Los materiales con superficie más porosa o con estructura nanométrica tienden a tener una mayor área superficial lo cual puede incrementar la eficiencia en la recuperación de litio.

La EDS complementa lo observado en las imágenes SEM, a través de la identificación y cuantificación de los elementos presentes en los materiales. Esta información es importante para confirmar la presencia homogénea de los elementos en la estructura del material. La distribución uniforme de litio y manganeso u otros elementos es crucial para el desempeño óptimo del material como adsorbente.

2.3.3. Fisisorción de nitrógeno

El cálculo de la superficie específica, porosidad y tamaño medio de poro se lleva a cabo mediante la técnica de adsorción de nitrógeno. Este proceso implica la absorción de nitrógeno a temperaturas próximas al punto de ebullición (77K) [58].

Para determinar el área específica, se emplea el principio de la teoría de la isoterma de BET (Brunauer, Emmett y Teller). El dispositivo mide el volumen de nitrógeno adsorbido (V) a distintas presiones de equilibrio (P). Luego, se representa gráficamente el volumen de nitrógeno adsorbido en función de la presión de nitrógeno. Los datos obtenidos se analizan mediante la ecuación linealizada de la isoterma de BET la cual se presenta a continuación [58].

$$\frac{1}{V(P_0/P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad \text{Ecuación 2}$$

$$C = \exp \left\{ \frac{[E_1 - E_2]}{RT} \right\} \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde:

- P/P_0 = Presión Relativa.
- V = Volumen de nitrógeno adsorbido (cm^3/g STP).
- V_m = Volumen de la monocapa (cm^3/g STP).
- R = Constante de los gases ideales ($\text{cm}^3\text{atm}/\text{mol}\cdot\text{K}$).
- T = Temperatura absoluta (K).
- E_1 = Calor de adsorción de la primera capa de N_2 (cal/mol).
- E_2 = Calor de licuefacción del N_2 (cal/mol).

El área específica del adsorbente, S , se evalúa a partir de $V_m C$ y el área ocupada por cada molécula de nitrógeno a las condiciones a las cuales se determinó la isoterma de adsorción. El cálculo del área específica se realiza con la siguiente ecuación:

$$S = \left(\frac{P_s V_m C}{RT_0} \right) N S_{\text{N}_2} \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde:

N	=	Número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol).
P_S	=	Presión estándar (1 atm).
q_m	=	Capacidad máxima de adsorción (Freundlich) (mg/g).
C_e	=	Concentración en equilibrio del soluto en la solución (mg/L).
n	=	Constante indicativa de la intensidad de adsorción.
S	=	Área específica del adsorbente (m^2).
S_{N_2}	=	Área proyectada que ocupa una molécula de N_2 ($16.2 \text{ nm}^2/\text{molécula}$).
T_0	=	Temperatura estándar (273.15 K).

Las isothermas de fisisorción recomendadas por la IUPAC en 1985, se agruparon en seis tipos los cuales se muestran en la Figura 9 y se describen a continuación.

Isotermas Tipo I: Aparecen en sólidos microporosos con superficies externas pequeñas. La curva es cóncava respecto al eje p/p_0 , y la cantidad adsorbida alcanza un límite determinado por el volumen de microporos accesibles. Rápida adsorción a bajos p/p_0 ocurre por fuertes interacciones en microporos estrechos. Ejemplos: Isotermas Tipo I(a) en materiales con microporos estrechos y Tipo I(b) en materiales con una gama más amplia de tamaños de poro.

Isotermas Tipo II: Caracterizan la fisisorción en adsorbentes no porosos o macroporosos. La curva muestra una adsorción monomolecular-multimolecular hasta altos valores de p/p_0 . Un Punto B marcado indica el fin de la cobertura monomolecular, mientras que un Punto B menos distintivo sugiere una superposición de etapas de adsorción.

Isotermas Tipo III: No tienen un Punto B o formación de monocapa clara; las interacciones son débiles y las moléculas se agrupan en los sitios más favorables de la superficie de sólidos no porosos o macroporosos. La cantidad adsorbida es finita a $p/p_0 = 1$.

Isotermas Tipo IV: Se observan en adsorbentes mesoporosos. Inicialmente, hay adsorción de monocapa y multicapa en las paredes de los mesoporos, seguida por condensación en los poros. Una meseta de saturación final es típica.

Tipo IVa: Presenta histéresis debido a la condensación capilar en poros mayores de ~ 4 nm.

Tipo IVb: No presenta histéresis y se da en mesoporos de menor anchura o cónicos y cilíndricos cerrados en un extremo.

Isotermas Tipo V: Similares a las Tipo III en bajos p/p_0 debido a interacciones débiles. A mayores p/p_0 , se forman cúmulos moleculares seguidos por el llenado de poros. Ejemplo: adsorción de agua en adsorbentes hidrofóbicos.

Isotermas Tipo VI: Representan la adsorción capa por capa en superficies no porosas uniformes. La altura del paso indica la capacidad de cada capa adsorbida y su nitidez depende del sistema y la temperatura [59].

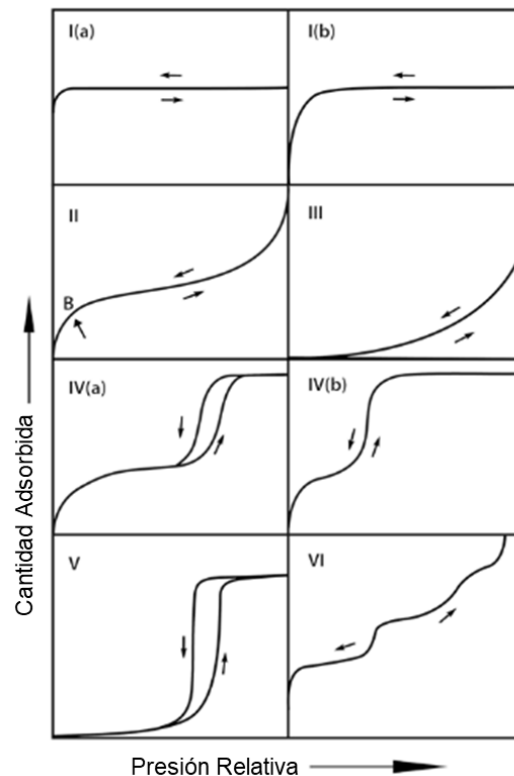


Figura 9. Tipos de Isotermas de adsorción según la IUPAC [59].

Esta técnica tiene un papel de suma importancia para caracterizar las propiedades de textura de los óxidos de litio y manganeso, propiedades que son determinantes en la eficiencia del proceso de adsorción de litio.

Una mayor área superficial implica una mayor capacidad de adsorción debido a que proporciona una mayor cantidad de sitios activos disponibles para poder atraer el litio del agua geotérmica. Se ha reportado que la manipulación de las condiciones de síntesis como la temperatura y el tiempo de irradiación de microondas puede afectar en el área superficial de los materiales [60].

2.3.4. Espectroscopía infrarroja (FTIR)

Un espectrofotómetro es un instrumento con que se puede obtener el espectro de absorción de un compuesto. El espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier proporciona el espectro IR de una manera más rápida en comparación con un espectrofotómetro tradicional. El instrumento provoca un haz de irradiación infrarroja (IR) el cual es emitido desde una fuente de un cuerpo negro incandescente. El haz pasa a través de un interferómetro donde se realiza una codificación espectral. La recombinación de haces a diferentes longitudes de onda en el interferómetro crea una interferencia constructiva y destructiva de nombre interferograma. Luego el haz entra en el compartimiento de muestras y la muestra absorbe frecuencias específicas que son características únicas de la muestra. A continuación, el detector mide la señal del interferograma en energía para todas las frecuencias de manera simultánea. Mientras tanto se sobrepone un haz para proporcionar una referencia (fondo) para el funcionamiento del instrumento. Finalmente se obtiene el espectro luego de que el interferograma extraiga automáticamente el espectro del fondo del espectro de la muestra por medio de un programa informático de la transformada de Fourier [61]. En la Figura 10 se muestra un esquema que ilustra los principales componentes del espectrofotómetro FTIR.

El espectro infrarrojo obtenido en el espectrómetro FTIR se encuentra en la región del infrarrojo medio, abarcando un rango de 2.5 a 15 μm , lo que equivale a valores

entre 4000 y 666 cm^{-1} . Las energías de transición corresponden a cambios en los estados vibracionales de diversos grupos funcionales se sitúan en este rango (4000-400 cm^{-1}). Por lo que, la presencia de una banda de absorción en esta zona puede emplearse para identificar grupos funcionales específicos dentro de una molécula.

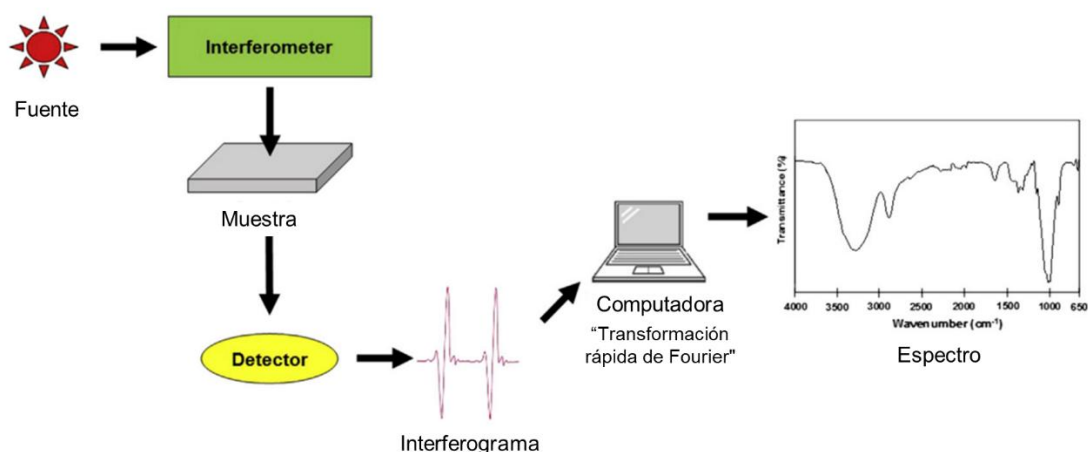


Figura 10. Componentes básicos del espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) [61].

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es una herramienta fundamental para la caracterización estructural y química de los óxidos de litio y manganeso ya que nos permite identificar los grupos funcionales y analizar la formación de enlaces específicos que influyen en la capacidad de adsorción de litio. En los óxidos de litio y manganeso se ha monitoreado la presencia de O-Mn-O, Mn-O y Li-O [62], en los que los cambios en sus respectivas bandas de vibración antes y después del proceso pueden ayudar a comprender los mecanismos de interacción entre la superficie del material y el litio.

2.4. Proceso de adsorción

En el proceso de adsorción en fase líquido-sólido existen interacciones entre el soluto en solución y los sitios activos de la superficie del adsorbente, por lo que la

capacidad de adsorción depende de las variables que influyan en estas interacciones. Los principales factores son propiedades de textura del adsorbente, carga superficial del adsorbente, pH de la solución, temperatura, las características del adsorbente y el tamaño de partícula del adsorbente [27].

2.4.1. Isotermas de adsorción

Una isoterma de adsorción se define como la representación matemática de la relación entre la masa del soluto adsorbido por unidad de masa del adsorbente y la concentración del soluto en la solución cuando se alcanza el equilibrio a determinada temperatura [63]. Existen varios modelos matemáticos para representar el equilibrio de adsorción en sistemas líquido-sólido y entre estos los más utilizados se encuentran el de Freundlich y el de Langmuir [64]. Siendo estos los más populares debido a que pueden describir diferentes escenarios de adsorción y a su simplicidad matemática. La isoterma de Langmuir es ideal para describir sistemas con superficies homogéneas y una capacidad de adsorción máxima definida, mientras que la de Freundlich se adecua mejor a superficies heterogéneas y sin una capacidad de adsorción máxima claramente definida [65].

Freundlich propuso un modelo empírico de isotermas de adsorción que se puede aplicar a adsorbentes con superficies energéticamente heterogéneas, es decir, superficies con sitios activos que tienen diferentes calores de adsorción [66]. Este modelo se representa con la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \text{ Ecuación 5}$$

Donde:

- q_e = Cantidad de soluto adsorbido por unidad en peso del adsorbente en equilibrio (mg/g).
- K_F = Constante indicativa de la capacidad relativa de adsorción del adsorbente ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{ L}^{1/n} \text{ g}^{-1}$).
- q_m = Capacidad máxima de adsorción (Freundlich) (mg/g).
- C_e = Concentración en equilibrio del soluto en la solución (mg/L).
- n = Constante indicativa de la intensidad de adsorción.

Langmuir en 1918 obtuvo teóricamente otro modelo fundamentado con las siguientes hipótesis: i) la adsorción ocurre exclusivamente en sitios específicos localizados sobre la superficie del adsorbente; ii) sobre cada sitio se adsorbe únicamente una molécula del adsorbato; iii) no existe interacción entre las moléculas absorbidas adyacentes y iv) el calor de adsorción es el mismo para todos los sitios [67]. Este modelo se representa matemáticamente con la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_m K C_e}{1 + K C_e} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde:

q_m = Capacidad máxima de adsorción (mg/g).

K = Constante relacionada con la energía libre de adsorción (L mg⁻¹).

El proceso de adsorción se utiliza para remover compuestos difíciles de tratar en efluentes, purificar productos durante el procesamiento industrial y, recuperar materiales valiosos como en este estudio el litio. Para todas estas aplicaciones, es esencial obtener, modelar e interpretar las isotermas de equilibrio. Desde una perspectiva científica, las isotermas proporcionan parámetros cruciales que permiten a los investigadores tomar decisiones sobre la capacidad de adsorción de un adsorbente específico, entender la interacción entre el adsorbente y el adsorbato, y determinar parámetros termodinámicos, entre otros. Desde un punto de vista tecnológico, la capacidad de adsorción es un parámetro fundamental para el diseño de proyectos, así como la interpretación de los datos y parámetros de equilibrio para el diseño de equipos a escala industrial [68].

2.4.2. Modelos cinéticos

Los estudios cinéticos de adsorción se realizan para evaluar el potencial del material en aplicaciones comerciales. Las propiedades de un adsorbente ideal serían una alta capacidad de adsorción y un tiempo de remoción corto. Los modelos cinéticos son utilizados para evaluar los mecanismos de adsorción de

contaminantes y sus posibles pasos de control de velocidad incluyen el transporte de masa y procesos de reacción química [69].

Dentro de los objetivos de los estudios cinéticos, se tiene optimizar las condiciones de operación a gran escala. Entonces para comprender la velocidad de adsorción se han establecido modelos cinéticos siendo los más utilizados el de pseudo primer orden y el de pseudo segundo orden [68]. La ecuación del modelo de pseudo primer orden se expresa generalmente con la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)] \text{ Ecuación 7}$$

Donde:

q_t = Cantidad de soluto adsorbido por unidad en peso del adsorbente en equilibrio (mg/g) en el tiempo t (min).

k_1 = Constante de la velocidad del pseudo primer orden (min^{-1}).

El modelo de pseudo segundo orden se representa por la ecuación siguiente [70]:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \text{ Ecuación 8}$$

Donde:

k_2 = Constante de la velocidad del pseudo segundo orden (min^{-1}).

Con el fin de identificar el mecanismo de difusión en el proceso de adsorción, un modelo de difusión de transferencia de masa fue propuesto por Weber y Morris 1963. La ecuación se encuentra descrita a continuación:

$$q_t = k_{id} t^{0.5} + C_i \text{ Ecuación 9}$$

Donde k_{id} corresponde a la constante de difusión intrapartícula y C_i a la profundidad de la capa límite. Si la difusión intrapartícula está involucrada en el proceso de adsorción, los gráficos de q_t en función de $t^{0.5}$ deben representar líneas rectas [71].

Este modelo propuso cuatro pasos involucrados en el transporte de especies adsorbentes a través de un medio acuoso hacia la superficie interna del adsorbente: transporte de moléculas adsorbentes a través de la solución a granel, película o difusión externa a lo largo de la capa límite; difusión intrapartícula o interna; y reacción de adsorción/desorción inherente en la superficie interior [72].

2.4.3. Selectividad

Con el fin de evaluar la selectividad de un material se realizan experimentos utilizando soluciones o bien muestras de agua real que contienen los principales iones de competencia, y considerando que el elemento de interés en esta investigación es el Li^+ los principales cationes de competencia son Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} [73]. La selectividad de adsorción se determina obteniendo el coeficiente de distribución y el factor de separación los cuales se obtienen mediante las siguientes ecuaciones.

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \text{ Ecuación 10}$$

$$\alpha(\text{Li}/M) = \frac{K_{\text{Li}}}{K_d} \text{ Ecuación 11}$$

Donde K_d es el coeficiente de distribución de los diferentes iones y α es el factor de separación entre el Li^+ y otros iones metálicos ($\text{Li}^+/\text{M}^{n+}$). q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio de cada catión sobre el material adsorbente (mg/g) y C_e es la concentración en el equilibrio de cada catión en la solución al finalizar el experimento (mg/L) [73].

Capítulo 3. Recuperación de litio de una salmuera geotérmica mexicana mediante tamices de ion litio sintetizados con método hidrotermal asistido con microondas

3.1. Introducción

El litio es indispensable en diversas industrias como la del vidrio, cerámica, lubricantes, producción de acero, farmacéutica y polímeros [74]. Destaca especialmente en la fabricación de baterías debido a su alta densidad de energía y voltaje [75]. Ante la transición energética, el litio se ha convertido en un recurso estratégico para el almacenamiento de energía, con una demanda proyectada de 2.2 millones de toneladas para 2030, un aumento del 354% desde 2021 [76].

No obstante, la extracción de litio conlleva desafíos ambientales, como la contaminación hídrica y la generación de residuos tóxicos [6]. Es importante señalar que aproximadamente dos tercios de las reservas globales de litio se localizan en salmueras, principalmente en depósitos continentales [12]. La extracción geotérmica surge como otra alternativa, mostrando un alto potencial para reducir los impactos ambientales [77].

Para la recuperación de litio de las salmueras, se han implementado diversas técnicas. Entre ellas, los adsorbentes de iones de litio (LIS) mencionados previamente en el Capítulo 2, estos se presentan como una opción prometedora debido a su alta selectividad y costos reducidos [78]. Además, métodos como la síntesis hidrotermal asistida por microondas, se están desarrollando para mejorar la eficiencia y sostenibilidad en la producción de materiales para la recuperación de litio [79][80].

En nuestro contexto mexicano, la región geotérmica de Cerro Prieto se identifica como un notable recurso potencial para la producción de litio [81]. A pesar de su vasto potencial, aún no se ha llevado a cabo un proyecto de extracción a gran escala, lo que subraya la necesidad de investigaciones y estrategias de gestión adecuadas [82] [83].

En este capítulo, se presenta un proceso prometedor para la recuperación selectiva de litio de salmueras geotérmicas en México. Mediante la síntesis hidrotérmica asistida por microondas, se preparó y caracterizó un material selectivo para iones de litio, evaluando su eficacia en la recuperación del litio en una salmuera geotermal mexicana obtenida de la Planta geotérmica de Cerro Prieto en el estado de Baja California. Este enfoque busca no solo abordar la creciente demanda de litio sino también promover prácticas de extracción más sostenibles y responsables en el país.

3.2. Objetivos

3.2.1. Objetivo General

Sintetizar tamices iónicos a partir de óxidos de litio-manganeso bajo la radiación de microondas para su aplicación en la recuperación de litio en agua geotérmica mexicana.

3.2.2. Objetivos Específicos

- a) Comparar y evaluar la pureza de óxidos de litio y manganeso sintetizados en un microondas a partir de diferentes precursores de manganeso.
- b) Determinar las mejores condiciones para la extracción de litio en los LMO usando diferentes concentraciones y tiempos de contacto de ácido clorhídrico para maximizar la extracción de litio y minimizar la disolución de manganeso.
- c) Caracterizar los tamices iónicos para determinar sus propiedades texturales, fisicoquímicas y morfológicas.
- d) Estudiar el equilibrio y cinéticas de adsorción de litio sobre los tamices iónicos.
- e) Evaluar la capacidad de adsorción del litio en agua geotérmica mexicana y el impacto de la temperatura utilizando los tamices iónicos.
- f) Investigar la eficiencia y selectividad de los tamices iónicos en la recuperación de litio de agua geotermal mexicana, así como su reutilización en ciclos de adsorción-desorción.

3.3. Metodología

3.3.1. Síntesis de los óxidos de litio y manganeso (LMO)

La síntesis hidrotermal asistida con microondas de tamices iónicos en este trabajo se basó en el trabajo de Chen y colaboradores (2016) [50] que consistió en lo siguiente:

Se preparó una mezcla con distintos precursores de manganeso: a) $\text{Mn}(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ c) $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y H_2O_2 con la cantidad necesaria de LiOH para tener una relación molar Li/Mn de 8.0. Las suspensiones obtenidas se dejaron agitando durante 24 horas a temperatura ambiente y luego fueron transferidas a recipientes de teflón para ser colocados en reactores de microondas (Milestone Flexiwave).

Las suspensiones fueron irradiadas a 120°C durante 1 hora. Posteriormente las suspensiones fueron centrifugadas, el LiMn_2O_4 obtenido fue lavado con agua desionizada y etanol tres veces y a continuación se secó a 80°C . Finalmente los materiales fueron calcinados a 600°C durante 8 horas. A los materiales sintetizados se les asignó la nomenclatura de N-LMO-C para los de precursor de $\text{Mn}(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, C-LMO-C para los de precursor de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y S-LMO-C para los de precursor de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

3.3.2. Lixiviación del litio del LMO (HMO)

La extracción de litio de los LMO se realizó mediante un lavado de HCl a diferentes concentraciones 0.1, 0.3 y 0.5 M y a diferentes tiempos de contacto de 1, 2, 3 y 4 horas utilizando 0.1 g de LMO en 20 mL de solución. Se realizó una centrifugación para separar el material de la solución y se determinó la concentración de litio y manganeso presente en la fase líquida de cada lavado mediante Espectroscopia de Absorción Atómica utilizando un equipo Cintra GBC942 (AAS). A este material sometido a la extracción de litio se le dio el nombre de HMO. El porcentaje de extracción de cada metal fue calculado mediante la ecuación que se muestra a continuación:

$$\%R = \frac{m_i}{W_i} \times 100 \text{ Ecuación 12}$$

Donde m_i es la masa del metal extraído en la solución de ácido (mg) y W_i es la masa del metal en el material LMO (mg).

3.3.3. Caracterización de los materiales

Los patrones de difracción de rayos X se recolectaron utilizando un difractómetro Bruker D2-phaser. Las condiciones para realizar el análisis cristalográfico fueron de un intervalo de 2θ de 10 a 90 grados, 25 mA, 35 KVA y una radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm). La morfología de los materiales sintetizados se observó mediante un microscopio FESEM JEOL ISM6701F con un voltaje de 3.0kV equipado con un detector EDXS INCA X-Act (Oxford Instruments). Las propiedades de textura de los materiales fueron determinados por medio de fisisorción de nitrógeno con un equipo Micromeritics Tristar 3000. Para la determinación del área específica se utiliza el fundamento de la teoría de BET y para la distribución del tamaño de poro se utilizó el método de BJH. El Punto de Carga Cero (PCC) se determinó mediante la evaluación de los potenciales zeta del material en suspensiones de 50 mL, cada uno de ellos con 0.5 g de material a diferentes rangos de pH. Después de agitar vigorosamente durante 8 horas, el potencial zeta se midió utilizando un instrumento Zetasizer Nano (Malvern).

3.3.4. Efecto del pH

Con el fin de investigar el efecto del pH en la adsorción de litio sobre los tamices iónicos, se realizaron experimentos con diferente pH de solución inicial en un rango de 2 a 12. Los experimentos se hicieron en tubos de centrifuga utilizando 20 mL de una solución de Li^+ de 100 mg/L y 0.04 g de HMO, para el ajuste de pH se agregó el volumen necesario de las soluciones de 0.1 M de HCl y NaOH. Se dejaron en agitación durante 24 h a temperatura ambiente y finalmente las concentraciones de litio se determinaron por AAS.

3.3.5. Experimentos cinéticos

Se preparó una solución de 100 mg/L de Li^+ utilizando LiCl y se ajustó el pH a 12.0 con NaOH . En tubos de centrifuga se agregaron 10 mL de la solución y 0.02 g del material HMO. Después se dejaron en agitación a 100 rpm y 25°C durante los siguientes tiempos: 30 minutos y 1, 2, 3, 5, 7, 10, 12, 16, y 24 horas. Pasados los tiempos establecidos se centrifugaron los tubos y se separó la solución del HMO para posteriormente determinar la concentración final de litio mediante Espectroscopia de Absorción Atómica con un equipo Cintra GBC942 AA.

Se determinó la capacidad de adsorción del HMO mediante la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_0) - (C_f)}{m} * V \text{ Ecuación 13}$$

Donde:

- q = Capacidad de adsorción (mg/g).
- C_0 = Concentración inicial de litio de la solución (mg/L).
- V = Volumen de la solución (L).
- C_f = Concentración final de litio de la solución (mg/L).
- m = Masa utilizada de HMO (g).

Las ecuaciones de pseudo primer y pseudo segundo orden son de las más utilizadas para describir procesos cinéticos debido a su capacidad de predecir la velocidad de una reacción o proceso. Estas ecuaciones fueron aplicadas a los datos experimentales obtenidos para conocer las características cinéticas del HMO. La ecuación de pseudo primer orden está definida como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \text{ Ecuación 14}$$

Y la ecuación de pseudo segundo orden como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \text{ Ecuación 15}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción de Li^+ en equilibrio y q es la capacidad de adsorción de Li^+ a diferentes tiempos (mg/g), k_1 corresponde a la constante de

velocidad de pseudo primer orden (min^{-1}) y k_2 a la constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Otra ecuación ampliamente utilizada para describir los procesos difusivos en adsorción es la de Weber-Morris y se describe a continuación:

$$\frac{dq}{dt} = k_{id} t^{0.5} + C_i \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde k_{id} es la constante velocidad de difusión intraparticular ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$). Los datos experimentales fueron también ajustados con esta ecuación utilizando el algoritmo no lineal de Levenberg-Maquardt.

3.3.6. Isotermas de adsorción

Los datos experimentales de equilibrio de adsorción se obtuvieron de la siguiente manera, se prepararon soluciones de Li a concentraciones de 50 a 500 mg/L y se ajustó su pH a 12.0 con NaOH. En tubos de centrifuga se agregaron 10 mL de la solución y 0.02 g de HMO y se dejaron en agitación a 100 rpm durante 24 horas a temperatura constante 25°C. Pasado el tiempo se centrifugaron los tubos y se separó la solución del HMO para posteriormente determinar la concentración final de litio mediante Espectroscopia de Absorción Atómica con un equipo Cintra GBC942 AA.

Las ecuaciones de Langmuir y Freundlich que se presentan a continuación fueron utilizadas para el ajuste de los datos experimentales de equilibrio.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad \text{Ecuación 17}$$

$$q_e = K_F C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad \text{Ecuación 18}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g), C_e la concentración de Li^+ en equilibrio (mg/L), q_m es la capacidad máxima de adsorción (mg/g), K_L es la constante de Langmuir (L mg^{-1}), K_F es la constante de Freundlich (L g^{-1}) y n es la constante indicativa de la intensidad de adsorción.

3.3.7. Efecto en la dosis de adsorción

Se preparó una solución de 100 mg/L de Li^+ utilizando LiCl y se ajustó el pH a 12.0 con NaOH . En tubos de centrifuga se agregaron 10 mL de la solución y se agregó diferente masa de HMO (0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.08 g). Se dejaron en agitación a 100 rpm durante 24 horas a temperatura constante 25°C . Pasado el tiempo se centrifugaron los tubos y se separó la solución del HMO para posteriormente determinar la concentración final de litio mediante Espectroscopia de Absorción Atómica con un equipo Cintra GBC942 AA.

3.3.8. Caracterización de la salmuera geotermal mexicana

La muestra de salmuera geotermal mexicana fue obtenida de uno de los pozos en la planta geotérmica de Cerro Prieto, ubicada en el estado de Baja California, México.

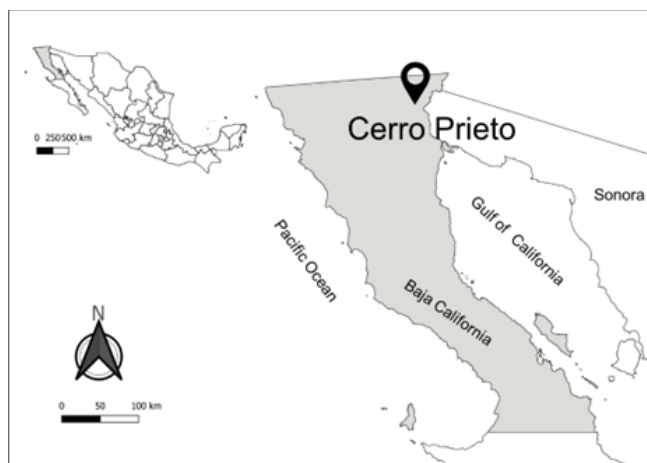


Figura 11. Ubicación de la planta geotérmica de Cerro Prieto.

A continuación, en la Tabla 2 se presentan los parámetros fisicoquímicos y la composición química que presentó la muestra. En este lugar la salmuera extraída presenta muy altas concentraciones sodio y cloruros, mientras que otros metales alcalinos se manifiestan en concentraciones más bajas. Es importante destacar que se detectó la presencia de litio en una concentración de 14.1 mg/L.

Tabla 2. Parámetros fisicoquímicos y composición elemental de la salmuera geotérmica de Cerro Prieto.

Parámetro	Valor
pH	5.59
Conductividad eléctrica (mS/cm)	305
Iones (mg/L)	
Li ⁺	14.1
K ⁺	16.3
Mg ²⁺	0.577
Ca ²⁺	238.3
Na ⁺	5094
Cl ⁻	18859.4
SO ₄ ²⁻	10.48
HCO ₃ ⁻	142

3.3.9. Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura en la capacidad de adsorción de Li sobre el material HMO fue investigada con el fin de encontrar las mejores condiciones para el procesamiento de salmuera en un entorno geotérmico real para la producción de energía eléctrica. Según la bibliografía la salmuera geotermal de Cerro Prieta se encuentra en un rango de temperatura de 63.9°C hasta 95.8°C [82]. Para simular estas condiciones se llevaron a cabo experimentos a temperaturas de 60, 70 y 80°C utilizando una solución sintética de Li a 100 mg/L y con la muestra de agua geotérmica real de Cerro Prieto. El pH de ambas soluciones fue ajustado a 12 y la capacidad de adsorción se determinó de acuerdo con el procedimiento que se menciona anteriormente en la sección 3.3.5.

3.3.10. Selectividad de adsorción de Li en agua geotérmica mexicana

Los experimentos de adsorción se realizaron utilizando 0.02 g de HMO en un volumen de 10 mL de muestra de agua geotérmica de Cerro Prieto, se dejaron en agitación durante 24 h y a 25°C. Después se realizó un proceso de centrifugación y se separó el material HMO de la muestra de agua con el fin de ser analizada mediante Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES). Una vez obtenidas las concentraciones de litio y de los cationes de competencia Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y K^+ después del proceso de adsorción se calcularon el coeficiente de distribución K_{di} y el factor de separación $\alpha_i (\frac{Li}{M_i})$ utilizando las siguientes ecuaciones:

$$K_{di} = \frac{q_{ei}}{C_{ei}} \text{ Ecuación 19}$$

$$\alpha_i (\frac{Li}{M_i}) = \frac{K_{Li}}{K_{di}} \text{ Ecuación 20}$$

Donde q_{ei} es la capacidad de adsorción de Li en equilibrio (mg/g) de cada elemento analizado y C_{ei} es la concentración en equilibrio de cada elemento.

3.3.11. Reutilización del HMO

La reusabilidad del HMO se evaluó mediante 5 ciclos sucesivos de adsorción/desorción utilizando una solución sintética de litio y la muestra de agua geotermal real. Después de cada ciclo de adsorción el HMO fue regenerado con una solución de 0.1 M de HCl durante 1 hora y posteriormente lavado con agua desionizada y etanol y secado a 60°C para luego ser utilizado en el siguiente ciclo de adsorción.

3.4. Resultados y Discusión

3.4.1. Síntesis de los óxidos de litio y manganeso (LMO)

Tres materiales diferentes fueron sintetizados como se describió en la sección anterior variando el precursor de manganeso utilizando a) $\text{Mn}(\text{NO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, b) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ c) $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, los materiales fueron etiquetados como N-LMO-C, C-

LMO-C y S-LMO-C respectivamente. La Figura 12 muestra los patrones de difracción de los materiales, en los cuales se aprecia la presencia de los picos característicos de la fase espinela LiMn_2O_4 en 18.66° (111), 36.30° (311), 44.1° (400) y 63.80° (440) (PDF 35-0782). En el caso específico del S-LMO-C en los patrones de difracción no se detectó ningún pico asociado a impurezas. En cambio, los materiales N-LMO-C y C-LMO-C sus patrones de difracción muestran un pico en 32.95° el cual puede ser atribuido a la presencia de la fase Mn_2O_3 (PDF 01-076-0150) [84].

Debido a lo anterior el material seleccionado para continuar con todos los experimentos fue el S-LMO-C de precursor $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, el cual se le reasignó el nombre de LMO-C a partir de esta etapa.

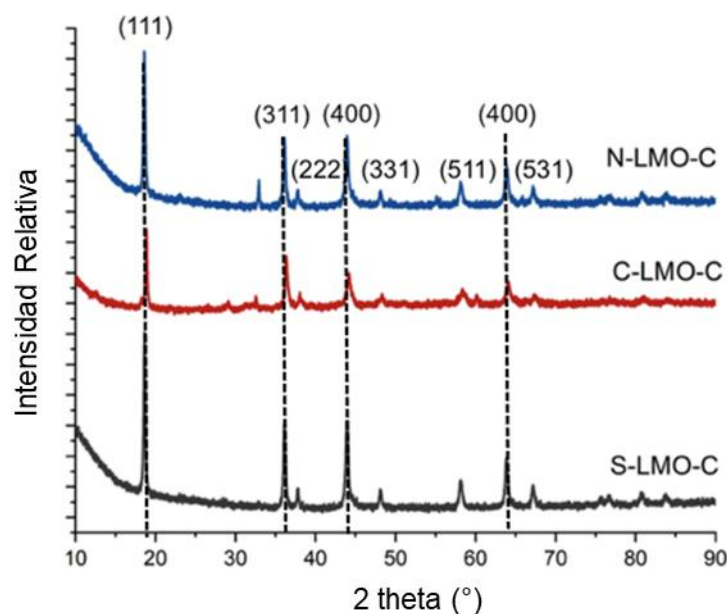


Figura 12. Patrones de DRX de los materiales sintetizados con diferentes precursores del manganeso: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (N-LMO-C), $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C-LMO-C) and $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (S-LMO-N).

Se realizó también un análisis de difracción de rayos x al material sin calcinar LMO, los resultados se presentan en la Figura 13 donde también se pueden observar los patrones del material calcinado LMO-C. Estos resultados son la evidencia de la formación de la fase espinela LiMn_2O_4 (PDF 35-0782) en ambos materiales debido a la presencia de los picos característicos en 18.88° (111),

36.30° (311), 44.1° (400) y 63.80° (440). Sin embargo, los patrones del material LMO presentan picos adicionales en 32.95° y 60.56° que pueden corresponder a las fases Mn_2O_3 y MnO respectivamente [85]. Además, el patrón correspondiente a LMO-C muestra un perfecto una correlación perfecta con la fase teórica de la estructura cúbica y el grupo espacial $Fd3m$ sin impurezas detectables como se observa evidenciando que el material base se ha sintetizado con éxito. Por lo tanto, el proceso de calcinación juega un papel importante en la formación de la fase espinela.

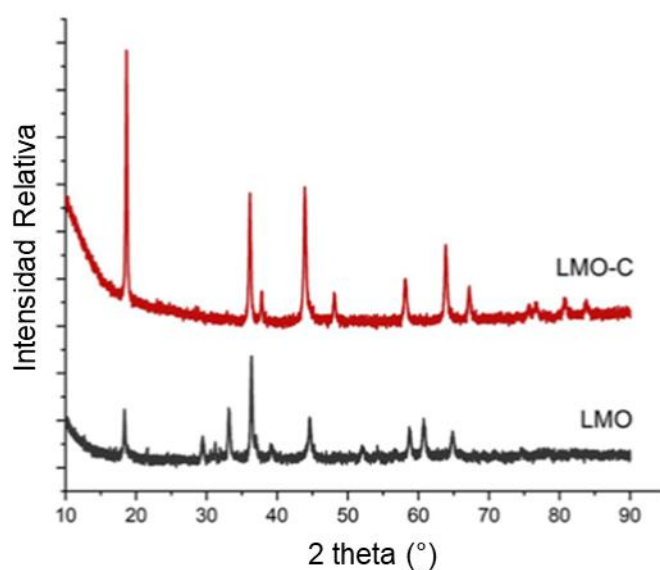


Figura 13. Patrones de DRX de los materiales calcinados (LMO-C) y sin calcinar (LMO).

En la Figura 14 se presenta la micrografía correspondiente al material LMO-C, se pueden observar la forma de partículas aglomeradas, lo cual concuerda con lo reportado por varios autores que han investigado este tipo de material. Es complicado observar una morfología específica en la micrografía presentada. Adicionalmente se realizó un análisis de la distribución del tamaño de partícula de lo observado en la micrografía utilizando el software ImageJ® el cual se muestra en la Figura 11. Este análisis arrojó como resultado un rango de 61 a 260 nm con un promedio de 150.8 nm.

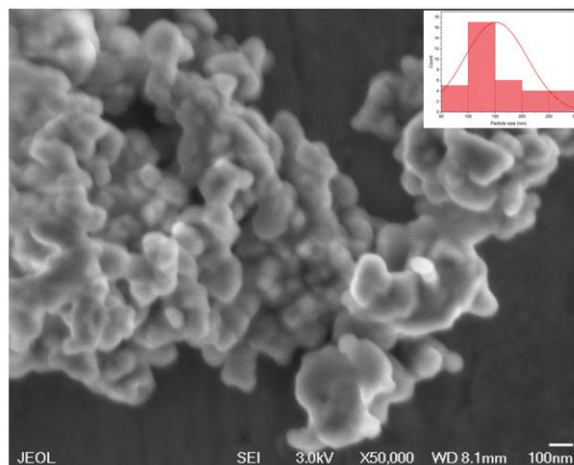


Figura 14. Micrografía del material LMO-C y distribución del tamaño de partícula utilizando Imagen J®.

3.4.2. Lixiviación del litio del material (HMO)

La Figura 15 presenta un doble eje Y donde el eje izquierdo corresponde a la concentración en mmol/L (barras) y el eje derecho corresponde a el porcentaje de Li y Mn perdido con respecto a la cantidad inicial en el LMO-C. Como se mencionó en la sección anterior de metodología, se evaluó a lixiviación de litio a diferentes concentraciones de HCl (0.1, 0.3 y 0.5 M) y tiempos de contacto (0, 30, 60, 180 y 240 minutos). Los resultados en la Figura 15 a), b) y c) muestran que la mayor concentración de litio lixiviado es de 14.4 mmol/L en los primeros 30 minutos utilizando una concentración de HCl de 0.5 M, lo que representa el 58.4% del litio inicial en el material. En el caso de las concentraciones de 0.1 y 0.3 M la máxima concentración de litio lixiviado es 13.6 mmol/L (55.1%) y 13.9 mmol/L (56.3%) respectivamente.

La Figura 15 d), e) y f) muestra las concentraciones de manganeso lixiviado durante el lavado ácido del LMO-C. Se puede observar que al igual que el litio, la concentración más alta de manganeso fue detectada en la concentración de 0.5 M con 20 mmol/L, lo que corresponde al 34.7% del manganeso inicial en el material. Sin embargo, las concentraciones más bajas de ácido presentan concentraciones similares. Con el fin de obtener las mejores condiciones de lavado ácido, es necesario minimizar la disolución del manganeso y maximizar la extracción del litio. Esto es consistente con el estado actual de los materiales LIS los cuales

deben equilibrar la pérdida de la disolución y la estabilidad den la estructura con una mejor capacidad de adsorción de litio.

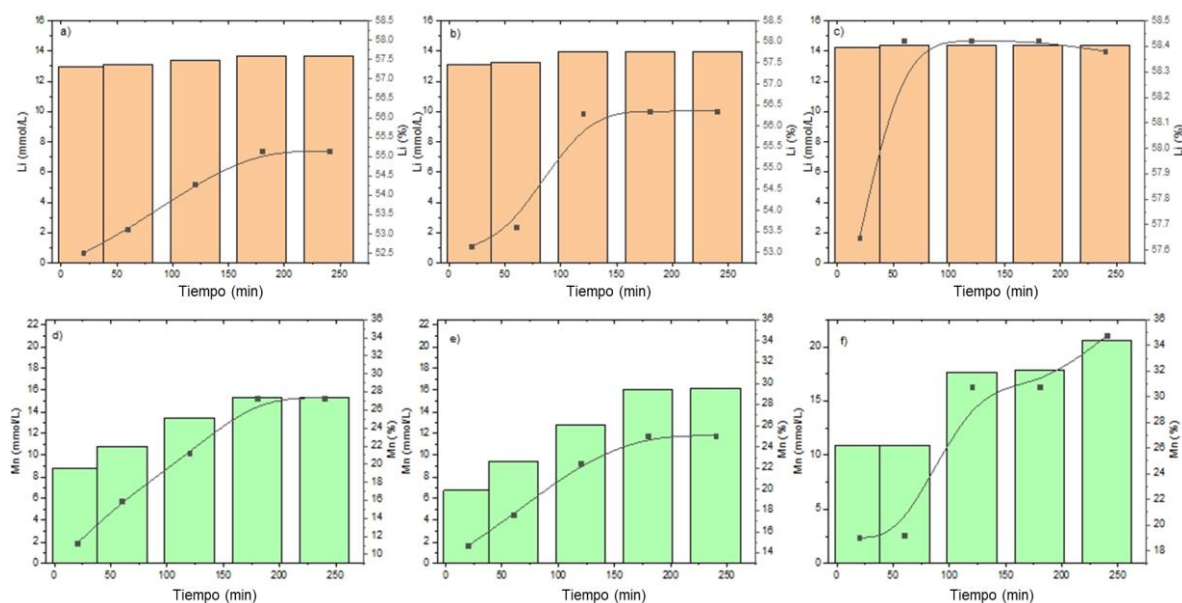


Figura 15. Extracción de litio del LMO-C en función del tiempo utilizando 0.1 M (a), 0.3 M (b) y 0.5 M (c) de HCl y Extracción de manganeso del LMO-C en función del tiempo utilizando 0.1 M (d) 0.3 M (e) y 0.5 M (f) de HCl.

La Figura 16 muestra el efecto de las tres diferentes concentraciones de HCl utilizadas en este estudio (0.1, 0.3 y 0.5 M) luego de 240 minutos sobre la estructura del LMO-C. La muestra tratada con HCl 0.1 M es la que preserva mejor los picos característicos, aunque se observa una considerable reducción en la intensidad de los patrones de difracción lo que puede atribuirse a una pérdida de cristalinidad. También se puede apreciar claramente que, al incremento de la concentración del HCl, la fase espinela se va degradando, llevando a la formación de otra fase no identificada, que presenta una señal de difracción de alta intensidad en el ángulo 22.48° mientras que los picos característicos del material inicial “LMO-C” dejan de observarse. Incluso en la concentración de 0.3 M, la fase original no se preserva. De acuerdo con estos resultados se puede concluir que las concentraciones mayores a 0.1 M y tiempos de contacto mayores a 240 min ponen la integridad cristalina del material en riesgo. Por lo que los siguientes

análisis de difracción de rayos X se realizaron únicamente a la concentración de HCl de 0.1 M.

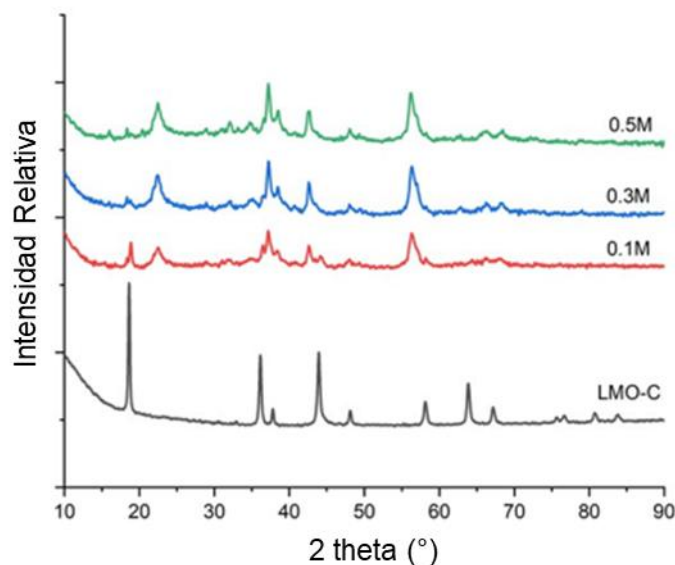


Figura 16. Patrones de DRX del material LMO-C después de la lixiviación de litio utilizando HCl a 0.1, 0.3 y 0.5 M después de 240 minutos a 25°C.

La Figura 17 muestra los patrones de difracción correspondientes al material original a la solución HCl 0.1 M en cuatro intervalos de tiempo de 60 a 240 min. Estos resultados muestran que el material sometido al lavado ácido con HCl 0.1 M en un tiempo de 60 a 120 minutos no presenta una degradación estructural significativa ya que se observa la presencia de los patrones de difracción donde los picos principales aparecen en 18.88° (111), 36.30° (311), 44.1° (400). De la misma manera es posible apreciar una disminución en la intensidad de los picos junto con una transición de la fase a medida que el tiempo aumenta a 180 y 240 minutos. Estos resultados concuerdan con los resultados de la Figura 13.

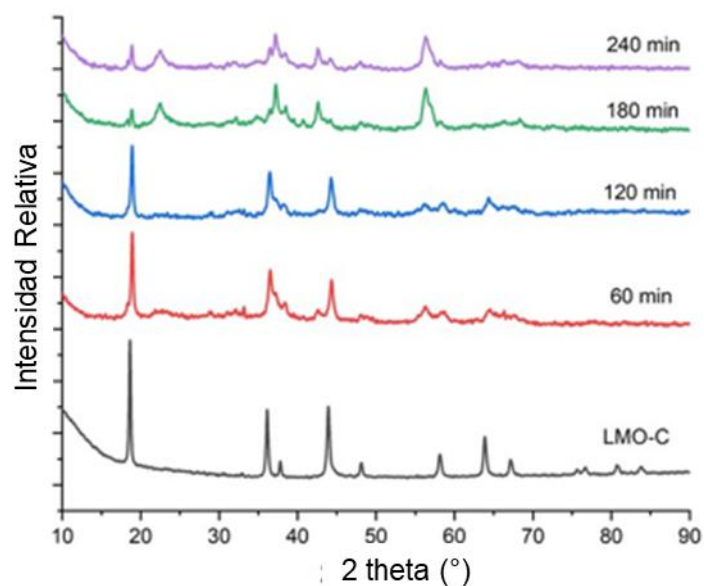


Figura 17. Patrones de DRX del material LMO-C después de la lixiviación de litio utilizando HCl a 0.1 después de 60, 120, 180 y 240 minutos a 25°C.

La distancia interplanar fue calculada para estos materiales y se detectó una disminución de 4.75 Å a 4.69 Å después de un tiempo de contacto de 60 minutos y a 4.68 Å después de 120 minutos. Esto también está relacionado a la reducción en el tamaño de cristalito de 35 nm a 25 nm, el cual fue calculado mediante la ecuación de Scherrer con d_{111} . Además, como se observa en la Figura 18 para estos dos materiales se produce un desplazamiento hacia la derecha del pico de difracción en d_{111} de 18.88° a 18.93°. Este resultado junto con el cambio del tamaño de celda está relacionado con el intercambio iónico entre Li^+ y H^+ , ya que este último posee un menor tamaño de radio iónico. Este comportamiento es similar con lo reportado por otros autores [86].

Luego de 180 y 240 minutos de contacto, la fase espinela se deterioró por completo, provocando que cualquier cambio en la celda y en el tamaño de cristalito sea intrascendente en la transformación de la estructura. La alteración de esta estructura cristalina puede afectar en el comportamiento de la difusión de Li^+ . La distancia interplanar y el tamaño de cristalito de todos los experimentos se resumen en la Tabla 3. De acuerdo con estos resultados se eligieron los

parámetros de concentración de 0.1 M y tiempo de contacto de 1 hora para las condiciones del lavado ácido de HCl. Una vez elegidas estas condiciones al material sometido a este lavado ácido se le otorgo la nomenclatura de “HMO”. Este material fue elegido para realizar los experimentos de adsorción de litio ya que experimenta el menor daño en su estructura durante el proceso de extracción del litio.

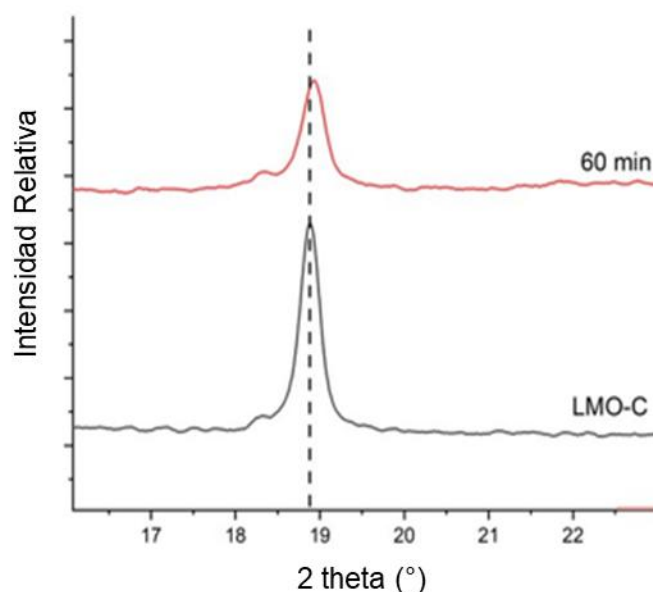


Figura 18. Desplazamiento del ángulo d_{111} después del intercambio iónico entre H^+ y Li^+ en el material LMO-C.

Tabla 3. Distancia interplanar calculada d_{111} y tamaño de cristalito del material LMO-C después de la lixiviación de litio con HCl 0.1M en diferentes tiempos.

Muestra	d_{111} (Å)	Tamaño de Cristalito (nm)
LMO-C	4.75	35
60 min	4.69	25
120 min	4.68	25
180 min	4.69	26
240 min	4.68	24

La Figura 19 presenta las isotermas de adsorción-desorción del material LMO-C (antes de la extracción del litio) y del material HMO, estos análisis se realizaron con el fin de comparar sus propiedades de textura. En el caso de ambos materiales, se observa una isoterma del Tipo IV el cual corresponde a materiales mesoporosos que tienen como característica principal diámetro de poro de 2 a 50 nm según la clasificación de la IUPAC.

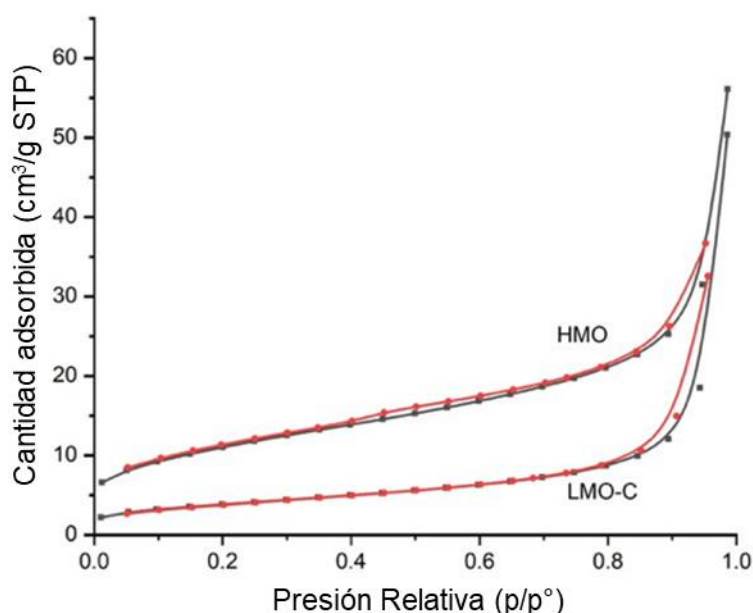


Figura 19. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales LMO-C y HMO a 77 K.

En la Tabla 4 se muestra un resumen de las propiedades de textura de los materiales LMO-C y HMO y se puede apreciar un incremento en área superficial BET después del proceso de lixiviación de litio que aumenta de 14 m²/g a 40 m²/g y por consecuencia hay un incremento en el volumen de poro de 0.779 cm³/g a 0.086 cm³/g. El área específica y volumen de poro de los materiales se encuentran dentro del rango de las reportadas en la literatura, por otro lado, el diámetro de poro se encuentra por debajo de los reportados en la literatura como se puede apreciar en la Tabla 4.

En el material LMO-C se observa una histéresis por arriba de $p/p^0 = 0.8$ que puede atribuirse a poros intercrystalinos [87]. Estos resultados concuerdan con la presencia de partículas aglomeradas que aparecen en la Figura 20 donde se muestra la distribución del tamaño de poro de los materiales utilizando la isoterma de desorción con el modelo de BJH.

Por otra parte, la curva de histéresis del HMO aparece cerca de $p/p^0 = 0.5$ e indica la presencia de amplios volúmenes mesoporosos. Este resultado se debe a que el proceso de lixiviación provoca la formación de mesoporos [88]. Lo cual puede ser confirmado comparando la distribución del tamaño de poro obtenida por el método de BJH de ambos materiales la cual se presenta en la Figura 20. También se observa que el tamaño promedio de poro disminuye de 22.72 nm a 10.69 nm lo cual concuerda con lo que ha sido reportado en materiales similares [89]. La disminución en el diámetro promedio de poro está asociada con el ya mencionado intercambio iónico de Li^+ por H^+ . Como se observó en los resultados de DRX donde se presentó la reducción en la distancia interplanar y en el tamaño de cristal lo que puede llevar a la formación de poros más pequeños.

Tabla 4. Resumen de las propiedades de textura del material LMO-C y HMO.

Material	Área Específica ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Referencias
LMO-C	14	22.7	0.077	Este Trabajo
HMO	40	8.69	0.087	Este Trabajo
HMO	20.0	48.2	0.020	[30]
LMO	20.6	65.0	0.039	[32]
LMO	31.26	50.0	0.32	[50]

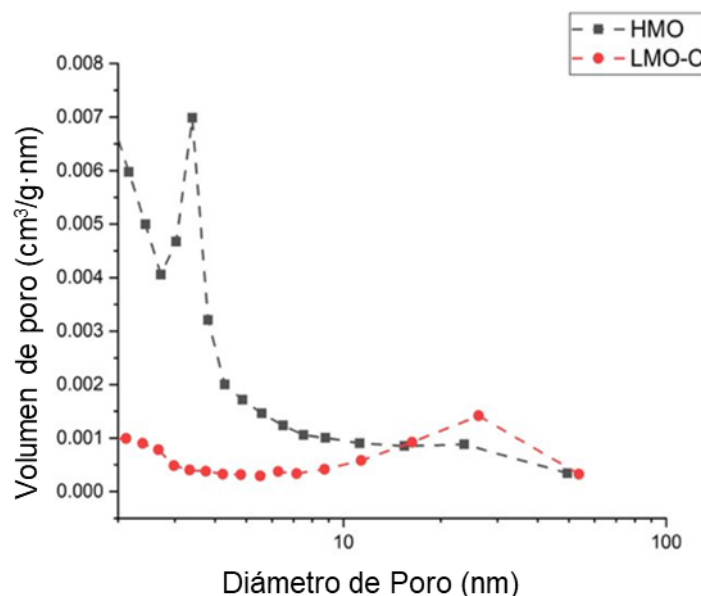


Figura 20. Distribución del tamaño de poro de los materiales LMO-C y HMO utilizando el modelo de BJH.

En la Figura 21 a) se muestra una micrografía SEM de las partículas de HMO. En esta imagen es posible observar que las partículas se mantienen de manera aglomerada, similar a la manera en que se encontraban previo al proceso de extracción de litio. Además, en la Figura 21 b) se pueden observar las partículas a un aumento mayor y la distribución del tamaño de partícula calculado utilizando el software ImageJ ® (en la esquina). Estos resultados evidenciaron que hay una disminución en el tamaño promedio de partícula de 150.8 nm a 134.5 nm después del lavado ácido. Esta reducción en el tamaño de partícula en materiales adsorbentes de litio ha sido previamente reportado por Gao y colaboradores [38]. Lo anterior es también explicado por el intercambio iónico de Li^+ y H^+ lo que puede influenciar directamente en el incremento de área superficial que se presenta en la Tabla 4.

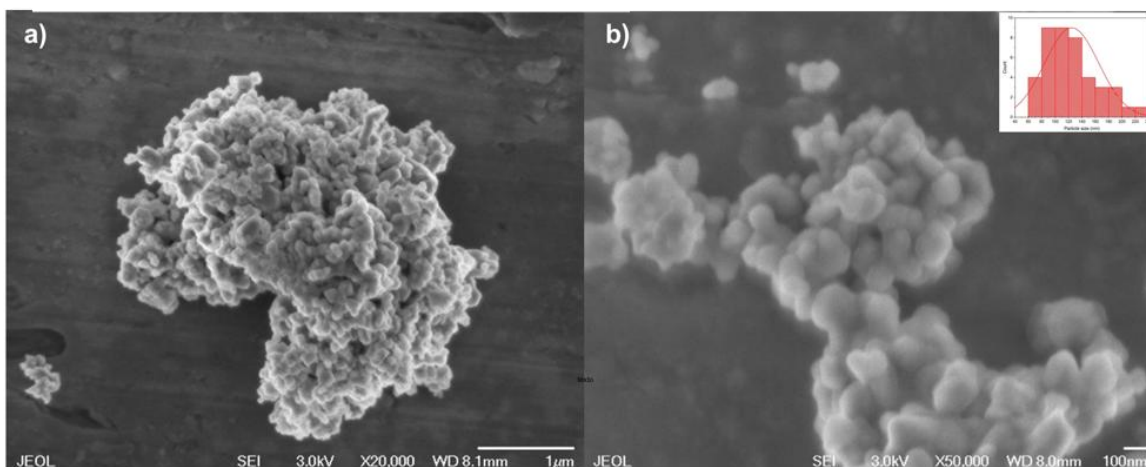


Figura 21. Distribución del tamaño de poro de los materiales LMO-C y HMO utilizando el modelo de BJH.

3.4.3. Efecto de la dosis del adsorbente

La Figura 22 muestra el efecto de la dosis del adsorbente HMO sobre la capacidad de adsorción de litio en una solución de agua desionizada con una concentración de 100 mg/L de litio y ajustada a un pH de 12.0 con NaOH. De 0.5 g/L a 1.0 g/L hay un incremento en la capacidad de adsorción debido al aumento de sitios activos disponibles en el adsorbente. Se puede apreciar que al aumentar la dosis a más de 1 g/L hay una ligera disminución en la capacidad de adsorción y esto podría atribuirse a que el adsorbente experimentó aglomeración disminuyendo los sitios activos de adsorción desocupados y el área de superficie efectiva [90].

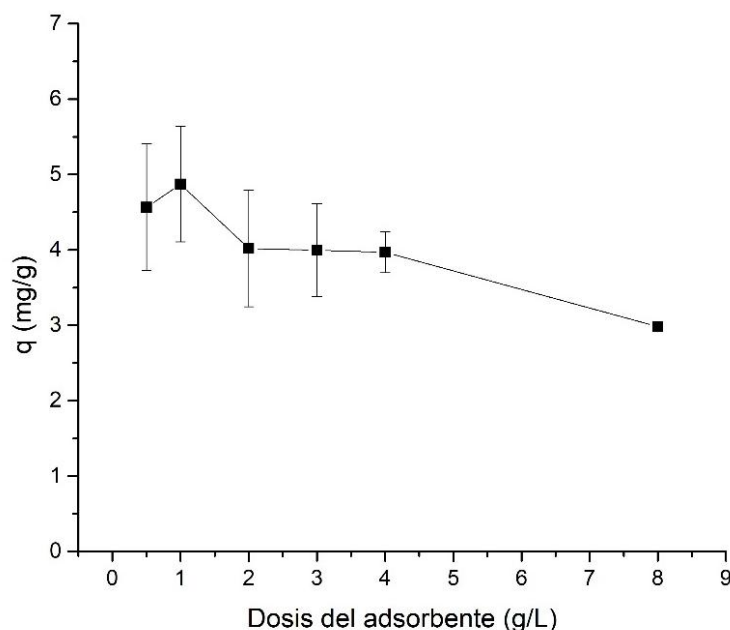


Figura 22. Capacidad de adsorción de litio sobre el material HMO en función de la dosis de adsorbente utilizando una concentración inicial de 100 mg/L y un pH de 12 a 25°C.

3.4.4. Cinéticas de adsorción

La Figura 23 a) muestra la cinética de adsorción de Li sobre el material HMO con una concentración inicial de 50 mg/L, pH de 10 a 25°C. Se puede apreciar que hay un incremento gradual en la capacidad de adsorción conforme pasa el tiempo, mientras que la etapa de equilibrio se alcanza después de 12 horas. Pasadas las 24 horas no se observan variaciones significativas en la capacidad de adsorción, alcanzando un valor de 3 mg/g. De manera general ha sido reportado que en el inicio del proceso de adsorción la tasa de adsorción es más alta debido a un exceso de energía libre y de más sitios disponibles [91].

En la Figura 23 b) se presentan los resultados obtenidos de la cinética de adsorción de litio con un pH de solución de 12, concentración inicial de 100 mg/L y a 25°C. Esta cinética muestra una tendencia similar a la anterior, sin embargo, la capacidad de adsorción es mayor que la de pH 10, alcanzando 4.5 mg/g. Estos resultados son consistentes con los datos obtenidos en la Figura 21 donde se observa que la capacidad de adsorción es dependiente del pH.

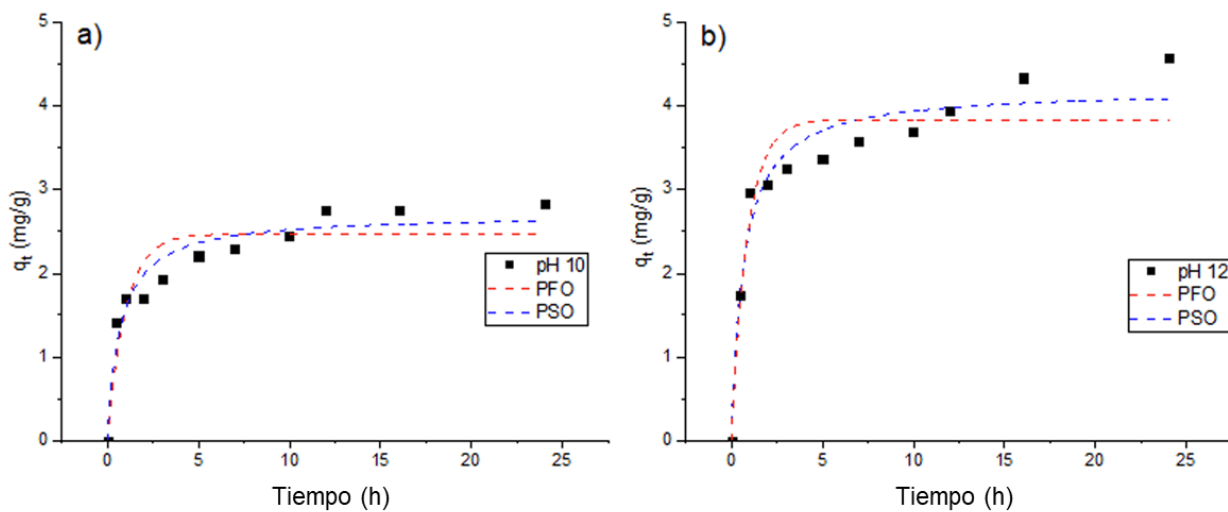


Figura 23. a) Cinéticas de adsorción de litio sobre el material HMO a un pH de solución de 10, $T=25^{\circ}\text{C}$ y concentración inicial de 50 mg/L y b) Cinéticas de adsorción de litio sobre el material HMO a un pH de 12, $T=25^{\circ}\text{C}$ y concentración inicial de 50 mg/L.

Los datos experimentales fueron ajustados con dos modelos, el pseudo primer orden (PFO por sus siglas en inglés) y el de pseudo segundo orden (PSO por sus siglas en inglés). En ambas graficas de la Figura 23 a) y b) estos modelos son representados con líneas punteadas, con color rojo el modelo de pseudo primer orden y con color azul el modelo de pseudo segundo orden. Los parámetros cinéticos fueron obtenidos a través de un ajuste no lineal utilizando el algoritmo de Levenberg-Maquardt y se presentan en la Tabla 5.

En ambos escenarios (de pH 10 y pH 12) se obtuvo una mejor correlación utilizando el modelo de pseudo segundo orden (PSO) en comparación con el de pseudo primer orden (PFO). Estos resultados de esta comparación indican que la ecuación PSO es más apropiada para describir el proceso sugiriendo que se trate de un proceso químico como el de intercambio iónico, en lugar de un proceso impulsado por la diferencia de concentración como lo indica la ecuación de PFO. También se puede ver que los valores de K_1 son similares para los dos valores de pH, teniendo un mayor valor a pH 12. Esto también concuerda con los resultados

previamente descritos relacionados con que a mayor pH la capacidad de adsorción es mayor.

Además, los valores calculados de q_e están cercanos a los valores experimentales cuando se aplica la ecuación de PSO. Esto implica que la diferencia de PFO, no es exclusivamente realizada por la diferencia de concentraciones y parece estar más relacionada con interacciones químicas entre el adsorbato y el adsorbente debido a las características de la superficie, es decir intercambio iónico [92]. Estos resultados concuerdan con investigaciones anteriores en donde se ha reportado que la ecuación de PSO se ajusta mejor a la adsorción de litio atribuible a un proceso químico [89] [93].

Los datos cinéticos fueron ajustados con el modelo Weber-Morris. En la Figura 24 a) y b) se observa un segmento altamente lineal en la adsorción de litio sobre el material HMO a un pH de 10 y 12. De acuerdo con la teoría detrás de este modelo, la difusión intrapartícula no es necesariamente el paso limitante en la velocidad de la cinética de adsorción ya que la intersección de la línea recta no pasa a través del origen [94]. Por lo tanto, el proceso de adsorción puede ser gobernado también por la difusión en la película, es decir el efecto de la capa límite. Este resultado puede tener una posible relación con el tipo de porosidad reportada en el material HMO. Ya que al no ser un material microporoso ofrece menos restricciones de difusión para las especies que serán recuperadas en este caso el litio.

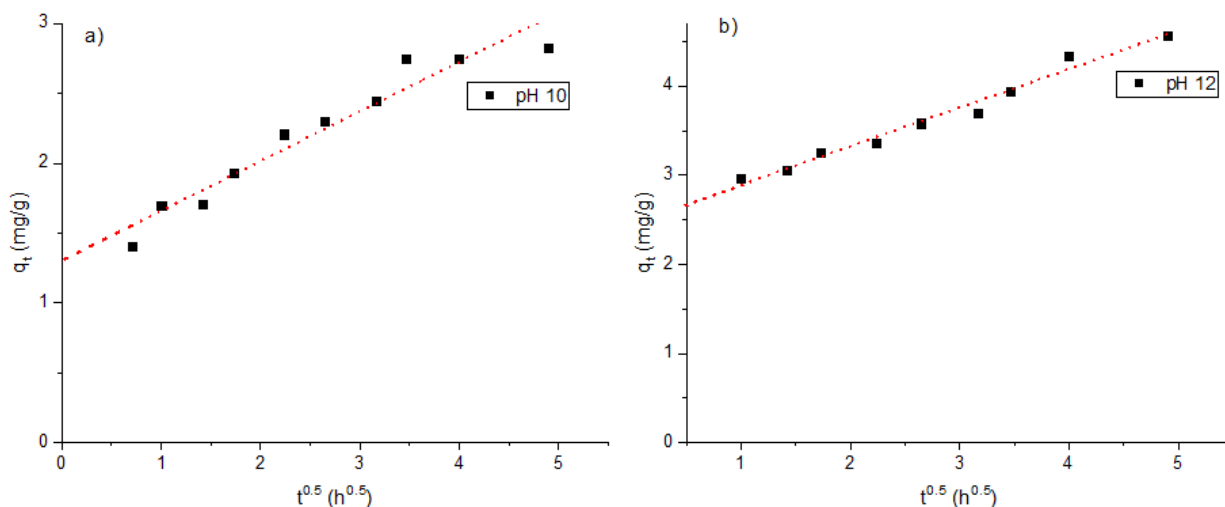


Figura 24. a) Cinéticas de adsorción de litio sobre el material HMO a un pH de solución de 10 y b) a un pH de 12 utilizando el modelo de Weber-Morris.

Tabla 5. Parámetros cinéticos de la adsorción del litio sobre el material HMO a un pH de 10 y 12.

Material	Pseudo Primer Orden			Pseudo Segundo Orden			Weber-Morris		
	q_{e1} (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_{e2} (mg/g)	k_2 (g/mg*min)	R^2	k_{id} (mg/g*h ^{0.5})	C	R^2
HMO (pH 10)	2.46	0.997	0.8594	2.70	0.5157	0.9390	0.356	1.32	0.9364
HMO (pH 12)	3.83	1.14	0.9041	4.20	0.3559	0.9511	0.432	2.45	0.9798

3.4.5. Efecto del pH

La carga superficial de materiales LiMn_2O_4 en una solución acuosa es depende del pH. En este trabajo se evaluó el potencial zeta del material HMO en un rango de pH de 2 a 12 los resultados obtenidos se presentan en la Figura 25. Se encontraron valores de un rango de 8.16 a -30.2 mV, teniendo como resultado un punto de carga vero de 3.1. El punto de carga cero representa el pH en el cual la carga de la superficie del material se vuelve neutra. Lo cual indica que, al incrementar el pH, la carga superficial negativa aumenta, promoviendo la atracción electrostática de los iones cargados positivamente en el material adsorbente. Estos datos coinciden con los reportados en el trabajo de Gao y colaboradores

[38] quienes obtuvieron un potencial zeta de -30 mV a un pH de 12 en un material similar.

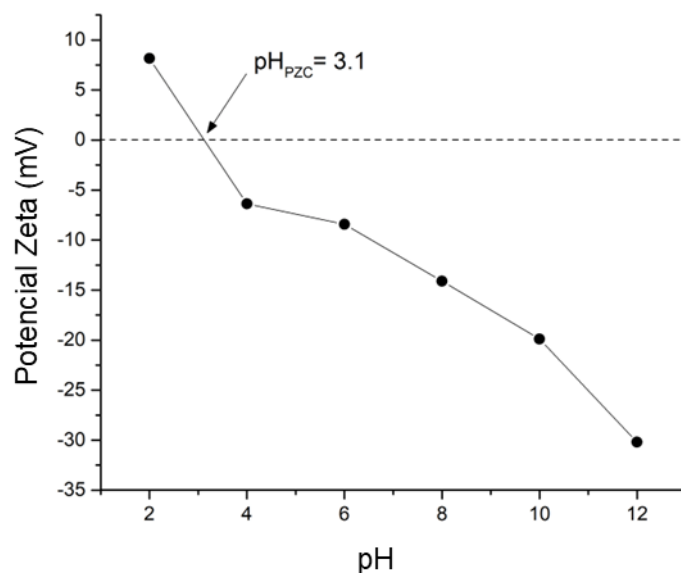


Figura 25. Variación del potencial zeta con respecto al pH en solución acuosa del material HMO.

La Figura 26 presenta la capacidad de adsorción de litio sobre el material HMO a diferentes pH de solución. La adsorción de litio sobre el adsorbente HMO es altamente influenciada por el pH, la masa de litio adsorbido aumenta con el incremento de pH. Es importante mencionar que se observa un incremento significativo en la capacidad de adsorción de litio después de un pH de 10 alcanzando un valor máximo de 4.8 mg/g en un pH de 12. Lo anterior puede ser atribuido a dos razones principales: una es que los sitios en la superficie están siendo cargados negativamente al aumentar el pH lo cual provee una superficie atractiva para los cationes y la neutralización de los iones de hidrogeno, lo cual debilita la competitividad del ion [95].

Por otra parte, a un pH bajo, los iones H^+ compiten con los iones Li^+ por los sitios de adsorción debido a la carga positiva en la superficie y a los abundantes iones H^+ en la solución. A un pH más alto, la carga negativa en la superficie del material atrae a los iones de Li^+ y de la concentración de H^+ disminuye, entonces por

consecuencia la capacidad de adsorción de iones Li^+ incrementa (ver Ecuación 18).

Estos resultados coinciden con estudios recientes donde utilizan materiales similares, indicando que este comportamiento está relacionado con un cambio a la izquierda del equilibrio de la reacción de intercambio iónico al aumentar el pH en la Ecuación 18 [55], [96].



Esta tendencia parece ser característica de los óxidos de litio y manganeso, pero no para otros tipos de materiales como los hidróxidos de aluminio donde la capacidad de adsorción de litio disminuye a valores de pH mayores a 7 [97].

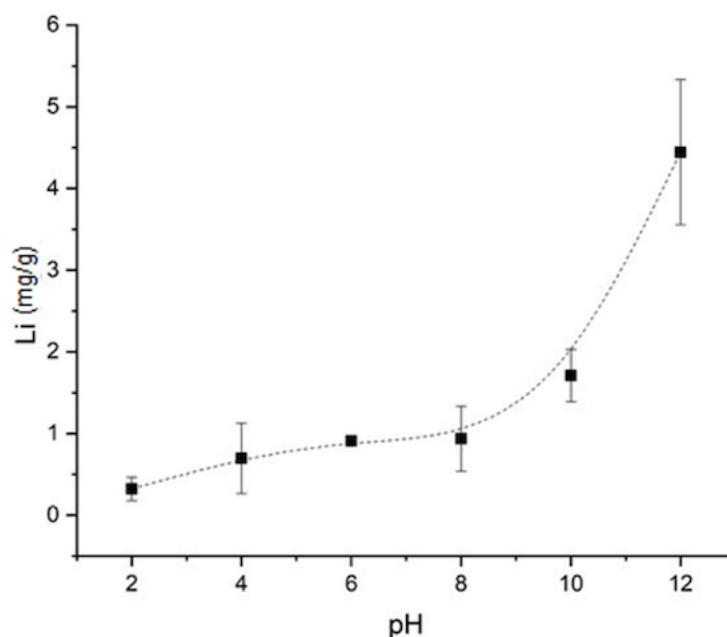


Figura 26. Capacidad de adsorción de litio sobre el material HMO en función del pH de solución, utilizando una concentración inicial de 100 mg/L y una dosis de 20 mg en 10 mL a 25°C.

3.4.6. Isotermas de adsorción

El equilibrio termodinámico del proceso de intercambio entre la fase líquida y el HMO es representado por la isoterma de adsorción en la Figura 27. La capacidad de adsorción máxima al equilibrio en los experimentos es de 9.64 mg/g bajo las condiciones descritas en la sección anterior de metodología. Este resultado

muestra que el material HMO sintetizado puede competir con otros materiales reportados como las nanofibras HMO-PAN con 10.3 mg/g [98], H_2TiO_3 con 3.77 mg/g [99], espinela $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ con 2.77 mg/g [88], espumas LMO con 3.4 mg/g [100] y LiTiO_4 con 9.5 mg/g [101].

Los resultados de los datos experimentales obtenidos sugieren que el modelo de isoterma de Freundlich (representado con la línea roja) es mejor que el modelo de isoterma de Langmuir (representado con una línea azul) para describir la adsorción de litio sobre el material HMO, como se puede observar en la Tabla 6. Esto se debe a que el isoterma de Freundlich involucra a la heterogeneidad de la superficie, lo cual no es tomado en cuenta por la isoterma de Langmuir [102].

Esto coincide con resultados anteriores donde se evidencia la naturaleza del proceso de intercambio iónico entre Li^+ y H^+ . Además, los valores del parámetro de Freundlich $1/n = 0.73$ se correlaciona con un proceso de adsorción de litio favorable ya que se encuentra en el rango de $1 < 1/n < 0$. Los parámetros calculados para las ecuaciones de Freundlich y Langmuir se presentan en la Tabla 6.

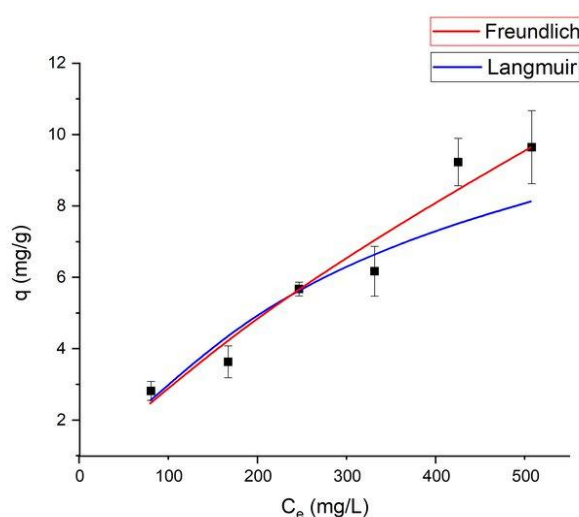


Figura 27. a) Isoterma de adsorción a un pH de 12 y a 25°C.

Tabla 6. Parámetros termodinámicos en la adsorción de litio sobre el material HMO utilizando las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

Material	Freundlich			q_m (mg/g)	Langmuir	
	K_f ($L^{1/n}/(mg^{1/n-1} g)$)	$1/n$	R^2		K_L (L/mg)	R^2
HMO	0.0992	0.734	0.9769	13.72	0.0028	0.9535

3.4.7. Espectroscopia Infrarroja

Se analizaron los materiales antes y después de la adsorción de litio con el fin de obtener más información del mecanismo de adsorción por medio de espectroscopía FTIR. En la Figura 28 se presentan los diferentes espectros FTIR de los materiales LMO, HMO y HMO-Li donde se puede observar un pico en la región de $483-711\text{ cm}^{-1}$. Se ha reportado que esta banda se atribuye a las vibraciones de estiramiento asimétrico de enlaces Mn-O en la estructura de MnO_6 [103]. En la misma región las vibraciones de estiramiento de los enlaces Li-O (vLiO) que se acoplan a los grupos de átomos de manganeso se encuentran en el rango $500-900\text{ cm}^{-1}$ [104] [105].

De manera particular la banda en 556 cm^{-1} es asignada al modo vLiO de LiO_4 . Esta banda se presenta al inicio en el material LMO pero deja de ser visible en las muestras después del lavado ácido HMO e incluso después del proceso de adsorción en la muestra HMO-Li. Este resultado sugiere que el litio que es recuperado proviene de la solución acuosa y se incorpora en la estructura cristalina del material HMO como los iones de litio originales que fueron lixiviados del LMO para formar el HMO. Este hallazgo puede apoyar la hipótesis de que el litio recuperado de la solución es retenido por interacciones electrostáticas a través del intercambio iónico. Además se observa un pico en la banda $973-1087\text{ cm}^{-1}$ para los materiales HMO y HMO-Li el cual se atribuye a la vibración asimétrica conjugada de OH^- [106].

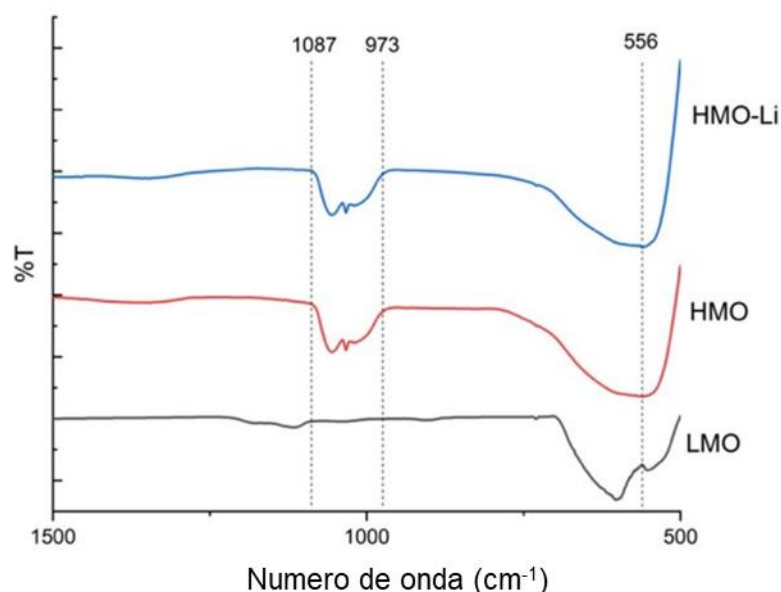


Figura 28. Espectro FTIR de los materiales LMO, HMO y HMO-Li.

3.4.8. Efecto de la Temperatura

La Figura 29 muestra los resultados de la evaluación del efecto de temperatura sobre la capacidad de adsorción de litio en un rango de 60 a 80 °C comparándolas con los resultados previamente obtenidos a 25°C, utilizando una solución sintética monometálica y salmuera geotérmica real. Estos resultados evidencian que la capacidad de adsorción incrementa con la temperatura, alcanzando una capacidad máxima de adsorción 8.88 mg/g a 80°C cuando se utiliza la solución sintética. Esto es probablemente por el aumento de movilidad de los iones de litio al aumentar la temperatura, lo que les permite difundirse en los sitios del HMO más fácilmente. Estos resultados concuerdan con otros estudios, los cuales también han reportado que la adsorción de litio en los materiales LIS es un proceso endotérmico y procede de interacciones químicas [107] [108].

Se observa también, una tendencia similar cuando se utiliza la salmuera geotérmica de Cerro Prieto donde la capacidad máxima de adsorción fue ligeramente menor con un valor de 7.6 mg/g a 80°C. Este valor sigue siendo

comparable con el rango de capacidades reportadas en anteriores estudios de salmueras geotérmicas que va de 5 a 12 mg/g [109] [110] [111].

Es importante mencionar que se aprecia una diferencia significativa (de 3.4 mg/g) entre las capacidades de adsorción de litio entre la solución sintética y la salmuera geotérmica de Cerro Prieto a 25°C, mientras que esta diferencia parece reducirse (a 1.4 mg/g) a temperaturas más altas de 80°C.

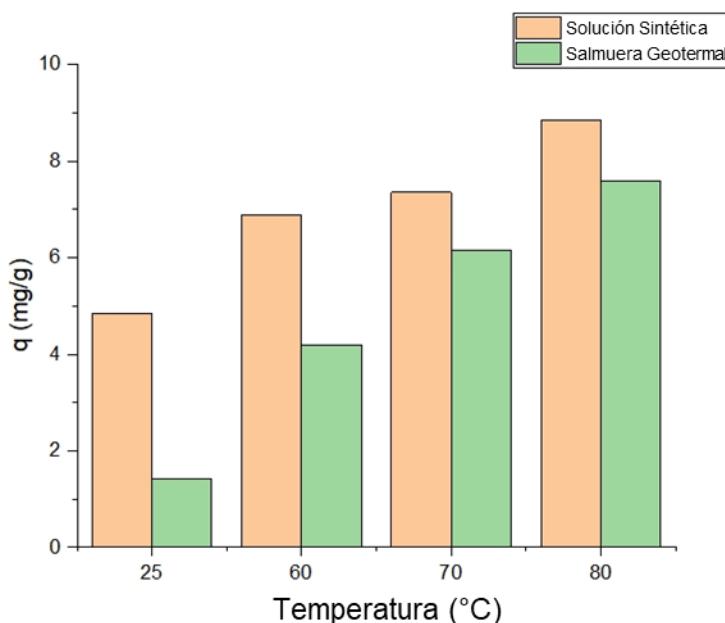


Figura 29. Capacidad de adsorción de litio sobre el material HMO a diferentes temperaturas, utilizando una solución sintética y salmuera geotermal de Cerro Prieto.

3.4.9. Selectividad

Los resultados en la Tabla 7 muestran que el material HMO es capaz de recuperar el 81.7% de Li^+ de la salmuera geotérmica de Cerro Prieto. Se observa igualmente que el material HMO exhibe una notable selectividad, en términos del factor de separación α para los iones de litio en comparación con otros cationes como el sodio, magnesio, calcio y potasio presentes en la muestra de salmuera geotermal, los cuales poseen concentraciones iniciales superiores.

La Tabla 7 muestra una comparación entre los coeficientes de separación en una competencia “uno a uno”. Los rangos de los coeficientes de separación van de 1

para el más selectivo en el caso del ion litio (Li^+) y hasta 334.88 para el K^+ que presenta menor selectividad, quedando en un orden de selectividad como se presentan a continuación $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{K}^+$. Esta información sugiere que los sitios activos son preferentemente ocupados por el litio, confirmando el efecto “tamiz” del material.

Además, la adsorción de otros cationes puede ocurrir posiblemente en sitios de intercambio presentes en la superficie externa del material. Estas características encontradas en el material HMO son de particular importancia en la recuperación de litio en salmueras, ya que demuestran el potencial de este tipo de materiales para una eficiente separación de litio de otros cationes.

Tabla 7. Factor de separación de los principales cationes de competencia en la salmuera geotérmica a 25°C.

Catión	% Recuperado	α (Li/Mi)
Li^+	81.77	1
Na^+	22.16	14.90
Mg^{2+}	2.54	30.004
Ca^{2+}	2.94	145.61
K^+	1.22	334.88

3.4.10. Reusabilidad

En la Figura 30 a) se presenta la capacidad de adsorción de litio sobre el material HMO después de 5 ciclos de adsorción-desorción utilizando una solución sintética de litio. La capacidad de adsorción de litio permanece consistente los primeros dos ciclos, pero después hay una disminución gradual de 1.4 mg/g a 1.0 mg/g, y hay una reducción del 28% en el quinto ciclo. Lo cual es congruente con los datos de la isoterma de adsorción previamente reportados.

La muestra del agua geotérmica en comparación con la solución sintética presentó una marcada disminución en la capacidad de adsorción, estos datos se pueden apreciar en la Figura 30 b). Esta diferencia de valores puede estar relacionada

con la presencia de impurezas y de otros iones de competencia presentes en la salmuera, lo cual reduce el área superficial disponible del HMO y reduce su capacidad de intercambio de iones Li^+/H^+ . Sin embargo, en este trabajo no se evaluó el efecto individual de los iones de la muestra de salmuera geotermal en los ciclos de adsorción-desorción. Por lo que, desafortunadamente la disminución en la capacidad de adsorción no puede ser atribuida a un ion en específico. No obstante, estudios anteriores reportaron que concentraciones altas de silicio y aluminio pueden formar precipitados lo que reduce la recuperación de litio. La presencia de sulfatos también puede tener un impacto en la formación de precipitados e incluso puede reaccionar con el material adsorbente reduciendo su estabilidad [112]. Otras impurezas en la salmuera geotermal que pueden interferir con la recuperación del litio como el Sr, Ba, Fe Pb, Zn, B y As [113] [81]. Este comportamiento ha sido reportado recientemente, donde se observó una disminución de hasta el 45% después de 5 ciclos [114].

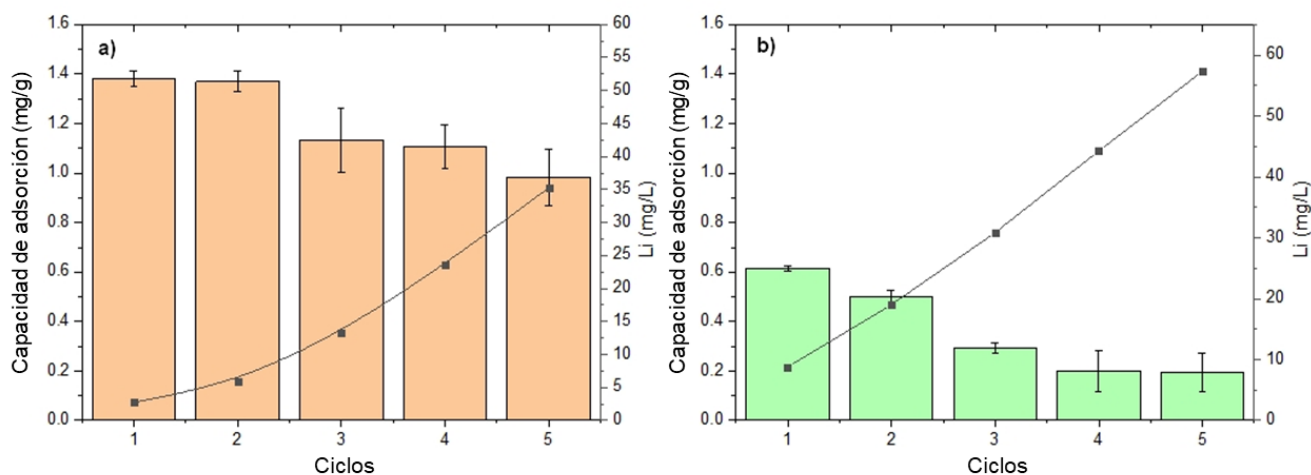


Figura 30. Reusabilidad del material HMO después de cinco ciclos de adsorción-desorción en: a) una solución sintética a pH 12 y 25°C, y b) salmuera geotermal de Cerro Prieto a pH 12 y 25°C. El eje Y de lado derecho muestra la concentración acumulada de Li^+ .

3.5. Conclusiones

Este estudio ha presentado la síntesis exitosa de un tamiz de iónico de litio a base de óxidos de manganeso con capacidades de retención de litio a partir de agua de salmuera geotérmica mexicana real.

El material HMO mostró una capacidad máxima de adsorción de 8.8 mg/g para una solución sintética y 7.6 mg/g para la salmuera geotérmica de Cerro Prieto a una temperatura de 80 °C. Se encontró que el proceso de retención de litio dependía de la temperatura y se favorece en entornos alcalinos ($\text{pH} > 10$).

Estudios cinéticos revelaron que el modelo pseudo-segundo orden describe mejor el proceso de adsorción de litio, sugiriendo que la difusión de película juega un papel más significativo que la difusión intrapartícula.

Notablemente, el material LMO mantuvo una capacidad competitiva de adsorción de litio después de cinco ciclos de adsorción-desorción, demostrando su reutilización. Estos hallazgos destacan el potencial de los materiales LMO como herramientas promisorias para la recuperación sostenible de litio a partir de aguas de salmuera geotérmica.

Se requieren investigaciones adicionales para optimizar los parámetros de síntesis y explorar el rendimiento a largo plazo de los materiales LIS en condiciones reales de agua de salmuera geotérmica.

Capítulo 4. Síntesis hidrotermal de un óxido híbrido Li-Mn-K para la recuperación de litio desde fuentes no convencionales

4.1. Introducción

Con el objetivo de reducir la dependencia de combustibles fósiles y disminuir las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) y otros gases de efecto invernadero se han implementado diferentes iniciativas de descarbonización. Parte de estas iniciativas implican la transición energética, que ha impulsado el crecimiento exponencial en el mercado de las baterías de ion litio. Este aumento en la demanda ha generado una creciente necesidad de adoptar tecnologías sustentables para la extracción de litio [115].

El carácter no renovable del litio, aunado a la explotación intensiva que ha tenido lugar en los últimos años, ha provocado una disminución preocupante en la disponibilidad de estas reservas [116]. Frente a este panorama, se ha incrementado la búsqueda de fuentes alternas de litio, entre las cuales destacan tanto los minerales sólidos como los recursos hídricos. En particular, las salmueras naturales y otros cuerpos de agua, como las aguas geotérmicas, que han llamado la atención por su potencial contenido de litio.

Sin embargo, extraer litio de medios acuosos plantea retos considerables. En estos sistemas, la concentración de iones Li^+ suele ser muy baja y está acompañada de una gran cantidad de otros iones disueltos que interfieren en los procesos de separación, lo que dificulta su recuperación a gran escala [117]. Este escenario exige el desarrollo de tecnologías altamente selectivas y eficientes.

Dentro de las alternativas disponibles, el proceso de adsorción ha surgido como una opción especialmente atractiva. Esta técnica se distingue por su bajo impacto ambiental, posibilidad de reutilización, viabilidad económica, estabilidad operativa y notable selectividad hacia el ion litio. Gracias a estas características, el proceso de adsorción se perfila como una estrategia prometedora para la recuperación de litio en medios acuosos complejos, como las salmueras o las aguas geotérmicas.

Entre los adsorbentes más utilizados se encuentran los sintetizados a base de aluminio, manganeso y titanio. Dentro de estos, los óxidos de litio y manganeso destacan por ofrecer una buena estabilidad estructural, un desempeño eficiente y un costo relativamente bajo [118].

Los óxidos de litio y manganeso con estructura espinela se consideran materiales prometedores para la recuperación eficiente de litio, debido a su alta selectividad. No obstante, durante los ciclos de adsorción–desorción se ha observado una pérdida progresiva en la capacidad de adsorción, asociada principalmente a la disolución del manganeso y a las distorsiones estructurales provocadas por el efecto Jahn–Teller [78], [119]. Estos fenómenos comprometen la estabilidad del material y representan un desafío para su aplicación a escala industrial.

En este contexto, la incorporación de potasio en los tamices iónicos de litio se plantea como una estrategia para superar las limitaciones asociadas a los óxidos de litio manganeso convencionales. Algunos estudios han demostrado que el dopaje metálico de LMO puede mejorar su estabilidad estructural y su capacidad de adsorción de litio. Por ejemplo, Gao et al. (2021) redujeron la disolución de Mn de 2.48% a 0.51% mediante dopaje con Fe; Han et al. (2021) reportaron una disolución de Mn del 2% al incorporar Co; y Chen et al. (2018) lograron disminuir la pérdida de Mn de 6.22% a 3.14% mediante dopaje con Al. Estos hallazgos evidenciaron que la modificación controlada de la estructura del LMO mediante la incorporación de cationes metálicos constituye una vía eficaz para mejorar su desempeño en procesos de adsorción.

El presente capítulo se enfoca en la síntesis y evaluación de un tamiz iónico basado en óxidos de litio y manganeso, modificado mediante la incorporación de potasio y orientado a la recuperación de litio a partir de salmueras. El material fue obtenido mediante el proceso hidrotermal asistido por microondas, el cual favorece la formación de compuestos con alta cristalinidad y morfología uniforme, eliminando la necesidad de etapas de calcinación. Esta estrategia constituye una alternativa eficiente y potencialmente más sostenible frente a las rutas

convencionales de síntesis de LMO, con aplicaciones directas en la recuperación de litio de medios acuosos complejos

4.2. Objetivos

4.2.1. Objetivo General

Sintetizar un material binario de potasio-manganeso bajo la radiación de microondas para su aplicación como tamiz iónico en la extracción de litio en agua geotermal.

4.2.2. Objetivos Específicos

- a) Sintetizar un material binario de potasio-manganeso bajo la radiación de microondas evaluando el tiempo de síntesis.
- b) Determinar las mejores condiciones para la extracción de litio en los KLMO evaluando los tiempos de contacto con el ácido clorhídrico para maximizar la extracción de litio y minimizar la disolución de manganeso.
- c) Caracterizar los materiales para determinar sus propiedades texturales, fisicoquímicas y morfológicas.
- d) Estudiar el equilibrio y cinéticas de adsorción de litio sobre los tamices iónicos.
- e) Evaluar la capacidad de adsorción del litio a diferentes pH de solución y el impacto de la temperatura utilizando los tamices iónicos.
- f) Investigar la eficiencia y selectividad de los tamices iónicos en la extracción de litio en presencia de otros cationes de competencia, así como su reusabilidad en ciclos de adsorción-desorción.

4.3. Metodología

4.3.1. Síntesis del óxido híbrido de litio, manganeso y potasio (KLMO)

La síntesis del óxido híbrido de litio, manganeso y potasio en este capítulo se basó en el trabajo de Ragupathy (2010) [120] . El primer paso consistió en la síntesis de dióxido de manganeso amorfo, disolviendo 3.47 g de KMnO_4 en 200 mL de agua desionizada. Luego se añadieron 5 mL de Etilenglicol y se agitaron durante 30 minutos. El precipitado formado se centrifugó a 8000 rpm durante 10 minutos y se lavó con agua desionizada en dos ocasiones seguido de otro lavado con acetona. El material se dejó secando en un horno a 60°C durante toda la noche.

Posteriormente, se realizó la síntesis hidrotermal asistida por microondas; el equipo utilizado en esta ocasión fue un microondas CEM MARS 6. El MnO_2 previamente sintetizado se mezcló con LiOH respetando una relación molar de 2:1 en 120 mL de agua desionizada. La mezcla resultante se transfirió a 6 reactores de teflón. La reacción se llevó a cabo durante 1 hora a 140°C . El material obtenido se lavó con agua desionizada en dos ocasiones seguido de acetona para eliminar el exceso de LiOH y se dejó secando en un horno a 60°C toda la noche. A este material se le designo el nombre de “KLMO”.

4.3.2. Lixiviación ácida del material (KHMO)

La extracción de litio de los LMO se realizó mediante un lavado de HCl a una concentración de 0.5 M y a diferentes tiempos de contacto de 3, 6 y 24 horas utilizando 0.05 g de material en 10 mL de solución ácida. Se realizó una centrifugación para separar el material de la solución y se determinó la concentración de litio y manganeso presente en la fase líquida de cada lavado mediante un espectrómetro de plasma de acoplamiento inductivo de emisión óptica (ICP-OES) modelo Perkinelmer Avio 500 Max. A este material sometido a la extracción de litio se le otorgó el nombre de “KHMO”. El porcentaje de extracción de cada metal fue calculado mediante la ecuación que se muestra a continuación:

$$\%R = \frac{m_i}{w_i} \times 100 \text{ Ecuación } 22$$

Donde m_i es la masa del metal extraído en la solución de ácido (mg) y W_i es la masa del metal en el material KLMO (mg).

La masa del metal (Li y Mn) en el material KLMO se determinó realizando al material una digestión ácida con agua regia (HCl y HNO₃ 3:1) en el microondas durante 10 minutos a 200°C de acuerdo a la metodología reportada por Zhang y Azimi (2022) [121].

4.3.3. Caracterización de los materiales

Los patrones de difracción de rayos X se recolectaron utilizando un difractómetro PANalytical X'Pert PRO MPD. Las condiciones para realizar el análisis cristalográfico fueron de un intervalo de 2θ de 8 a 90 grados, 40 mA, 45 KV y una radiación CuK α ($\lambda=0.15406$ nm). La morfología de los materiales sintetizados se observó mediante un microscopio JEOL JSM-IT500HR con un voltaje de 5.0kV equipado con un detector Bruker 60. Las propiedades de textura de los materiales fueron determinados por medio de fisisorción de nitrógeno con un equipo ASAP 2020 Plus 2.00. En la determinación del área específica se utilizó el fundamento de la teoría de BET y para la distribución del tamaño de poro se utilizó el método de BJH. Los espectros de absorción infrarroja por un equipo FT-IR PerkinElmer Spectrum 3.

4.3.4. Cinética de adsorción

Se preparó una solución de 100 mg/L de Li⁺ utilizando LiCl y se ajustó el pH a 12.0 con NaOH. En tubos de centrifuga se agregaron 10 mL de la solución y 0.02 g del material HMO. Después se dejaron en agitación a 100 rpm y 25°C durante los siguientes tiempos: 30 minutos y 1, 2, 3, 6, 20 y 24 horas. Pasados los tiempos establecidos se centrifugaron los tubos y se separó la solución del KHMO para posteriormente determinar la concentración final de litio mediante un espectrómetro de plasma de acoplamiento inductivo de emisión óptica (ICP-OES) modelo Perkinelmer Avio 500 Max.

Se determinó la capacidad de adsorción del KHMO mediante la siguiente ecuación:

$$q = \frac{(C_0) - (C_f)}{m} * V \text{ Ecuación 23}$$

Donde:

- q = Capacidad de adsorción (mg/g).
- C_0 = Concentración inicial de litio de la solución (mg/L).
- V = Volumen de la solución (L).
- C_f = Concentración final de litio de la solución (mg/L).
- m = Masa utilizada de KHMO (g).

Las ecuaciones de pseudo primer y pseudo segundo orden son de las más utilizadas para describir procesos cinéticos debido a su capacidad de predecir la velocidad de una reacción o proceso. Estas ecuaciones fueron aplicadas a los datos experimentales obtenidos para conocer las características cinéticas del HMO. La ecuación de pseudo primer orden está definida como:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \text{ Ecuación 24}$$

Y la ecuación de pseudo segundo orden como:

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \text{ Ecuación 25}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción de Li^+ en equilibrio y q es la capacidad de adsorción de Li^+ a diferentes tiempos (mg/g), k_1 corresponde a la constante de velocidad de pseudo primer orden (min^{-1}) y k_2 a la constante de velocidad de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$).

4.3.5. Efecto del pH

El efecto del pH en la adsorción de litio sobre el material KHMO se evaluó realizando experimentos con diferente pH de solución inicial en un rango de 2 a 13.5. Los experimentos se hicieron en tubos de centrifuga utilizando 10 mL de una solución de Li^+ de 100 mg/L y 0.01 g de KHMO, para el ajuste de pH se agregó el volumen necesario de las soluciones de 0.1 M de HCl y NaOH. Se dejaron en agitación durante 24 h a temperatura ambiente y finalmente las concentraciones

de litio se determinaron por medio de un espectrómetro de plasma de acoplamiento inductivo de emisión óptica (ICP-OES) modelo Perkinelmer Avio 500 Max.

4.3.6. Isotermas de adsorción

Los datos experimentales del equilibrio de adsorción se recopilaron de la siguiente manera: se prepararon soluciones de Li con concentraciones de 20, 40, 60, 80, 100 mg/L, las cuales se ajustaron a un pH de 12.0 utilizando NaOH. Luego, se agregaron 10 mL de estas soluciones y 0.01 g de KHMO en tubos de centrifuga de 15 mL, los cuales se mantuvieron en agitación a 100 rpm durante un período de 24 horas a una temperatura constante de 25°C. Después de este lapso de tiempo, se procedió a centrifugar los tubos para separar la solución del KHMO, y posteriormente se determinó la concentración final de litio empleando un espectrómetro de plasma de acoplamiento inductivo de emisión óptica (ICP-OES) modelo Perkinelmer Avio 500 Max.

Las ecuaciones de Langmuir y Freundlich que se presentan a continuación fueron utilizadas para el ajuste de los datos experimentales de equilibrio.

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \quad \text{Ecuación 26}$$

$$q_e = K_F C_e^{\left(\frac{1}{n}\right)} \quad \text{Ecuación 27}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción en equilibrio (mg/g), C_e la concentración de Li^+ en equilibrio (mg/L), q_m es la capacidad máxima de adsorción (mg/g), K_L es la constante de Langmuir (L mg^{-1}), K_F es la constante de Freundlich (L g^{-1}) y n es la constante indicativa de la intensidad de adsorción.

4.3.7. Efecto de la temperatura

Se evaluó el impacto de la temperatura en la capacidad de adsorción de litio en el material KHMO, con el propósito de identificar las mejores condiciones para el tratamiento de salmuera en un entorno geotérmico real destinado a la generación de energía eléctrica. Según la literatura, se ha documentado que el agua geotérmica puede encontrarse dentro de un rango de temperatura que va desde

los 25 hasta los 80°C [82] [122]. Para emular estas condiciones térmicas, se llevaron a cabo experimentos a temperaturas de 25, 38, 50, 62 y 75°C, utilizando una solución de litio con una concentración de 100 mg/L. Se procedió a ajustar el pH de la solución a 12 utilizando NaOH. La capacidad de adsorción se determinó conforme al procedimiento descrito previamente en la sección 4.4.5.

4.3.8. Selectividad de adsorción de Li

Los experimentos de selectividad de adsorción se realizaron utilizando 0.01 g de KHMO en un volumen de 10 mL de las soluciones a diferente pH preparadas como se indica en la Tabla 8, se dejaron en agitación durante 24 h y a 25°C. Después se realizó un proceso de centrifugación y se separó el material KHMO de las soluciones a diferente pH con el fin de ser analizada mediante Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP-OES) modelo Agilent 5800. Una vez obtenidas las concentraciones de litio y de los cationes de competencia Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} y K^+ después del proceso de adsorción se calcularon el coeficiente de distribución K_{di} y el factor de separación $\alpha_i (\frac{Li}{M_i})$ utilizando las siguientes ecuaciones:

$$K_{di} = \frac{q_{ei}}{C_{ei}} \text{ Ecuación 28}$$

$$\alpha_i (\frac{Li}{M_i}) = \frac{K_{Li}}{K_{di}} \text{ Ecuación 29}$$

Donde q_{ei} es la capacidad de adsorción de Li en equilibrio (mg/g) de cada elemento analizado y C_{ei} es la concentración en equilibrio de cada elemento.

Tabla 8. Concentraciones de los diferentes cationes de competencia en las soluciones a diferente pH.

Concentración de cationes de competencia (mg/L)					
pH	Ca ²⁺	Li ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺
6	350	395	366	428	324
8	381	387	351	415	325
10	320	375	355	407	415
12	220	404	370	62	3110

4.3.9. Reusabilidad del KHMO

La reusabilidad del KHMO se evaluó mediante cinco ciclos sucesivos de adsorción/desorción utilizando una solución sintética de litio con una concentración inicial de 100 mg/L. El pH de la solución se ajustó a 12 mediante adición de NaOH. Después de cada ciclo de adsorción, el material se regeneró con una solución 0.5 M de HCl durante 24 h, se lavó con agua desionizada y etanol, y finalmente se secó en horno a 60 °C antes de ser utilizado en el siguiente ciclo de adsorción

4.4. Resultados y Discusión

4.4.1. Síntesis de un óxido híbrido de manganeso y potasio KLMO

Se realizó la síntesis hidrotermal del material variando el tiempo en el microondas durante 15, 30 minutos y 1 hora, es importante señalar que en comparación a otras síntesis reportadas de tamices iónicos en los materiales utilizados en este capítulo no se realiza el proceso de calcinación.

Los patrones de difracción de rayos X de los materiales obtenidos en cada tiempo se pueden apreciar en la Figura 31. Este análisis de difracción reveló la presencia de la fase de óxidos de manganeso y potasio $K_{0.312}Mn_{0.976}O_2(H_2O)_{0.37}$ (PDF 01-074-7891) con picos principales en 12.3°, 25.1°, 37.5°, 41.2° y 66° en los materiales obtenidos a 15 y 30 minutos. Se puede observar por el ancho en los

picos de los patrones de difracción que de 15 a 30 minutos hay un aumento en la cristalinidad del material.

Finalmente, en el material de la síntesis con duración de 1 hora se reveló la presencia de una segunda fase además de los óxidos de manganeso y potasio. Se observa la fase espinela de óxidos de litio y manganeso LiMn_2O_4 (PDF 35-0782) con picos principales en 18.66° , 36.30° , 44.1° y 63.80° . Después de 1 hora bajo las condiciones hidrotermales en microondas, es posible que la fase de $\text{K}_{0.312}\text{Mn}_{0.976}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.37}$ se forme primero, y luego actúe como plantilla para la nucleación y crecimiento de la fase de LiMn_2O_4 . La presencia de esta fase es ideal ya que es la que favorece a que el material actúe como tamiz iónico. A este material con la presencia de las dos fases se le otorgó el nombre de “KLMO”.

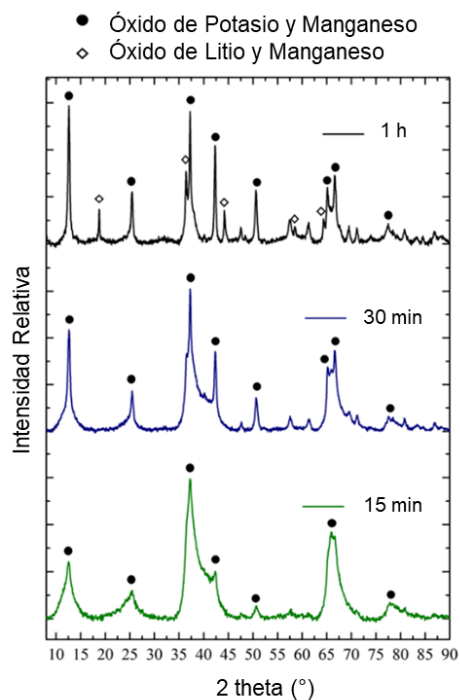


Figura 31. Patrones de difracción de rayos X de KLMO en diferentes tiempos de síntesis en el microondas (15, 30 minutos y 1 hora).

4.4.2. Lixiviación de litio del material (KHMO)

La Figura 32 presenta el porcentaje de litio y de manganeso perdidos con respecto a la cantidad inicial en el KLMO. Como se menciona anteriormente en la sección de metodología se evaluó la lixiviación de litio del material con una solución de HCl a 0.5 M a diferentes tiempos, en esta ocasión de 3, 6 y 24 horas ya. Los tiempos fueron elegidos ya que se encuentran dentro del rango comúnmente reportado en la literatura en el proceso de lixiviación del litio, los cuales suelen variar de pocas horas hasta un día dependiendo del material.

La lixiviación del litio fue del 85 al 93 %, mientras que del manganeso fue del 4.6 al 5.1 %. Este porcentaje concuerda con los materiales reportados anteriormente en la sección de revisión de la literatura en los cuales los LMO fueron sometidos a un proceso de dopaje con otros metales como Co, Fe o Al. Se puede observar que en el caso de la disolución del manganeso no hay una diferencia significativa entre los tres tiempos evaluados lo cual favorece a la conservación de la estructura.

Con el fin de alcanzar una mayor lixiviación de litio se seleccionó el tiempo de 24 h como el adecuado en el proceso de lixiviación con una extracción de litio del 93%. Al material después del proceso de lixiviación ácida se le otorgó la nomenclatura de “KHMO”.

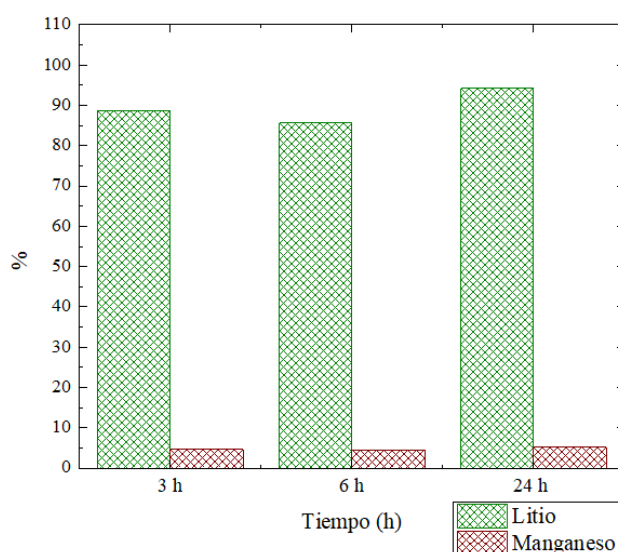


Figura 32. Extracción del litio del material KLMO utilizando HCl al 0.5M a diferentes tiempos.

En la Figura 33 se muestran los patrones de difracción de rayos X del material KLMO y del material después del proceso de lixiviación de litio KHMO. Se puede observar que después del lavado ácido se presenta una disminución en la intensidad de los picos principales de la fase $\text{K}_{0.312}\text{Mn}_{0.976}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.37}$ (PDF 01-074-7891) acompañada de un incremento en la definición e intensidad de los picos asociados a la fase espinela de LiMn_2O_4 (PDF 35-0782). La predominancia de esta última fase en el KHMO favorece la selectividad hacia iones Li^+ durante los procesos de adsorción posteriores.

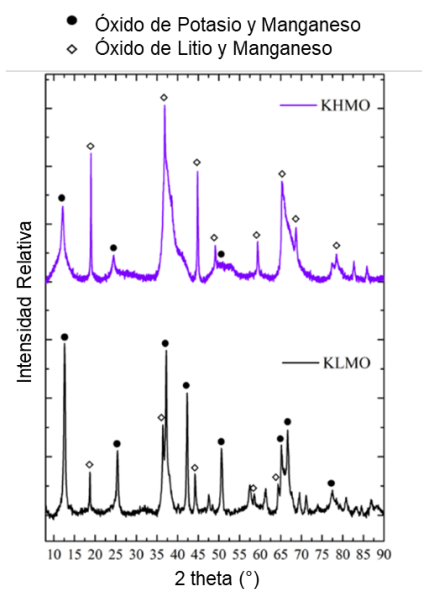


Figura 33. Patrones de difracción de rayos X de los materiales KLMO y KHMO.

4.4.3. Morfología del KLMO y KHMO

En la Figura 33 a) y b) se exhiben las imágenes de microscopía electrónica de barrido (MEB) a diferentes aumentos del material KLMO. Se aprecia una morfología definida por láminas o placas con forma hexagonal. Estas estructuras presentan tamaños de partícula en el rango de 674 a 932 nm como se indica en la Figura 33 b). El análisis elemental (Figura 33c) confirma la presencia de los elementos O, Mn y K, lo que es coherente con la composición esperada con las fases LiMn_2O_4 y $\text{K}_{0.312}\text{Mn}_{0.976}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.37}$ identificadas previamente en la difracción de rayos X.

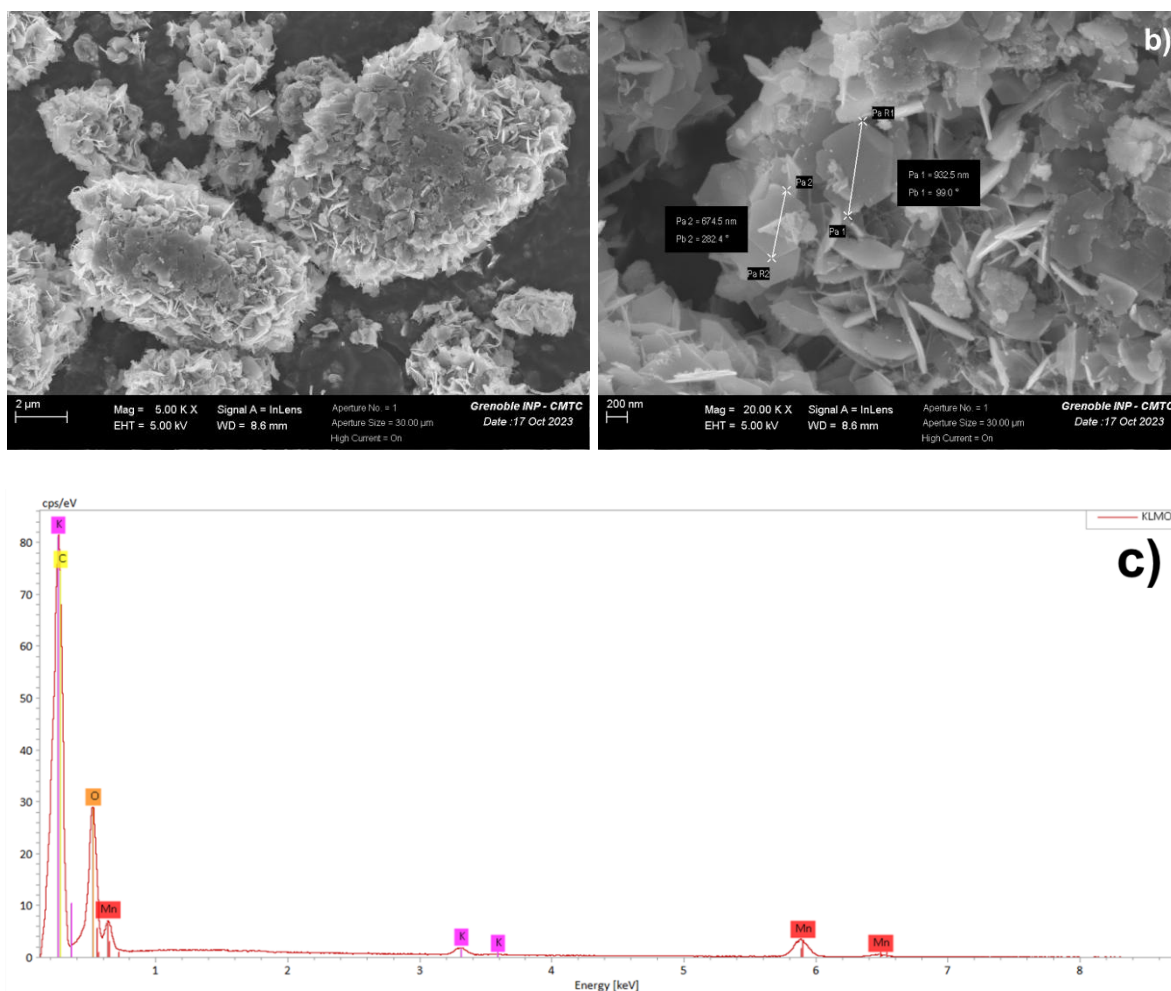


Figura 34. a) Micrografía MEB KLMO a X5.000 b) a X20.000 y c) análisis EDS de KLMO.

Por otro lado, las micrográficas del material KHMO después del proceso de lixiviación del litio se presentan en la Figura 35 (a, b y c). A diferencia del KLMO que presentó exclusivamente estructuras laminares hexagonales, el KHMO exhibe adicionalmente partículas esféricas de menor tamaño. Este cambio morfológico puede atribuirse al intercambio catiónico entre Li^+ y H^+ durante el lavado ácido, el cual promueve un reacomodo estructural parcial y la formación de agregados esféricos.

Debido a la coexistencia de ambas morfologías en el material KHMO, se realizó un análisis elemental puntual en las regiones señaladas en la Figura 35 c), con el fin de determinar si existían diferencias composicionales entre las zonas laminares y esféricas. Los resultados muestran que ambas presentan la misma composición elemental, principalmente O, Mn y K, sin variaciones significativas en las proporciones relativas. Esto indica que el cambio observado es de naturaleza morfológica más que composicional, y que la estructura del óxido de manganeso se mantiene estable tras el proceso de lavado ácido.

La presencia de partículas esféricas de menor tamaño podría contribuir a aumentar el área superficial específica, favoreciendo a los procesos de adsorción de litio en etapas posteriores.

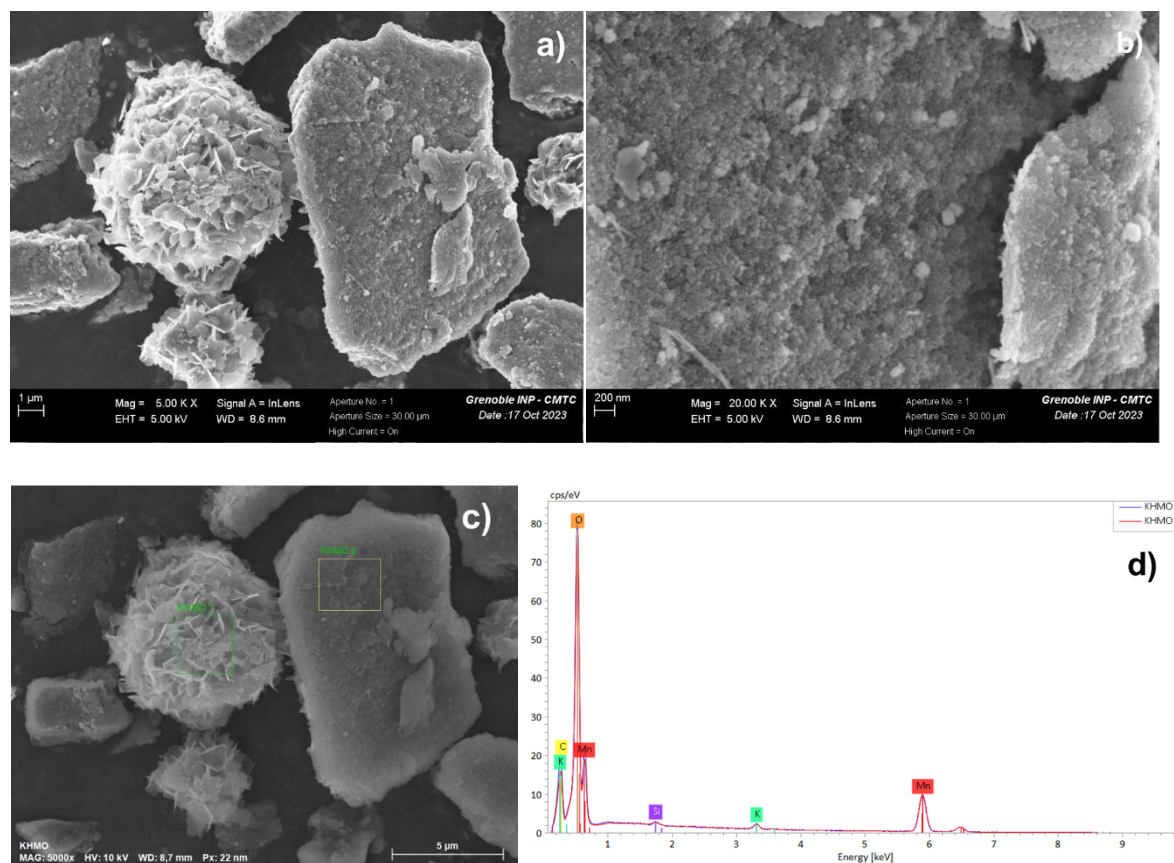


Figura 35. a) Micrografía MEB de KHMO a X5.000 b) a X20.000 c) a X5.000 y d) X50.000 análisis EDS de KHMO.

4.4.4. Propiedades de textura de los materiales KLMO y KHMO

La Figura 36 presenta las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los materiales KLMO y KHMO. Estos análisis se realizaron con el propósito de comparar sus propiedades texturales y evaluar el efecto del lavado ácido para la lixiviación de litio sobre la estructura porosa. En ambos materiales, se observa una isoterma tipo IV con histéresis, lo cual indica que ambos casos presentan una naturaleza mesoporosa, con diámetros de poro entre 2 y 50 nm, de acuerdo con la clasificación de IUPAC.

En la Tabla 9 se resumen las propiedades texturales de los materiales KLMO y KHMO. Se observa que el área superficial específica (BET) se incrementa de 267 m²/g en el KLMO a 296 m²/g en el KHMO después del proceso de lixiviación de litio. Este aumento puede atribuirse a una ligera reestructuración del material durante el intercambio iónico Li⁺/H⁺, que genera la apertura de canales, favoreciendo la accesibilidad de los poros.

Al comparar los valores obtenidos con los reportados en la literatura para materiales similares (Tabla 9), se observa que el KLMO y KHMO presentan áreas superficiales significativamente mayores que los tamices iónicos modificados con metales como Na, La, Fe o Al, cuyos valores se encuentran en el rango de 29 a 47 m²/g. Este resultado sugiere que la ruta hidrotermal asistida por microondas, junto con la ausencia de una etapa de calcinación, favorece la obtención de materiales de alta porosidad y una superficie mas desarrollada.

En conjunto, estos resultados indican que el proceso de lixiviación de litio no solo preserva la estructura mesoporosa, sino que también mejora su área superficial lo que puede incrementar la cantidad de sitios activos para la adsorción de litio.

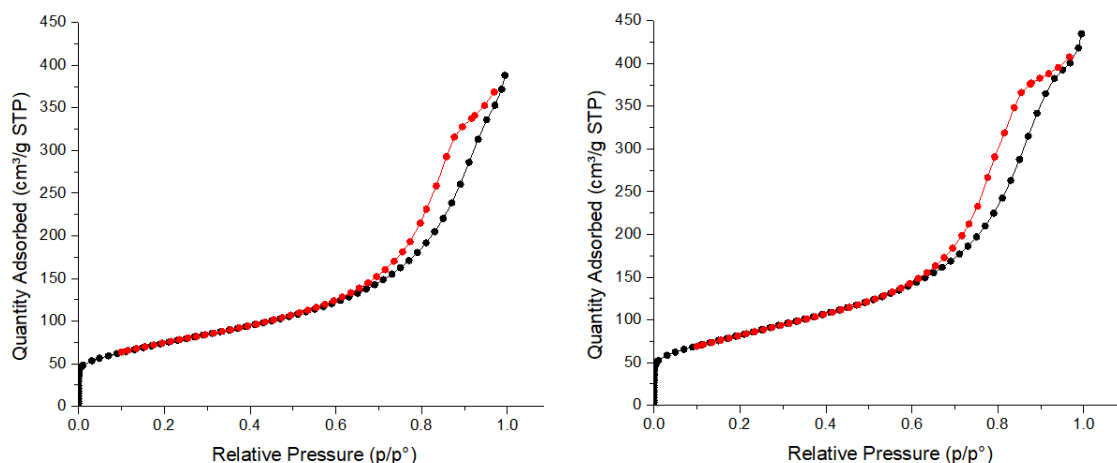


Figura 36. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de a) KLMO y b) KHMO.

Tabla 9. Propiedades de Textura de los materiales KLMO y KHMO.

Material	Área Superficial (m ² /g)	Volumen de Poro (cm ³ /g)	Referencia
KLMO	267	0.0116	Este trabajo
KHMO	296	0.0011	Este trabajo
LiMnO ₂ - Na	29	-	[123]
LiMnO ₂ - La	47	0.0836	[124]
Li _{1.33} Mn _{1.67} O ₄ - Fe	44	-	[125]
Li _{1.6} Mn _{1.6} O ₄ - Al	43	-	[126]

La Figura 36 presenta los resultados del análisis de distribución de tamaños de poro para los materiales KLMO y KHMO por el método BJH. Se observa que la distribución de poros en ambos materiales sigue un patrón similar, con picos en el rango de los 10 nm, lo que indica una estructura predominantemente mesoporosa. El material KLMO muestra una mayor concentración de poros en torno a los 10 nm, mientras que el KHMO, después del proceso de lixiviación de litio, presenta una leve expansión en el rango de los poros más grandes (alrededor de 30 nm), lo

cual es consistente con el aumento en el área superficial descrito en la discusión anterior.

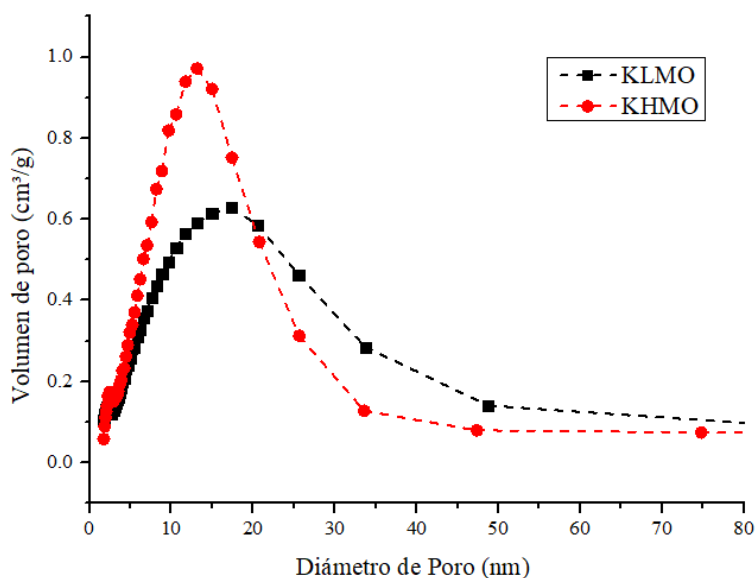


Figura 37. Distribución del tamaño de poro de los materiales LMO-C y HMO utilizando el modelo de BJH.

4.4.5. Espectroscopía Infrarroja

En la Figura 38 se presentan los espectros FTIR de los materiales KLMO y KHMO, obtenidos antes y después del proceso de lixiviación de litio, respectivamente. En ambos casos se observa una banda intensa en la región comprendida entre 500 y 600 cm^{-1} , que puede atribuir a las vibraciones de estiramiento Mn-O características de la estructura tipo espinela [127].

La presencia en esta señal en ambos materiales indica que la red cristalina del óxido de manganeso se mantiene después del lavado ácido. Sin embargo, la ligera disminución en la intensidad de dicha banda en el material KHMO sugiere modificaciones en el entorno del Mn-O posiblemente asociadas a la extracción del ion Li^+ .

Adicionalmente, en el espectro del KLMO se observa una banda ancha aproximadamente en 3400 cm^{-1} y otra en 1630 cm^{-1} , relacionadas con los grupos de -OH y del agua adsorbida [128]. Estas señales disminuyen notablemente en el

KHMO, lo que se puede atribuir a la eliminación de especies hidroxiladas y de agua superficial después del lavado ácido.

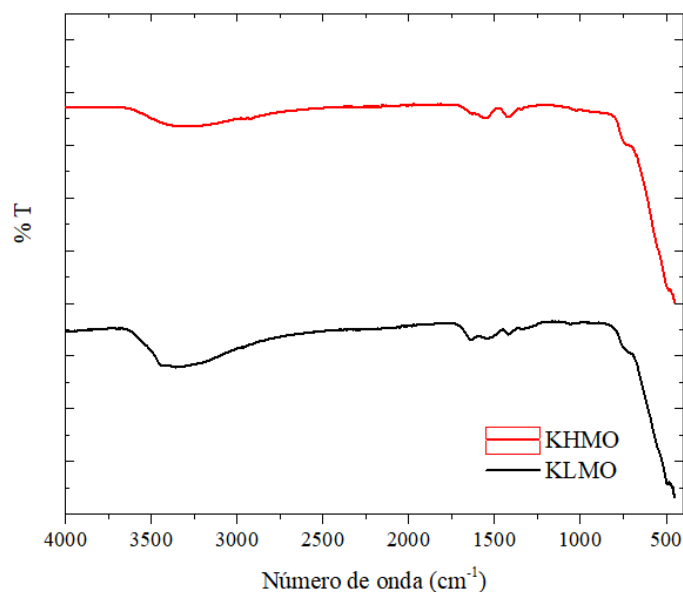


Figura 38. Espectro FTIR de los materiales KLMO y KHMO.

4.4.6. Cinética de adsorción del Li⁺

La Figura 39 muestra la cinética de adsorción de Li⁺ sobre el material KHMO con una concentración inicial de 100 mg/L a pH 12 y 25 °C. Se observa un incremento rápido en la cantidad de litio adsorbido durante las primeras horas del proceso, alcanzándose el equilibrio aproximadamente a las seis horas. Este comportamiento indica una cinética de adsorción eficiente, asociada a una alta afinidad del material hacia los iones de litio bajo condiciones alcalinas.

Los datos experimentales fueron ajustados a los modelos cinéticos de pseudo primer orden (PFO) y pseudo segundo orden (PSO), representados en la Figura 39 mediante líneas punteadas de color morado y naranja, respectivamente. Los parámetros obtenidos del ajuste no lineal mediante el algoritmo de Levenberg–Marquardt se presentan en la Tabla 10. De acuerdo con los coeficientes de correlación (R^2), el modelo de pseudo segundo orden muestra el mejor ajuste a los

datos experimentales ($R^2 = 0.9829$), lo que sugiere que el proceso de adsorción está controlado predominantemente por interacciones químicas, posiblemente mediante un mecanismo de intercambio iónico. En este modelo, la capacidad teórica de equilibrio (q_e) fue de 15.07 mg/g y la constante cinética (k_2) de 0.1288 g $\text{mg}^{-1} \text{min}^{-1}$, confirmando la rapidez y eficiencia del proceso bajo estas condiciones.

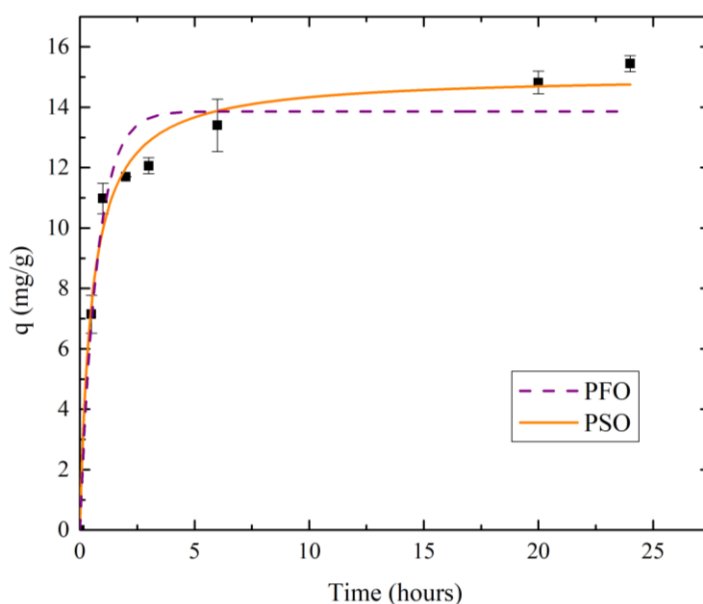


Figura 39. Cinética de KHMO a pH 12, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 100 mg/L como concentración inicial de litio.

Tabla 10. Parámetros cinéticos de la adsorción del litio sobre el material KHMO a un pH de 12.

Material	Pseudo Primer Orden			Pseudo Segundo Orden		
	q_e PFO (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_e PSO (mg/g)	k_2 (g/mg*min)	R^2
KHMO (pH 12)	13.86	1.3641	0.9459	15.07	0.1288	0.9829

4.4.7. Efecto del pH en la adsorción de Li^+

La Figura 40 ilustra cómo varía la adsorción de litio en el material KHMO según el pH de la solución. Es notable que el pH ejerce una influencia significativa sobre este proceso, observándose que la cantidad de litio adsorbido aumenta conforme

asciende el pH. Es destacable el aumento considerable en la capacidad de adsorción después de superar un pH de 8, alcanzando un pico de 21.18 mg/g a un pH de 13.5. Este fenómeno puede explicarse principalmente por dos factores: el incremento del pH provoca una carga negativa en los sitios superficiales del material, lo que facilita la atracción de cationes, y la neutralización de los iones de hidrógeno, reduciendo así su competencia con el litio por los sitios de adsorción [82].

Estudios previos en óxidos de manganeso que han sido modificados con otros metales como el Na han reportado tendencias similares. Por ejemplo Qian y colaboradores observaron que la capacidad de adsorción de $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ - Na aumenta conforme el pH de la solución es más alcalino, lo que como en este trabajo indica que las soluciones fuertemente ácidas favorecen la adsorción de Li^+ [123].

Aunque la capacidad de adsorción máxima se alcanza a pH 13.5, se seleccionó pH 12 para los experimentos subsiguientes con el fin de evitar la precipitación de especies metálicas en solución, manteniendo condiciones estables de operación para la evaluación del desempeño del material.

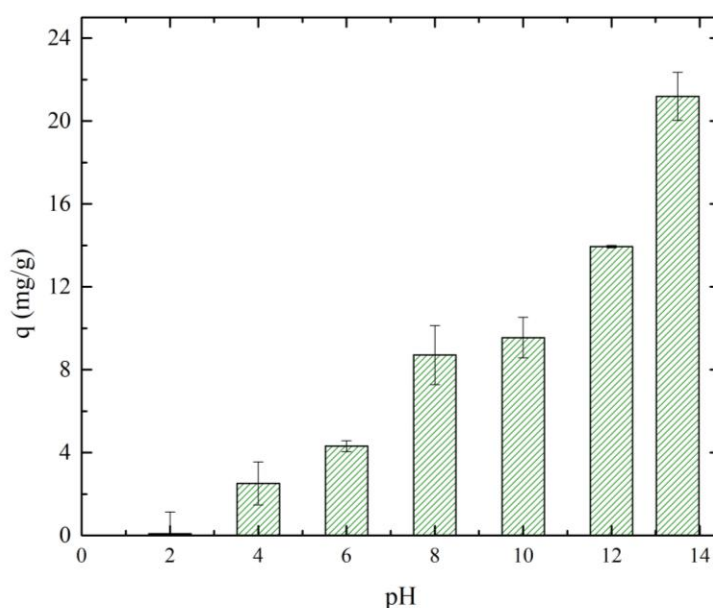


Figura 40. Efecto del pH en la capacidad de adsorción de litio en el material KHMO a 25°C.

4.4.8. Isotherma de adsorción de Li^+

El equilibrio termodinámico del proceso de intercambio entre la fase líquida y el material KHMO se representa mediante la isoterma de adsorción mostrada en la Figura 41. Se observa una capacidad máxima de adsorción de 18.65 mg/g a pH 12 y 25 °C, lo que evidencia un rendimiento notable del material en la captura de iones de litio. Este valor supera al obtenido para el material HMO (obtenido en el capítulo anterior), lo que sugiere que la modificación con potasio contribuye a una mayor afinidad del adsorbente hacia el ion Li^+ y a una mejora en la eficiencia del proceso.

Los datos experimentales fueron ajustados a las ecuaciones de Langmuir y Freundlich representados con las líneas azul y verde respectivamente en la Figura 41, y los parámetros obtenidos se presentan en la Tabla 11. La ecuación de Freundlich mostró el mejor ajuste a los datos experimentales, con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.9931$, en comparación con el modelo de Langmuir ($R^2 = 0.9762$). Este resultado indica que la adsorción de litio sobre el material KHMO ocurre en una superficie heterogénea con diferentes sitios activos y energías de adsorción, característica que es adecuadamente descrita por la ecuación de Freundlich.

El valor del parámetro $1/n = 0.3165$ se encuentra dentro del rango $0 < 1/n < 1$, lo que confirma que el proceso de adsorción es favorable y espontáneo. Asimismo, el valor del coeficiente $K_f = 3.9788$ refleja una alta capacidad del material para retener iones de litio, consolidando el potencial del KHMO como un adsorbente eficiente para la recuperación de litio a partir de soluciones acuosas.

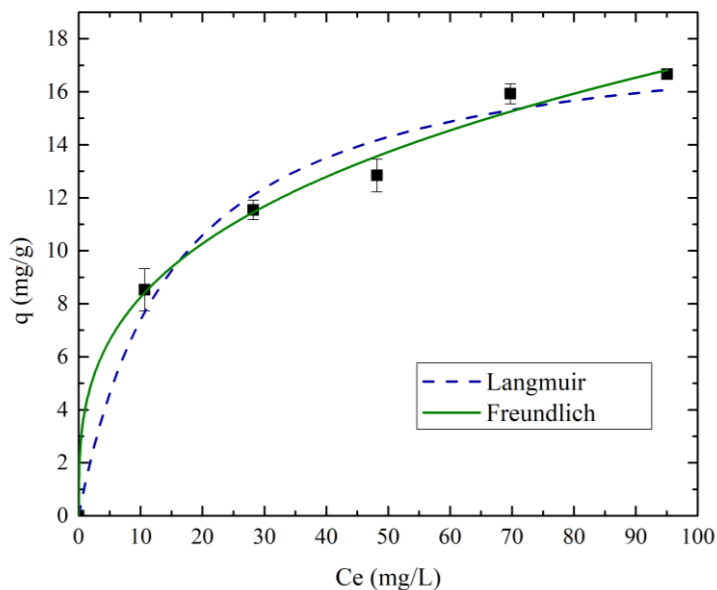


Figura 41. Isotherma de adsorción de litio del material KHMO a pH 12, $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabla 11. Parámetros termodinámicos para KHMO en la recuperación de litio usando las ecuaciones de Langmuir y Freundlich.

Material	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max}	K_L	R^2	K_f	$1/n$	R^2
KHMO	18.65	0.0655	0.9762	3.9788	0.3165	0.9931

4.4.9. Efecto de la Temperatura

La Figura 42 presenta los resultados de la capacidad de adsorción de litio del material KHMO en función de la temperatura, evaluada en un rango de 25 a 75 °C utilizando únicamente una solución sintética de litio. Se observa un incremento progresivo de la capacidad de adsorción conforme aumenta la temperatura, alcanzando un valor máximo de 28.75 mg/g a 75 °C. Este comportamiento es consistente con lo reportado en la literatura, donde la adsorción de litio en materiales basados en óxidos de litio y manganeso se describe como un proceso endotérmico que se ve favorecido por la mayor movilidad iónica y la difusión más eficiente de los iones de litio hacia los sitios activos del material [107] [108].

Comparando con los resultados obtenidos en el capítulo anterior, donde se utilizaron tanto soluciones sintéticas como salmueras geotérmicas reales, se aprecia que el material KHMO exhibe capacidades de adsorción significativamente mayores en todas las condiciones de temperatura cuando se emplea únicamente la solución sintética. Por ejemplo, a 25 °C la capacidad de adsorción se incrementa de 7.6–8.88 mg/g (según el tipo de agua usada previamente) a 15.86 mg/g, lo que indica un desempeño mejorado del material bajo estas condiciones controladas. Además, la diferencia entre la capacidad de adsorción a bajas y altas temperaturas es más pronunciada, evidenciando un aumento de casi 13 mg/g al pasar de 25 a 75 °C. Esto sugiere que la eficiencia del KHMO puede optimizarse notablemente mediante el control térmico, un aspecto de relevancia para el diseño de procesos de recuperación de litio en entornos geotérmicos.

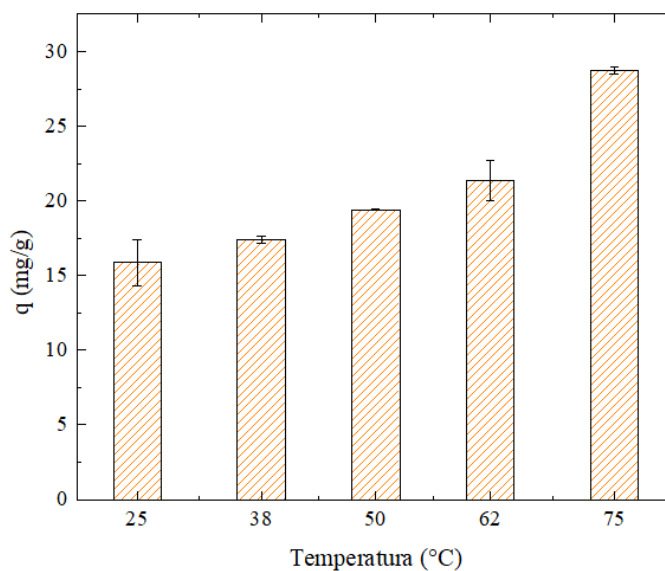


Figura 42. Capacidad de adsorción de KHMO a diferentes temperaturas con pH de 12.

4.4.10. Reusabilidad del material

Los resultados obtenidos, presentados en la Figura 43, muestran que la capacidad de adsorción del KHMO disminuye progresivamente con cada ciclo, pasando de 9.25 mg/g en el primer ciclo a 4 mg/g en el quinto ciclo. Esta disminución indica

una reducción acumulativa en la eficiencia del material tras sucesivos ciclos de adsorción-desorción.

Este comportamiento se asemeja con lo reportado para otros materiales HMO, donde la pérdida de capacidad de adsorción se atribuye a la regeneración incompleta y a posibles interacciones residuales de los iones de litio con la superficie del material [129]. A diferencia de estudios previos en el que evaluaron HMO con agua geotermal, en este caso, al emplearse únicamente solución sintética de litio, la influencia de impurezas o iones competidores queda descartada, sugiriendo que la disminución observada está principalmente relacionada con la estabilidad intrínseca del KHMO bajo condiciones repetidas de adsorción y regeneración.

En comparación con el material HMO evaluado previamente en el capítulo anterior, que presentó una disminución del 28 % tras cinco ciclos al usar solución sintética y una mayor pérdida en presencia de agua geotermal, el KHMO muestra una caída más marcada de la capacidad de adsorción ($\approx 57\%$) en los mismos cinco ciclos. Esto resalta la importancia de la pureza de la solución para la evaluación de la estabilidad del adsorbente y la diferencia en comportamiento entre ambos materiales.

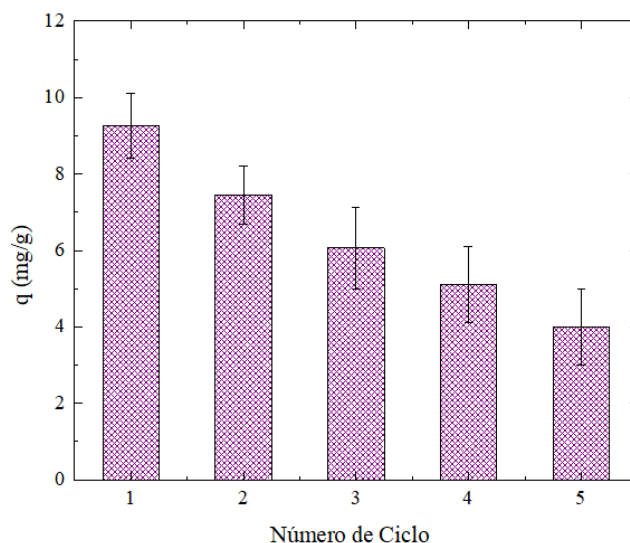


Figura 43. Ciclos de adsorción de litio del material KHMO a 25°C con pH de 12 y $C_0=100$ mg/L.

4.4.11. Selectividad

La selectividad del material KHMO hacia el ion litio se evaluó mediante el cálculo del factor de separación (α) de los principales cationes de competencia presentes en una salmuera simulada a diferentes valores de pH. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 12, mientras que en la Figura 44 se muestran las variaciones del factor de separación en función del pH para los iones Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} y Na^+ . En cada gráfica se incluye una línea roja punteada que representa el valor de referencia correspondiente al litio ($\alpha = 1$), lo que permite visualizar con claridad el grado de selectividad del material frente a cada catión.

Se observa que el comportamiento del factor de separación depende notablemente del pH de la solución. En general, se espera que valores de α mayores a 1 indiquen una mayor selectividad del material hacia el litio, ya que implican una menor adsorción del catión competidor. En este sentido, el material KHMO muestra una selectividad variable según el tipo de ion. Por ejemplo, el Na^+ presenta valores de α superiores a 1 en la mayoría de los pH evaluados, especialmente en condiciones neutras y ligeramente básicas, lo que indica una preferencia del material por el litio frente al sodio. De manera similar, el K^+ mantiene valores cercanos o ligeramente superiores a 1, mientras que los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} muestran una mayor sensibilidad al pH, con factores de separación que alcanzan sus máximos en pH 12 y pH 10, respectivamente. Estos resultados sugieren que la competencia iónica está fuertemente influenciada por la concentración de protones en la solución, afectando la interacción entre los sitios activos del material y los diferentes cationes.

Al comparar estos resultados con los obtenidos previamente en el capítulo anterior para el material HMO (Tabla 7), se observa que los factores de separación del KHMO son considerablemente menores. En el caso del HMO, los valores de $\alpha(\text{Li}/\text{Mi})$ alcanzaron magnitudes mucho más elevadas [Na^+ (14.90), Mg^{2+} (30.00), Ca^{2+} (145.61) y K^+ (334.88)] lo que demuestra una mayor capacidad de este material para discriminar entre el litio y los cationes de competencia. Esta diferencia podría atribuirse a modificaciones estructurales en el KHMO derivadas a

la presencia de potasio, las cuales pueden haber alterado la distribución o accesibilidad de los sitios activos responsables de la selectividad iónica. No obstante, el KHMO mantiene una respuesta coherente con el efecto de tamiz iónico característico de los óxidos tipo espinela, mostrando aún una afinidad preferencial por el litio frente a otros cationes de mayor radio iónico.

En conjunto, los resultados confirman que, aunque la selectividad del KHMO es menor en comparación con el HMO, el material conserva una tendencia favorable hacia la adsorción preferencial de litio. Esta característica es especialmente relevante para su aplicación en sistemas de recuperación de litio a partir de soluciones multicomponentes, donde la selectividad constituye un factor determinante en la eficiencia del proceso.

Tabla 12. Factor de separación de los principales cationes de competencia a 25 °C en una salmuera simulada a diferente pH.

Factor de Separación α					
pH	Ca	Li	K	Mg	Na
6	1.078	1	1.216	0.762	3.541
8	0.335	1	1.029	2.678	2.443
10	1.012	1	1.086	6.002	1.902
12	1.552	1	1.933	0.000	0.712

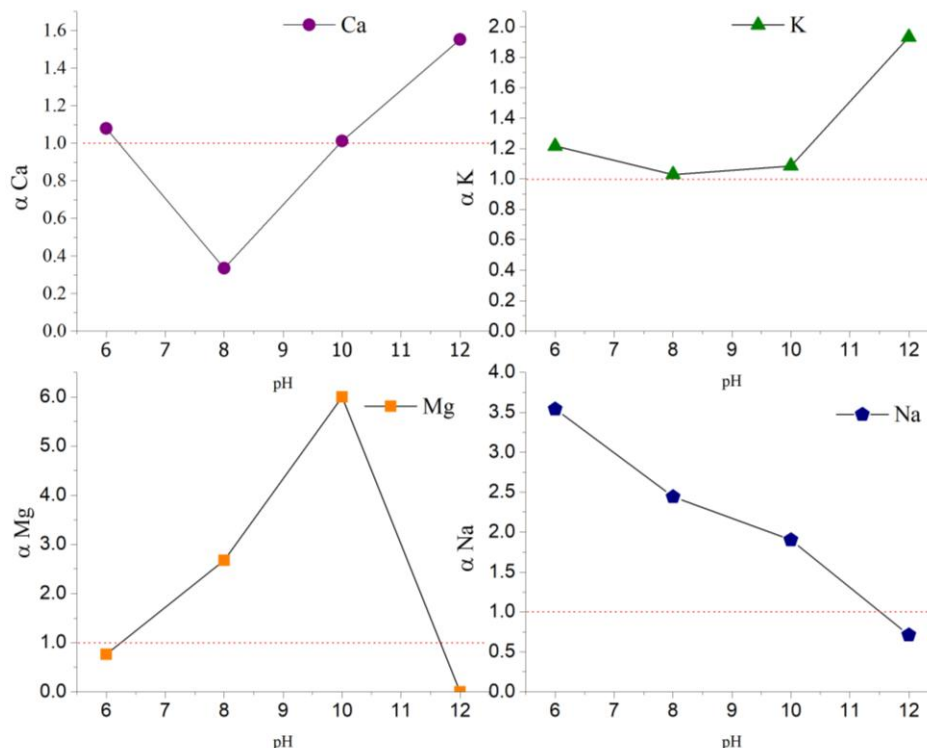


Figura 44. Factor de separación de los cationes de competencia Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} y Na^+ a diferente pH de solución.

4.5. Conclusiones

Este estudio demostró la síntesis exitosa de un óxido híbrido de manganeso y potasio (KHMO) mediante un método hidrotermal asistido por microondas, sin requerir una etapa de calcinación. La formación del material precursor KLMO con fases mixtas de $K_{0.312}Mn_{0.976}O_2(H_2O)_{0.37}$ y $LiMn_2O_4$, y su posterior lixiviación de litio ácida con HCl, permitió obtener el material KHMO con una estructura predominantemente tipo espinela. El proceso de lixiviación alcanzó una extracción de litio del 93 % con una mínima pérdida de manganeso (< 5 %), preservando la integridad cristalina y promoviendo una ligera reorganización estructural que resultó en una morfología mixta laminar esférica y en un incremento del área superficial específica de 267 a 296 m^2/g .

Los estudios de adsorción confirmaron un desempeño sobresaliente del material KHMO para la captura de iones de litio. La capacidad máxima de adsorción

alcanzó un valor de 18.65 mg/g a 25 °C y pH 12, ajustándose al modelo de Freundlich ($R^2 = 0.9931$), lo que indica la presencia de sitios activos heterogéneos y un proceso de adsorción favorable. La cinética de adsorción siguió el modelo de pseudo-segundo orden ($R^2 = 0.9829$), sugiriendo que la retención de litio ocurre principalmente mediante un mecanismo de intercambio iónico. Además, el aumento de temperatura favoreció el proceso, alcanzándose una capacidad de 28.75 mg/g a 75 °C, lo que evidencia un comportamiento endotérmico asociado a una mayor movilidad y difusión de los iones Li^+ .

El estudio del efecto del pH reveló que la adsorción de litio se incrementa en condiciones alcalinas, alcanzando un máximo a pH 13.5, mientras que las pruebas de reusabilidad mostraron una disminución progresiva en la capacidad de adsorción tras cinco ciclos consecutivos ($\approx 57\%$), atribuible a la regeneración incompleta y a la estabilidad intrínseca del material. En cuanto a la selectividad, aunque el KHMO presentó factores de separación inferiores a los del HMO, mantuvo una afinidad preferencial por el ion Li^+ frente a los cationes competidores Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} , confirmando su comportamiento característico de tamiz iónico.

En conjunto, los resultados obtenidos evidencian que la incorporación de potasio en la estructura del óxido de manganeso y la ruta de síntesis empleada mejoran significativamente las propiedades texturales y la capacidad de adsorción de litio del material, consolidando al KHMO como un adsorbente prometedor para la recuperación sustentable de litio a partir de soluciones acuosas. No obstante, será necesario optimizar las condiciones de regeneración y explorar la respuesta del material en salmueras reales para evaluar su desempeño a largo plazo bajo condiciones más complejas.

Capítulo 5. Conclusiones Generales

El presente trabajo demostró el desarrollo y evaluación de materiales basados en óxidos de litio y manganeso sintetizados mediante el método hidrotermal asistido por microondas, orientados a la recuperación de litio desde fuentes no convencionales. A lo largo de esta investigación se exploraron dos generaciones de materiales: los tamices de ion litio convencionales (LMO y HMO), y una segunda familia modificada con potasio (KLMO y KHMO), con el propósito de mejorar su desempeño en términos de capacidad de adsorción, estabilidad estructural y selectividad hacia el ion Li^+ .

En el Capítulo 3, los materiales LMO y HMO mostraron un comportamiento prometedor frente a soluciones sintéticas y salmueras geotérmicas reales. La síntesis asistida por microondas permitió obtener materiales con una morfología homogénea y una fase cristalina bien definida. Los resultados de adsorción evidenciaron capacidades máximas de 8.8 mg/g para soluciones sintéticas y 7.6 mg/g para salmuera geotérmica, valores que confirman su potencial en la retención selectiva de litio incluso en medios complejos. No obstante, estos materiales presentaron limitaciones en su estabilidad y reusabilidad, ya que la capacidad de adsorción disminuyó significativamente tras varios ciclos de regeneración. Este comportamiento sugiere una degradación estructural parcial del material o una pérdida progresiva de sitios activos, aspectos que limitan su aplicación continua.

En el Capítulo 4, la incorporación de iones potasio generó los materiales KLMO y KHMO, los cuales mostraron una mejora significativa en la capacidad de adsorción, alcanzando hasta 18.65 mg/g, más del doble que los materiales convencionales. La estructura mesoporosa se vio favorecida, permitiendo un acceso más eficiente a los sitios activos y una mayor estabilidad frente a la lixiviación. No obstante, en términos de selectividad, los materiales modificados fueron menos selectivos hacia Li^+ que los HMO, con factores de separación más bajos, indicando que la adsorción de otros cationes competidores fue más significativa. Además, la reusabilidad del KHMO mostró una disminución gradual

de la capacidad, de 9.25 mg/g en el primer ciclo a 4 mg/g en el quinto ciclo, lo que sugiere que la modificación con potasio mejora la capacidad, pero no resuelve completamente la pérdida de rendimiento en ciclos repetidos.

En conjunto, los resultados reflejan que:

- **LMO/HMO:** Mejor selectividad, estabilidad estructural razonable, pero capacidad de adsorción menor.
- **KLMO/KHMO:** Mayor capacidad de adsorción y estabilidad frente a lixiviación, pero menor selectividad y reducción progresiva de reusabilidad.

El método hidrotermal asistido por microondas se consolidó como una ruta eficiente para sintetizar materiales con propiedades ajustables mediante modificaciones químicas, demostrando su potencial para la recuperación sustentable de litio.

5.1.Recomendaciones y Trabajos Futuros

Se recomienda enfocar futuras investigaciones en:

1. Optimización de la reusabilidad, mediante tratamientos de regeneración que minimicen la pérdida de capacidad en KLMO/KHMO.
2. Estudios estructurales avanzados, usando técnicas como XPS o espectroscopía Raman in situ, para comprender los mecanismos de intercambio iónico y la influencia de potasio en la estabilidad de los materiales.
3. Evaluación en condiciones reales, considerando matrices multicomponente y variaciones de temperatura, para validar la eficiencia de los materiales a escala piloto.
4. Diseño de óxidos híbridos con otros cationes estabilizantes, como Ni, Co o Al, buscando mejorar selectividad, capacidad y durabilidad de los tamices de ion litio.

En conclusión, esta investigación aporta al desarrollo de adsorbentes de litio más eficientes y sostenibles, demostrando que la modificación estructural con potasio

mejora la capacidad de adsorción, mientras que los materiales convencionales HMO mantienen la selectividad más alta hacia Li^+ , ofreciendo información valiosa para el diseño de futuras generaciones de tamices de ion litio.

REFERENCIAS

- [1] IPCC, "Global warming of 1.5°C. An IPCC Special Report on the impacts of global warming of 1.5°C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change," 2018. [Online]. Available: www.environmentalgraphiti.org.
- [2] K. Hund, D. La Porta, T. Fabregas, T. Laing, and J. Drexhage, *Minerals for Climate Action: The Mineral Intensity of the Clean Energy Transition*. 2020.
- [3] L. Zhang, C. Zhu, S. Yu, D. Ge, and H. Zhou, "Status and challenges facing representative anode materials for rechargeable lithium batteries," *J. Energy Chem.*, vol. 66, pp. 260–294, 2022, doi: 10.1016/j.jechem.2021.08.001.
- [4] H. C. Hesse, M. Schimpe, D. Kucevic, and A. Jossen, "Lithium-ion battery storage for the grid - A review of stationary battery storage system design tailored for applications in modern power grids," *Energies*, vol. 10, no. 12. 2017, doi: 10.3390/en10122107.
- [5] P. Greim, A. A. Solomon, and C. Breyer, "Assessment of lithium criticality in the global energy transition and addressing policy gaps in transportation," *Nature Communications*, vol. 11, no. 1. 2020, doi: 10.1038/s41467-020-18402-y.
- [6] R. B. Kaunda, "Potential environmental impacts of lithium mining," *J. Energy Nat. Resour. Law*, vol. 38, no. 3, pp. 237–244, 2020, doi: 10.1080/02646811.2020.1754596.
- [7] T. Wajima, K. Munakata, and T. Uda, "Adsorption behavior of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent," *Plasma Fusion Res.*, vol. 7, no. SPL.ISS.1, pp. 5–8, 2012, doi: 10.1585/pfr.7.2405021.
- [8] Secretaría de Economía, "Perfil de mercado del Litio," México, 2018.
- [9] Comisión Nacional del Litio, "Litio: Una fuente de energía una oportunidad para Chile," Santiago de Chile, 2015.
- [10] J. L. Dye, "Lithium chemical element," *The Editors of Encyclopaedia Britannica*, 2024. <https://www.britannica.com/science/lithium-chemical-element>.
- [11] P. Christmann, E. Gloaguen, J. F. Labbé, J. Melleton, and P. Piantone, *Global Lithium*

- [12] P. W. Gruber, P. A. Medina, G. A. Keoleian, S. E. Kesler, M. P. Everson, and T. J. Wallington, "Global Lithium Availability A Constraint for Electric Vehicles ?," *J. Ind. Ecol.*, vol. 15, no. 5, pp. 760–775, 2011, doi: 10.1111/j.1530-9290.2011.00359.x.
- [13] L. Borda and G. García, "Yacimientos de litio - El fin del reinado de los combustibles fósiles," in *Revista Comunicación de las ciencias de la Tierra*, no. 4, Argentina, 2020, p. 12.
- [14] H. Vikström, S. Davidsson, and M. Höök, "Lithium availability and future production outlooks," *Appl. Energy*, vol. 110, pp. 252–266, 2013, doi: 10.1016/j.apenergy.2013.04.005.
- [15] S. E. Kesler, P. W. Gruber, P. A. Medina, G. A. Keoleian, M. P. Everson, and T. J. Wallington, "Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits," *Ore Geol. Rev.*, vol. 48, pp. 55–69, 2012, doi: 10.1016/j.oregeorev.2012.05.006.
- [16] V. Flexer, C. F. Baspineiro, and 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.
- [17] T. T. Hien-Dinh, V. T. Luong, R. Gieré, and T. Tran, "Extraction of lithium from lepidolite via iron sulphide roasting and water leaching," *Hydrometallurgy*, vol. 153, pp. 154–159, 2015, doi: 10.1016/j.hydromet.2015.03.002.
- [18] L. Talens Peiró, G. Villalba Méndez, and R. U. Ayres, "Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook," *JOM*, vol. 65, no. 8, pp. 986–996, 2013, doi: 10.1007/s11837-013-0666-4.
- [19] Y. Yang, H. Jiang, and J. Yu, "Investigation on desorption process in fixed bed for lithium recovery," *Sep. Purif. Technol.*, p. 119596, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119596.
- [20] R. Chitrakar, Y. Makita, K. Ooi, and A. Sonoda, "Synthesis of Iron-Doped Manganese Oxides with an Ion-Sieve Property:," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, pp. 3682–3688, 2014.
- [21] A. Cerda *et al.*, "Journal of Water Process Engineering Recovering water from lithium-rich brines by a fractionation process based on membrane distillation-crystallization," *J. Water Process Eng.*, vol. 41, no. March, p. 102063, 2021, doi: 10.1016/j.jwpe.2021.102063.
- [22] B. Swain, "Recovery and recycling of lithium: A review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 172, pp. 388–403, 2017, doi: 10.1016/j.seppur.2016.08.031.
- [23] C. L. Yu *et al.*, "Peculiar shuttle-like nano-sized TiO(OH)₂/C lithium ion sieve with improved adsorption rate and cycling reliability: Preparation and kinetics," *Hydrometallurgy*, vol. 203, no. May, p. 105627, 2021, doi: 10.1016/j.hydromet.2021.105627.

- [24] N. Um and T. Hirato, "Precipitation behavior of $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, and $\text{Mn}(\text{OH})_2$ from CaCl_2 , MgCl_2 , and MnCl_2 in $\text{NaOH-H}_2\text{O}$ solutions and study of lithium recovery from seawater via two-stage precipitation process," *Hydrometallurgy*, vol. 146, pp. 142–148, 2014, doi: 10.1016/j.hydromet.2014.04.006.
- [25] T. Ounissi, L. Dammak, J. Fauvarque, E. S. Bel, and H. Hmida, "Ecofriendly lithium-sodium separation by diffusion processes using lithium composite membrane," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 275, no. June, p. 119134, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119134.
- [26] S. Y. Sun, L. J. Cai, X. Y. Nie, X. Song, and J. G. Yu, "Separation of magnesium and lithium from brine using a Desal nanofiltration membrane," *J. Water Process Eng.*, vol. 7, pp. 210–217, 2015, doi: 10.1016/j.jwpe.2015.06.012.
- [27] R. Leyva-Ramos, "Importancia y aplicaciones de la adsorción en fase líquida," *Sólidos porosos, Prep. Caracter. y Apl.*, no. 1, pp. 160–170, 2007, doi: 10.1016/j.jaap.2007.12.007.
- [28] H. Yu *et al.*, "Metal-based adsorbents for lithium recovery from aqueous resources," *Desalination*, vol. 539, no. July, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115951>.
- [29] J. Gao, Z. Du, Q. Zhao, Y. Guo, and F. Cheng, "Enhanced Li^+ adsorption by magnetically recyclable iron-doped lithium manganese oxide ion-sieve: Synthesis, characterization, adsorption kinetics and isotherm," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 13, pp. 228–240, 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.04.073.
- [30] Q.-H. Zhang, S.-P. Li, S.-Y. Sun, X.-S. Yin, and J.-G. Yu, "Nanostructure Ion-Sieves for Lithium Adsorption*," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 1, pp. 1–15, 2003.
- [31] Q. H. Zhang, S. Sun, S. Li, H. Jiang, and J. G. Yu, "Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal MnO_2 ," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 62, no. 18–20, pp. 4869–4874, 2007, doi: 10.1016/j.ces.2007.01.016.
- [32] Q. H. Zhang, S. P. Li, S. Y. Sun, X. S. Yin, and J. G. Yu, "Lithium selective adsorption on 1-D MnO_2 nanostructure ion-sieve," *Adv. Powder Technol.*, vol. 20, no. 5, pp. 432–437, 2009, doi: 10.1016/j.appt.2009.02.008.
- [33] S. Zandevakili, M. Ranjbar, and M. Ehteshamzadeh, "Improvement of lithium adsorption capacity by optimising the parameters affecting synthesised ion sieves," *Micro Nano Lett.*, vol. 10, no. 2, pp. 58–63, 2015, doi: 10.1049/mnl.2014.0342.
- [34] S. Wang *et al.*, "Hydrothermal synthesis of lithium-enriched $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ with an ion-sieve application: Excellent lithium adsorption," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 104, pp. 102608–102616, 2016, doi: 10.1039/c6ra18018c.

- [35] S. Wang, X. Chen, Y. Zhang, Y. Zhang, and S. Zheng, "Lithium adsorption from brine by iron-doped titanium lithium ion sieves," *Particuology*, vol. 41, pp. 40–47, 2018, doi: 10.1016/j.partic.2018.02.001.
- [36] X. Xu *et al.*, "Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 84, pp. 276–313, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.09.004>.
- [37] M. Chen, R. Wu, S. Ju, X. Zhang, F. Xue, and W. Xing, "Improved performance of Al-doped LiMn₂O₄ ion-sieves for Li⁺ adsorption," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 261, no. September 2017, pp. 29–34, 2018, doi: 10.1016/j.micromeso.2017.10.058.
- [38] J. ming Gao, Z. Du, Q. Zhao, Y. Guo, and F. Cheng, "Enhanced Li⁺ adsorption by magnetically recyclable iron-doped lithium manganese oxide ion-sieve: Synthesis, characterization, adsorption kinetics and isotherm," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 13, pp. 228–240, 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.04.073.
- [39] H. J. Han, W. Qu, Y. L. Zhang, H. D. Lu, and 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, no. 15, pp. 21777–21784, 2021, doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.194.
- [40] L. Noerochim, G. Panca, A. Sapputra, and A. Widodo, "Lithium manganese oxide (LiMn₂O₄) nanoparticles synthesized by hydrothermal method as adsorbent of lithium recovery process from geothermal fluid of Lumpur Sidoarjo Lithium Manganese Oxide (LiMn₂O₄) Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Method as Ads," vol. 093902, no. 2017, 2019, doi: 10.1063/1.4945508.
- [41] X. Zhou, M. Chen, H. Bai, C. Su, L. Feng, and J. Guo, "Preparation and electrochemical properties of spinel LiMn₂O₄ prepared by solid-state combustion synthesis," *Vacuum*, vol. 99, pp. 49–55, 2014, doi: 10.1016/j.vacuum.2013.04.011.
- [42] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science*. Academic Press, 1990.
- [43] H. L. Æ. Y. P. Wu and Æ. E. R. Æ. R. Holze, "Cathode materials for lithium ion batteries prepared by sol-gel methods," pp. 450–466, 2004, doi: 10.1007/s10008-004-0521-1.
- [44] Q. Feng, H. Kanoh, and K. Ooi, "Lithium(1+) extraction/insertion with spinel-type lithium manganese oxides. Characterization of redox-type and ion-exchange-type sites," *Langmuir*, no. July, pp. 1861–1867, 1992, doi: 10.1021/la00043a029.
- [45] T. Sekiguchi, S. Miyashita, K. Obara, T. Shishido, and N. Sakagami, "Hydrothermal growth of ZnO single crystals and their optical characterization," *J. Cryst. Growth*, vol. 215, pp. 72–76, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00065-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00065-8).

- [46] G. H. Waller, S. Y. Lai, B. H. Rainwater, and M. Liu, "Hydrothermal synthesis of LiMn_2O_4 onto carbon fiber paper current collector for binder free lithium-ion battery positive electrodes," *J. Power Sources*, vol. 251, pp. 411–416, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.081.
- [47] K. I. Rybakov, E. A. Olevsky, and E. V. Krikun, "Microwave sintering: Fundamentals and modeling," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 4, pp. 1003–1020, 2013, doi: 10.1111/jace.12278.
- [48] M. Bhattacharya and T. Basak, "A review on the susceptor assisted microwave processing of materials," *Energy*, vol. 97, pp. 306–338, 2016, doi: 10.1016/j.energy.2015.11.034.
- [49] H. J. Kitchen *et al.*, "Modern microwave methods in solid-state inorganic materials chemistry: From fundamentals to manufacturing," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 2, pp. 1170–1206, 2014, doi: 10.1021/cr4002353.
- [50] L. Chen, X. Xu, J. Song, X. Zhu, and Z. Qi, "Microwave assisted hydrothermal synthesis of $\text{MnO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ion-sieve for lithium ion selective adsorption _ Enhanced Reader.pdf," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 51, no. 5, pp. 874–882, 2016, doi: <https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1117100>.
- [51] D. A. Skoog and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, Sexta Ed. 2008.
- [52] E. Britannica, "Bragg Law," *The Editors of Encyclopaedia Britannica*, 2024. <https://www.britannica.com/science/Bragg-law>.
- [53] A. Ali, Y. W. Chiang, and R. M. Santos, "X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals , Applications , and Research Directions," *Minerals*, vol. 12, no. 205, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/min12020205>.
- [54] Y. Zhang, J. Liu, Y. Yang, S. Lin, and P. Li, "Preparation of granular titanium-type lithium-ion sieves and recyclability assessment for lithium recovery from brines with different pH value," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 267, no. March, p. 118613, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.118613.
- [55] X. Shi *et al.*, "Hydrometallurgy Synthesis and properties of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and its adsorption application," *Hydrometallurgy*, vol. 110, pp. 99–106, 2011, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.09.004.
- [56] J. Renau-Piqueras and M. Faura, "Principios básicos del Microscopio Electrónico de Barrido," C. de I. H. "La Fé", Ed. Valencia, 1994, pp. 73–92.

- [57] A. S. Ali, "Application of Nanomaterials in Environmental Improvement," *Nanotechnol. Enviroment*, vol. IntechOpen, 2020, doi: doi: 10.5772/intechopen.91438.
- [58] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [59] 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, no. 9–10, pp. 1051–1069, 2015, doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- [60] I. Ganesh, R. Johnson, G. V. N. Rao, Y. R. Mahajan, S. S. Madavendra, and B. M. Reddy, "Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel powder," *Ceram. Int.*, vol. 31, pp. 67–74, 2005, doi: 10.1016/j.ceramint.2004.03.036.
- [61] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, and M. A. Rahman, *Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy*. Elsevier B.V., 2017.
- [62] C. M. Julien and M. Massot, "Lattice vibrations of materials for lithium rechargeable batteries III. Lithium manganese oxides," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 100, no. 1, pp. 69–78, 2003, doi: 10.1016/S0921-5107(03)00077-1.
- [63] D. O. Cooney, *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Washington, D.C., EE. UU.: Lewis Publishers, 1998.
- [64] H. K. Chung, W. H. Kim, J. Park, J. Cho, T. Y. Jeong, and P. K. Park, "Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, pp. 241–246, 2015, doi: 10.1016/j.jiec.2015.02.021.
- [65] A. Abin-bazaine, A. C. Trujillo, and M. Olmos-Marquez, "Adsorption Isotherms : Enlightenment of the Phenomenon of Adsorption," *Wastewater Treat.*, pp. 1–15, 2022, doi: DOI: 10.5772/intechopen.104260.
- [66] H. M. Freundlich, "Over the Adsorption in Solution," *J. Phys. Chem.*, vol. 57, pp. 385–471, 1906.
- [67] I. Langmuir, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918, doi: 10.1021/ja02242a004.
- [68] A. Bonilla-Petriciolet, D. I. Mendoza-Castillo, and H. E. Reynel-Avila, *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer, 2017.
- [69] Z. Aksu, "Equilibrium and kinetic modelling of cadmium (II) biosorption by *C . 6 ulgaris* in a batch system : effect of temperature," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 21, pp. 285–294, 2001, doi:

10.1016/S1383-5866(00)00212-4.

- [70] Y. S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem.*, vol. 34, no. 5, pp. 451–465, 1999, doi: 10.1016/S0032-9592(98)00112-5.
- [71] P. Shukla, S. Manivannan, and D. Mandal, "Silver zeolite in ultrasonically welded packed beds for enhanced elemental mercury capture from contaminated air stream : Adsorption and kinetics study," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 359, no. May, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112651> Received.
- [72] D. Roy, B. Roy, and A. K. Manna, "Pyrolyzed mesoporous activated carbon preparation from natural rubber common effluent biosludge : Characterization , isotherms , kinetics , thermodynamics , and ANN modeling during phenol adsorption," *Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 23, no. October, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2023.101020>.
- [73] X. Zhu, H. Yue, W. Sun, L. Zhang, Q. Cui, and H. Wang, "Study on adsorption extraction process of lithium ion from West Taijinar brine by shaped titanium-based lithium ion sieves," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 274, no. June, p. 119099, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.119099.
- [74] L. Kavanagh, J. Keohane, G. G. Cabellos, and A. Lloyd, "Global Lithium Sources — Industrial Use and Future in the Electric Vehicle Industry: A Review," 2018, doi: 10.3390/resources7030057.
- [75] G. Crabtree, E. Kócs, and L. Trahey, "The energy-storage frontier : Lithium-ion batteries and beyond," vol. 40, no. December, pp. 1067–1076, 2015, doi: 10.1557/mrs.2015.259.
- [76] H. Ambrose and A. Kendall, "Understanding the future of lithium: Part 1, resource model," *J. Ind. Ecol.*, vol. 24, no. 1, pp. 80–89, 2020, doi: <https://doi.org/10.1111/jiec.12949>.
- [77] T.-Y. Huang, J. R. Pérez-Cardona, F. Zhao, J. W. Sutherland, and M. P. Paranthaman, "Life Cycle Assessment and Techno-Economic Assessment of Lithium Recovery from Geothermal Brine," 2021, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c08733.
- [78] Y. Orooji, Z. Nezafat, M. Nasrollahzadeh, and N. Shafiei, "Recent advances in nanomaterial development for lithium ion-sieving technologies," *Desalination*, vol. 529, no. July 2021, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115624>.
- [79] Y. Zhu and F. Chen, "Microwave-Assisted Preparation of Inorganic Nanostructures in Liquid Phase," *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 12, pp. 6462–6555, 2014.
- [80] A. Choi *et al.*, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of electrochemically active nano-sized Li₂MnO₃ dispersed on carbon nanotube network for lithium ion batteries," *J. Alloys*

Compd., vol. 591, pp. 356–361, 2014.

- [81] W. T. Stringfellow and P. F. Dobson, "Technology for the recovery of lithium from geothermal brines," *Energies*, vol. 14, no. 20, 2021, doi: 10.3390/en14206805.
- [82] M. A. Armienta *et al.*, "Groundwater quality and geothermal energy . The case of Cerro Prieto," *Renew. Energy*, vol. 63, pp. 236–254, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.09.018>.
- [83] S. Mercado, "High Activity Hydrothermal Zones Detected by Na/K, Cerro Prieto, Mexico," *Geothermics*, vol. 2, no. 2, pp. 1367–1376, 1970, doi: [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(70\)90454-2](https://doi.org/10.1016/0375-6505(70)90454-2) Get.
- [84] M. Bakierska, K. Chudzik, M. Lis, and M. Molenda, "Enhancing the lithium ion diffusivity in $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - y\text{S}_y$ cathode materials through potassium doping," *Solid State Ionics*, vol. 317, no. January, pp. 190–193, 2018, doi: 10.1016/j.ssi.2018.01.014.
- [85] J. Reedijk and K. Poeppelmeier, *Comprehensive Inorganic Chemistry II*, Second Edi. 2013.
- [86] Q. Yu and K. Sasaki, "Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline lithium-ion sieve from biogenic manganese oxide , its characterization and lithium sorption studies," *Hydrometallurgy*, vol. 165, pp. 118–124, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.002>.
- [87] W. Liu *et al.*, "Electrochimica Acta Mesoporous Spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Nanoparticles for High Rate Lithium-ion Battery Anodes," *Electrochim. Acta*, vol. 133, pp. 578–582, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.072>.
- [88] J. Xiao, X. Nie, S. Sun, X. Song, P. Li, and 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, pp. 589–594, 2015, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.appt.2015.01.008>.
- [89] 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. 0–5, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.10.036>.
- [90] T. Lei *et al.*, "Adsorption of Cadmium Ions from an Aqueous Solution on a Highly Stable Dopamine-Modified Magnetic Nano-Adsorbent," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 14, no. 1, 2019, doi: 10.1186/s11671-019-3154-0.
- [91] G. L. D. Rivera *et al.*, "Removal of chromate anions and immobilization using surfactant-modified zeolites," *J. Water Process Eng.*, vol. 39, no. August 2020, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101717>.

- [92] Y. S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process Biochem.*, vol. 34, pp. 451–465, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [93] S. Zhou, X. Guo, X. Yan, Y. Chen, and W. Lang, "Zr-doped titanium lithium ion sieve and EP-granulated composite : Superb adsorption and recycling performance," *Particuology*, vol. 69, pp. 100–110, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.partic.2021.12.002>.
- [94] Q. Chen, Z. Chen, H. Li, and B. Ni, "Advanced lithium ion-sieves for sustainable lithium recovery from brines," *Sustain. Horizons*, vol. 254, no. November 2023, pp. 73–81, 2024, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.095>.
- [95] H. Koyanaka, O. Matsubaya, Y. Koyanaka, and N. Hatta, "Quantitative correlation between Li absorption and H content in manganese oxide spinel LiMnO_2 ," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 559, pp. 77–81, 2003, doi: [10.1016/S0022-0728\(03\)00040-8](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00040-8).
- [96] F. Qian, B. Zhao, M. Guo, Z. Qian, Z. Wu, and Z. Liu, "Trace doping by fluoride and sulfur to enhance adsorption capacity of manganese oxides for lithium recovery," *Mater. Des.*, vol. 194, 2020, doi: [10.1016/j.matdes.2020.108867](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108867).
- [97] H. Jiang, Y. Yang, S. Sun, and J. Yu, "Adsorption of lithium ions on lithium-aluminum hydroxides : Equilibrium and kinetics," *Can. J. Chem. Eng.*, no. February, pp. 1–12, 2019, doi: [10.1002/cjce.23640](https://doi.org/10.1002/cjce.23640).
- [98] M. Jun *et al.*, "Recyclable composite nanofiber adsorbent for Li + recovery from seawater desalination retentate," *Chem. Eng. J.*, vol. 254, pp. 73–81, 2014, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.05.095>.
- [99] Y. Jang and E. Chung, "Chemosphere Lithium adsorptive properties of H_2TiO_3 adsorbent from shale gas produced water containing organic compounds," *Chemosphere*, vol. 221, pp. 75–80, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.032>.
- [100] Y. Han, H. Kim, and 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: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.019>.
- [101] C. Chen *et al.*, "Lithium recovery with LiTi_2O_4 ion-sieves," *Mar. Pollut. Bull.*, vol. 124, no. 2, pp. 1106–1110, 2017, doi: [10.1016/j.marpolbul.2017.01.078](https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.078).
- [102] Saruchi and V. Kumar, "Adsorption kinetics and isotherms for the removal of rhodamine B dye and Pb^{+2} ions from aqueous solutions by a hybrid ion-exchanger," *Arab. J. Chem.*, vol. 12, pp. 316–329, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.11.009>.
- [103] C. Juuen, "LOCAL ENVIRONMENT IN 4-VOLT CATHODE MATERIALS FOR Li-ION

- BATTERIES,” *Mater. Lithium-Ion Batter.*, vol. 85, pp. 309–326, 2000, doi: https://doi.org/10.1007/978-94-011-4333-2_13.
- [104] C. Julien and M. Massot, “Structural Transitions in Positive Electrodes for Li-Ion Batteries the Vibronic Approach,” *Ionics (Kiel)*, vol. 8, pp. 6–16, 2002, doi: <https://doi.org/10.1007/BF02377748>.
- [105] K. Ali, H. A. Raza, M. I. Malik, S. I. Shamsah, R. Amna, and A. Sarfraz, “Journal of New Materials for Electrochemical Systems To Study the Effect of LiMn₂O₄ , Nanofibers of LiMn₂O₄ , and Graphene/Polyaniline/Carbon Nanotube as Electrode Materials in the Fuel Cell,” *J. New Mater. Electrochem. Syst.*, vol. 23, no. 1, pp. 1–6, 2020, doi: <https://doi.org/10.14447/jnmes.v23i1.a01>.
- [106] Z. Ji *et al.*, “Li Extraction from Spinel-Type LiMn₂O₄ in Different Eluents and Li Insertion in the Aqueous Phase,” *Solvent Extr. Ion Exch.*, vol. 34, no. 6, pp. 549–557, 2016, doi: [10.1080/07366299.2016.1221266](https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1221266).
- [107] Z. Liu, K. Chen, J. Ding, W. Wang, and J. Lu, “Hydrometallurgy The modification of MnO₂·0.5H₂O by Al/Mg doping to enhance lithium adsorption and reduce manganese dissolution with application to brines,” *Hydrometallurgy*, vol. 219, no. April, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/J.HYDROMET.2023.106078>.
- [108] L. Liu *et al.*, “Enhanced lithium-ion adsorption by recyclable lithium manganese oxide-sepiolite composite microsphere from aqueous media: Fabrication , structure , and adsorption characteristics,” *J. Mol. Liq.*, vol. 380, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2023.121780>.
- [109] G. Zhang *et al.*, “Synthesis and performance estimation of a granulated PVC/PAN-lithium ion-sieve for Li⁺ recovery from brine,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 305, no. September 2022, p. 122431, 2023, doi: [10.1016/j.seppur.2022.122431](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122431).
- [110] M. Wisniewska, G. Fija, I. Ostolska, W. Franus, and A. Nosal-wierci, “Investigations of the possibility of lithium acquisition from geothermal water using natural and synthetic zeolites applying poly (acrylic acid),” *J. Clean. Prod.*, vol. 195, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.287>.
- [111] S. Toprak, “Lithium extraction from geothermal brine by adsorption method with electrolytic γ-MnO₂ sorbent,” 2022.
- [112] H. Pauwels, M. Brach, and C. Fouillac, “Study of Li⁺ adsorption onto polymeric aluminium(III) hydroxide for application in the treatment of geothermal waters,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 100, pp. 73–82, 1995.

- [113] A. H. Hamzaoui, H. Hammi, and A. M'nif, "Operating conditions for lithium recovery from natural brines," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 12, pp. 1859–1863, 2007, doi: 10.1134/S0036023607120091.
- [114] L. Bao, J. Zhang, W. Tang, and S. Sun, "Synthesis and adsorption properties of metal oxide-coated lithium ion-sieve from salt lake brine," *Desalination*, vol. 546, no. July 2022, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116196>.
- [115] G. Deng, R. Jiang, F. Tang, Z. Hou, and Y. Feng, "Selective magnesium doping at 8a sites in $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ Spinel for enhancing lithium adsorption and reducing manganese dissolution towards salt lake brine," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 376, no. June, 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2025.133885.
- [116] L. Vega Garcia, Y. C. Ho, M. M. Myo Thant, D. S. Han, and J. W. Lim, "Lithium in a Sustainable Circular Economy: A Comprehensive Review," *Processes*, vol. 11, no. 2, pp. 1–24, 2023, doi: 10.3390/pr11020418.
- [117] Y. Luo, N. Marets, and T. Kato, "Chemical Science Selective lithium ion recognition in self-assembled columnar liquid crystals based on a lithium," *R. Soc. Chem.*, vol. 9, pp. 608–616, 2018, doi: 10.1039/c7sc03652c.
- [118] E. A. Mends and P. Chu, "Lithium extraction from unconventional aqueous resources – A review on recent technological development for seawater and geothermal brines," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 11, no. July, 2023.
- [119] B. Yan *et al.*, "Recent advances in heteroatom doping for performance optimization of inorganic metal-based lithium-ion adsorbents," *Desalination*, vol. 604, no. February, 2025, doi: 10.1016/j.desal.2025.118693.
- [120] P. Ragupathy, H. N. Vasan, and N. Munichandraiah, "Microwave driven hydrothermal synthesis of LiMn_2O_4 nanoparticles as cathode material for Li-ion batteries," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 1, pp. 870–875, 2010, doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.08.014.
- [121] J. Zhang and G. Azimi, "Recycling of lithium, cobalt, nickel, and manganese from end-of-life lithium-ion battery of an electric vehicle using supercritical carbon dioxide," *Resour. , Conserv. Recycl.*, vol. 187, no. September, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106628>.
- [122] B. Sanjuan, R. Millot, C. Innocent, C. Dezayes, J. Scheiber, and M. Brach, "Major geochemical characteristics of geothermal brines from the Upper Rhine Graben granitic basement with constraints on temperature and circulation," *Chem. Geol.*, vol. 428, pp. 27–47, 2016, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.02.021>.

- [123] F. Qian, B. Zhao, M. Guo, Z. Wu, W. Zhou, and Z. Liu, "Surface trace doping of Na enhancing structure stability and adsorption properties of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ for Li^+ recovery," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 256, no. August 2020, p. 117583, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2020.117583.
- [124] Y. Wang *et al.*, "La³⁺ doped $\text{H}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ lithium-ion sieve for Li^+ efficient adsorption and analysing anti-dissolution loss mechanism," *Particuology*, vol. 106, pp. 201–212, Nov. 2025, doi: 10.1016/j.partic.2025.09.005.
- [125] X. Li *et al.*, "Efficient recovery of lithium from shale gas wastewater: Fe, Ni, and Al doping of $\text{H}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ for improved adsorption capacity and manganese loss reduction," *J. Clean. Prod.*, vol. 473, no. August, 2024, doi: 10.1016/j.jclepro.2024.143554.
- [126] F. Qian *et al.*, "Enabling highly structure stability and adsorption performances of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ by Al-gradient surface doping," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 264, no. November 2020, 2021, doi: 10.1016/j.seppur.2021.118433.
- [127] M. Helan and L. J. Berchmans, "Low-temperature synthesis of lithium manganese oxide using $\text{LiCl-Li}_2\text{CO}_3$ and manganese acetate eutectic mixture," *Mater. Manuf. Process.*, vol. 26, no. 11, pp. 1369–1373, 2011, doi: 10.1080/10426914.2010.536932.
- [128] J. J. Villora-Picó, G. Gil-Muñoz, A. Sepúlveda-Escribano, and M. M. Pastor-Blas, "Doped activated carbons obtained from nitrogen and sulfur-containing polymers as metal-free catalysts for application in nitroarenes hydrogenation," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 53, no. October 2023, pp. 490–502, 2024, doi: 10.1016/j.ijhydene.2023.12.005.
- [129] G. Cao, X. Yang, Z. Yin, Y. Lei, H. Wang, and J. Li, "Synthesis, Adsorption Properties and Stability of Cr-Doped Lithium Ion Sieve in Salt Lake Brine," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 92, no. 7, pp. 1205–1210, Jul. 2019, doi: 10.1246/bcsj.20190061.