



Universidad Autónoma De Nuevo León
Facultad De Ciencias Químicas

TESIS

Recuperación continua de Litio en columnas empacadas con tamices iónicos impresos en 3D

Luis Fernando Turizo Zapata

Asesor: Carlos Javier Lucio Ortiz

Co-asesor: Jair Fernando Rangel Sequeda

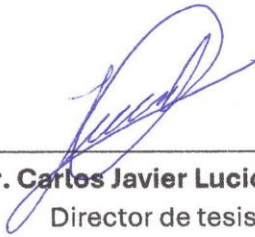
Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Octubre de 2025

No. de Folio: 02-92576-PTS/349

Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

LGAC: Tecnología e Ingeniería de Procesos Sustentables



Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz
Director de tesis

Dr. Jair Fernando Rangel Sequeda
Codirector

Luis Fernando Turizo Zapata
Estudiante

Monterrey, N.L. México.

Octubre de 2025

Recuperación continua de Litio en columnas empacadas con tamices iónicos impresos en 3D

Aprobación de la tesis:

Dr. Carlos Javier Lucio Ortiz
Director

Dr. Jair Fernando Rangel Sequeda
Co-director

Dr. Gerardo Antonio Flores Escamilla
Revisor

Dr. Iván Alonso Santos López
Revisor

Dra. Nancy Elizabeth Dávila Guzmán
Revisor

Contenido

CAPITULO 1.....	9
Introducción	9
1.1. Estructura de la tesis	9
1.2. Desarrollo económico y sustentabilidad	10
1.3. El litio y la transición energética	10
CAPITULO 2.....	12
Antecedentes.....	12
2.1. Fuentes de litio y métodos de extracción	12
2.2. Métodos alternativos de recuperación de litio de recursos acuosos	14
2.3. Adsorción selectiva de litio.....	15
2.4. Desafíos de la Industrialización y procesos en continuo.....	17
2.5. Impresión 3D y estructuración de adsorbentes	18
2.6. Hipótesis	18
2.7. Objetivos.....	18
2.7.1. Objetivos específicos	19
CAPITULO 3.....	20
Materiales y Métodos	20
3.1. Síntesis y caracterización de tamices iónicos	21
3.1.1. Síntesis de LMO	21
3.1.2. Obtención HMO.....	21
3.1.3. Ensayos de adsorción.....	21
3.1.4. Caracterización tamiz iónico	23
3.2. Obtención de Monolitos Vía Impresión 3D	24
3.2.1. Formulación de la pasta	25
3.2.2. Impresión 3D de monolitos	26
3.2.3. Ensayos de adsorción.....	26
3.3. Recuperación de litio en lecho empacado	26
3.3.1. Configuración de la columna y parámetros operativos	27
3.3.2. Obtención de curvas de ruptura	28

3.4.	Sustentabilidad del proceso	29
3.4.1.	Objetivos y alcance del estudio	30
3.4.2.	Análisis del inventario	31
3.4.3.	Análisis del impacto	31
CAPITULO 4.....		33
Síntesis y caracterización de tamices iónicos		33
4.1.	Síntesis y caracterización.....	33
4.1.1.	Difracción de rayos-X (DRX).....	34
4.1.2.	Microscopia electrónica de barrido (SEM)	35
4.1.3	Área superficial (BET)	37
4.1.4.	Punto de carga cero	38
4.2.	Ensayos de adsorción	39
4.2.1.	Efecto del pH	39
4.2.2.	Cinética de adsorción	40
4.2.3.	Isoterma de adsorción	41
4.2.4.	Ensayos de selectividad.....	42
CAPITULO 5.....		45
Obtención de Monolitos Vía Impresión 3D		45
5.1.	Formulación de la pasta y obtención de pellets	45
5.2.	Ensayos de adsorción en pellets.....	47
5.3.	Obtención de monolitos.....	48
CAPITULO 6.....		50
Recuperación de Litio en Lecho Empacado.....		50
6.1.	Adsorción de litio en continuo: curvas de ruptura	50
6.2.	Curvas de ruptura: Pruebas preliminares	51
6.3.	Curvas de ruptura: pellets y monolitos	52
CAPITULO 7.....		61
Sustentabilidad del Proceso		61
7.1.	Evaluación comparativa mediante el índice ESCAPE	63
CAPITULO 8.....		65
Conclusiones.....		65
CAPITULO 9.....		67

Índice de figuras

Figura 1 Abundancia de litio en cada una de las tres principales fuentes naturales (Figura adaptada a partir de la información presentada por el “Department of earth sciences, Georesources Switzerland Group” en 2023 ⁷).....	11
Figura 2 Un código de colores y palabras clave no técnicas (en cursiva) para los principales tipos de recursos de litio, clasificados por volumen de producción industrial en 2024. (Figura reimpresa de Chagnes y colaboradores ¹⁶).....	13
Figura 3 Representación del mecanismo de los tamices iónicos para la adsorción de litio (Figura reimpresa Xu et al ²⁷)	16
Figura 4 Diseño del pistón e impresora comercial empleada en para la obtención de monolitos 48,4947	25
Figura 5 A. Resumen de los parámetros operativos de impresión B. Modelo del diseño del monolito.....	26
Figura 6 Descripción gráfica del sistema de columna empacada con monolitos de tamiz iónico...	27
Figura 7 Fotografías de algunas columnas empleadas en el proceso de adsorción en continuo.....	28
Figura 8 Marco de la metodología de análisis de ciclo de vida (ACV).....	30
Figura 9 Diagrama de fronteras simplificado	30
Figura 10 Fotografías de distintos lotes de LMO sintetizados.....	33
Figura 11 patrón de difracción de LMO y HMO.....	34
Figura 12 Micrografías SEM del material LMO obtenido a diferentes escalas y distribución del tamaño de partícula (A: 20 μm ; B: 1 μm , C: Distribución de tamaño de partícula).	36
Figura 13 Micrografías SEM del material HMO obtenido a diferentes escalas y distribución del tamaño de partícula (A: 20 μm ; B: 1 μm , C: Distribución de tamaño de partícula).	37
Figura 14 Gráfico de punto de carga cero del HMO	38
Figura 15 Efecto del pH en la capacidad de adsorción de Li^+ del HMO 25°C	40
Figura 16 Cinética de adsorción de Li^+ 200 ppm en HMO (pH 12), 25°C	41
Figura 17 Curva experimental de la isoterma de adsorción de Li^+ en HMO.	42
Figura 18 Efecto de otros cationes en la capacidad de adsorción de Li^+ del HMO.....	43
Figura 19 Fotografías de pruebas de extrusión cualitativas de la pasta	46
Figura 20 Prueba cualitativa de integridad mecánica, pellets soportan la presión de la espátula sin hacerse polvo	47

Figura 21 Cinética de adsorción de litio en pellets de HMO/Bentonita.....	48
Figura 22 Monolitos de HMO/bentonita sinterizados y comparación de escala con una moneda de 50 centavos mexicanos.	49
Figura 23 Curva de ruptura típica ideal de un proceso de adsorción en lecho empacado, punto de ruptura: 13 h, punto de saturación: 17 h.	51
Figura 24 Curva de ruptura preliminar con pellets de HMO/Bentonita EBCT: 0.41 min, altura 2.5 cm, flujo de 1.3 mL/min.	52
Figura 25 Curva de ruptura Li 200 ppm pellets y monolitos 5 min EBCT	53
Figura 26 Fotografía de pellets y monolitos empacados en una columna.....	54
Figura 27 Curva de ruptura EBCT de 15 min, 50 ppm y 200 ppm de concentración de Li+	55
Figura 28 Curva de ruptura 200 ppm EBCT: 20 min.....	56
Figura 29 Fotografías de la columna al inicio del proceso de adsorción y después de varias horas de operación, donde se observa la formación progresiva de burbujas que generan parches de aire de mayor cobertura dentro del lecho	57
Figura 30 Curvas de ruptura de experimentos en continuo a distintos valores de EBCT	58
Figura 31 Fotografía del lecho de pellets mezclados con esferas de borosilicato como diluyente. 59	
Figura 32 Curvas de ruptura experimentos con y sin diluyente EBCT de 10 min, 50 ppm Li+	59
Figura 33 Concentración relativa de cada etapa del proceso a la energía incorporada y la huella de carbono	63

Índice de tablas

Tabla 1 Recopilación de antecedentes de tamices iónicos estructurados para recuperación de litio en fuentes acuosas	18
Tabla 2 Coeficientes de separación y factores de selectividad para cada catión del ensayo de selectividad por pares	44
Tabla 3 Relaciones de HMO y CMC 3% para la formulación de la pasta.....	46
Tabla 4 Composición evaluada tras incorporar bentonita en la formulación del material.....	47
Tabla 5 inventario de energía incorporada y huella de carbono en cada etapa del proceso	62

RESUMEN

Luis Fernando Turizo Zapata
2024

Fecha de Obtención de Grado:

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: RECUPERACIÓN CONTINUA DE LITIO EN COLUMNAS EMPACADAS CON TAMICES IÓNICOS IMPRESOS EN 3D

Número de páginas: 72

Candidato para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Procesos Sustentables

Área de Estudio: Procesos Sustentables

Propósito y Método del Estudio: El aumento de la demanda global de litio, impulsado por la transición energética y el uso extensivo de baterías, ha evidenciado las limitaciones de los métodos convencionales de extracción, particularmente la evaporación solar de salmueras y la explotación de depósitos de rocas duras y suaves, debido a su elevado impacto ambiental y energético. En este contexto, la extracción directa de litio (DLE) mediante adsorción selectiva con materiales tipo tamices iónicos surge como una alternativa prometedora.

En el presente estudio se evalúa la recuperación de litio a partir de soluciones acuosas y salmueras simuladas utilizando monolitos de tamices iónicos estructurados mediante impresión 3D y dispuestos en columnas empacadas. La capacidad de adsorción fue determinada en sistemas por lotes, alcanzando valores cercanos a 15 mg/g, y posteriormente se analizó el desempeño del material bajo condiciones de flujo continuo. Se estudiaron la cinética de adsorción, la selectividad hacia Li^+ frente a iones competidores y el comportamiento dinámico del sistema mediante el análisis de curvas de ruptura. Asimismo, se realizó una evaluación preliminar de sustentabilidad considerando la energía incorporada y la huella de carbono del proceso.

Contribuciones y Conclusiones: Se desarrolló un enfoque integral para la recuperación de litio a partir de fuentes acuosas mediante tamices iónicos basados en óxidos de manganeso, conformados en monolitos por impresión 3D y evaluados en sistemas de adsorción en continuo. Los materiales, compuestos por fases LiMn_2O_4 y Li_2MnO_3 , mostraron capacidades de adsorción competitivas y alta selectividad hacia Li^+ en presencia de cationes comunes en salmueras geotermales. Los monolitos impresos mantuvieron capacidades superiores a 10 mg/g y adecuada resistencia mecánica tras sinterización a 700 °C. Los ensayos en columnas evidenciaron adsorción de Li^+ , aunque con limitaciones asociadas a transferencia de masa y efectos hidrodinámicos. El análisis de ciclo de vida indicó que la síntesis del material concentra los mayores impactos ambientales, mientras que la impresión 3D y la operación del lecho tienen contribuciones marginales.

Firma del asesor: _____

CAPITULO 1

Introducción

1.1. Estructura de la tesis

En este trabajo se presenta el desarrollo de un proceso para la recuperación de litio de fuentes acuosas con un enfoque en aguas geotermales. La metodología propuesta integra la síntesis de adsorbentes selectivos para litio, su estructuración mediante impresión 3D, su uso en una columna para adsorción en continuo y una evaluación de la sustentabilidad del proceso.

La estructura de esta tesis se organiza de la siguiente manera:

El Capítulo 1 ofrece un contexto sobre la importancia del litio, su relevancia económica, su papel crucial en el intento por llevar a cabo una transición energética y los desafíos que existen actualmente para obtenerlo de manera sustentable.

El Capítulo 2 examina los antecedentes en recuperación de litio, comparando métodos de adsorción con otras técnicas, y analiza las ventajas de los adsorbentes estructurados para operación de procesos en continuo.

El Capítulo 3 de Materiales y Métodos describe la metodología, detallando: (1) la síntesis de tamices iónicos, (2) el diseño y fabricación de monolitos mediante impresión 3D, (3) la configuración del sistema de columna empacada para adsorción continua y (4) la evaluación de la sustentabilidad del proceso.

Los capítulos 4,5, 6 y 7 corresponden a los resultados y la discusión de la síntesis y caracterización de tamices iónicos, la obtención de monolitos vía impresión 3D, la recuperación de litio en lecho empacado y la sustentabilidad del proceso, respectivamente.

Finalmente, en el capítulo 8 se presentan las conclusiones derivadas de los hallazgos de este trabajo y en el capítulo 9 las referencias asociadas a este trabajo.

1.2. Desarrollo económico y sustentabilidad

Los recursos naturales han sido, junto con la innovación científica y tecnológica, elementos fundamentales en el desarrollo económico de la civilización moderna. La economía de los países depende profundamente de la disponibilidad de recursos como el carbón y el petróleo para la producción de energía, el agua limpia y los suelos fértiles para garantizar el bienestar humano, y las materias primas para sustentar múltiples sectores industriales. Sin embargo, la explotación intensiva de estos recursos ha generado importantes desequilibrios ecológicos, incluyendo el calentamiento global, la contaminación de cuerpos hídricos, la erosión del suelo y el empeoramiento de la calidad del aire.¹

Frente a esta problemática, diversas instituciones internacionales —como la Organización de las Naciones Unidas (ONU), la Unión Europea y la Agencia Internacional de Energía— han promovido iniciativas para la gestión responsable de los recursos naturales². Estas acciones buscan reducir el impacto ambiental de los procesos productivos, fomentar la economía circular, y construir una infraestructura industrial más sustentable. En este marco, una de las estrategias que ha cobrado mayor relevancia en los últimos años es la promoción de la movilidad eléctrica, como alternativa para reducir la contaminación urbana y la dependencia de los combustibles fósiles.

1.3. El litio y la transición energética

El litio ha adquirido un papel protagónico en la transición energética, particularmente por su uso en baterías recargables de ion-litio. Estas baterías son esenciales para una gran variedad de aplicaciones tecnológicas, desde teléfonos móviles hasta vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento estacionario de energía. En consecuencia, la demanda global de litio ha crecido de forma acelerada, y se espera que este crecimiento continúe durante las próximas décadas.

De acuerdo con estimaciones de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) y otras agencias, el litio ha sido clasificado como una materia prima crítica (Critical Raw Material, CRM, por su sigla en inglés) para el futuro energético del planeta^{3,4}. Las proyecciones indican que la demanda mundial de este elemento podría incrementarse hasta 42 veces para el año 2040, impulsada por la electrificación del transporte y el despliegue de energías renovables.⁴

Esta situación ha generado preocupación tanto por la seguridad en el suministro como por el impacto ambiental asociado a su extracción. En consecuencia, existe un creciente interés por diversificar las fuentes de litio y desarrollar tecnologías de recuperación más limpias y eficientes.

Las reservas naturales de litio se concentran en tres tipos principales de depósitos:

Depósitos de roca dura, especialmente pegmatitas que contienen minerales como la espodumena, depósitos de roca blanda, como arcillas volcánicas, donde destaca la hectorita, depósitos de salmueras, que incluyen aguas continentales salinas, aguas geotermales y salmueras asociadas a yacimientos petrolíferos.

Las salmueras continentales —como las del triángulo del litio en Suramérica— han sido tradicionalmente la principal fuente de extracción por su alto contenido de litio y condiciones favorables para la evaporación solar. Sin embargo, estas operaciones requieren grandes extensiones de terreno, implican largos tiempos de procesamiento y pueden afectar ecosistemas sensibles.^{5,6}

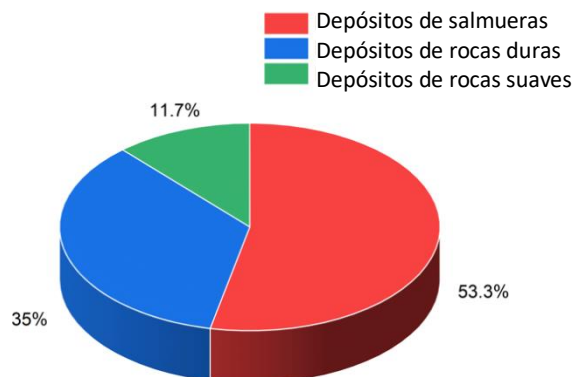


Figura 1 Abundancia de litio en cada una de las tres principales fuentes naturales (Figura adaptada a partir de la información presentada por el “Department of earth sciences, Georesources Switzerland Group” en 2023⁷)

Los métodos convencionales para la extracción de litio, como la explotación de pegmatitas o la evaporación solar de salmueras, han demostrado ser efectivos en términos de producción, pero también generan importantes impactos ambientales y requieren largos tiempos de operación. Frente al crecimiento de la demanda y a las exigencias de sostenibilidad, se vuelve necesario el desarrollo de alternativas tecnológicas más limpias, eficientes y adaptables a distintas fuentes de litio.

Este desafío implica mejorar la selectividad de las tecnologías disponibles para recuperar litio desde diversas fuentes de agua, así como diseñar procesos que puedan operar de forma eficiente a escala industrial. Además, es necesario evaluar su desempeño ambiental y económico mediante herramientas como el análisis de ciclo de vida, que permiten cuantificar impactos y comparar alternativas tecnológicas de manera objetiva.

En este contexto, el presente trabajo propone un enfoque que integra adsorción selectiva, estructuración mediante impresión 3D y operación en continuo en lecho empacado, junto con una evaluación integral del proceso para registrar su sustentabilidad y compararlo con otras tecnologías de recuperación.

CAPITULO 2

Antecedentes

En este capítulo se presenta el contexto técnico y científico del proyecto. Se inicia con una revisión general de las fuentes de litio y los métodos de extracción tradicionalmente empleados, seguida de una descripción de los métodos alternativos de recuperación de litio. Finalmente, se abordan los temas relacionados con la adsorción selectiva de litio, la estructuración de adsorbentes mediante impresión 3D, la evaluación del proceso en continuo y la sustentabilidad del proceso, que constituyen los ejes centrales del trabajo.

2.1. Fuentes de litio y métodos de extracción

La obtención de litio a lo largo de la historia ha provenido principalmente de la explotación de rocas ígneas tipo pegmatita, que contienen minerales como la petalita o la espodumena, con concentraciones de Li entre 1 y 4%. Después del siglo XIX, también se comenzó a extraer litio a partir de salmueras, especialmente aquellas ubicadas en cuencas cerradas, conocidas como salmueras continentales.^{8,9}

En la actualidad, la comunidad científica clasifica las fuentes de litio como fuentes primarias y secundarias, siendo las primarias aquellas que se pueden obtener directamente de recursos naturales como las ya mencionadas salmueras o los depósitos minerales y las fuentes secundarias consisten principalmente en baterías de ion litio usadas (LIBs) o cualquier otro tipo de residuo que pueda ser aprovechado como fuente de litio.

En cuanto a producción de litio a nivel mundial, los depósitos minerales contribuyen con un 57% – 70% y las salmueras con un 30% - 43%.^{8,10-12} Por otro lado, menos del 3% de las baterías (LIB) a nivel mundial son recicladas y el litio recuperado de estas fuentes contribuye con menos del 1% a la demanda actual de litio.^{13,14}

En 2024, Chagnes y colaboradores¹⁵ propusieron un código de colores, similar al que ya existe para otras sustancias de importancia energética como el hidrógeno o el amoníaco, con el fin de representar la diversidad y las características de los recursos de litio, así como de aumentar la conciencia pública y facilitar la comunicación entre las partes interesadas (ciudadanos, científicos, empresas, medios de comunicación, responsables políticos, ONG, etc.).

Los autores clasifican el litio en seis categorías basadas en el entorno en el que se encuentra el recurso, lo cual proporciona una visión general de su origen y distribución geográfica. Esta clasificación comprende el litio blanco y el litio gris, obtenidos a partir de salmueras y rocas, respectivamente, como se describió anteriormente.

El litio rosa proviene del reciclaje, principalmente de baterías de iones de litio; aunque su producción actual es muy limitada, tiene el potencial de suministrar entre el 10 % y el 60 % de la demanda para 2035–2040¹⁵. El litio negro corresponde al litio disuelto en aguas profundas no potables que se encuentran naturalmente en reservorios de hidrocarburos. El litio amarillo está presente en los fluidos de las aguas geotermales, recursos abundantes y bien distribuidos a nivel mundial. Finalmente, el litio azul se encuentra disuelto en el océano y el agua de mar, y aunque representa una enorme reserva, su extracción es técnica y económicamente muy difícil debido a su baja concentración.

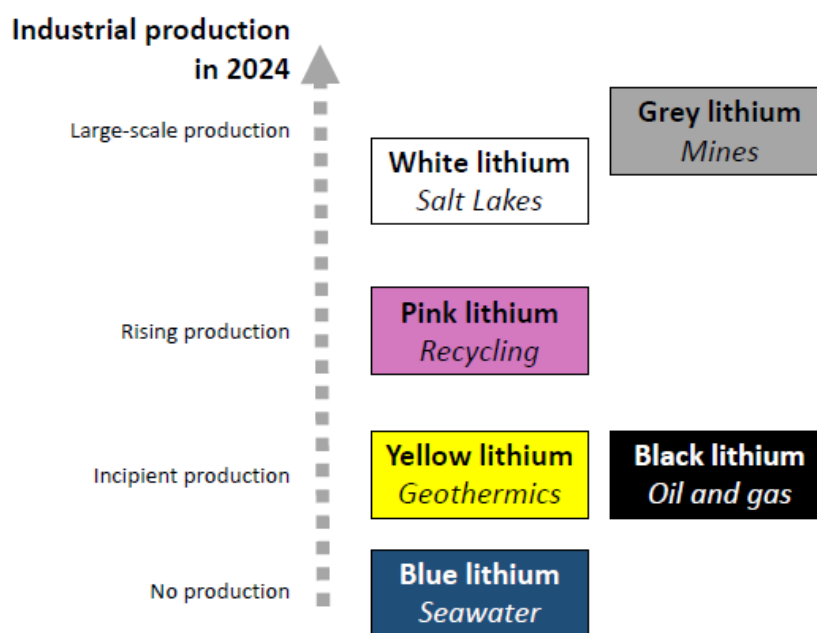


Figura 2 Un código de colores y palabras clave no técnicas (en cursiva) para los principales tipos de recursos de litio, clasificados por volumen de producción industrial en 2024. (Figura reimpresa de Chagnes y colaboradores¹⁶)

En los últimos años se ha impulsado la búsqueda de fuentes no convencionales y nuevas tecnologías para la extracción y el procesamiento de litio por una combinación de factores, principalmente, la creciente demanda global del metal y las limitaciones significativas inherentes a las fuentes primarias y los procesos convencionales.

Las plantas geotérmicas se han identificado como una fuente potencialmente valiosa de litio debido a los grandes volúmenes de fluidos extraídos durante la generación de energía. Estos fluidos suelen contener concentraciones apreciables de elementos disueltos, entre ellos litio, que podrían aprovecharse mediante tecnologías de recuperación adecuadas¹⁷

En este contexto, para México, que cuenta con importantes recursos geotérmicos, el desarrollo de tecnologías que permitan la recuperación eficiente de litio a partir de estos fluidos representa una oportunidad estratégica tanto en el ámbito energético como en el de los materiales críticos.

En conclusión, los métodos alternativos se buscan para afrontar la escalada de la demanda y, simultáneamente, encontrar procesos con mejores equilibrios entre eficiencia, costos e impacto ambiental que actualmente presentan las tecnologías extractivas primarias convencionales.

2.2. Métodos alternativos de recuperación de litio de recursos acuosos

Diversos enfoques se han propuesto para la recuperación de litio de fuentes acuosas como salmueras geotérmicas, aguas residuales industriales o agua de mar.

Entre los métodos más estudiados se encuentran la precipitación selectiva, la extracción por solventes, el uso de membranas, los procesos electroquímicos y la adsorción. Cada uno con sus desafíos y beneficios particulares. Estas alternativas buscan superar las limitaciones de los métodos convencionales basados en la evaporación solar o la metalurgia.

Los métodos de precipitación utilizan distintos agentes precipitantes para generar sobresaturación, separando el litio de los iones competidores (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) y obteniendo el litio en forma de una sal insoluble, normalmente. El método de precipitación con aluminato utiliza sal de aluminio e hidróxido de sodio para precipitar selectivamente el litio como aluminato de litio.¹⁸

La extracción por solventes se basa en el principio de que los iones metálicos presentan una distribución preferencial cuando se enfrentan a dos fases inmiscibles (una acuosa y una orgánica). Permite la separación selectiva de compuestos en función de su solubilidad relativa. Esta técnica, que puede alcanzar altos factores de concentración, a menudo no requiere preconcentrar Li^+ en la solución acuosa. Bai y colaboradores utilizaron éteres corona y lograron capacidades de 4.2 mg/g en salmueras simuladas a pH 6 y por 5 ciclos¹⁹

La nanofiltración (NF) es un proceso impulsado por presión que excluye selectivamente los iones divalentes y multivalentes mediante la combinación del efecto Donnan y la obstrucción estérica. La NF puede utilizarse como paso de preprocesamiento para enriquecer la concentración de litio²⁰

Los procesos electroquímicos utilizan una fuerza motriz (corriente o potencial eléctrico) para impulsar la separación de iones. Son atractivos porque reducen la necesidad de usar productos químicos fuertes (como ácidos para la elución) y ofrecen una operación flexible con bajo consumo energético potencial.⁵

La adsorción selectiva es un método que se considera uno de los más prometedores en términos de eficiencia y calidad del producto. Esta técnica se basa en el uso de adsorbentes inorgánicos altamente selectivos, como los tamices de iones de litio (LIS).

La siguiente sección profundizará en detalle en la tecnología de recuperación de litio por adsorción, dadas sus ventajas en selectividad y potencial de aplicación.

2.3. Adsorción selectiva de litio

La adsorción selectiva de litio ha emergido como una de las estrategias más prometedoras para su recuperación a partir de fuentes acuosas, debido a su alta eficiencia, selectividad y potencial de sostenibilidad frente a otros métodos convencionales de extracción. Esta técnica se basa en la interacción controlada entre el ion litio y materiales sólidos capaces de retenerlo de manera reversible, lo que permite su posterior liberación y reutilización del adsorbente.

En función de su naturaleza química y estructura, los materiales utilizados en estos procesos pueden clasificarse, de forma general, en adsorbentes inorgánicos, orgánicos y compuestos.

Los adsorbentes inorgánicos son quizá la categoría más estudiada actualmente y comprende principalmente a los tamices iónicos de manganeso y titanio (LMO y LTO, respectivamente) y a los hidróxidos laminares dobles de litio y aluminio (LDH).

De manera general, se dice de los LMO y LTO se destacan por su alta selectividad y altas capacidades de adsorción (capacidades teóricas máximas de hasta 72 mg/g y 94 mg/g para LMOs y LTOs, respectivamente.). Sin embargo, a los LMOs se les atribuye como ventaja respecto a los LTO una adsorción más rápida de litio y a los LTO una mayor estabilidad de sus estructura debido a que los enlaces Ti-O en la red cristalina son más fuertes que los enlaces Mn-O^{21 22}.

Los materiales adsorbentes orgánicos son normalmente polímeros de impresión iónica (IIP) sintetizados que utilizan el éter corona para crear una cavidad selectiva del tamaño del ion litio. En 2024 Ha y colaboradores reportaron un material de tipo red orgánica covalente (COF) con una capacidad de adsorción de litio de 94.66 mg/g.²³

Finalmente, se tienen los adsorbentes compuestos que suelen ser mezclas de materiales orgánicos e inorgánicos con características más sofisticadas. En 2023 Yang y colaboradores obtuvieron un hidrogel nano-contenedor entrecruzado basado en flúor para extracción de litio con una capacidad de adsorción de 122.3 mg/g.²⁴ Sin embargo, el esquema de síntesis de estos materiales es complejo y requiere el uso de reactivos tóxicos y contaminantes, lo que plantea considerables retos ambientales para su aplicación industrial.

En conjunto, los distintos tipos de adsorbentes presentan diversos balances entre madurez tecnológica, capacidad de adsorción y estabilidad estructural que aún dista de satisfacer plenamente los requerimientos industriales. Mientras los materiales a base de aluminio destacan por su simplicidad y bajo costo, su capacidad limitada y tendencia a la desactivación restringen su desempeño; los de manganeso ofrecen alta selectividad, pero su inestabilidad en medios ácidos compromete su durabilidad; los de titanio se perfilan como alternativas robustas, aunque requieren optimización cinética; y los polímeros orgánicos, pese a su elevada capacidad de adsorción, enfrentan desafíos asociados a su síntesis, costo y escalabilidad.

En este trabajo se hará un especial énfasis en los tamices iónicos de basados en óxidos de manganeso (LMO) teniendo en cuenta su auge como una de las familias de adsorbentes de litio más populares, junto con los LTOs y los LDHs.

Este enfoque en los LMO se justifica por su mayor viabilidad para la aplicación industrial y la posibilidad de evaluar su comportamiento en sistemas semi-piloto. Aunque existen materiales más avanzados que exhiben un mejor desempeño a nivel de laboratorio, muchos de ellos presentan síntesis complejas, dificultades de escalamiento y altos costos^{25,26}. Los LMOs han alcanzado un grado de desarrollo suficiente para estudiar su integración en procesos continuos, aunque aún deben resolverse problemas asociados a la disolución del manganeso y la estabilidad estructural. En la actualidad, se investigan estrategias de conformado como la granulación o la formación de membranas para mejorar su desempeño y facilitar su implementación a gran escala, consolidando a los LMO como una de las alternativas más prometedoras para la recuperación selectiva de litio en condiciones reales de operación.

Tamices iónicos: óxidos de litio manganeso (LMOs)

La tecnología de adsorción mediante tamices iónicos de litio (LIS) se ha consolidado como una aproximación prometedora, de bajo consumo energético y amigable con el medio ambiente, para la extracción de litio a partir de fuentes líquidas como salmueras y agua de mar.

Estos adsorbentes, clasificados principalmente en óxidos de manganeso (LMO) y óxidos de titanio (LTO), operan bajo el efecto de tamiz iónico: el litio es extraído del precursor mediante tratamiento ácido, dejando vacantes cristalinas que solo el ion Li^+ puede ocupar debido a su tamaño atómico pequeño, excluyendo iones competidores como el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . materiales (Figura 3)

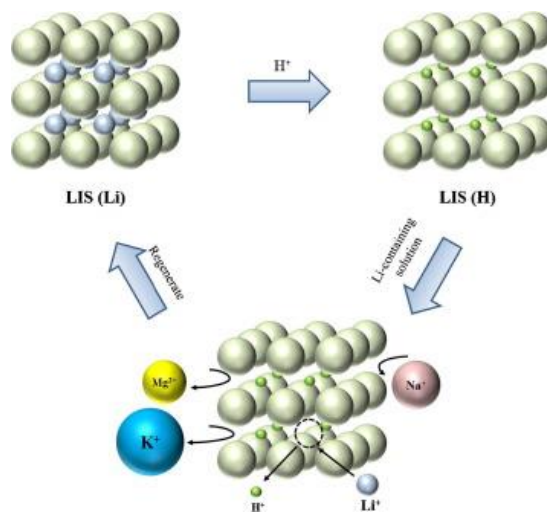


Figura 3 Representación del mecanismo de los tamices iónicos para la adsorción de litio (Figura reimpressa Xu et al ²⁷)

Diversos estudios recientes han explorado la síntesis y caracterización de tamices iónicos de litio basados en óxidos de manganeso. Saucedo et al. (2024) sintetizaron un LMO que alcanzó una capacidad máxima de adsorción de 9.64 mg/g, determinada a partir de isothermas obtenidas con soluciones sintéticas de Li⁺. Por su parte, Liu, Dong y Yu desarrollaron tamices iónicos de tipo monoclinico (H₂MnO₃) mediante el método de fase sólida, empleando la calcinación de Li₂CO₃ y MnO₂ a 600 °C, este presentó una capacidad de adsorción de 12.3 mg/g en soluciones de Li⁺ de 250 ppm.

En un enfoque distinto, Kim, Oh y Kwak abordaron el manejo de adsorbentes en polvo mediante la preparación de nanocompuestos de magnetita-óxido de litio y manganeso (M-LMOs) magnéticamente separables. La síntesis combinó un método hidrotermal para obtener el LMO precursor con el crecimiento de cristales de magnetita. El material denominado M-HMO-2.5 exhibió una capacidad de adsorción de 6.84 mg/g en una solución amortiguadora de LiCl con una concentración aproximada de 69.4 mg/L.

Otros autores reportan capacidades de adsorción más altas en distintas LMOs por diversos métodos de síntesis hidrotermal²⁸⁻³⁰, estado sólido³¹⁻³³, mecanoquímicos^{34,35}, pero en todos los casos las capacidades van desde 1 mg/g hasta 72 mg/g que es la capacidad teórica máxima.

2.4. Desafíos de la Industrialización y procesos en continuo

La industrialización de los adsorbentes para la recuperación de litio enfrenta un desafío primario relacionado con su forma física y manejo a gran escala. Típicamente, los adsorbentes de tamiz iónico de litio (LIS), como los basados en óxidos de manganeso (LMO), se presentan en forma de polvo. El uso de una cantidad masiva de adsorbente en polvo es difícil de manejar en soluciones acuosas, y su funcionamiento en una columna (operación industrial estándar) provoca un alto consumo de energía. Por lo tanto, el desarrollo de métodos de conformado (como la granulación, la formación de membranas, espumas o monolitos) es crucial para convertir estos materiales de laboratorio a aplicaciones industriales a gran escala.

Sin embargo, la transformación del polvo en estas formas suele presentar sus propias dificultades: el proceso de conformado puede conducir a una disminución de la capacidad de adsorción y de la eficiencia respecto al material original en polvo. Además, algunos materiales conformados presentan limitaciones en su estabilidad estructural o en su regeneración.

Qian y colaboradores prepararon un Aero gel de celulosa y HTO para la recuperación de litio en agua de mar, alcanzando capacidades de 28.61 mg/g a concentraciones de alrededor de 80 ppm. En 2022, Ryu y colaboradores sintetizaron un Li_{1.33}Mn_{1.67}O₄ y elaboraron composites con brea derivada de petróleo como aglutinante, con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas y químicas del tamiz iónico. Estos composites mostraron capacidades de adsorción cercanas a 7 mg/g. Otros autores han desarrollado tamices iónicos estructurados, como los que se muestran en la Tabla 1 con el propósito de evaluar su desempeño en sistemas de adsorción en continuo.

Tabla 1 Recopilación de antecedentes de tamices iónicos estructurados para recuperación de litio en fuentes acuosas

Adsorbentes estructurados	Fuente de Li ⁺	Referencia
HTO/PVB	Salmuera real (Jezechake Salt Lake)	Limjuco et al., 2024 ³⁶
H _{1.6} Mn _{1.6} O ₄ /Quitosano pellets	Agua de mar enriquecida	Ryu et al., 2016 ³⁷
Resina comercial LiAl-LDH	Solución de LiCl	Jing et al., 2020 ³⁸
HTO/ Monolitos impresos 3D	Salmuera simulada y salmuera real (Zabye Salt Lake)	Yu et al., 2024 ³⁹
HMO/HEC criogel	Salmuera simulada y agua de mar simulada	Liu et al., 2021 ⁴⁰

2.5. Impresión 3D y estructuración de adsorbentes

La impresión 3D es una de las estrategias que mejor se ha consolidado en los últimos años como una herramienta versátil para la estructuración de materiales adsorbentes, gracias a su capacidad para controlar la forma, porosidad y arquitectura interna de los soportes.

Algunos autores han explorado su aplicación con distintos tipos de adsorbentes y configuraciones de lecho⁴¹⁻⁴⁴

No obstante, hasta la fecha no se han encontrado reportes sobre la recuperación de litio en continuo empleando tamices iónicos tipo LMO obtenidos mediante manufactura aditiva, lo que resalta el carácter innovador y exploratorio del presente trabajo.

2.6. Hipótesis

Los monolitos de óxido de manganeso conformados mediante técnicas de fabricación aditiva (impresión 3D) serán un material de empaque eficiente para columnas en un proceso continuo de recuperación de litio a partir de salmueras.

2.7. Objetivos

Desarrollar y caracterizar un proceso en continuo para la recuperación de litio en salmueras mediante el uso de monolitos de tamices iónicos impresos en 3D. A partir de este objetivo general se derivan los siguientes objetivos específicos

2.7.1. Objetivos específicos

- (1) Sintetizar y caracterizar tamices iónicos con selectividad favorable para litio y determinar su capacidad de adsorción;
- (2) Obtener monolitos mediante impresión 3D de los tamices iónicos previamente sintetizados;
- (3) Evaluar el desempeño de una columna empacada con monolitos de tamiz iónico impresos en 3D en la recuperación de Li^+
- (4) Evaluar la sustentabilidad de un proceso de recuperación de litio con adsorción en continuo mediante la metodología de análisis de ciclo de vida utilizando como indicadores la energía incorporada y la huella de carbono del proceso.

CAPITULO 3

Materiales y Métodos

En este capítulo se presenta la parte experimental del proyecto. El desarrollo metodológico se estructuró en cuatro etapas principales: (1) Síntesis y caracterización del tamiz iónico, (2) Impresión 3D y caracterización de los monolitos, (3) Recuperación de litio en un sistema de flujo continuo (4) Evaluación de la sustentabilidad del proceso.

Las técnicas utilizadas para la caracterización de los materiales fueron las siguientes:

Difracción de rayos X (DRX), empleada para identificar la estructura cristalina de los tamices iónicos. Microscopía electrónica de barrido (SEM), utilizada para analizar la morfología tanto del material en polvo como de los monolitos obtenidos mediante impresión 3D. Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR), aplicada para estudiar los grupos funcionales presentes en los materiales sintetizados. Fisisorción de nitrógeno, utilizada para determinar propiedades texturales como el área superficial del tamiz iónico. Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado por microondas (MP-AES), utilizada para la cuantificación de litio y otros metales relevantes en las salmueras simuladas.

Para la fabricación de los monolitos se empleó un sistema de extrusión de tipo pistón adaptado a una impresora 3D comercial. En los ensayos de adsorción en continuo, se utilizó una bomba peristáltica para controlar el caudal.

Finalmente, la evaluación de la sustentabilidad del proceso se llevó a cabo mediante la recopilación de datos primarios del sistema experimental, complementados con información de la base de datos Ecoinvent, bajo los principios de la metodología de Análisis de Ciclo de Vida (ACV).

Cada una de estas técnicas y métodos será descrita en mayor detalle en las siguientes secciones, abordando su aplicación específica dentro del marco del presente trabajo.

3.1. Síntesis y caracterización de tamices iónicos

Los tamices iónicos utilizados en este trabajo son derivados de óxidos litio de manganeso (LMOs). Para ello se usó una metodología de síntesis por estado sólido modificada, basada en algunos reportes de la literatura¹². De esta forma se obtiene el precursor de tamiz iónico óxido de litio manganeso (LMO) con la estructura típica $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ ($0 \leq x < 0.33$)²⁹. Posteriormente, para obtener el tamiz iónico se llevó a cabo un proceso de delitiación en el cual los iones litio de la estructura cristalina son reemplazados por iones H^+ mediante un tratamiento ácido. De esta manera se obtiene el óxido de hidrógeno manganeso (HMO).

3.1.1. Síntesis de LMO

Hidróxido de litio monohidratado ($LiOH \cdot H_2O$ SigmaAldrich, BioUltra, >99.0%) fue mezclado con óxido de manganeso (MnO_2 Productos químicos Monterrey, Fermont PA Cert >95%) en una relación molar 1:1. La mezcla se homogeneizó manualmente utilizando un mortero de porcelana durante 15 minutos, asegurando una distribución uniforme de los precursores. Posteriormente, la mezcla fue secada en un horno a $90^\circ C$ durante al menos 12 horas, con el fin de eliminar la humedad residual.

Una vez seca, la mezcla fue prensada en forma de pastillas de aproximadamente 1 g utilizando una prensa mecánica (20000 pounds, Carver 4350-L). Estas pastillas fueron posteriormente calcinadas en una mufla (Carbolite CFW 1300) a $700^\circ C$ durante 5 horas, para obtener un óxido de litio manganeso (LMO).

3.1.2. Obtención HMO

El precursor (LMO) obtenido tras la calcinación fue tamizado mediante una malla de acero inoxidable US STD 200 ($74 \mu m$). El material tamizado se almacenó en un frasco limpio y seco debidamente rotulado, y las fracciones retenidas fueron conservadas por separado como residuos del proceso. El LMO tamizado fue sometido a un tratamiento ácido en una solución de HCl 0.1 M, utilizando una relación sólido/líquido de 5 g/L. La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética a 400 rpm durante 24 horas.

Después del tratamiento, el sólido fue recuperado mediante un sistema de filtrado al vacío y se lavó con agua destilada hasta alcanzar un pH superior a 5. Finalmente, el material fue secado en un horno a $90^\circ C$ durante 24 h.

3.1.3. Ensayos de adsorción

3.1.3.1. Cinética de adsorción

Se usaron soluciones acuosas de Li^+ con una concentración inicial de 200 ppm, previamente ajustadas al pH de interés, preparadas a partir de cloruro de litio anhidro (Sigma Aldrich 99.95% trace metals basis $LiCl$ anhydrous). Se empleó una relación sólido/líquido de $2 g L^{-1}$ de material adsorbente (HMO), manteniendo las soluciones bajo agitación constante (400 rpm) durante periodos de hasta 24 horas

a 25 °C. Durante los experimentos, se recolectaron muestras a intervalos de tiempo predeterminados. Se usaron filtros de 15 µm para eliminar cualquier sólido suspendido en las muestras antes de almacenarlas para su posterior análisis.

La cuantificación de Li⁺ se realizó mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado por microondas (Agilent MP-AES 4200), previa preparación de diluciones ácidas adecuadas. La capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e , mg g⁻¹) se determinó mediante la ecuación 1:

$$q_t = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \text{ (Ecuación 1)}$$

Donde C_o y C_e representan la concentración inicial y en el equilibrio (mg L⁻¹), respectivamente, V es el volumen de la solución (L) y m la masa de adsorbente (g). Los datos experimentales se representaron gráficamente como la capacidad de adsorción en función del tiempo para evaluar el comportamiento cinético del sistema.

3.1.3.2. *Isotermas de adsorción*

Se usaron soluciones de Li⁺ en un rango de concentraciones de acuerdo con las concentraciones encontradas en salmueras de aguas geotermales (5 ppm – 500 ppm)^{7,45}, ajustadas a pH 12. En cada ensayo, se empleó una relación sólido-líquido de 2 g/L de material adsorbente (HMO). Las suspensiones se mantuvieron bajo agitación constante (400 rpm) a 25 °C durante 24 h (tiempo previamente establecido como suficiente para alcanzar el equilibrio en estudios cinéticos).

Después del tiempo de contacto, las muestras se filtraron al vacío y la concentración residual de Li⁺ se cuantificó mediante MP-AES. La capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) se calculó según la ecuación 1, previamente presentada.

3.1.3.3. *Ensayos de selectividad*

La selectividad del tamiz iónico hacia el ion litio (Li⁺) se evaluó mediante ensayos binarios (por pares) con el fin de determinar el comportamiento del material frente a cationes competidores comúnmente presentes en matrices acuosas naturales y residuales.

Las soluciones empleadas fueron preparadas a partir de las siguientes sales: cloruro de litio anhidro (Sigma-Aldrich, 99.95% trace metals basis, LiCl anhydrous), cloruro de sodio (Sigma-Aldrich, ≥99.5%, NaCl), cloruro de potasio (Sigma-Aldrich, ≥99%, KCl), cloruro de calcio dihidratado (Sigma-Aldrich, ≥99%, CaCl₂·2H₂O) y sulfato de magnesio heptahidratado (Sigma-Aldrich, ≥99%, MgSO₄·7H₂O).

En los ensayos binarios se estudió la capacidad selectiva del tamiz iónico hacia el litio frente a un solo catión competidor por vez. Los cationes considerados fueron sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}) y magnesio (Mg^{2+}).

Para cada par iónico ($\text{Li}^+/\text{M}^{n+}$), se prepararon soluciones acuosas con concentraciones iniciales equivalentes (en miliequivalentes) de ambos cationes, de modo que la competencia por los sitios activos fuera directa. Las pruebas se realizaron a pH 11, 25 °C y con una relación sólido-líquido de 2 g/L.

Después de un tiempo de contacto de 24 h, las suspensiones se filtraron y se analizaron las concentraciones residuales de Li^+ y M^{n+} mediante espectroscopía de emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES).

A partir de los resultados de equilibrio se calcularon las capacidades de adsorción (q_{eq}) los coeficientes de distribución (K_d) y los factores de selectividad ($\alpha_{\text{Li}/\text{M}}$) empleando las siguientes ecuaciones:

$$K_d = \frac{q_{eq}}{C_{eq}} \times \frac{V}{m} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$\alpha_{\text{Li}/\text{M}} = \frac{K_{d,\text{Li}}}{K_{d,\text{M}}} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde q_{Li} y q_{M} representan las cantidades adsorbidas de litio y del catión competidor M, respectivamente por masa de tamiz iónico (mg/g), y C_{Li} y C_{M} sus respectivas concentraciones en solución en equilibrio (mg/L).

3.1.4. Caracterización tamiz iónico

El tamiz iónico (HMO) y su precursor (LMO) se caracterizaron mediante un conjunto de técnicas analíticas para determinar su composición, estructura, morfología y propiedades superficiales. Estas caracterizaciones permitieron correlacionar las propiedades fisicoquímicas del material con su desempeño en la adsorción de litio.

3.1.4.1. Difracción de rayos-X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos-X se obtuvieron en un difractómetro Bruker D2-phaser empleando radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), con una tensión de 35 VA y corriente de 25 mA. Las muestras se escanearon en un rango 2θ de 10° a 80° . Los difractogramas se analizaron mediante comparación con bases de datos como la COD para identificar las fases cristalinas presentes en el HMO y LMO.

3.1.4.2. Fisorción de nitrógeno

El área superficial específica (Por medio de la ecuación BET) y el volumen de poros se determinaron mediante fisorción de N₂ utilizando un equipo Micromeritics Tristar 3000. Las muestras se desgasificaron previamente a 150 °C durante 12 h bajo vacío. La distribución de tamaño de poros se obtuvo mediante el método BJH.

3.1.4.3. Espectroscopia de infrarrojo (FT-IR ATR)

Los grupos funcionales superficiales se identificaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) con accesorio de reflectancia total atenuada (ATR), utilizando un espectrómetro Perkin Elmer Frontier. Los espectros se obtuvieron en el rango de 4000–400 cm⁻¹ con una resolución de 4 cm⁻¹ y 64 escaneos.

3.1.4.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología y homogeneidad de los materiales sintetizados se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM, JEOL ISM6701F) operando a un voltaje de 3.0 kV, equipada con un detector de microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDXS, INCA X-Act, Oxford Instruments).

3.1.4.5. Determinación del punto de carga cero (pcz)

El punto de carga cero (pcz) del material HMO se determinó mediante el método de desplazamiento de pH (pH drift method)⁴⁶. Para ello, se preparó una serie de disoluciones de soluciones con valores iniciales de pH ajustados entre 2 y 12 mediante la adición de soluciones de NaOH o HCl 0.5 M.

En tubos Falcon limpios y secos se adicionaron 25 mg de HMO a 20 mL de cada disolución ajustada a su respectivo pH inicial (pH_i). Las suspensiones se mantuvieron bajo agitación constante durante al menos 24 h a 25 °C, con el fin de permitir el equilibrio entre la superficie del sólido y la solución. Transcurrido este tiempo, se midió el pH final (pH) de cada muestra.

El valor de pH pcz se determinó graficando la diferencia entre el pH inicial y el pH final (ΔpH) en función del pH_i y calculando la intersección del gráfico con la línea de referencia $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i$. El punto de cruce corresponde al valor del pH en el cual la carga superficial neta del material es nula.

3.2. Obtención de Monolitos Vía Impresión 3D

Los monolitos de tamiz iónico se fabricaron mediante impresión 3D (Direct ink writing, DIW), utilizando HMO previamente sintetizado como adsorbente, carboximetilcelulosa (CMC,

sodium salt Sigma-Aldrich, cat. no. C5013) como agente espesante y bentonita (Sigma Aldrich) como aglutinante.

El proceso de impresión se realizó con una impresora 3D comercial (ANET ET4), adaptada con un sistema de extrusión tipo pistón basado en el sistema propuesto por Rangel en 2022⁴⁷ (Figura 4)^{48,49}⁴⁷. El diseño de los monolitos fue desarrollado en el software libre Ulltimaker Cura 5.8.1.



Figura 4 Diseño del pistón e impresora comercial empleada en para la obtención de monolitos

El diseño de los monolitos y la formulación de la pasta se hicieron tomando como punto de partida los trabajos reportados previamente por Rangel y colaboradores^{41,47} con algunas modificaciones basadas en pruebas cualitativas de resistencia mecánica de los pellets obtenidos a distintas condiciones.

3.2.1. Formulación de la pasta

La pasta se preparó mezclando HMO tamizado (malla US 400), bentonita y CMC al 3% en una composición final de 88.0% HMO, 2.1% CMC y 9.9% bentonita. Tras homogeneizar, la pasta se extruyó repetidamente mediante una jeringa con una boquilla (nozzle) de 1.6 mm para garantizar uniformidad.

Para la formación de pellets, la pasta se extruyó con una boquilla de 0.6mm, generando líneas delgadas que se cortaron en segmentos pequeños. Los pellets se secaron a temperatura ambiente (1 h) y luego se sinterizaron bajo el siguiente programa térmico:

10 °C/min hasta 100 °C (1 h) → Eliminación de humedad residual.

10 °C/min hasta 700 °C (2 h) → Endurecimiento por sinterización.

3.2.2. Impresión 3D de monolitos

Los monolitos se fabricaron mediante extrusión directa utilizando la pasta formulada de HMO-bentonita-CMC. La impresión se realizó a una velocidad de 5 mm/s con una boquilla de 0.6 mm de diámetro. La altura de capa fue de 0.6 mm y 0.6 mm de ancho de línea. Se mantuvo una temperatura constante de 25 °C durante el proceso, con un sistema de refrigeración operando al 70% de su capacidad.

Los monolitos se diseñaron con geometría cilíndrica (11 mm de diámetro × 20 mm de altura) utilizando software Ulltimaker Cura 5.8.1. El patrón de relleno seleccionado fue de líneas paralelas con una densidad del 40% y un ancho de canal de 1 mm. En la figura 5A. se resumen los detalles operativos de impresión y en 1B. se presenta un modelo del diseño del monolito.

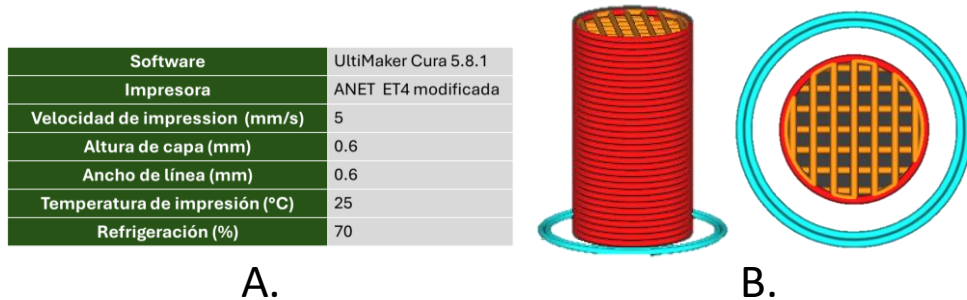


Figura 5 A. Resumen de los parámetros operativos de impresión B. Modelo del diseño del monolito

3.2.3. Ensayos de adsorción

Para los ensayos de adsorción se utilizó un procedimiento análogo al descrito en la sección 3.1.1.3. para el tamiz iónico en polvo.

3.3. Recuperación de litio en lecho empacado

El desempeño del lecho empacado con el tamiz iónico fue evaluado utilizando dos presentaciones del material: pellets y monolitos fabricados por impresión 3D (Sección 3.2). Se evaluó mediante un sistema de columna empacada para la adsorción de litio en continuo. Se

estudió el efecto del tiempo de residencia (EBCT), controlado mediante la altura del lecho y el caudal de alimentación. La Figura 6 ilustra el sistema experimental diseñado para este fin.

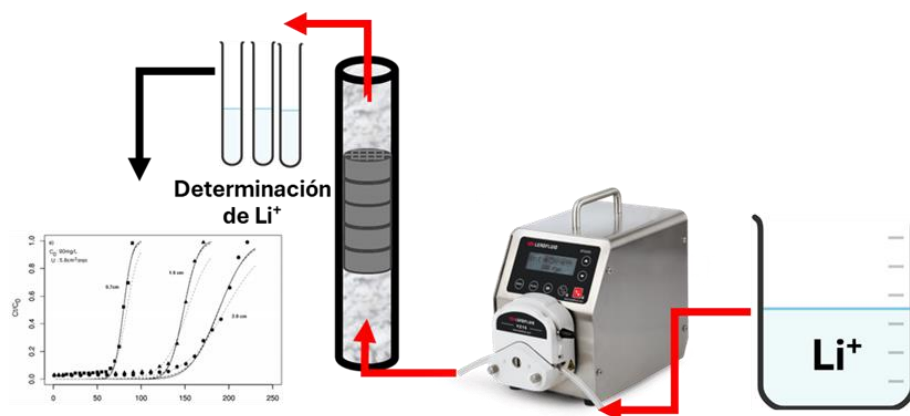


Figura 6 Descripción gráfica del sistema de columna empacada con monolitos de tamiz iónico

3.3.1. Configuración de la columna y parámetros operativos

La columna se empacó con los pellets y/o monolitos sintetizados (1.4 g, 10.6 mm de diámetro y 19.6 mm de altura), previamente caracterizados en la Sección 3.2, perlas de ebulición de 3 mm de diámetro y lana de vidrio para evitar que los canales de las mangueras se obstruyeran por algún desprendimiento de polvo del adsorbente. El sistema consistió en (Figura 7): Columna de acrílico: Diámetro interno de 8 mm, 2 mm ancho de pared, diámetro externo 12 mm, altura variable de acuerdo con el lecho. Control de flujo: Bomba peristáltica (CHONRY O, BT100MH-YZ1515x) con caudal calibrado en el rango de 0.3–10 mL/min, manguera de silicona.

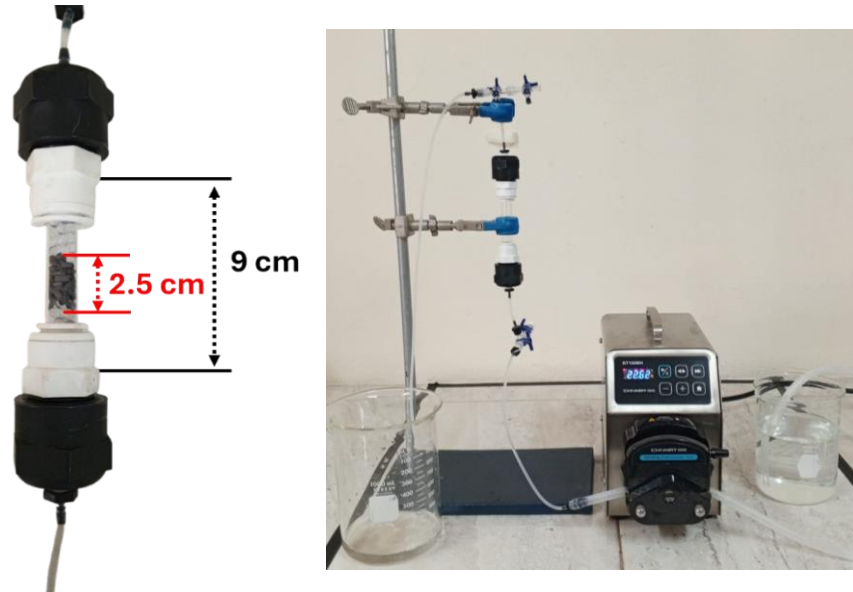


Figura 7 Fotografías de algunas columnas empleadas en el proceso de adsorción en continuo.

3.3.2. Obtención de curvas de ruptura

La adsorción dinámica de litio se evaluó mediante el monitoreo continuo de la concentración de salida de la columna. Soluciones acuosas de litio (200 ppm), con pH ajustado a 12 usando NaOH, se hicieron circular a través del lecho empacado con pellets o monolitos mediante una bomba peristáltica. El tiempo de contacto de lecho vacío (EBCT) se definió como:

$$EBCT = \frac{V_b}{Q} \text{ Ecuación 4}$$

Donde V_b es el volumen del lecho (mL) y Q es el flujo (mL/min).

El EBCT se varió entre 5 y 20 min, ajustando el caudal de acuerdo el volumen del lecho de pellets o monolitos

Las muestras del efluente se recolectaron a distintos intervalos definidos (tiempo o volumen). La concentración residual de litio se cuantificó por espectroscopia de emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES, Agilent 4200).

$$q_{ads} = \frac{C_0 * Q}{1000 * m} * z \text{ Ecuación 5}$$

$$q_{ads} = \frac{C_0 * Q}{1000 * m} * \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{Ecuación 6}$$

$$z = \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{Ecuación 7}$$

Las curvas de ruptura se construyeron graficando la relación C/C_0 (donde C es la concentración a tiempo t y $C_0 = 200$ ppm) en función del tiempo de operación. Los puntos característicos de la curva se definieron mediante dos umbrales establecidos: cuando la concentración de salida alcanzó el 10% (punto de ruptura) y el 95% (punto de saturación) de la concentración de entrada (200 ppm). Estos valores umbral son estándares en estudios de adsorción en lecho fijo. La capacidad dinámica de adsorción ($q_{e,q}$, mg Li/g adsorbente) se calculó integrando el área sobre la curva de ruptura, considerando el caudal, la concentración inicial y la masa de monolitos en el lecho.

Donde, q_{ads} es la capacidad dinámica de adsorción (mg de Li adsorbido por gramo de adsorbente), Q es el caudal de la solución (mL/min), m es la masa total de adsorbente en la columna (g), C_0 es la concentración inicial de litio en la alimentación (200 mg/L), y t_{sat} es el tiempo cuando se alcanza el punto de saturación, z es el área bajo la curva $1 - \frac{C}{C_0}$ vs tiempo (h).

Con estas ecuaciones es posible calcular la capacidad de adsorción del material utilizando las curvas de ruptura.

3.4. Sustentabilidad del proceso

La evaluación de la sustentabilidad del proceso de recuperación de litio se fundamentó en un análisis de ciclo de vida (ACV) conforme a la normativa ISO 14040-44, con el objetivo de cuantificar impactos ambientales asociados a cada etapa. Se priorizaron dos métricas clave: (1) el potencial de calentamiento global o huella de carbono, como indicador de cambio climático; (2) la energía incorporada del proceso (embodied energy) y finalmente se calculó el índice ESCAPE^{3,50}, el cual permite comparar la sustentabilidad entre distintas tecnologías o procesos teniendo en cuenta las dos métricas anteriormente mencionadas.

El sistema bajo estudio abarcó desde la síntesis del adsorbente hasta la desorción del litio del lecho empacado, etapas validadas experimentalmente en este trabajo. No obstante, dado que la obtención de un producto comercial (e.g., Li_2CO_3 o $LiOH$) requiere una etapa adicional de precipitación, esta se incorporó a la evaluación mediante datos secundarios obtenidos de la literatura⁵¹.

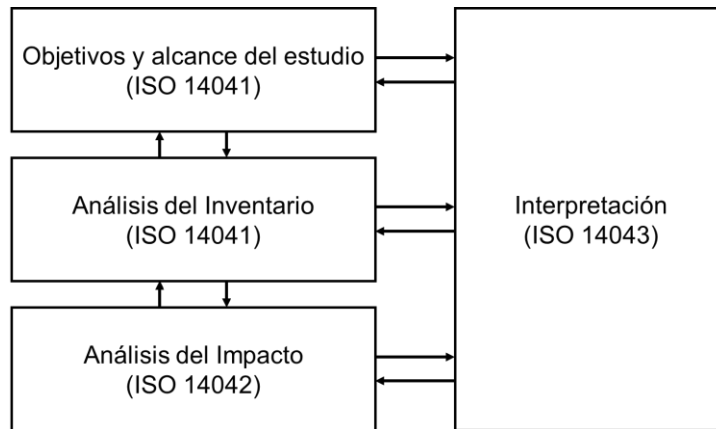


Figura 8 Marco de la metodología de análisis de ciclo de vida (ACV)

3.4.1. Objetivos y alcance del estudio

Este estudio proporciona datos cuantitativos sobre los impactos ambientales asociados a la producción de carbonato de litio (Li_2CO_3) mediante el proceso de adsorción-desorción en lecho empacado con monolitos de tamices iónicos desarrollado en este trabajo. El estudio sigue los estándares ISO 14040/14044 y tiene como objetivo evaluar la carga ambiental total del proceso, identificando las etapas que contribuyen significativamente a los impactos para permitir mejoras específicas.

El inventario del ciclo de vida se basa en datos obtenidos a escala de laboratorio para las etapas de síntesis del adsorbente, conformación de los monolitos mediante impresión 3D, operación del lecho empacado y precipitación del Li_2CO_3 .

La unidad funcional seleccionada es la producción de 1 kg de Li_2CO_3 , lo que permite comparaciones directas con otros métodos de extracción de litio. Los límites del sistema adoptan un enfoque cradle-to-gate, considerando desde el tratamiento de la salmuera hasta la obtención del carbonato de litio. Esto incluye la preparación del adsorbente, la operación del lecho empacado bajo las condiciones optimizadas en este estudio, y la etapa de precipitación según el método de Nikfar 2025⁵¹.

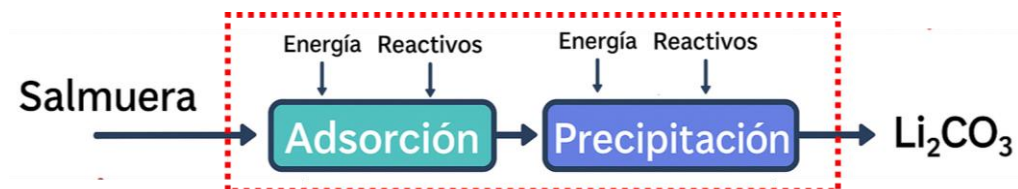


Figura 9 Diagrama de fronteras simplificado

3.4.2. Análisis del inventario

El análisis del inventario del ciclo de vida para este estudio se basó en datos primarios obtenidos experimentalmente, complementados con información secundaria de la literatura para aquellos flujos no cubiertos directamente en este trabajo. A continuación, se detallan todos los elementos considerados:

Datos primarios

Síntesis del adsorbente: Se incluyeron los consumos de reactivos (precursores químicos, agua), energía utilizada en la reacción (calentamiento, agitación) y rendimientos de producción.

Conformación de monolitos (impresión 3D): Se registraron las cantidades de material activo, aglutinantes y aditivos utilizados, así como el consumo eléctrico del equipo de impresión.

Operación del lecho empacado: Volúmenes de salmuera tratada (composición y concentración de Li^+), consumo de eluyente durante la desorción, energía requerida para bombeo y control de flujo, eficiencia de recuperación de litio por ciclo.

Datos secundarios

Insumos químicos: producción de reactivos (ej. NaOH para ajuste de pH) tomados del dataset "Sodium hydroxide, production, at plant/RER" de Ecoinvent v3.8, considerando procesos industriales actuales.

Precipitación de Li_2CO_3 : Basada en el proceso descrito por Nikfar⁵¹, uso de materias primas como Na_2CO_3 , energía eléctrica y/o térmica para cristalización y secado

Electricidad: Mix eléctrico mexicano del año 2024 reportado.

3.4.3. Análisis del impacto

El análisis de impacto ambiental se realizó utilizando el método ReCiPe 2016 (versión midpoint) en su jerarquía individualista (I), centrándose específicamente en el indicador de cambio climático ($\text{kg CO}_2 \text{ eq}$). Este enfoque permite cuantificar las emisiones de gases de efecto invernadero asociadas a cada etapa del proceso, desde la síntesis del adsorbente hasta la precipitación del Li_2CO_3 .

Adicionalmente, se calculó la energía incorporada (Embodied Energy, EE) como la suma directa de todos los flujos de energía primaria (MJ) requeridos en el ciclo de vida del proceso, obtenidos a partir de los datos del inventario. Este cálculo de EE considera específicamente: el consumo energético directo en todas las etapas del proceso, la

energía contenida en los materiales y reactivos utilizados, los requerimientos térmicos y eléctricos específicos.

Finalmente, con la información de huella de carbono (kg CO₂ eq) y energía incorporada (MJ) en cada etapa del proceso se calculó el índice ESCAPE, el cual permite comparar la sostenibilidad relativa de esta tecnología emergente con métodos otros métodos extracción o recuperación de litio. Este índice integra ambos parámetros en una métrica adimensional mediante la expresión:

$$Escape\ index = \frac{(LogElref - LogElsub) + (LogHCref - LogHCsub)}{2} \quad (Ecuacion\ 8)$$

Donde *Elref* es la Energía incorporada de un proceso de referencia (ej. Método electroquímico, ósmosis inversa, evaporación solar) en MJ/kg Li₂CO₃., *Elsub* es la Energía incorporada del nuevo proceso propuesto (adsorción en lecho empacado) en MJ/kg Li₂CO₃. *HCref* es Huella de carbono del proceso de referencia en kg CO₂eq/kg Li₂CO₃., *HCsub* es la Huella de carbono del proceso propuesto en kg CO₂eq/kg Li₂CO₃.

El índice ESCAPE proporciona una medida adimensional (rango: -9 a +9) que puede servir para comparar la sostenibilidad entre procesos. Valores positivos indican que la tecnología propuesta (adsorción en lecho) supera ambientalmente al método de referencia (p. ej. Extracción de rocas duras o evaporación solar), considerando conjuntamente energía incorporada y huella de carbono. Valores negativos favorecen al proceso convencional.

CAPITULO 4

Síntesis y caracterización de tamices iónicos

En el presente capítulo se presentarán y discutirán los resultados que tienen que ver con el proceso de obtención del adsorbente, que también se ha venido llamando tamiz iónico por su principio de funcionamiento.

4.1. Síntesis y caracterización

Mediante la síntesis por estado sólido descrita en la sección 3.1.1 se obtuvieron lotes de LMO con un rendimiento promedio de $85\% \pm 3\%$. Tras este procedimiento se llevó a cabo un tratamiento ácido con HCl 0.1 M como se describe en la sección 3.1.2 y se obtuvo el HMO con un rendimiento del $81\% \pm 2\%$. Ambos materiales fueron analizados mediante difracción de rayos-X para identificar las fases presentes en el material y su cristalinidad tras el tratamiento ácido.

En la Figura 10 se observan unas fotografías de dos lotes de LMO (A y C) y HMO (B y D). No hay una diferencia notable de color o apariencia entre el LMO y el HMO.

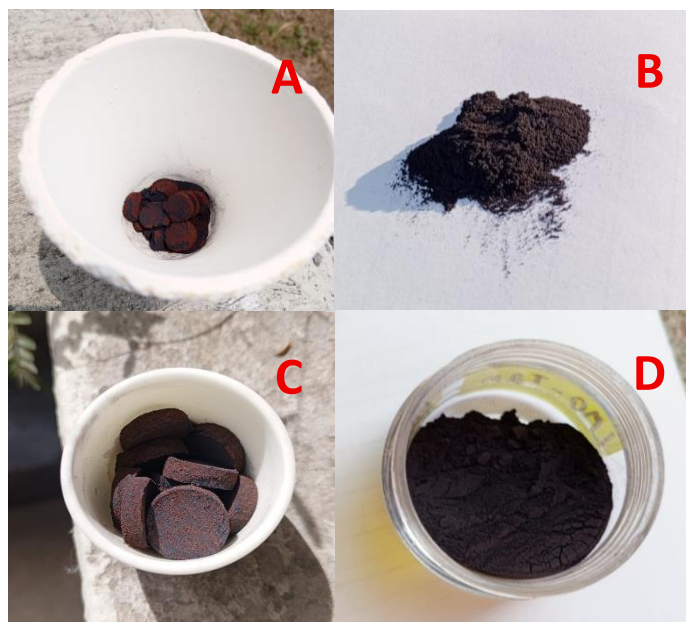


Figura 10 Fotografías de distintos lotes de LMO sintetizados

4.1.1. Difracción de rayos-X (DRX)

Los óxidos de litio manganeso (LMO) pueden presentar distintas estructuras cristalinas de acuerdo con las condiciones de síntesis y relaciones molares que se usen. En este trabajo se preparó un LMO con una relación molar Li:Mn de 1:1 a 700 °C durante 5 h. Tras la síntesis se obtuvo un polvo oscuro como se observa en la figura 11, este material fue analizado mediante difracción de rayos-X para identificar las fases cristalinas presentes.

En el difractograma presentado en la figura 11 se observa la presencia de picos en los ángulos de 2θ de 18.6°, 36.1°, 43.9° correspondientes a los planos cristalinos (111), (311) y (400) respectivamente, y otros con menor intensidad, todos marcados con un triángulo rojo. Estos picos coinciden con los picos característicos de un óxido de litio manganeso (LMO) de tipo espinela (cúbico, grupo espacial Fd3m).⁵²

Con un triángulo azul están marcados los picos en los ángulos de 2θ de 18.7°, 44.7°, 44.6° correspondientes a los planos (001), (131) y (20 $\bar{2}$) y otros con menor intensidad, estos coinciden con los picos propios de un LMO de tipo laminar monoclinico (grupo espacial C2/m).⁵³

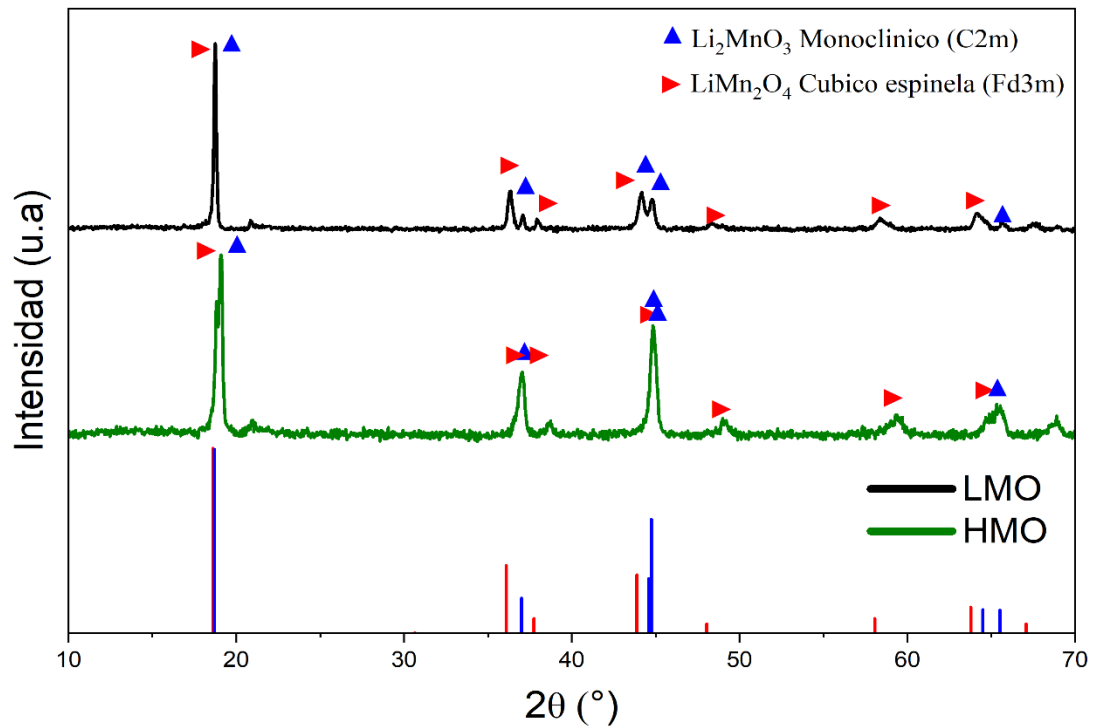


Figura 11 patrón de difracción de LMO y HMO

El tamaño de cristalito se estimó usando la ecuación de Scherrer (Ecuación 3) a partir del FWHM de los dos picos más intensos (111) y (311) para la fase tipo espinela, (001) y (131) para la fase laminar monoclinica. Se obtuvo un tamaño promedio de 48 nm para el LMO y de 37 nm para el HMO.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \text{ (Ecuación 8)}$$

Donde D es el tamaño del cristalito (nm), K es la constante de Scherrer, λ es la longitud de rayos-X (Å), β es el ancho medio de pico y θ es la posición angular del pico.

De esta manera se logró identificar todos los picos presentes en el difractograma y se puede concluir que el LMO obtenido mediante esta metodología consta de una mezcla entre LMO tipo espinela y LMO laminar monoclinico. Existen varios reportes del uso de ambos materiales como cátodos en baterías y últimamente como materiales adsorbentes para recuperación de litio^{29,53,54}

Si se quisiera determinar exactamente la composición de cada fase sería necesario hacer un refinamiento de Rietveld. En este caso, no es problemático tener dos fases distintas ya que se sabe de antemano que ambas fases han funcionado como adsorbentes de litio, aún no hay un consenso claro sobre el mecanismo de estos materiales por lo que no se puede afirmar que ambas funcionen bajo el mismo mecanismo, sin embargo, ambas fases presentan capacidades de adsorción de litio similares²¹

4.1.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Las micrografías SEM evidencian que el material obtenido presenta una morfología compuesta por estructuras granulares y poliédricas irregulares, con la presencia de algunos agregados. El tamaño de las partículas y aglomerados oscila entre 4 y 25 μm con un tamaño promedio de 17.5 μm para las micrografías asociadas al LMO (Figura 12) y un tamaño promedio de 12.5 μm para la micrografía asociada al HMO (Figura 13). En la Figura 12B se observa que ciertas partículas exhiben formas escalonadas y estructuras tipo hojuelas apiladas, lo cual coincide con lo reportado por Liu et al. para un LMO de tipo monoclinico. Esta correspondencia resulta coherente con los resultados de DRX, donde se confirmó la coexistencia de la fase cúbica tipo espinela y la fase monoclinica.⁵⁵

De manera consistente, otros autores también han reportado morfologías irregulares, poliédricas y con alta tendencia a la aglomeración y polidispersidad en materiales LMO sintetizados mediante distintos métodos^{29 21 56}. Según Shen y colaboradores, la morfología final de los óxidos de litio-manganeso depende en gran medida de la del precursor de MnO_2 empleado⁵⁷. En este trabajo se utilizó un MnO_2 comercial cuya morfología no fue caracterizada previamente, dado que el alcance del estudio no incluía la modificación del precursor ni la evaluación del efecto morfológico sobre la capacidad de adsorción del tamiz iónico resultante.

Finalmente, es importante destacar que el método de síntesis por estado sólido se caracteriza por su simplicidad y facilidad de ejecución; sin embargo, debido al contacto irregular entre los reactivos, los materiales obtenidos tienden a presentar partículas de gran tamaño y una distribución poco homogénea, tal como se observa en este caso.

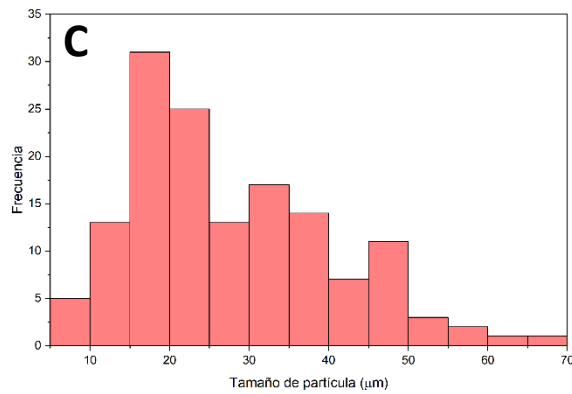
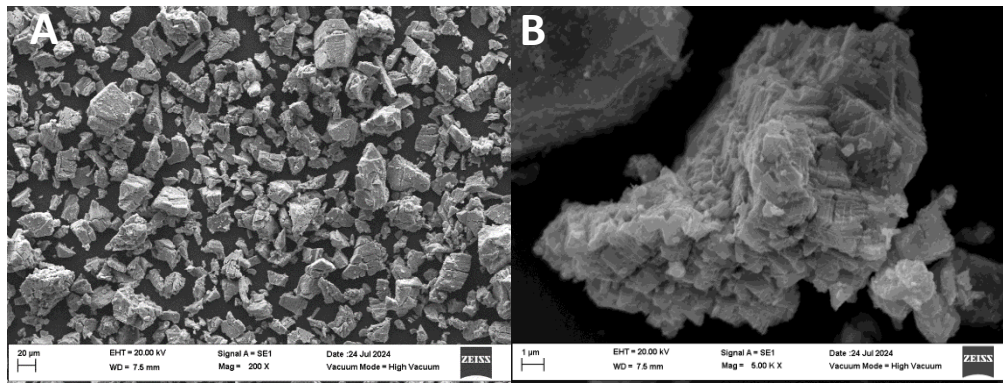


Figura 12 Micrografías SEM del material LMO obtenido a diferentes escalas y distribución del tamaño de partícula (A: 20 µm; B: 1 µm, C: Distribución de tamaño de partícula).

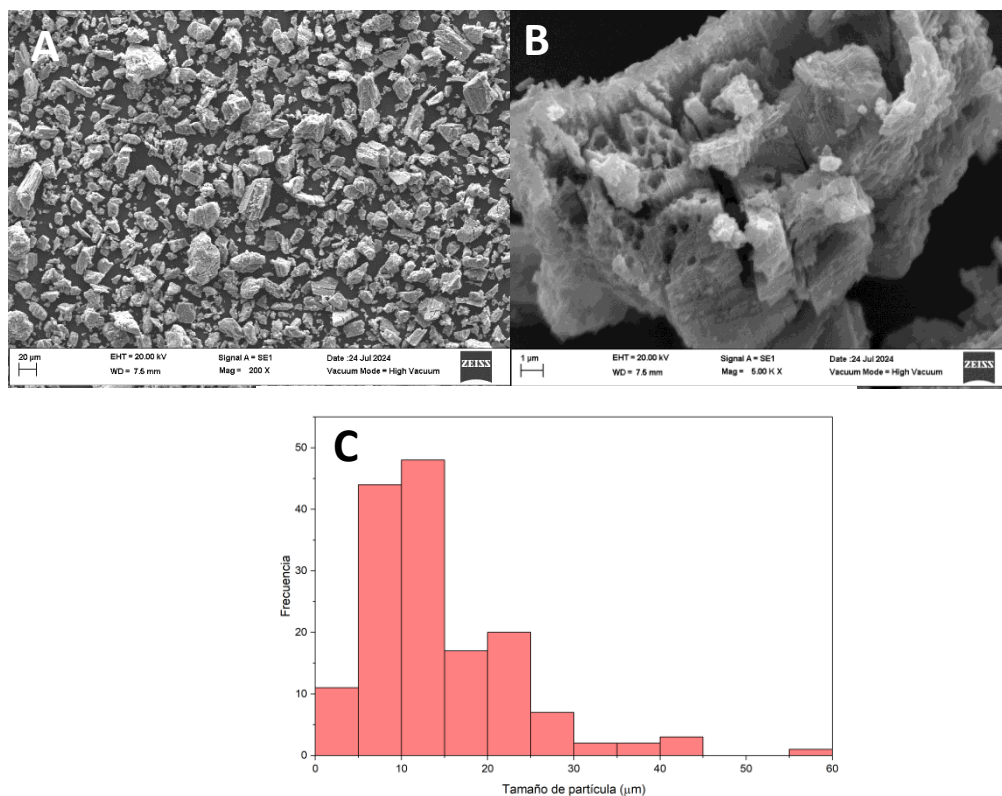


Figura 13 Micrografías SEM del material HMO obtenido a diferentes escalas y distribución del tamaño de partícula (A: 20 μm; B: 1 μm, C: Distribución de tamaño de partícula).

4.1.3 Área superficial (BET)

Mediante un estudio de fisorción de N_2 se determinó el área superficial específica (BET) de los materiales LMO y HMO. Se obtuvieron valores de $0.30 \text{ m}^2/\text{g}$ para el LMO y de $4.24 \text{ m}^2/\text{g}$ para el HMO, respectivamente. El diámetro de poro promedio, calculado mediante el método BJH, para el LMO y HMO fue de 14.02 nm y 11.37 nm , respectivamente, lo que corresponde a estructuras mesoporosas.

El ligero incremento en el área superficial del HMO podría atribuirse al deterioro parcial de la estructura cristalina inducido por el tratamiento ácido, el cual genera cavidades o defectos superficiales que favorecen una mayor accesibilidad al gas adsorbido.

Recepoğlu y colaboradores reportaron áreas superficiales similares, del orden de $8.4 \text{ m}^2/\text{g}$ para el HMO y de $0.18 \text{ m}^2/\text{g}$ para un composite de quitosano/HMO⁵⁸, resultados que se encuentran dentro del mismo rango observado en este estudio. Cabe resaltar que, según la revisión bibliográfica realizada, no es común que se reporten valores de área superficial para este tipo de materiales. Los pocos trabajos que lo hacen muestran una amplia variabilidad, con valores que van desde menos de $1 \text{ m}^2/\text{g}$ hasta aproximadamente $92 \text{ m}^2/\text{g}$.^{29,59-61}

Por otro lado, al analizar las micrografías obtenidas por SEM, se observan huecos y cavidades en la superficie del HMO que antes no estaban (Figura 12B y 13B), los cuales podrían estar relacionados con el incremento en el área superficial medida. Resultados similares fueron reportados por Ding et al. en 2023⁶² quienes observaron de igual forma un pequeño aumento en el área superficial tras el tratamiento ácido del LMO. La formación de defectos superficiales o cavidades por la disolución de manganeso en este caso podría explicar al incremento en el área superficial del material.

4.1.4. Punto de carga cero

Se llevaron a cabo experimentos para determinar el punto de carga cero (pcz) del HMO, siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 3.1.4.5. En la Figura 14 se presenta la gráfica correspondiente del ΔpH en función del pH inicial, a partir de la cual se determinó el valor del pcz.

El punto de intersección entre la curva experimental y la línea de referencia $\Delta\text{pH} = \text{pH}_i$ se encontró en un valor de 6.85, indicando que a pH inferiores a este valor la superficie del material se encuentra predominantemente protonada (carga positiva), mientras que a pH superiores predomina una carga superficial negativa.

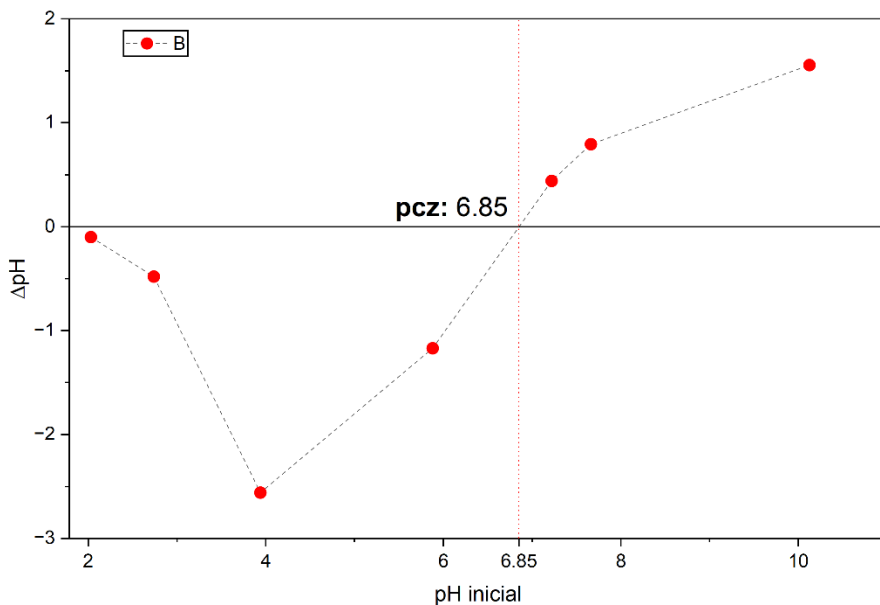


Figura 14 Gráfico de punto de carga cero del HMO

4.2. Ensayos de adsorción

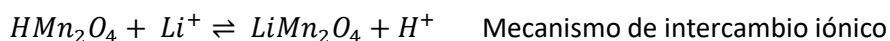
Se hicieron distintos ensayos de adsorción de litio con el HMO sintetizado para determinar la capacidad máxima de adsorción, la cinética de adsorción, el efecto del pH, y la selectividad respecto a otros cationes.

4.2.1. Efecto del pH

Se realizó una serie de experimentos de adsorción a distintos valores de pH (entre 8 y 12) con el fin de evaluar su efecto sobre la capacidad de adsorción del material HMO, empleando una concentración de 2 g/L de adsorbente y una solución de 200 mg/L de Li^+ . El pH de cada muestra fue ajustado mediante la adición controlada de una solución de NaOH 2 M hasta alcanzar el valor deseado.

Los resultados mostraron que la capacidad de adsorción aumenta con el pH, alcanzando su valor máximo a pH 12 (11.2 mg/g), mientras que en medios más ácidos la capacidad disminuye notablemente; pH 11, 10 y 8 con capacidades de 3.73 mg/g, 3.02 mg/g y 1.34 mg/g, respectivamente (Figura 15). Este comportamiento puede explicarse desde dos perspectivas complementarias.

En primer lugar, considerando el mecanismo de intercambio iónico, un aumento en la concentración de protones en el medio desplaza el equilibrio hacia la izquierda, reduciendo la incorporación de Li^+ en la estructura del HMO.



Por otro lado, la mayor adsorción a pH alcalino también puede explicarse a partir de consideraciones electrostáticas. De acuerdo con el punto de carga cero del material ($\text{pH}_{\text{pzc}} \approx 7$), a valores de pH superiores la superficie del HMO adquiere una carga neta negativa, lo que favorece la interacción electrostática con los iones Li^+ en solución.

En contraste, en medios más ácidos, la elevada concentración de H^+ no solo reduce esta atracción electrostática, sino que además puede competir con los iones Li^+ por el acceso a los sitios activos del material, disminuyendo la probabilidad de que ocurra el intercambio iónico o la adsorción asociada a un posible mecanismo redox. No obstante, con la evidencia disponible no es posible establecer con certeza cuál de estos mecanismos predomina en el proceso.

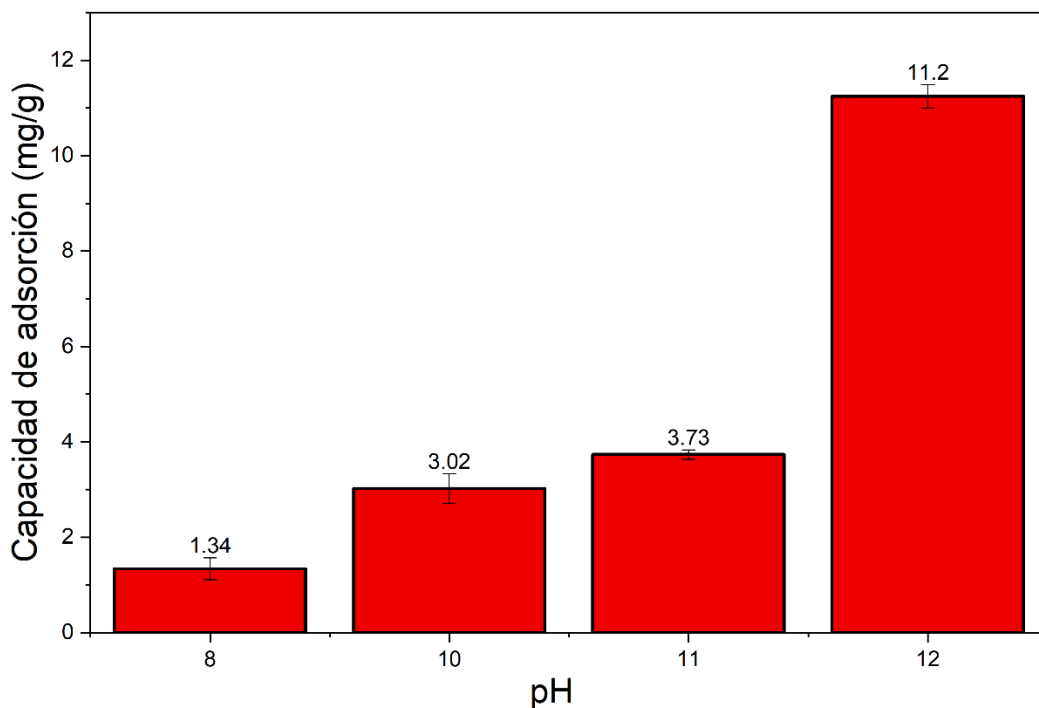


Figura 15 Efecto del pH en la capacidad de adsorción de Li^+ del HMO 25°C

4.2.2. Cinética de adsorción

Se evaluó la capacidad de adsorción del tamiz iónico (HMO) en función del tiempo. Los ensayos se realizaron utilizando un agitador vertical a 500 rpm, con una solución de Li^+ de 200 ppm, pH 12 y una relación adsorbente/solución de 2 g/L.

En la Figura 16 se presenta la cinética de adsorción de Li^+ sobre HMO durante seis horas. Durante los primeros minutos se observa una alta variabilidad en las capacidades de adsorción, lo cual se atribuye a que, en esta fase inicial, todos los sitios activos del material están disponibles y la dinámica de adsorción es muy rápida. Esto implica que pequeñas variaciones en parámetros experimentales, como el tiempo de muestreo, la concentración inicial de Li^+ o la cantidad de adsorbente, pueden generar diferencias significativas entre réplicas.

A medida que transcurre el tiempo, la desviación estándar de la capacidad de adsorción disminuye y se estabiliza aproximadamente a los 150 minutos, alcanzándose capacidades de adsorción entre 9 y 11 mg/g. Este comportamiento indica que se ha alcanzado el tiempo de equilibrio, en el cual las velocidades de adsorción y desorción se igualan aproximadamente y la cantidad de litio adsorbido deja de cambiar significativamente con el tiempo.

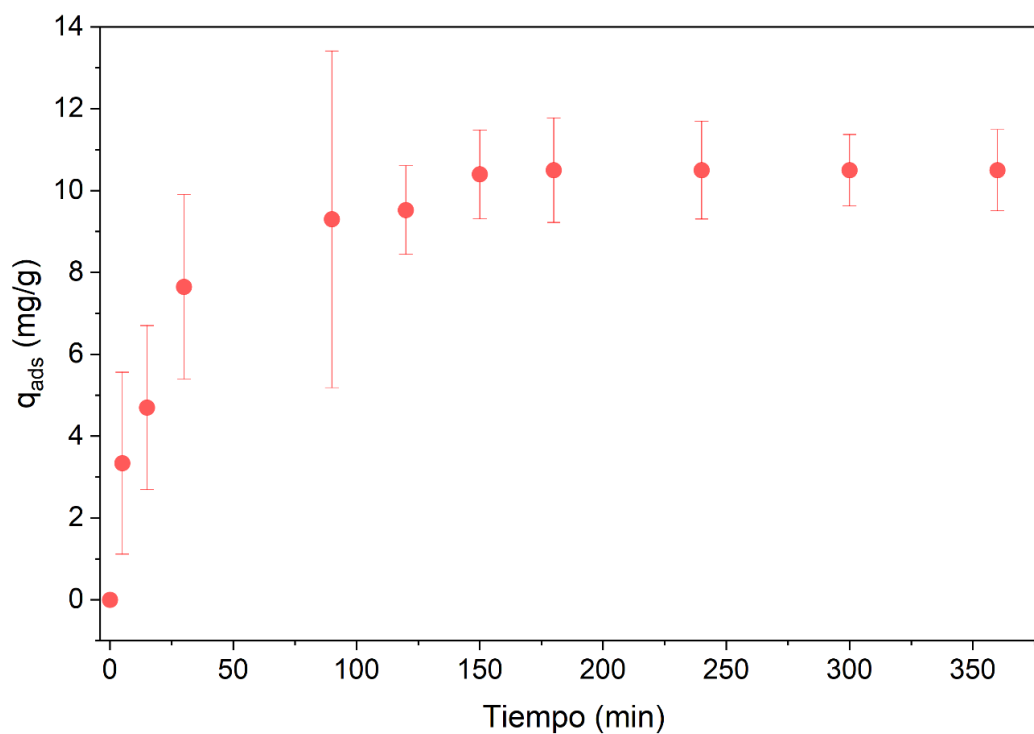


Figura 16 Cinética de adsorción de Li^+ 200 ppm en HMO (pH 12), 25°C

4.2.3. Isotherma de adsorción

Se evaluó la capacidad de adsorción del HMO frente a soluciones de Li^+ en un rango de 2 ppm a 170 ppm, ajustadas a pH 12, bajo condiciones de agitación constante a 25 °C durante 24 h.

Los resultados obtenidos muestran que la capacidad de adsorción en el equilibrio (q_e) aumenta de manera progresiva con la concentración inicial de Li^+ , alcanzando un valor máximo de 14.58 mg/g a 170 ppm de concentración en el equilibrio.

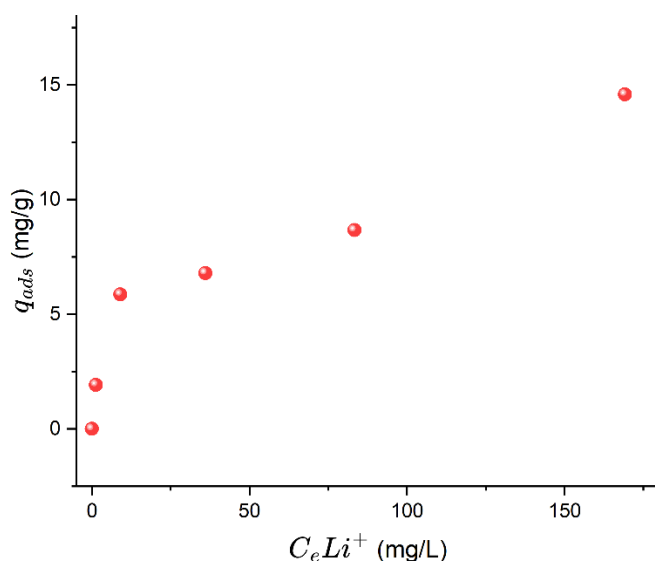


Figura 17 Curva experimental de la isoterma de adsorción de Li^+ en HMO.

4.2.4. Ensayos de selectividad

Los resultados de los ensayos binarios muestran que el tamiz iónico posee una alta selectividad hacia el ion litio (Li^+) frente a los demás cationes evaluados. En particular, Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} presentaron una adsorción prácticamente nula, mientras que K^+ mostró una adsorción mínima (Figura 18).

En la Tabla 2 se presentan los coeficientes de distribución y los factores de selectividad de cada metal relativo a litio. El coeficiente de distribución K_d indica la capacidad del tamiz para retener un ion específico respecto a su concentración, mostrando que Li^+ alcanza valores muy superiores a los demás cationes. Los factores de selectividad $\alpha_{Li/M}$, calculados como la razón entre K_d de Li^+ y K_d del catión competidor, confirman que la afinidad del tamiz por Li^+ es significativamente mayor que por Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} .

Un concepto clave para explicar este comportamiento es el radio iónico efectivo en solución acuosa, considerando que el mecanismo de los tamices iónicos se basa en gran medida en la exclusión por tamaño. En sistemas acuosos, los cationes no se encuentran como iones desnudos, sino rodeados por una esfera de hidratación que define su tamaño efectivo y su interacción con los sitios activos del material.

En el caso del HMO, este material se obtiene a partir de óxidos de litio–manganeso (LMO), en los cuales el Li^+ participa estructuralmente durante la síntesis, generando sitios en la red cristalina cuyo tamaño y geometría están ajustados al radio del Li^+ . Tras el intercambio

ácido, dichos sitios quedan disponibles y conservan una dimensionalidad altamente compatible con este ion.

De acuerdo con los radios iónicos efectivos reportados por Marcus⁶³ para iones en solución acuosa, el orden de tamaño es H^+ ($\ll 0.69 \text{ \AA}$) $< Li^+$ (0.69 \AA) $< Mg^{2+}$ (0.72 \AA) $< Na^+$ (1.02 \AA) $< Ca^{2+}$ (1.00 \AA) $< K^+$ (1.38 \AA). En este contexto, la elevada selectividad del HMO hacia Li^+ se explica por la coincidencia entre el tamaño efectivo del ion y los sitios intersticiales del tamiz, mientras que cationes de mayor tamaño o con capas de hidratación más rígidas presentan restricciones estéricas y energéticas para su incorporación en la estructura.

Estos resultados indican que el material favorece la adsorción de Li^+ incluso en presencia de otros cationes en concentraciones iniciales equivalentes (miliequivalentes), lo que evidencia que la selectividad está determinada por la afinidad específica del tamiz hacia Li^+ , asociada a características como el tamaño del ion y la compatibilidad con los sitios activos del material.

En términos generales, estos hallazgos son consistentes con lo reportado en numerosos trabajos previos sobre materiales similares, donde se observa que la adsorción de litio domina frente a cationes monovalentes y divalentes competidores bajo condiciones comparables^{62,64-66}.

Esto confirma que el tamiz utilizado es adecuado para la recuperación selectiva de Li^+ en sistemas acuosos con presencia de otros iones.

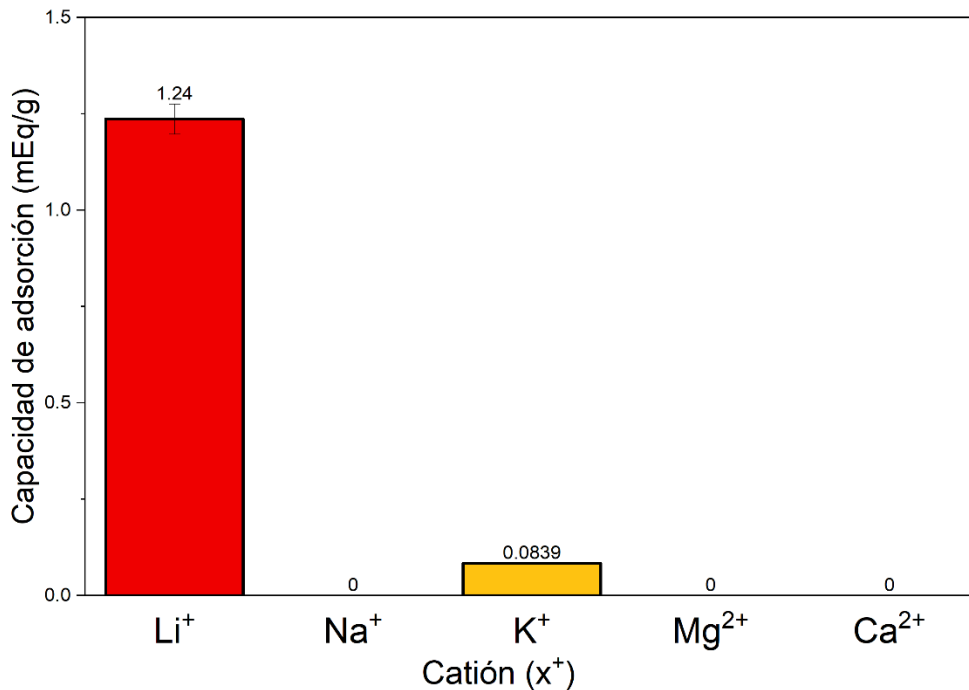


Figura 18 Efecto de otros cationes en la capacidad de adsorción de Li^+ del HMO

Tabla 2 Coeficientes de separación y factores de selectividad para cada catión del ensayo de selectividad por pares

	Li⁺	Na⁺	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺
q_{ads} (mEq/g)	1.24	0.0008	0.084	0.008	0.008
K_d (mL/g)	23.46	0.0139	1.46	0.0139	0.0139
α	1	1690.5	16	1690.5	1690.5

CAPITULO 5

Obtención de Monolitos Vía Impresión 3D

En este capítulo se presentarán y discutirán los resultados relacionados con la obtención de los monolitos mediante impresión 3D. Se describen las etapas de desarrollo desde la formulación de la pasta, el proceso de optimización de los parámetros de impresión hasta la fabricación final de los monolitos. Además, se incluyen las pruebas realizadas con pellets, que permitieron evaluar preliminarmente el comportamiento adsorbente del material antes de su conformación en monolitos.

5.1. Formulación de la pasta y obtención de pellets

Como se mencionó en la sección 3.2, la pasta precursora de los monolitos está compuesta por tres componentes: el material adsorbente (HMO), un aglomerante (CMC al 3%) y un aditivo que favorece la sinterización (bentonita).

Para el desarrollo de esta formulación se tomó como punto de partida la propuesta descrita por Martínez y colaboradores⁴¹, que empleaba únicamente el material adsorbente (HMO) y CMC al 3% en una relación HMO(g)/CMC 3% (g) de 2. Sin embargo, esta formulación no resultó adecuada para el material empleado en este trabajo, ya que generaba una pasta demasiado viscosa y difícil de extruir.

Idealmente, este tipo de análisis debería acompañarse de estudios reológicos que permitan estandarizar propiedades relevantes en la impresión por *Direct Ink Writing (DIW)*, como la viscosidad y el límite elástico. En este trabajo, la evaluación se realizó de forma cualitativa mediante un método sencillo que consistió en usar una jeringa comercial y una hoja de papel para observar la extruibilidad de la pasta para ser usada en impresión 3D, probando distintas relaciones de adsorbente y aglomerante.

Si la pasta se extruía fácilmente, pero se adhería al papel y dejaba marcas, se consideraba que presentaba baja viscosidad, por lo que era necesario reducir el contenido de CMC. Por el contrario, si la pasta no se adhería al papel y requería una fuerza considerable para ser extruida, se interpretaba que requería un mayor contenido de CMC.

A partir de estas observaciones se estableció un rango de relaciones HMO/CMC 3% adecuadas para la formulación de la pasta (Tabla 3). En la figura 19 se presentan un par de fotografías donde se observa cómo se hacían las pruebas cualitativas de extrusión de la pasta.

Tabla 3 Relaciones de HMO y CMC 3% para la formulación de la pasta

HMO (g)	CMC 3% (g)	Relación HMO/CMC 3%	Descripción
2.5	2.5	1.0	Muy líquido
2.7	2.3	1.2	Poco viscoso /Líquido
2.8	2.2	1.3	Adecuado
3.0	2.0	1.5	Adecuado
3.3	1.7	2.0	Viscoso /seco
3.6	1.4	2.5	Muy Viscoso /seco

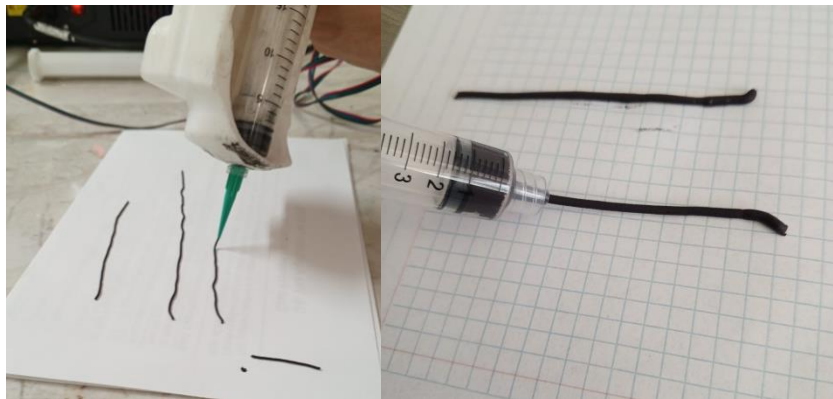


Figura 19 Fotografías de pruebas de extrusión cualitativas de la pasta

Una vez preparada la pasta, los cilindros o pellets obtenidos se secaron durante al menos 1 h a 60 °C y posteriormente se sinterizaron a 600 °C durante 8 h⁴¹. Sin embargo, los pellets obtenidos presentaron una fragilidad excesiva que impedía su manipulación y el desarrollo de las pruebas de adsorción, ya que el material se desintegraba con facilidad.

Estos resultados mostraron que las condiciones utilizadas no eran adecuadas para mantener la integridad de los pellets, posiblemente debido a diferencias en el método de síntesis del LMO respecto al utilizado por Martínez y colaboradores. Por ello, se decidió incorporar bentonita como agente de sinterización con el objetivo de mejorar la resistencia mecánica del material.

En este caso, se evaluaron dos concentraciones de bentonita en la formulación (Tabla 4), y los materiales se sinterizaron a 700 °C durante 2 h. Los pellets obtenidos presentaron una integridad adecuada para su manipulación y se mantuvieron estables tras su inmersión en agua a pH 12 durante 24 h, por lo que se consideraron aptos para la realización de los ensayos de adsorción.

En ambos casos se obtuvo una pasta apta para ser extruida y un material resistente y manipulable tras la sinterización a 700 C durante 2 h. Se decidió elegir el material con el menor porcentaje de

bentonita para no comprometer la capacidad de adsorción, pues se disminuye mucho menos el porcentaje de adsorbente en la formulación.

Tabla 4 Composición evaluada tras incorporar bentonita en la formulación del material

% Bentonita	% HMO	%CMC	Descripción
10	88	2	Extruible y resistente
17	80	3	Extruible y resistente



Figura 20 Prueba cualitativa de integridad mecánica, pellets soportan la presión de la espátula sin hacerse polvo

5.2. Ensayos de adsorción en pellets

Se evaluó la capacidad de adsorción de litio de los pellets preparados a partir del HMO, con el propósito de analizar su desempeño y verificar que el proceso de estructuración no compromete de manera importante su capacidad de adsorción. Los experimentos se realizaron utilizando una solución de Li^+ con una concentración inicial de 200 ppm, a pH 12, una velocidad de agitación de 500 rpm y una relación adsorbente/solución de 5.4 g/L.

Para la prueba, los pellets se colocaron dentro de bolsas de té (Figura 21) y se sumergieron en la solución durante el tiempo de ensayo. Se tomaron alícuotas de la solución a distintos intervalos para determinar la concentración residual de Li^+ y calcular la capacidad de adsorción del material en función del tiempo.

Los resultados muestran que el material estructurado mantiene una capacidad de adsorción superior a 10 mg/g, lo que indica que los procesos de extrusión con bentonita y carboximetilcelulosa (CMC), así como la etapa de sinterización, no anulan la funcionalidad adsorbente del HMO.

Cabe señalar que este ensayo se realizó con una relación adsorbente/solución de 5.4 g/L, diferente a la empleada en los experimentos con HMO en polvo (2 g/L), por lo que los valores obtenidos no son directamente comparables. No obstante, bajo estas condiciones, los pellets alcanzaron una capacidad de adsorción aproximada de 15 mg/g, alcanzando el equilibrio en un tiempo cercano a una hora.

Este comportamiento sugiere que el material estructurado conserva propiedades adecuadas para su aplicación en sistemas de adsorción en continuo.

Durante los primeros 30 minutos el sistema se encuentra en una etapa de ajuste, en la cual el material se hidrata y los sitios de adsorción se estabilizan, lo que puede generar variaciones en la capacidad adsorbida entre los distintos tiempos de muestreo. En esta etapa inicial, pequeños cambios en las condiciones locales del sistema pueden reflejarse en fluctuaciones más marcadas en los valores experimentales, sin que ello implique un comportamiento anómalo del proceso de adsorción.

Las variaciones observadas a lo largo de la cinética, así como la dispersión de los datos incluso a tiempos mayores, pueden atribuirse principalmente a la variabilidad experimental asociada al muestreo por alícuotas en distintos tiempos. La extracción de muestras puede reflejar pequeñas diferencias en la concentración local de Li^+ si el sistema no es completamente homogéneo en todo momento. Adicionalmente, la incertidumbre inherente al análisis químico contribuye a la dispersión de los resultados. No obstante, al considerar el comportamiento general del sistema, la capacidad de adsorción promedio se mantiene dentro de un rango consistente a lo largo del tiempo evaluado.

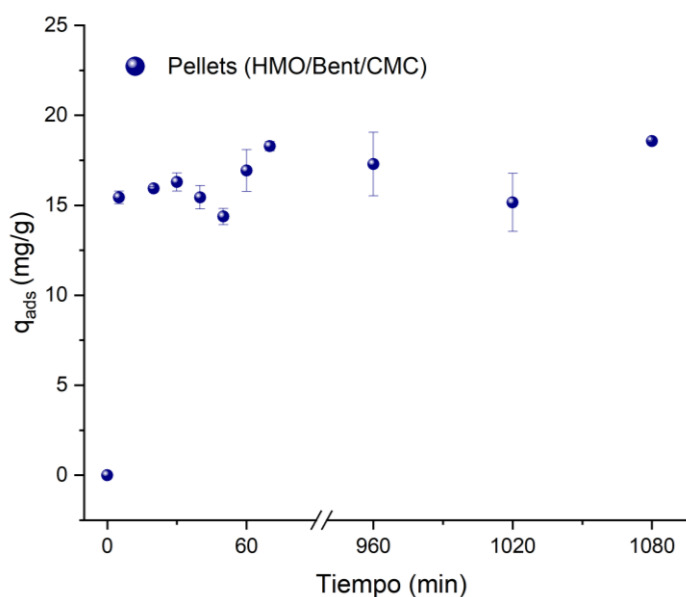
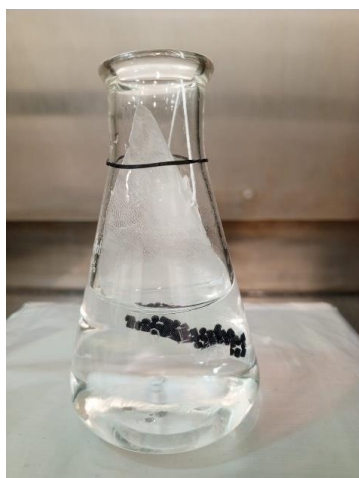


Figura 21 Cinética de adsorción de litio en pellets de HMO/Bentonita

5.3. Obtención de monolitos

La conformación de los monolitos se realizó siguiendo las condiciones descritas en la sección 3.2. Tras varios ensayos preliminares, fue posible identificar un conjunto de parámetros adecuados para lograr una extrusión estable y reproducible del material. Es importante señalar que el proceso no se desarrolló bajo un sistema completamente estandarizado: los parámetros reológicos de la pasta no estaban previamente definidos y el equipo de extrusión utilizado —basado en un sistema de pistón

integrado de diseño no comercial— puede presentar ciertas limitaciones mecánicas. Estas condiciones implican que aun después de la etapa de optimización el sistema presente cierta variabilidad experimental, especialmente en lo referente al control del flujo y la homogeneidad de los filamentos de HMO/bentonita extruidos.

A pesar de estas limitaciones, se logró obtener monolitos de HMO/bentonita con una densidad de relleno del 40%, 10.6 mm de diámetro, 19.6 mm de altura y 1.53 g de masa promedio. La composición final del cuerpo cerámico fue de 90% HMO y 10% bentonita. Los monolitos presentan canales con un ancho promedio de 1 mm y una densidad de celda de 225 celdas por pulgada cuadrada (CPSI).

En la Figura 22 se muestran los monolitos obtenidos tras el proceso de extrusión y sinterización, evidenciando una morfología regular y una adecuada integridad estructural. Estas características los hacen aptos para ser empacados en columnas y utilizados en los ensayos de adsorción en continuo.

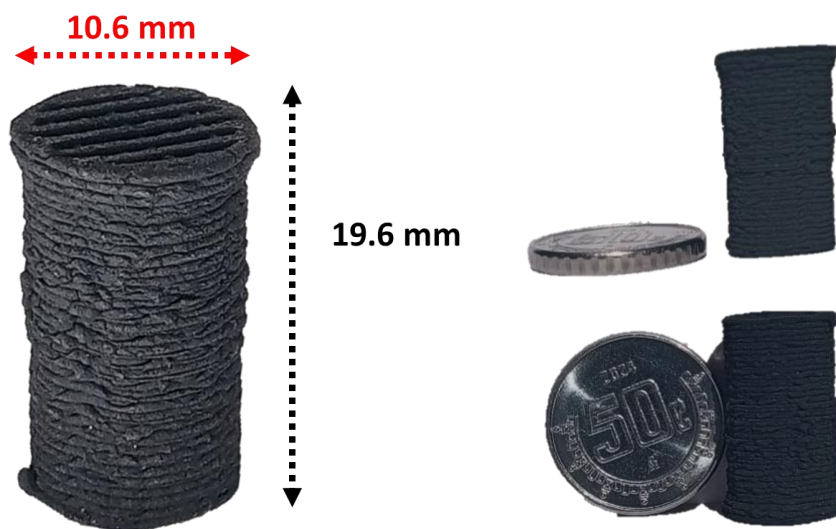


Figura 22 Monolitos de HMO/bentonita sinterizados y comparación de escala con una moneda de 50 centavos mexicanos.

CAPITULO 6

Recuperación de Litio en Lecho Empacado

En este capítulo se presentarán y discutirán los resultados de la evaluación del desempeño de lechos empacados con tamices iónicos para la recuperación de Li^+ en continuo. Este estudio fue llevado a cabo empleando un tamiz iónico (HMO) en dos presentaciones: pellets y monolitos impresos en 3D. Se analizaron las curvas de ruptura obtenidas bajo diferentes condiciones operativas (EBCT, altura de lecho y caudal de alimentación).

6.1. Adsorción de litio en continuo: curvas de ruptura

Los estudios de adsorción en batch son muy útiles como un primer acercamiento y sirven para tener una noción inicial de la viabilidad de un adsorbente, ya sea para aplicaciones de eliminación de contaminantes en remediación ambiental o, como en este caso, para recuperación de metales. Sin embargo, si se desea entender el potencial de un adsorbente para ser utilizado en un proceso industrial, resulta mucho más relevante hacer estudios en columna, ya que este modo de operación es más probable que sea el implementado en una escala real en lugar de un sistema batch.

Para evaluar el desempeño en continuo de un adsorbente se utilizan gráficos de concentración relativa en el efluente en función del tiempo de operación a un flujo determinado. Estos gráficos, conocidos como curvas de ruptura permiten obtener parámetros importantes como el punto de ruptura, el punto de saturación y la capacidad de adsorción dinámica. En la Figura 23 se presenta un ejemplo de una curva de ruptura típica en procesos de adsorción en continuo.

El punto de ruptura corresponde al momento en que la concentración del adsorbato en el efluente alcanza un valor dado (arbitrario) respecto a la concentración inicial. Normalmente se fija en valores menores al 10 % de la concentración inicial, dado que su uso más frecuente es en tratamiento de aguas residuales y estos valores están definidos de acuerdo con normas ambientales. Sin embargo, de acuerdo con la conveniencia de la aplicación se pueden establecer otros valores de concentración del punto de ruptura de la columna.

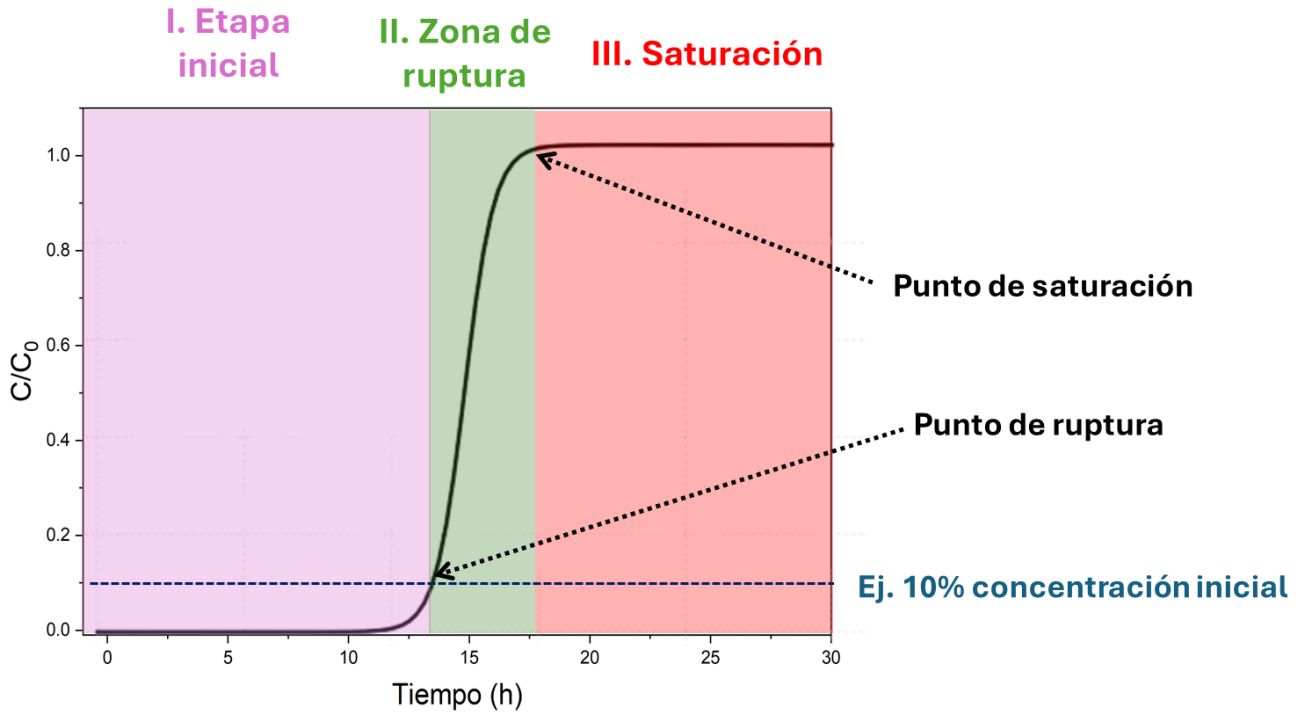


Figura 23 Curva de ruptura típica ideal de un proceso de adsorción en lecho empacado, punto de ruptura: 13 h, punto de saturación: 17 h.

El punto de saturación corresponde al tiempo en el que la concentración en el efluente alcanza la concentración de entrada, señalando que la columna ha perdido su capacidad de adsorber por saturación.

6.2. Curvas de ruptura: Pruebas preliminares

Las primeras pruebas en sistema continuo se realizaron utilizando columnas de pequeño tamaño, operadas con un tiempo de contacto en vacío (EBCT) de 0.41 min y una solución de alimentación de Li^+ con una concentración inicial de 200 ppm (Figura 24).

En la curva de ruptura se observa que, desde la primera muestra, la concentración relativa C/C_0 supera el valor de 0.5. Este comportamiento indica que el ion litio no dispone del tiempo de residencia suficiente para interactuar con una cantidad adecuada de adsorbente, lo que resulta en una baja remoción inicial y una rápida saturación del lecho. En consecuencia, una fracción considerable del Li^+ alimentado atraviesa la columna sin ser retenido.

El punto de saturación del sistema se alcanzó aproximadamente a los 150 minutos de operación. A partir del área bajo la curva de ruptura y aplicando la ecuación descrita en la sección correspondiente, se determinó una capacidad de adsorción de 1.9 mg/g para las condiciones evaluadas. Este valor sugiere que el EBCT empleado fue insuficiente para permitir una adsorción

efectiva del litio, por lo que resulta necesario incrementar el tiempo de contacto o modificar las condiciones de operación para mejorar el aprovechamiento del material adsorbente.mg/g.

$$q_{ads} = \frac{C_0 * Q}{1000 * m} * z \quad \text{Ecuación 6}$$

$$z = \int_0^{t_{sat}} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad \text{Ecuación 7}$$

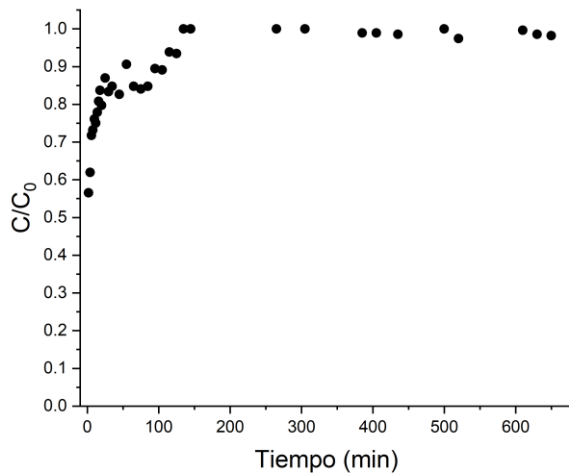


Figura 24 Curva de ruptura preliminar con pellets de HMO/Bentonita EBCT: 0.41 min, altura 2.5 cm, flujo de 1.3 mL/min.

6.3. Curvas de ruptura: pellets y monolitos

A partir de los resultados obtenidos en las pruebas preliminares, se concluyó que el adsorbato probablemente no disponía del tiempo de contacto suficiente para interactuar con la superficie activa del adsorbente y, por tanto, no se alcanzaba una adsorción eficiente. De acuerdo con la literatura, los valores de EBCT empleados en procesos de adsorción de metales suelen encontrarse en un rango amplio, entre 5 y 25 min, dependiendo del tipo de material y del sistema de operación. Por ello, se consideró necesario realizar ensayos adicionales con EBCT mayores, lo cual puede lograrse aumentando la altura del lecho, reduciendo el caudal de alimentación o mediante una combinación de ambos factores.

Se llevaron a cabo nuevos experimentos con un EBCT de 5 min, empleando tanto pellets como monolitos en la adsorción de Li⁺ a 200 ppm. En la Figura 25 se presentan las correspondientes curvas de ruptura. Se observa que ninguno de los sistemas alcanzó la saturación durante el tiempo de operación: aproximadamente 5 horas para los pellets y algo más de 8 horas para los monolitos. Inicialmente, se registró un incremento rápido en la concentración relativa, alcanzando valores de

$C/C_0 \approx 0.6$ en 0.7 h para los pellets y 1.2 h para los monolitos; sin embargo, después de este punto, la concentración permaneció relativamente estable, indicando una fase de adsorción sostenida.

Estos resultados demuestran que el incremento del EBCT favorece el proceso de adsorción, al permitir un mayor tiempo de residencia del fluido dentro del lecho y una interacción más efectiva entre el Li^+ y los sitios activos del adsorbente. En contraste con la prueba previa (EBCT = 0.41 min), en este caso se observa una fase de adsorción inicial más prolongada y estable, lo que sugiere un mejor aprovechamiento del material. No obstante, el tiempo de operación fue insuficiente para determinar el punto de saturación, por lo que no fue posible calcular la capacidad de adsorción bajo estas condiciones. Se recomienda extender el tiempo de ensayo para obtener una curva completa y evaluar con mayor precisión el comportamiento dinámico del sistema.

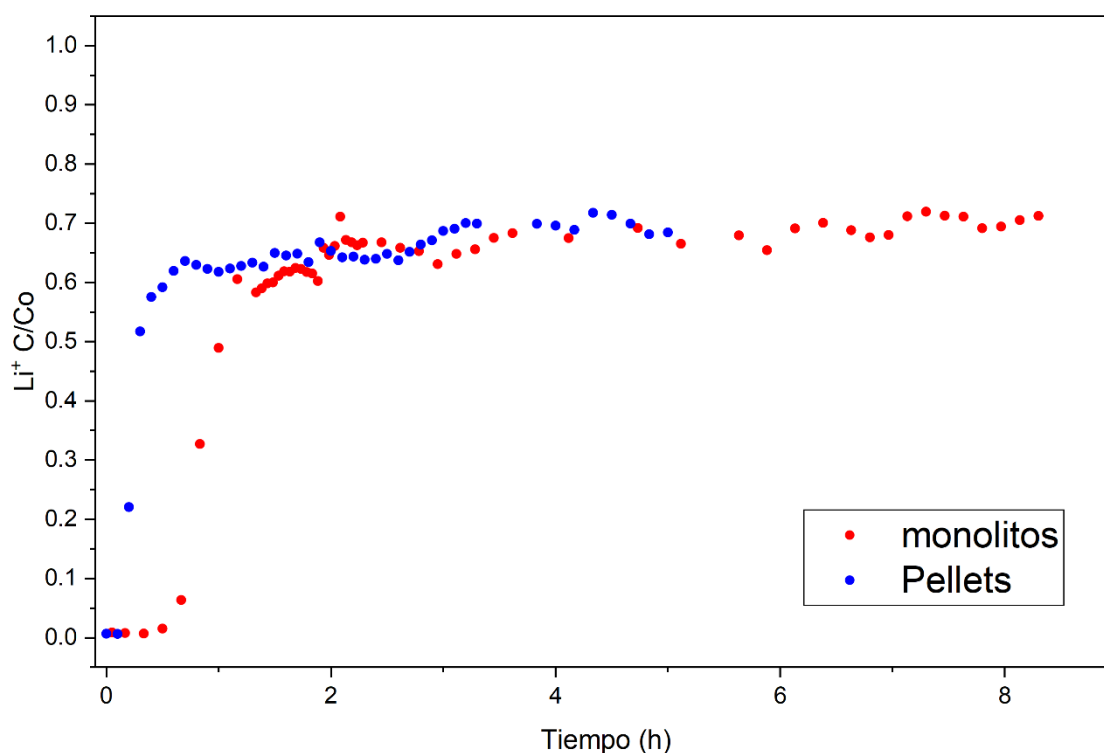


Figura 25 Curva de ruptura Li 200 ppm pellets y monolitos 5 min EBCT

Por otro lado, resulta atípico que la fase de adsorción sostenida —identificada como la etapa inicial en la Figura 23— no se mantenga en valores de concentración relativa cercanos a cero, sino en valores superiores, alrededor de 0.6. Este comportamiento indica que, aunque el material está efectivamente adsorbiendo Li^+ y aún no ha alcanzado la saturación, aproximadamente el 40% de la concentración de entrada atraviesa la columna sin ser retenida.



Figura 26 Fotografía de pellets y monolitos empacados en una columna

Esta observación sugiere que una fracción del Li^+ no está disponiendo del tiempo de residencia suficiente para interactuar con los sitios activos del adsorbente. Por tanto, una posible explicación es que, aun con un EBCT de 5 min, el tiempo de contacto siga siendo insuficiente para lograr una remoción más completa. Alternativamente, podrían existir limitaciones experimentales asociadas a la distribución del flujo dentro de la columna, como canalización, zonas muertas o deficiencias en el empaquetamiento, que impiden un aprovechamiento uniforme del lecho adsorbente.

Posteriormente, se realizaron experimentos de adsorción en continuo con tiempos de operación más prolongados, con el fin de alcanzar el punto de saturación y determinar las capacidades de adsorción del material, así como analizar el comportamiento de las curvas de ruptura. Estos ensayos se llevaron a cabo utilizando pellets como material adsorbente, soluciones de Li^+ a 200 ppm y 50 ppm, y valores de EBCT mayores en comparación con las pruebas anteriores.

En la Figura 27 se presentan las curvas de ruptura obtenidas a un EBCT de 15 min para ambas concentraciones. Se observa que el lecho alimentado con la solución de 200 ppm alcanza la saturación más rápidamente que el de 50 ppm, lo cual es coherente con el comportamiento esperado: a mayor concentración de entrada, la saturación del adsorbente ocurre en menor tiempo debido a la mayor carga de Li^+ en el flujo.

Sin embargo, al igual que en los casos anteriores, no se evidencia una etapa inicial de adsorción sostenida con concentraciones relativas cercanas a cero, sino que el sistema presenta valores relativamente altos de C/C_0 desde el inicio de la operación. Este comportamiento, reiterativo incluso con un EBCT tres veces mayor (15 min), sugiere que la mejora en el tiempo de contacto no fue suficiente para lograr una zona de adsorción más marcada, posiblemente debido a limitaciones de transferencia de masa o a condiciones hidráulicas no ideales dentro del lecho.

En este conjunto de ensayos sí se alcanzó el punto de saturación, lo que permitió calcular las capacidades de adsorción del material bajo las diferentes condiciones evaluadas. Se obtuvieron valores de 1.9 mg/g para la solución de 200 ppm y de 5.8 mg/g para la de 50 ppm, evidenciando una mayor capacidad de adsorción a menor concentración inicial

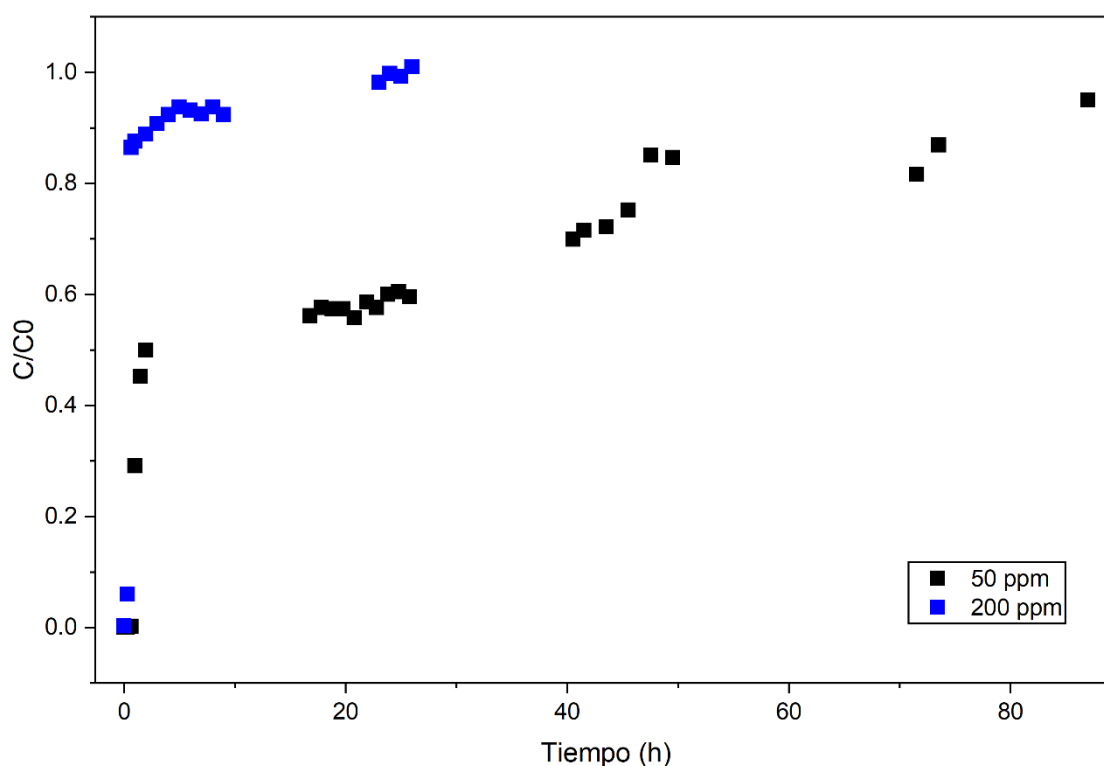


Figura 27 Curva de ruptura EBCT de 15 min, 50 ppm y 200 ppm de concentración de Li+

Finalmente, se realizó un experimento adicional con un EBCT de 20 min y una concentración de alimentación de 200 ppm, con el objetivo de evaluar si un mayor tiempo de residencia podía mejorar la etapa inicial de adsorción observada en los ensayos previos. Sin embargo, la curva de ruptura obtenida fue muy similar a la correspondiente al sistema con EBCT de 15 min, sin evidenciar una mejora significativa en la zona inicial de adsorción. La capacidad de adsorción calculada bajo estas condiciones fue de 2.1 mg/g, valor apenas superior al obtenido con menor EBCT, lo que sugiere que el aumento del tiempo de residencia no tuvo un efecto relevante en la eficiencia de adsorción de

Li⁺. Este resultado refuerza la hipótesis de que el comportamiento observado podría deberse más a limitaciones internas de transferencia de masa o a factores hidráulicos del sistema que al tiempo de residencia en sí.

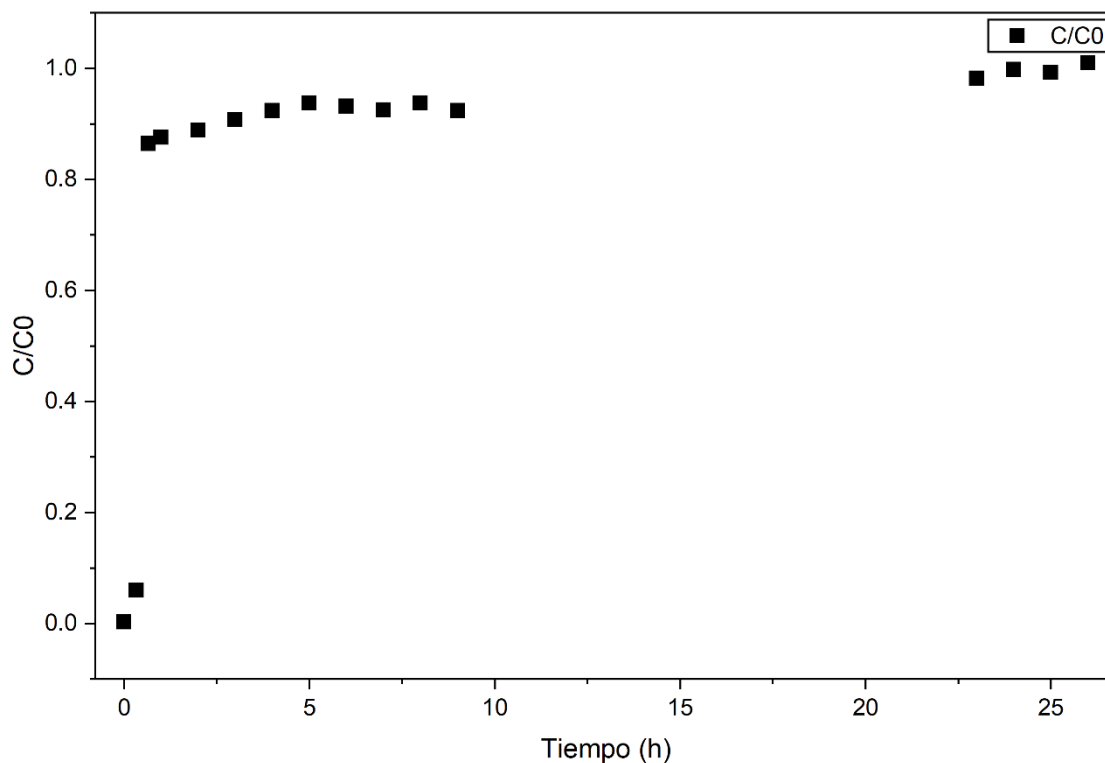


Figura 28 Curva de ruptura 200 ppm EBCT: 20 min

Teniendo en cuenta las observaciones anteriores, es importante destacar un detalle experimental que podría estar afectando el desempeño del sistema y que, hasta el momento, no ha podido ser completamente resuelto. Durante la operación de la bomba al iniciar los ensayos de adsorción en continuo, se observa la formación de burbujas en el flujo, las cuales eventualmente generan bolsas de aire y espacios vacíos dentro de la columna. Este fenómeno no es deseable, ya que altera la distribución del flujo y el contacto efectivo entre el fluido y el adsorbente, afectando la reproducibilidad y precisión de los resultados.

A pesar de haber implementado diversas estrategias —como la desgasificación previa de los pellets mediante distintos métodos y el pretratamiento del material adsorbente bajo las condiciones de pH de operación (sin Li⁺)—, no fue posible eliminar completamente la formación de burbujas. Es probable que este fenómeno contribuya a las irregularidades observadas en las curvas de ruptura, especialmente a las concentraciones relativas elevadas en la etapa inicial de adsorción.

Desde un punto de vista ingenieril, este problema podría reducirse a escala mayor, empleando columnas de mayor diámetro, donde el flujo de aire atrapado pueda liberarse con mayor facilidad y la distribución hidráulica del sistema sea más uniforme. En la Figura 29 se presentan fotografías ilustrativas del proceso de formación de burbujas dentro de la columna, donde se aprecian los efectos mencionados.



Figura 29 Fotografías de la columna al inicio del proceso de adsorción y después de varias horas de operación, donde se observa la formación progresiva de burbujas que generan parches de aire de mayor cobertura dentro del lecho

Con el fin de integrar los resultados obtenidos en los distintos ensayos de adsorción en continuo y analizar de manera global la influencia del tiempo de residencia, en la Figura 30 se presentan de forma conjunta algunas de las curvas de ruptura discutidas previamente, junto con nuevos experimentos realizados a EBCT de 10 y 20 min. Esta representación permite evaluar tendencias generales del sistema, más allá del análisis individual de cada ensayo.

A partir de esta comparación se observa que, para un EBCT de 5 min, la curva de ruptura es marcadamente empinada, lo que indica una saturación rápida del lecho y un aprovechamiento limitado del adsorbente. Al incrementar el EBCT a 10 min, la pendiente de la curva disminuye y la ruptura se desplaza hacia tiempos mayores, lo que sugiere una mejora en el contacto fluido-sólido y una utilización más eficiente del material. Este efecto es aún más evidente para el EBCT de 20 min, cuya curva presenta el comportamiento más favorable, con una ruptura más gradual y una etapa inicial relativamente más extendida, aun cuando no se alcanza una fase de adsorción con C/C_0 cercana a cero.

En conjunto, la superposición de las curvas evidencia una tendencia clara: el aumento del EBCT conduce a una cinética de saturación más lenta y a un mejor desempeño global del lecho. No obstante, la ausencia persistente de una zona de adsorción bien definida incluso a mayores tiempos de residencia sugiere que el sistema continúa estando limitado por efectos de transferencia de masa

y por condiciones hidráulicas no ideales, como la distribución no uniforme del flujo y la presencia de burbujas en la columna.

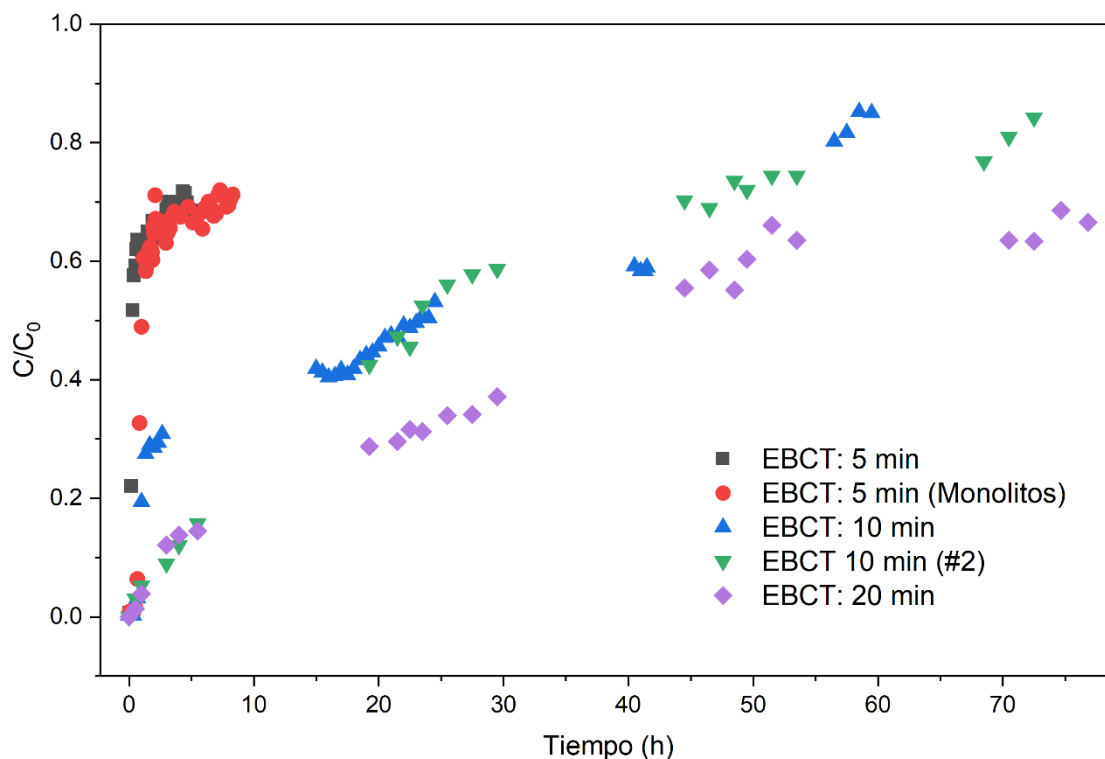


Figura 30 Curvas de ruptura de experimentos en continuo a distintos valores de EBCT

Se realizó un experimento adicional con el objetivo de evaluar el efecto del incremento de la altura del lecho, manteniendo constante la masa de material adsorbente. Para ello, se emplearon 3.1 g de pellets de HMO/bentonita, correspondientes a una altura de lecho de aproximadamente 50 mm, y se llevó a cabo un ensayo de adsorción en continuo utilizando una solución de Li⁺ a 50 ppm. Posteriormente, se repitió el experimento utilizando la misma cantidad de pellets, pero adicionando 3.1 g de esferas de borosilicato de 3 mm de diámetro como material diluyente, con el fin de duplicar la altura total del lecho y promover una mejor distribución del adsorbente dentro de la columna. En la figura 31 se presenta una fotografía del lecho.



Figura 31 Fotografía del lecho de pellets mezclados con esferas de borosilicato como diluyente

Los resultados del experimento en el que se incrementó la altura del lecho mediante la adición de esferas de borosilicato como material diluyente se presentan en la Figura 32. A pesar de emplear la misma cantidad de pellets de HMO/bentonita, el sistema con lecho diluido no mostró una mejora en el desempeño de adsorción; por el contrario, presentó valores de C/C_0 más elevados a lo largo del tiempo de operación en comparación con el lecho sin diluyente. Este comportamiento sugiere un menor aprovechamiento del material adsorbente, aun cuando la altura geométrica del lecho fue mayor.

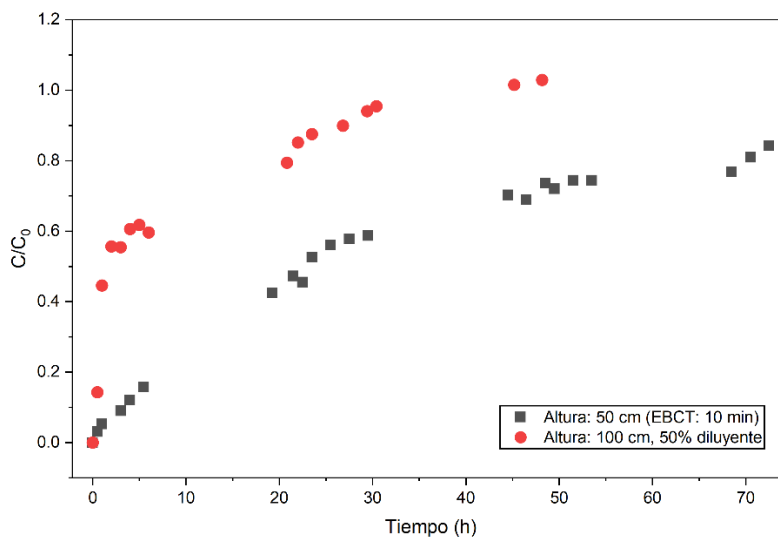


Figura 32 Curvas de ruptura experimentos con y sin diluyente EBCT de 10 min, 50 ppm Li^+

Una posible explicación es que la presencia de zonas del lecho sin material activo incrementa la probabilidad de que el fluido atraviese la columna sin un contacto efectivo con el adsorbente, favoreciendo trayectorias preferenciales y reduciendo la longitud efectiva de interacción fluido-sólido. En consecuencia, el aumento de la altura del lecho mediante dilución con material inerte no se traduce en este caso en una mejora del desempeño del sistema, destacando la importancia de una distribución continua y homogénea del adsorbente dentro de la columna.

CAPITULO 7

Sustentabilidad del Proceso

La sustentabilidad del proceso de recuperación de litio se evaluó mediante un análisis de ciclo de vida (ACV) siguiendo las normas ISO 14040/14044, considerando como unidad funcional la producción de 1 kg de carbonato de litio (Li_2CO_3).

El inventario del ciclo de vida (ICV) abarcó las etapas de síntesis del precursor del adsorbente (LMO), obtención del adsorbente (HMO), conformación de monolitos mediante impresión 3D, operación del lecho empacado y precipitación del Li_2CO_3 . Las primeras cuatro etapas se modelaron con datos experimentales obtenidos a escala de laboratorio, mientras que la etapa de precipitación se complementó con datos secundarios de la literatura⁵¹. En la Tabla 5 se presenta el inventario detallado, incluyendo la huella de carbono y la energía incorporada asociadas a cada reactivo y operación del proceso.

Posteriormente, se analizaron los resultados de manera comparativa para identificar los puntos críticos del proceso, es decir, las etapas con mayor contribución a los impactos ambientales globales. Los resultados muestran que la síntesis del precursor LMO constituye la fase más intensiva tanto en huella de carbono como en energía incorporada (Figura 30). La obtención del HMO representa la segunda mayor contribución, aportando aproximadamente un 40% de la energía incorporada total y un 13% de las emisiones de CO_2 equivalente del proceso.

En contraste, las etapas de impresión 3D, operación del sistema en continuo y precipitación del carbonato de litio presentan impactos significativamente menores (inferiores al 10% tanto en energía como en huella de carbono), lo que indica que no son determinantes en la sustentabilidad global del sistema.

El análisis del inventario sugiere que el impacto ambiental elevado durante la síntesis del material está relacionado con el uso de compuestos de litio y manganeso, cuyos procesos de obtención presentan altos factores de impacto debido sus formas actuales de extracción (Vía metalúrgica y de evaporación de salmueras). En el caso del tamiz iónico HMO, el principal aporte ambiental proviene del consumo de ácido clorhídrico durante el tratamiento ácido, el cual genera una carga significativa tanto en términos de energía incorporada como de emisiones de dióxido de carbono equivalente.

Tabla 5 inventario de energía incorporada y huella de carbono en cada etapa del proceso

Síntesis del precursor (LMO)		
Material/Energía	Energía incorporada (MJ/kg material)	Huella de carbono (kgCO₂eq/kg material)
Hidróxido de litio	516.6843274	46.82195018
Oxido de manganeso	88.87686833	90.95066192
Calcinación 700 °C 5 h	10.00	0.00
Total	615.56	142.67
Obtención tamiz iónico (HMO)		
HCl	482.83	24.83
Agua destilada	10.13	0.62
Agitación (Durante tratamiento)	1.80	0.00
Secado (90°C, 2h)	0.80	0.00
Total	495.55	26.72
Obtención de monolitos		
Bentonita	6.08E-06	0.12
CMC	1.22E-06	0.02
Agua destilada	0.30	0.00
Impresión 3D	23.20	0.00
Sinterización (700°C, 2h)	0.45	0.00
Total	23.95	11.74
Recuperación de Li⁺ en continuo		
HCl	22.23	1.14
Salmuera	0.00	0.00
Operación de la bomba (adsorción)	0.76	0.37
Operación de la bomba (desorción)	0.76	0.37
Total	23.75	1.89
Precipitación de Li₂CO₃		
Carbonato de sodio	37.11	2.58
Agitación	0.01	0.00
Calentamiento	35.25	17.27
Filtración	0.01	0.00
Total	72.38	19.87
Total global	1231.18	202.88

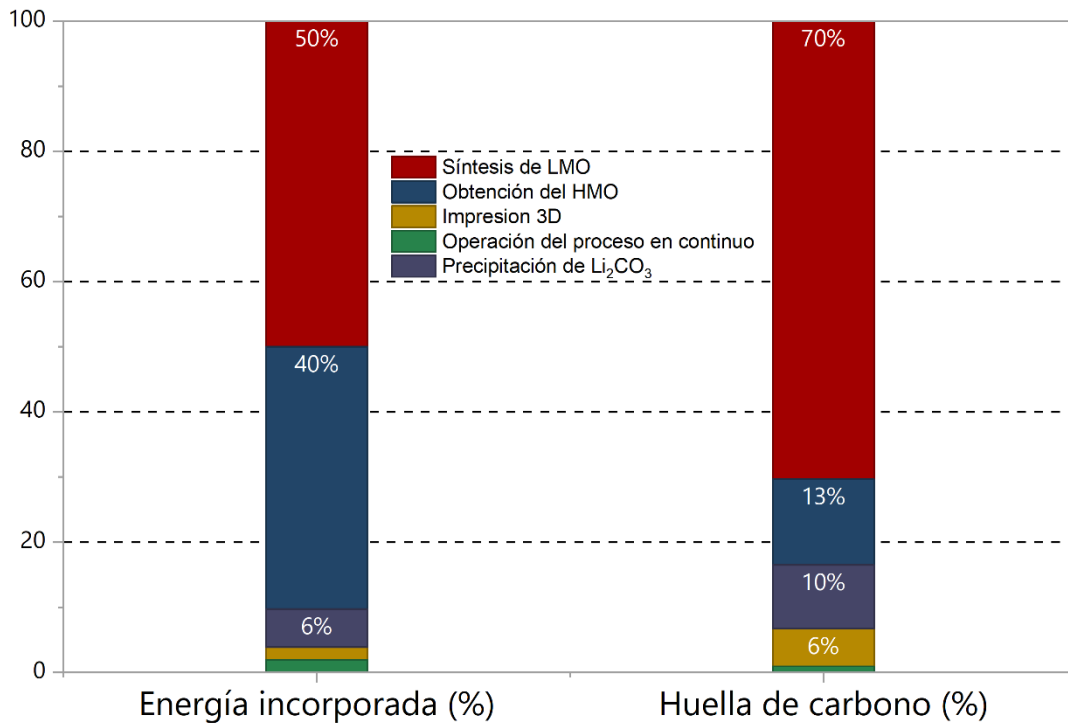


Figura 33 Concentración relativa de cada etapa del proceso a la energía incorporada y la huella de carbono

7.1. Evaluación comparativa mediante el índice ESCAPE

El índice ESCAPE se calculó utilizando la información de energía incorporada (EI) y huella de carbono (HC) de cada etapa del proceso anteriormente descrito, en comparación con un proceso de referencia: la obtención de carbonato de litio mediante un proceso tradicional metalúrgico a partir de la roca Espodumena. La información asociada a energía incorporada y huella de carbono de este proceso fue obtenida de la base de datos Ecoinvent.

Este índice proporciona una métrica adimensional que permite evaluar la sostenibilidad relativa de diferentes tecnologías, considerando de manera conjunta ambos parámetros. Valores positivos indican que el proceso propuesto es ambientalmente más favorable que el de referencia, mientras que valores negativos favorecen al proceso convencional.

Los valores del índice ESCAPE obtenidos para el proceso de adsorción en lecho empacado fueron de -0.23 para un solo ciclo de uso del lecho y 0.77 para diez ciclos de reutilización del adsorbente. Estos resultados indican que, en condiciones de uso único, el proceso presenta un desempeño inferior al método metalúrgico tradicional en términos de sostenibilidad, debido principalmente al consumo energético asociado con la síntesis del material adsorbente.

ESCAPE INDEX (1 ciclo)	ESCAPE INDEX (10 ciclos)
-0.229612486	0.770

Sin embargo, al considerar la reutilización del adsorbente durante diez ciclos, el índice ESCAPE se vuelve positivo. La extensión de la vida útil del adsorbente permite reducir la energía incorporada y la huella de carbono por kilogramo de Li_2CO_3 producido, haciendo que el proceso emergente sea ligeramente superior en términos de sustentabilidad frente a un método convencional como la obtención de litio a partir de rocas de espodumena.

CAPITULO 8

Conclusiones

La recuperación de litio a partir de fuentes acuosas representa una posibilidad prometedora en el contexto de la transición hacia energías limpias y la creciente demanda de este metal crítico. En este trabajo se desarrolló un enfoque integral para abordar este desafío, combinando la síntesis de materiales adsorbentes selectivos, la obtención de monolitos mediante impresión 3D y la evaluación de su desempeño en sistemas de flujo continuo, complementado con un análisis de sustentabilidad del proceso.

Se logró sintetizar tamices iónicos basados en óxidos de manganeso conformados por una mezcla de fases: cubica tipo espinela (LiMn_2O_4) y laminar monoclinica (Li_2MnO_3). Estos materiales presentaron una capacidad de adsorción competitiva frente a lo reportado en la literatura para tamices iónicos basados en manganeso. También presentó selectividad hacia Li^+ en presencia de otros cationes comunes en salmueras geotermales, como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Ca^{2+} . Estos resultados confirman la idoneidad del tamiz iónico para aplicaciones de recuperación selectiva de litio en sistemas acuosos.

Fue posible obtener monolitos mediante impresión 3D a partir de pastas formuladas con HMO, bentonita y CMC, mediante un sistema de pistón integrado no convencional, que resultaron aptas para la extrusión y, tras sinterización a $700\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas, presentaron resistencia mecánica y manipulabilidad adecuadas. Los monolitos mantuvieron una capacidad de adsorción superior a 10 mg/g , indicando que los procesos de extrusión y sinterización no afectan la funcionalidad del HMO. Además, presentaron una geometría regular con canales uniformes, lo que los hace apropiados para ser empacados en columnas y utilizados en sistemas de adsorción.

Los ensayos en columnas empacadas con pellets y monolitos impresos en 3D mostraron que, aunque los materiales adsorben Li^+ , la etapa inicial de adsorción sostenida, típicamente observada en curvas de ruptura, no se manifestó. Este comportamiento puede atribuirse tanto a limitaciones intrínsecas de transferencia de masa del material como a efectos experimentales, como la formación de burbujas en la columna que alteran la distribución del flujo. Incrementar el EBCT mejoró parcialmente la forma de la curva, pero la saturación del material se alcanzó a tiempos elevados. Si se lograra superar los problemas asociados a la formación de burbujas, probablemente sería posible obtener un mejor entendimiento del comportamiento del adsorbente en el lecho, aunque hasta el momento esto no ha sido posible.

Mediante la metodología de análisis de ciclo de vida (ACV) se logró identificar los puntos críticos de sustentabilidad del proceso de recuperación de litio, que involucra adsorción en columna (previamente descrito) y precipitación (datos secundarios). Se determinó que las etapas de síntesis del precursor LMO y obtención del HMO concentran la mayor parte de los impactos ambientales, en términos de energía incorporada y emisiones de CO_2 equivalente, mientras que la impresión 3D, operación del lecho empacado y precipitación del carbonato de litio aportan a dichos impactos de

una manera marginal. El índice ESCAPE, que compara la energía incorporada y la huella de carbono del proceso con otro método de referencia, en este caso obtención convencional de carbonato de litio a partir de roca Espodumena, fue negativo (-0.23) para un uso único del adsorbente, pero se vuelve positivo (0.77) al considerar diez ciclos de reutilización, mostrando que extender la vida útil del adsorbente tiene un efecto muy notable en la sustentabilidad del proceso bajo estos criterios.

CAPITULO 9

Referencias

1. Oberle, B. *et al.* *Global Resources Outlook 2019: Natural Resources for the Future We Want (A Report of the International Resource Panel)*. (2019).
2. Vera, M. L., Torres, W. R., Galli, C. I., Chagnes, A. & Flexer, V. Environmental impact of direct lithium extraction from brines. *Nat. Rev. Earth Environ.* **4**, 149–165 (2023).
3. Cornelio, A. *et al.* Evaluating the sustainability of a pilot-scale spent lithium-ion battery recycling process. *Sep. Purif. Technol.* **359**, 130433 (2025).
4. Kowalski, P. & Legendre, C. Raw Materials Critical for the Green Transition: Production, International Trade and Export Restrictions. *OECD Trade Policy Pap.* (2023).
5. Murphy, O. & Haji, M. N. A review of technologies for direct lithium extraction from low Li+ concentration aqueous solutions. *Front. Chem. Eng.* **4**, (2022).
6. Li, L. *et al.* Lithium recovery from aqueous resources and batteries: A brief review. *Johnson Matthey Technol. Rev.* **62**, 161–176 (2018).
7. Heuberger, S. & Morgenthaler, J. Lithium in geothermal brines. (2023).
8. Disu, B. *et al.* Review of recent advances in lithium extraction from subsurface brines. *Geoenergy Sci. Eng.* **241**, (2024).
9. Meshram, P., Pandey, B. D. & Mankhand, T. R. Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy* **150**, 192–208 (2014).
10. Huang, T. Y., Pérez-Cardona, J. R., Zhao, F., Sutherland, J. W. & Paranthaman, M. P. Life Cycle Assessment and Techno-Economic Assessment of Lithium Recovery from Geothermal Brine. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **9**, 6551–6560 (2021).
11. Ann Munk, L. *et al.* Lithium Brines: Origin, Characteristics, and Global Distribution. *Econ. Geol.* (2025) doi:10.5382/econgeo.5134.
12. Schenker, V. & Pfister, S. Current and Future Impacts of Lithium Carbonate from Brines: A Global Regionalized Life Cycle Assessment Model. *Environ. Sci. Technol.* **59**, 6543–6555 (2025).
13. Alessia, A., Alessandro, B., Maria, V. G., Carlos, V. A. & Francesca, B. Challenges for sustainable lithium supply: A critical review. *J. Clean. Prod.* **300**, 126954 (2021).

14. Mossali, E. *et al.* Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. *J. Environ. Manage.* **264**, (2020).
15. Qiao, D., Wang, G., Gao, T., Wen, B. & Dai, T. Potential impact of the end-of-life batteries recycling of electric vehicles on lithium demand in China: 2010-2050. *Sci. Total Environ.* **764**, 142835 (2021).
16. Richard, A. & Chagnes, A. A colour code as a tool to raise public awareness of lithium resources To cite this version : HAL Id : hal-04671453. (2024).
17. Nikkhah, H., Di Maria, A., Granata, G. & Beykal, B. Sustainable process design for lithium recovery from geothermal brines using chemical precipitation. *Resour. Conserv. Recycl.* **212**, 107980 (2025).
18. Heidari, N. & Momeni, P. Selective adsorption of lithium ions from Urmia Lake onto aluminum hydroxide. *Environ. Earth Sci.* **76**, (2017).
19. Bai, X., Dai, J., Ma, Y., Bian, W. & Pan, J. 2-(Allyloxy) methylol-12-crown-4 ether functionalized polymer brushes from porous PolyHIPE using UV-initiated surface polymerization for recognition and recovery of lithium. *Chem. Eng. J.* **380**, 122386 (2020).
20. Yong, M. *et al.* Nanofiltration Membranes for Efficient Lithium Extraction from Salt- Lake Brine : A Critical Review. (2025) doi:10.1021/acsenvironau.4c00061.
21. Weng, D. *et al.* Introduction of manganese based lithium-ion Sieve-A review. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **30**, 139–152 (2020).
22. Zhang, L. *et al.* Adsorbents for lithium extraction from salt lake brine with high magnesium/lithium ratio: From structure-performance relationship to industrial applications. *Desalination* **579**, (2024).
23. Ha, R. *et al.* Calix[4]arene-Decorated Covalent Organic Framework Conjugates for Lithium Isotope Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 5657–5666 (2023).
24. Yang, L. *et al.* Fluorine-Rich Supramolecular Nano-Container Crosslinked Hydrogel for Lithium Extraction with Super-High Capacity and Extreme Selectivity. *Angew. Chemie Int. Ed.* **62**, e202308702 (2023).
25. Yu, H. *et al.* Metal-based adsorbents for lithium recovery from aqueous resources. *Desalination* **539**, (2022).
26. Xu, J., Wei, X., Han, J. & Qin, W. Synthesis and optimisation mechanism of functionalised adsorption materials for lithium-ion extraction from salt water: A review. *Sep. Purif. Technol.* **339**, 126237 (2024).
27. Xu, X. *et al.* Extraction of lithium with functionalized lithium ion-sieves. *Prog. Mater. Sci.* **84**, 276–313 (2016).

28. Yang, F. *et al.* A facile synthesis of hexagonal spinel λ -MnO₂ ion-sieves for highly selective Li⁺ adsorption. *Processes* **6**, (2018).
29. Pulido, R. *et al.* Hydrothermal control of the lithium-rich Li₂MnO₃ phase in lithium manganese oxide nanocomposites and their application as precursors for lithium adsorbents. *Dalt. Trans.* **50**, 10765–10778 (2021).
30. Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y. & Ooi, K. Recovery of lithium from seawater using manganese oxide adsorbent (Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄) derived from Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 2054–2058 (2001).
31. Ryu, T. *et al.* Preparation and characterization of a cylinder-type adsorbent for the recovery of lithium from seawater. *Mater. Trans.* **54**, 1029–1033 (2013).
32. Gu, D., Sun, W., Han, G., Cui, Q. & Wang, H. Lithium ion sieve synthesized via an improved solid state method and adsorption performance for West Taijinar Salt Lake brine. *Chem. Eng. J.* **350**, 474–483 (2018).
33. Noerochim, L., Widjaja, H. & Fajarin, R. Adsorption performance of Li_{1.6}Mn_{1.6}O₄ for lithium extraction from geothermal fluid of Lumpur Sidoarjo. *Mater. Sci. Forum* **964 MSF**, 228–233 (2019).
34. Soiron, S., Rougier, A., Aymard, L. & Tarascon, J. M. Mechanochemical synthesis of Li-Mn-O spinels: Positive electrode for lithium batteries. *J. Power Sources* **97–98**, 402–405 (2001).
35. Kosova, N. V., Uvarov, N. F., Devyatkina, E. T. & Avvakumov, E. G. Mechanochemical synthesis of LiMn₂O₄ cathode material for lithium batteries. *Solid State Ionics* **135**, 107–114 (2000).
36. Limjuco, L. A. *et al.* H₂TiO₃ composite adsorbent foam for efficient and continuous recovery of Li⁺ from liquid resources. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **504**, 267–279 (2016).
37. Ryu, T. *et al.* Recovery of Lithium Ions from Seawater Using a Continuous Flow Adsorption Column Packed with Granulated Chitosan-Lithium Manganese Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **55**, 7218–7225 (2016).
38. Zhong, J., Lin, S. & Yu, J. Li⁺ adsorption performance and mechanism using lithium/aluminum layered double hydroxides in low grade brines. *Desalination* **505**, 114983 (2021).
39. Pan, Y., Zhang, Y., Su, H., Yu, J. & Lin, S. Enhancing lithium extraction from low grade salt lake brines using high powder loading aluminum-based adsorbent granules. *Desalination* **583**, 117696 (2024).
40. Liu, C. *et al.* Preparation and characterization of lithium ion sieves embedded in a hydroxyethyl cellulose cryogel for the continuous recovery of lithium from brine and

seawater. *Chem. Eng. Sci.* **229**, 115984 (2021).

41. Martínez, O. J. L. *et al.* Fabricating Ion Sieves by 3D Printing for Selective Lithium Adsorption from Brines. *ChemistrySelect* **9**, e202401347 (2024).
42. Bandina, E., Elkabous, M., Iurchenkova, A., Ouardi, Y. El & Repo, E. 3D-printed polyamide-H₂TiO₃ composite for selective lithium adsorption: Insights from experimental and theoretical dynamic simulations studies. *Miner. Eng.* **231**, 109470 (2025).
43. Yu, J. *et al.* 3D-printed titanium-based ionic sieve monolithic adsorbent for selective lithium recovery from salt lakes. *Desalination* **560**, 116651 (2023).
44. Yu, J. *et al.* 3D-printed devices for continuous-flow lithium recovery of brines. *Desalination* **586**, 117748 (2024).
45. Sanjuan, B. *et al.* Lithium-rich geothermal brines in Europe: An up-date about geochemical characteristics and implications for potential Li resources. *Geothermics* **101**, (2022).
46. Khan, M. N. & Sarwar, A. Determination of points of zero charge of natural and treated adsorbents. *Surf. Rev. Lett.* **14**, 461–469 (2007).
47. Rangel-Sequeda, J. F., Loredó-Cancino, M., Águeda Maté, V. I., De Haro-Del Río, D. A. & Dávila-Guzmán, N. E. 3D printing of powdered activated carbon monoliths: Effect of structuring on physicochemical and mechanical properties and its influence on the adsorption performance. *Mater. Today Commun.* **33**, 104758 (2022).
48. Mantelli, A., Romani, A., Suriano, R., Levi, M. & Turri, S. Direct Ink Writing of Recycled Composites with Complex Shapes: Process Parameters and Ink Optimization. *Adv. Eng. Mater.* **23**, 2100116 (2021).
49. Pusch, K., Hinton, T. & Feinberg, A. Large Volume Syringe Pump Extruder for Desktop 3D Printers. *HardwareX* **3**, (2018).
50. Ducoli, S. *et al.* ESCAPE approach for the sustainability evaluation of spent lithium-ion batteries recovery: Dataset of 33 available technologies. *Data Br.* **42**, 108018 (2022).
51. Nikfar, S., Fahimi, A. & Vahidi, E. Unlocking sustainable lithium: A comparative life cycle assessment of innovative extraction methods from brine. *Resour. Conserv. Recycl.* **212**, 107977 (2025).
52. Xie, Y., Jin, Y. & Xiang, L. Tuning the Nanoarea Interfacial Properties for the Improved Performance of Li-Rich Polycrystalline Li-Mn-O Spinel. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 14796–14802 (2019).
53. Zhuo, Z. *et al.* Cycling mechanism of Li₂MnO₃: Li–CO₂ batteries and commonality on oxygen redox in cathode materials. *Joule* **5**, 975–997 (2021).

54. Gu, D., Sun, W., Han, G., Cui, Q. & Wang, H. Lithium ion sieve synthesized via an improved solid state method and adsorption performance for West Taijinar Salt Lake brine. *Chem. Eng. J.* **350**, 474–483 (2018).
55. Liu, Q., Dong, J. & Yu, Y. Desalination and Water Treatment. *Desalin. Water Treat.* **319**, (2018).
56. Yu, Q., Li, P. & Guo, Q. Synthesis and Properties of the LiMn₂O₄ Cathode Material for Lithium-ion Batteries. *Int. Res. J. Pure Appl. Chem.* **25**, 14–21 (2024).
57. Shen, C. *et al.* Facile one-step dynamic hydrothermal synthesis of spinel LiMn₂O₄/carbon nanotubes composite as cathode material for lithium-ion batteries. *Materials (Basel)*. **12**, (2019).
58. Reçepoğlu, Y. K., Arabacı, B., Kahvecioğlu, A. & Yüksel, A. Granulation of hydrometallurgically synthesized spinel lithium manganese oxide using cross-linked chitosan for lithium adsorption from water. *J. Chromatogr. A* **1719**, 464712 (2024).
59. Xu, N. *et al.* Synthesis of H₄Mn₅O₁₂ Nanotubes Lithium Ion Sieve and Its Adsorption Properties for Li⁺ from Aqueous Solution. *ChemistrySelect* **4**, 9562–9569 (2019).
60. Reçepoğlu, Y. K., Arabacı, B., Kahvecioğlu, A. & Yüksel, A. Granulation of hydrometallurgically synthesized spinel lithium manganese oxide using cross-linked chitosan for lithium adsorption from water. *J. Chromatogr. A* **1719**, (2024).
61. Zhang, Z. *et al.* The role of CQDs in lithium ion sieve to recovery Li⁺ from neutral salt lake brine. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **700**, 134833 (2024).
62. Ding, Y. *et al.* Manganese-Titanium Mixed Ion Sieves for the Selective Adsorption of Lithium Ions from an Artificial Salt Lake Brine. *Materials (Basel)*. **16**, (2023).
63. Marcus, Y. Ion Properties. in *Ionic Interactions in Natural and Synthetic Macromolecules* 1–33 (2012). doi:<https://doi.org/10.1002/9781118165850.ch1>.
64. Guadalupe, B. *et al.* Lithium recovery from Mexican geothermal brine via microwave-synthesized ion sieves. *Desalin. Water Treat.* **319**, 100577 (2024).
65. Kim, J., Oh, S. & Kwak, S. Y. Magnetically separable magnetite-lithium manganese oxide nanocomposites as reusable lithium adsorbents in aqueous lithium resources. *Chem. Eng. J.* **281**, 541–548 (2015).
66. Xie, Y., Zhang, Y., Qin, J., Samadiy, M. & Deng, T. Synthesis of Spherical Composite CMC-LTO-EGDE-ME for Lithium Recovery from Geothermal Water. *J. Chem.* **2022**, (2022).

