

MODELO TERMODINAMICO PARA EL CALCULO DE LOS PESOS MOLECULARES DE SISTEMAS DE ADSORBENTES USADOS EN LOS PROCESOS DE ADSORCION DIRECTA DE IONES LITIO

THERMODYNAMICS MODEL FOR CALCULATION OF THE MOLECULAR WEIGHTS OF ADSORBENT SYSTEMS USED IN DIRECT ADSORPTION PROCESSES LITHIUM IONS

Ivan Machin-Morera^{1*}, Lorena Pérez-Orta¹, Susana Martínez¹

(1) Eon Minerals, Salta, Los Juncaros 195, Barrio Tres Cerritos, Salta Capital, Provincia de Salta - Argentina
(*e-mail: machin_ivan@oulook.com)

Recibido: 28/07/2023 - Evaluado: 29/08/2023 - Aceptado: 15/09/2023

RESUMEN

En este estudio se presenta un modelo termodinámico basado en los principios clásicos de la reactividad química, y donde la reactividad química se asocia al proceso de adsorción de iones Li^+ en sitios activos de adsorbentes usados para la extracción de iones Li^+ en sistemas de salmueras. El modelo permite el cálculo de los pesos moleculares de los sitios activos ubicados en los adsorbentes, y, posteriormente, se usan estos valores para calcular la capacidad máxima de adsorción de Li^+ en adsorbentes. Se ha encontrado una excelente concordancia entre los valores calculados y observados del parámetro de adsorción máxima.

ABSTRACT

In this study, a thermodynamic model is presented based on the classical principles of chemical reactivity, and where chemical reactivity is associated with the adsorption process of Li^+ ions in active sites of adsorbents used for the extraction of Li^+ ions in brine systems. The model allows the calculation of the molecular weights of the active sites located on the adsorbents, and these values are subsequently used to calculate the maximum adsorption capacity of Li^+ on adsorbents. An excellent agreement has been found between the calculated and observed values of the maximum adsorption parameter.

Palabras claves: adsorbentes, capacidad, adsorción, litio
Keywords: adsorbents, adsorption, capacity, lithium

INTRODUCCIÓN

El litio es un elemento de la tabla periódica (Li) perteneciente al grupo de los elementos alcalinos. El litio es un elemento que ha permitido el desarrollo de una tecnología de las baterías de iones de litio (Li-Ion). Gracias a su flexibilidad y peso liviano, la batería de iones de litio permite cargar los dispositivos electrónicos más utilizados del planeta, como los teléfonos celulares y tabletas. La explotación del litio para fabricar baterías de iones de litio representa una revolución para la industria eléctrica y un enorme potencial para el desarrollo social en América Latina y el Caribe. Las baterías de ion-litio, no solo potencian los dispositivos electrónicos, sino que también permiten almacenar importantes cantidades de energía proveniente de fuentes renovables, como la solar y eólica. Asimismo, se utilizan para proveer de energía a hogares e instalaciones comerciales, industriales y educativas en todo el mundo; además de impulsar a autos eléctricos alrededor del mundo. Argentina, Bolivia y Chile comparten un espacio geográfico privilegiado que es más conocido como el "triángulo del litio". Estos tres países, junto con Perú, poseen un alto potencial para atraer inversiones y generar eslabonamientos productivos alrededor de la cadena de litio. La región posee salares con niveles de concentración que hacen que su explotación sea sumamente rentable en relación con otros depósitos.

La extracción de litio de la salmuera es un importante recurso potencial. Cuando se considera desde una perspectiva económica, los siguientes puntos son importantes para considerar la recuperación de litio de la salmuera (<https://www.lenntech.es/processes/lithium-recovery.htm>):

- Idoneidad del suelo del estanque y admisibilidad del área para la evaporación solar
- La concentración de litio en salmuera.
- La proporción de metales alcalinos y elementos alcalinotérreos a litio.
- La complejidad de la química de fases.

Debido a que el litio está presente en bajas concentraciones, respecto a los otros elementos que lo acompañan en la salmuera, hay que hacer un proceso de concentración de litio. Actualmente, el proceso productivo considera como paso inicial una serie de etapas de evaporación de agua por pozas mediante el uso de energía solar, lo que permite aumentar las concentraciones de litio en la salmuera gracias a la precipitación de diversas sales tales como NaCl, KCl y MgCl₂. Este proceso genera una solución concentrada, y, luego, es sometida a un proceso de remoción de boro mediante extracción por solvente, para obtener una solución libre de boro. Esta solución después es sometida a un proceso de purificación en donde mediante la adición de reactivos tales como cal y carbonato de calcio, se precipitan el magnesio y calcio restantes. Finalmente, a partir de la salmuera purificada y la adición de carbonato de sodio, es posible obtener como producto final carbonato de litio, el cual se separa de la solución para ser procesado, y, posteriormente es comercializado (Lee, 2020; Wilkomirsky, 1999).

Un proceso alternativo al descrito anteriormente está basado en la tecnología de adsorción, el cual es un mecanismo de separación de ciertos iones, átomos o moléculas de una solución líquida o un gas mediante la interacción con la superficie de un material sólido, llamado adsorbente. Este proceso lo podemos representar con la siguiente ecuación:



Donde "s" es un sitio activo del adsorbente para la captura de iones litio (Li⁺). El proceso consiste en circular la solución a purificar a través del adsorbente, el cual retiene selectivamente ciertos elementos. Una vez llegado al límite de adsorción del compuesto, se procede con la desorción de este material, que generalmente, se hace mediante un lavado con una solución específica, donde se pueden recuperar los elementos capturados previamente, y el adsorbente puede volver a utilizarse para repetir el proceso. En el caso del litio, se han realizado diversas investigaciones en donde se utilizan tamices o membranas compuestas por MnO₂ como material adsorbente, las cuales han demostrado presentar una buena selectividad para los iones de litio frente a los iones de Na⁺ y Mg²⁺, además de altas recuperaciones de litio a partir de agua de mar y salmueras elaboradas (Nishihama *et al.*, 2011; Park *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2007). También, se ha probado el uso de otros óxidos, tales como

TiO₂, que han presentado capacidades de adsorción similares a las de los tamices de MnO₂, además de buena selectividad para el litio (Chitrakar *et al.*, 2014).

Actualmente, en Argentina está en desarrollo una planta de extracción de litio en base a esta tecnología por parte de la empresa Eramet. Este proyecto promete una recuperación de litio del 90% y la posibilidad de devolver la salmuera depurada a los salares (Eramet, 2024). Su proceso se basa en la extracción selectiva de litio por adsorción mediante la utilización de un material sólido de fórmula LiCl·2Al(OH)₃·nH₂O, el cual es posteriormente descargado del material, preferiblemente, con una solución de NaCl. Dentro del proceso, recomiendan que la salmuera se encuentre en temperaturas entre 10°C a 70°C para un mejor desempeño (Boualleg *et al.*, 2016).

Actualmente, se usan modelos termodinámicos de tipo empírico para ajustar los datos asociados con los estudios en batch para la caracterización de los adsorbentes usados para la extracción de litio en salmueras. Estos estudios generan isotermas de adsorción. Los modelos más usados son: la isoterma de Langmuir, la isoterma de Freundlich, la isoterma Dubinin–Radushkevich, la isoterma de Temkin, etc. (Foo & Hameed, 2010).

El objetivo del presente estudio es el desarrollo de un modelo termodinámico basado en la idea clásica del planteamiento de una reacción química en equilibrio para describir el proceso de adsorción de iones de litio en adsorbentes, ver ecuación 1. Específicamente, se ha desarrollado un modelo que permite tanto ajustar los datos de caracterización en pruebas tipo batch de los sistemas de adsorbentes usados para la extracción de litio en salmueras, como también, permite hacer un estimado del peso molecular del sitio activo asociado con la adsorción de iones Li⁺. Los resultados del modelo se confrontan contra la data experimental tomada de la literatura abierta.

FUNDAMENTOS

En la sección 2.1 se deducen las ecuaciones que permiten el cálculo del parámetro (q_e) de la capacidad de adsorción en el equilibrio para un dado adsorbente en presencia de una salmuera de litio. Las ecuaciones se han resumido en la Tabla 1 en forma de un algoritmo de computación, el cual permite calcular el parámetro q_e a partir de un conjunto de datos (ver Tabla 1 Paso 0). Los parámetros PMads (peso molecular del adsorbente) y C₀ (concentración inicial de la salmuera) son claves para poder estimar los valores de q_e usando el algoritmo de la Tabla 1. Sin embargo, el parámetro PMads no es reportado en la literatura, y, por otro lado, el parámetro C₀ no siempre es reportado en la literatura, por lo tanto, para subsanar esta limitación, se desarrollaron en la sección 2.2 unas ecuaciones que permiten la estimación de estos parámetros claves a condición de que, el parámetro q_{Max} (capacidad de adsorción máxima en el equilibrio) sea conocido, o, es su defecto, se tengan las gráficas de caracterización del adsorbente (ver Figura 1).

2.1. La termodinámica del proceso de adsorción/desorción: Modelo del q_{Max}

Se puede plantear el proceso de adsorción/desorción de la siguiente manera (se asume equilibrio termodinámico):



Nótese que el HCl(aq) es una disolución que permite la desorción del LiCl, ver ecuación 3. La constante de equilibrio de la reacción 2 se define como:

$$K_{eq} = \frac{n'_{ad}}{n'_{Li^+} \cdot n'_s} = e^{-\Delta G/RT} \quad (4)$$

Donde:

- n'_{ad} = Moles de Li^+ adsorbido (sitios ocupados)
- n'_{Li^+} = Moles de Li^+ (aq) presentes en equilibrio
- n'_s = Moles de sitios libres de adsorbente en el equilibrio
- ΔG = Cambio de energía libre del proceso de adsorción

Por conveniencia se efectúa la siguiente transformación de la ecuación 4:

$$Keq = \frac{\frac{n'_{ad}}{m_{ad}} \cdot \frac{1}{m_{ad}}}{\frac{n'_{\text{Li}^+}}{m_{ad}} \cdot \frac{n'_s}{m_{ad}}} = e^{-\Delta G/RT} \quad (5)$$

Donde m_{ad} es la masa de adsorbente. Redefinimos esta ecuación de la siguiente manera:

$$Keq = \frac{n_{ad} \cdot \frac{1}{m_{ad}}}{n_{\text{Li}^+} \cdot n_s} = \frac{n_{ad}}{n_{\text{Li}^+} \cdot n_s} \cdot \left(\frac{1}{m_{ad}} \right) = e^{-\Delta G/RT} \quad (6)$$

Donde:

- n_{ad} = Moles de Li^+ adsorbido (sitios ocupados) por gramo de adsorbente
- n_{Li^+} = Moles de Li^+ (aq) por gramo de adsorbente presentes en equilibrio
- n_s = Moles de sitios libres por gramo de adsorbente en el equilibrio

Se asumen las siguientes relaciones:

$$n_{\text{Li}^+} = n0_{\text{Li}^+} - n_{ad} \quad (7)$$

$$n_s = n0_s - n_{ad} \quad (8)$$

Donde:

- $n0_{\text{Li}^+}$ = Moles iniciales de Li^+ por gramo de adsorbente
- $n0_s$ = Moles iniciales de sitios libres por gramo de adsorbente

Sustituyendo las ec's 7 y 8 en la ecuación 6, se obtiene:

$$Keq = \frac{n_{ad}}{(n0_{\text{Li}^+} - n_{ad}) \cdot (n0_s - n_{ad})} = m_{ad} \cdot e^{-\Delta G/RT} = A \quad (9)$$

El objetivo es calcular el n_{ad} , hay que despejar n_{ad} :

$$n_{ad} = A \cdot (n0_{\text{Li}^+} - n_{ad}) \cdot (n0_s - n_{ad}) \quad (10)$$

$$n_{ad} = A \cdot (n0_{\text{Li}^+} \cdot n0_s - n0_{\text{Li}^+} \cdot n_{ad} - n0_s \cdot n_{ad} + n_{ad}^2) \quad (11)$$

$$n_{ad} = A \cdot [n0_{\text{Li}^+} \cdot n0_s - (n0_{\text{Li}^+} + n0_s) \cdot n_{ad} + n_{ad}^2] \quad (12)$$

$$n_{ad} = [A \cdot n0_{Li+} \cdot n0_s - A \cdot (n0_{Li+} + n0_s) \cdot n_{ad} + A \cdot n_{ad}^2] \quad (13)$$

$$0 = [A \cdot n0_{Li+} \cdot n0_s - A \cdot (n0_{Li+} + n0_s) \cdot n_{ad} - n_{ad} + A \cdot n_{ad}^2] \quad (14)$$

$$0 = A \cdot n0_{Li+} \cdot n0_s - [A \cdot (n0_{Li+} + n0_s) + 1] \cdot n_{ad} + A \cdot n_{ad}^2 \quad (15)$$

Redefiniendo esta ecuación:

$$0 = C + B \cdot n_{ad} + A \cdot n_{ad}^2 \quad (16)$$

Donde los parámetros B y C se definen por medio de las siguientes ecuaciones:

$$B = -[A \cdot (n0_{Li+} + n0_s) + 1] \quad (16a)$$

$$C = A \cdot n0_{Li+} \cdot n0_s \quad (16b)$$

Se resolverá la ecuación 16, la cual es una ecuación de segundo grado.

$$n_{ad} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2A} \quad (17)$$

El parámetro n_{ad} (definido en moles/gramo) está asociado al parámetro q (definido en mg/gramo). Por lo tanto, la relación entre ambos parámetros es:

$$q_e = n_{ad} \cdot PA_{Li} \cdot 1000(mg/g) \quad (18)$$

Donde:

$$PA_{Li} = \text{Peso atómico del Litio (6.94 g/mol)}$$

Despejando n_{ad} de la ecuación 18, se obtiene:

$$n_{ad} = \frac{q_e}{PA_{Li} \cdot 1000 \left(\frac{mg}{g}\right)} \quad (19)$$

Sustituyendo la ecuación 16 en la ecuación 15, se obtiene:

$$\frac{q_e}{PA_{Li} \cdot 1000 \left(\frac{mg}{g}\right)} = \frac{-B + \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2A} \quad (20)$$

Despejando q_e :

$$q_e = PA_{Li} \cdot 1000 \left(\frac{mg}{g}\right) \cdot \left(\frac{-B + \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2A}\right) \quad (21)$$

Nótese que los parámetros B y C están en función de $n0_{Li+}$ y $n0_s$, por lo tanto, hay que poner estos dos parámetros en función de los parámetros que se usan en laboratorio y en las publicaciones. La siguiente relación es válida:

$$n0_{Li+} = \frac{[Li^+]_{t0} \cdot V(Lit)}{m_{ad}} \quad (22)$$

Donde:

$$\begin{aligned} m_{ad} &= \text{Masa de adsorbente usado en gramos} \\ [Li^+]_{t0} &= \text{Concentración inicial molar de } Li^+ \\ V &= \text{Volumen de salmuera en estudio (Litros)} \end{aligned}$$

Por conveniencia vamos a definir la relación entre la concentración molar y en ppm del Li^+ de la siguiente forma:

$$[Li^+]_{t0} = ppm0 \cdot \left(\frac{d_{sl}}{10^3} \right) \frac{(ml/Lit)}{PA_{Li}} \quad (23)$$

Donde:

$$\begin{aligned} ppm0 &= \text{Concentración inicial de } Li^+ \text{ en ppm en la salmuera} \\ d_{sl} &= \text{Densidad de la salmuera en g/ml} \end{aligned}$$

Sustituyendo la ecuación 23 en la ecuación 22, se obtiene:

$$n_{Li^+} = ppm0 \cdot \left(\frac{d_{sl}}{10^3} \right) \frac{V(Lit)}{PA_{Li} \cdot m_{ads}} \left(\frac{cc}{Litro} \right) \quad (24)$$

Vamos ahora a establecer un valor para el n_{0s} de la siguiente manera. Si se asume que cada sitio del adsorbente contiene un ion Li^+ (1 mol de Li^+ por cada peso molecular gramo de sitio activo del adsorbente), entonces, el parámetro n_{0s} se puede definir como:

$$n_{0s} = \frac{1mol}{PMads(g/mol)} \cdot \left(\frac{1}{mol} \right) \quad (25)$$

Donde:

$$PMads = \text{Peso molecular del sitio activo del adsorbente}$$

Por lo tanto, ya disponemos del algoritmo para calcular q_e , ver Tabla 1.

2.2. Estimación del parámetro $PMads$ y $ppm0$

A continuación, se presentará una metodología para obtener el parámetro $PMads$, el cual es usado para estimar el parámetro n_{0s} (ver ecuación 25).

Los estudios de la capacidad de adsorción iones Li^+ de un adsorbente en salmueras, implica el uso de pruebas estáticas (pruebas en batch), las cuales consisten en poner en contacto una salmuera de Li^+ de una dada concentración inicial (C_0 en ppm) con una masa dada de adsorbente (m_{ads}). En un instante t se deja pasar un volumen muy pequeño de salmuera y se determina la concentración de Li^+ (C_t en ppm). El parámetro capacidad de adsorción en un instante dado, se puede definir de la siguiente manera:

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m_{ads}} \quad (26)$$

Por lo tanto, se puede hacer la cinética del proceso de adsorción. Para una dada C_0 y para un tiempo largo ($t \rightarrow \infty$), la ecuación 26 se reduce a:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m_{ads}} \quad (27)$$

Donde C_e es la concentración de Li^+ a t muy largos para la alícuota de salmuera que sale del sistema de adsorción. Nótese que los valores de q_e y C_e dependen de C_0 . La Figura 1 contiene los gráficos típicos para la caracterización de la capacidad de adsorción de un dado adsorbente. La Figura 1a permite estimar el valor de q_e extrapolando dicha gráfica a $t \rightarrow \infty$. Por otro lado, la gráfica de la Figura 1b permite estimar el valor del parámetro q_{Max} , el cual se obtiene para valores grandes de C_e (los cuales están asociados con los valores grandes de C_0).

Tabla 1: Algoritmo para el cálculo del parámetro q_e

Paso	Operacion
0	Datos de entrada: $PMads$, $ppm0$, d_{sl} , $V(Lit)$, PA_{Li} , m_{ads} , ΔG_{ads} , T , R
1	Calcular $n0_s$ con ecuación 25
2	Calcular $n0_{Li+}$ con ecuación 24
3	Calcular el parámetro A con la ecuación 9
4	Calcular el parámetro B con la ecuación 16a
5	Calcular el parámetro C con la ecuación 16b
6	Calcular q_{e+} y q_{e-} con la ecuación 21
7	Calcular n_{ad+} y n_{ad-} con la ecuación 19
8	Calcular $n_{Li+}(+)$ y $n_{Li+}(-)$ con la ecuación 7: $n_{Li+}(+) = n0_{Li+} - n_{ad+}$ $n_{Li+}(-) = n0_{Li+} - n_{ad-}$
9	Calcular n_{s+} y n_{s-} con la ecuación 8: $n_{s+} = n0_s - n_{ad+}$ $n_{s-} = n0_s - n_{ad-}$
10	Si: $n_{Li+}(+)$ y $n_{s+} > 0$, entonces, q_{e+} es la solución para q_e , de lo contrario, ir al Paso 11
11	Si: $n_{Li+}(-)$ y $n_{s-} > 0$, entonces, q_{e-} es la solución para q_e
12	FIN

Es importante recalcar que hay una diferencia conceptual entre el parámetro q_e y el parámetro q_{Max} . El parámetro q_e representa un valor de equilibrio, el cual depende de la concentración C_0 de Li^+ en la salmuera en estudio, mientras que q_{Max} es un valor que, se obtiene para valores grandes de C_e (asociados con salmueras cuyos valores de C_0 son grandes). Por otro lado, la cantidad inicial de sitios de adsorción por gramo de adsorbente debe ser muy próxima a q_{Max} convertido en moles. Por lo tanto, se puede definir alternativamente, el parámetro $n0_s$ (que lo habíamos definido previamente en la ecuación 25):

$$n0_s = \frac{q_{Max}(mg/g) \cdot 0.001(g/mg)}{PA_{Li}} \quad (28)$$

En esta ecuación se ha recalcado que q_{Max} tiene unidades de mg/g. Sustituyendo esta ecuación en la ecuación 25, se obtiene la siguiente relación:

$$\frac{1\text{mol}}{PMads(\text{g/mol})} \cdot \left(\frac{1}{\text{mol}}\right) = \frac{q_{Max}(\text{mg/g}) \cdot 0.001(\text{g/mg})}{PA_{Li}} \quad (29)$$

Despejando el parámetro PMads, se obtiene:

$$PMads = \frac{PA_{Li}}{q_{Max} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \cdot 0.001 \left(\frac{\text{g}}{\text{mg}}\right)} \quad (30)$$

Por lo tanto, se tiene una forma de obtener el valor del PMads con la condición de conocer el valor de qMax. Es importante mencionar que, a veces, los papers que tratan sobre caracterización de los adsorbentes, no reportan los valores del parámetro C₀, para subsanar este inconveniente, se puede usar la ecuación 27 de la siguiente manera:

$$q_{Max} = \frac{(C_0 - C_{Max}) \cdot V}{m_{ads}} \quad (31)$$

Despejando a C₀, se obtiene:

$$C_0 = \frac{q_{Max} \cdot m_{ads}}{V} + C_{Max} \quad (32)$$

Esta ecuación permite calcular el valor del parámetro C₀, cuando se conocen los valores de q_{Max} y C_{Max}. Por conveniencia el parámetro C₀ está asociado con ppm₀ definido en la sección 2.1, por lo tanto, la ecuación 32 se redefine como:

$$ppm_0 = \frac{q_{Max} \cdot m_{ads}}{V} + C_{Max} \quad (33)$$

2.3. Ejemplo de cálculo de aplicación de los algoritmos

En esta sección se desarrolla un ejemplo de cálculo desde la obtención del peso molecular hasta la obtención del valor del parámetro qMax para el sistema adsorbente Layered Li₂TiO₃ (Chitrakar *et al.*, 2014) ver Tabla 2, donde se reportan los valores de qMax y CMax iguales a 15 mg/g y 1258 ppm respectivamente. Calcular el peso molecular (PMads) y la capacidad de adsorción máxima (qMax) del sistema adsorbente Layered Li₂TiO₃. Estos autores usaron un volumen de salmuera igual a V=0.01 Litros, y una masa de adsorbente igual a m_{ads}=0.02 gramos (ver Tabla 2).

El peso molecular del Layered Li₂TiO₃ se obtiene introduciendo el valor de qMax en la ecuación 30:

$$PMads = \frac{PA_{Li}}{q_{Max} \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \cdot 0.001 \left(\frac{\text{g}}{\text{mg}}\right)} = \frac{6.94\left(\frac{\text{g}}{\text{mol}}\right)}{15 \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \cdot 0.001 \left(\frac{\text{g}}{\text{mg}}\right)} = 463\text{g/mol} \quad (34)$$

El ppm₀ del Layered Li₂TiO₃ se obtiene introduciendo el valor de q_{Max} y C_{Max} en la ecuación 33:

$$ppm_0 = \frac{q_{Max} \cdot m_{ads}}{V} + C_{Max} = \frac{15\left(\frac{\text{mg}}{\text{g}}\right) \cdot 0.2(\text{g})}{0.01(\text{Litros})} + 1258(\text{ppm}) = 1588\text{ ppm} \quad (35)$$

Con los valores de PMads y ppm0 se aplicará el algoritmo de la Tabla 1 paso a paso.

Paso 0: Datos

PMads = 463 g/mol, ppm0 = 1558 ppm, dsl = 1g/ml, V(Lit) = 0.01 Litros, PALi = 6.94 g/mol, mads = 0.2 g, ΔGads = -9 Kcal/mol, T = 298 K, R= 1.98 Cal/K-mol

Paso 1: Calcular n0s con ecuación 25

$$n_{0s} = \frac{1 \text{ mol}}{PMads(g/mol)} \cdot \left(\frac{1}{mol}\right) = \frac{1 \text{ mol}}{463 \left(\frac{g}{mol}\right)} \cdot \left(\frac{1}{mol}\right) = 0.00216 \text{ moles} \quad (36)$$

Paso 2: Calcular n0Li+ con ecuación 24

$$n_{0Li+} = ppm0 \cdot \left(\frac{d_{sl}}{10^3}\right) \frac{V(Lit)}{PA_{Li} \cdot m_{ads}} \left(\frac{cc}{Litro}\right) = 1558 \cdot \left(\frac{1}{10^3}\right) \frac{0.01}{6.94 \cdot 0.2} \left(\frac{cc}{Litro}\right) = 0.011224784 \text{ moles} \quad (37)$$

Paso 3: Calcular A con ecuación 9

$$A = m_{ad} \cdot e^{-\Delta G/RT} = 0.2(g) \cdot e^{-(-9 \times 1000)/1.98 \times 298} = 842193.6545 \text{ g} \quad (38)$$

Paso 4: Calcular B con ecuación 16a:

$$B = -[A \cdot (n_{0Li+} + n_{0s}) + 1] = -[842193.6545 \cdot (0.00216138 + 0.00216) + 1] = -11274.74503 \text{ moles} \quad (39)$$

Paso 5: Calcular C con ecuación 16b

$$C = A \cdot n_{0Li+} \cdot n_{0s} = 842193.6545 \cdot 0.011224784 \cdot 0.002161383 = 20.43251097 \text{ moles} \quad (40)$$

Paso 6: Calcular qe+ y qe- con ecuación 21

$$q_{e+} = PA_{Li} \cdot 1000 \left(\frac{mg}{g}\right) \cdot \left(\frac{-B + \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2A}\right) 6.94 \cdot 1000 \left(\frac{mg}{g}\right) \cdot \left(\frac{11274.74503 + \sqrt{-11274.74503^2 - 4 \cdot 842193.6545 \cdot 20.43251097}}{2 \cdot 842193.6545}\right) = 77.91020518 \text{ mg/g} \quad (41)$$

$$q_{e-} = PA_{Li} \cdot 1000 \left(\frac{mg}{g}\right) \cdot \left(\frac{-B - \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2A}\right) = 6.94 \cdot 1000 \left(\frac{mg}{g}\right) \cdot \left(\frac{11274.74503 - \sqrt{-11274.74503^2 - 4 \cdot 842193.6545 \cdot 20.43251097}}{2 \cdot 842193.6545}\right) = 14.9980352 \text{ mg/g} \quad (42)$$

Paso 7: Calcular n_{ad+} y n_{ad-} con ecuación 19

$$n_{ad+} = \frac{q_{e+}}{PA_{Li} \cdot 1000 \left(\frac{mg}{g}\right)} = \frac{77.91020518 \left(\frac{mg}{g}\right)}{6.94 \left(\frac{g}{mol}\right) \cdot 1000 \left(\frac{mg}{g}\right)} = 0.011226254 \text{ moles/g} \quad (43)$$

$$n_{ad-} = \frac{q_{e-}}{PA_{Li} \cdot 1000 \left(\frac{mg}{g}\right)} = \frac{14.9980352 \left(\frac{mg}{g}\right)}{6.94 \left(\frac{g}{mol}\right) \cdot 1000 \left(\frac{mg}{g}\right)} = 0.0021611 \text{ moles/g} \quad (44)$$

Paso 8: Calcular $n_{Li+(+)}$ y $n_{Li+(-)}$ con ecuación 7

$$n_{Li+(+)} = n_{0Li+} - n_{ad+} = 0.011224784 - 0.011226254 = -1.47049 \times 10^{-6} \text{ moles/g} \quad (45)$$

$$n_{Li+(-)} = n_{0Li+} - n_{ad-} = 0.011224784 - 0.0021611 = 0.009063684 \text{ moles/g} \quad (46)$$

Paso 9: Calcular n_{s+} y n_{s-} con ecuación 8

$$n_{s+} = n_{0s} - n_{ad+} = 0.002161383 \left(\frac{moles}{g}\right) - 0.011226254 \left(\frac{moles}{g}\right) = -0.009064871 \left(\frac{moles}{g}\right) \quad (47)$$

$$n_{s-} = n_{0s} - n_{ad-} = 0.002161383 \left(\frac{moles}{g}\right) - 0.0021611 \left(\frac{moles}{g}\right) = 2.83112 \times 10^{-7} \left(\frac{moles}{g}\right) \quad (48)$$

Paso 10. Si: $n_{Li+(+)}$ y n_{s+} son >0 , entonces, q_{e+} es la solución para q_e . Esta sentencia es falsa, por lo tanto, hay que ir al Paso 11.

Paso 11. Si: $n_{Li+(-)}$ y n_{s-} son >0 , entonces, q_{e-} es la solución para q_e . Esta sentencia es verdadera, por lo tanto, $q_e = q_{e-} = 15 \text{ mg/g}$.

Con esto se concluyen los cálculos asociados con el algoritmo de la Tabla 1.

Se ha calculado el valor del q_{Max} ($q_{MaxCalc}$) para el sistema adsorbente Layered Li_2TiO_3 igual a 15 mg/g. Nótese que el valor de q_e lo hemos denominado q_{Max} , ya que estamos usando como valores de partida el q_{MaxObs} y C_{MaxObs} . Este resultado indica que el valor calculado del parámetro $PMads$ para el sistema Layered Li_2TiO_3 , permite calcular un valor del $q_{MaxCalc}$ que coincide con el q_{MaxObs} , y, por lo tanto, el $PMads$ calculado por medio de la ecuación 30, genera valores coherentes con el sistema adsorbente en estudio.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 2 se resume los resultados de la aplicación del modelo termodinámico propuesto en este estudio sobre un conjunto de datos experimentos obtenidos de la literatura abierta. En la columna 1 se lista las referencias donde fueron tomados los datos de caracterización de los sistemas adsorbentes. La columna 2 contiene el listado de los tipos de sistemas adsorbentes. La columna 3 está el listado de los valores de la densidad de las salmueras (dsl) estudiadas por los distintos autores, y donde se asume igual a 1g/ml, ya que se asume una salmuera diluida en iones Li^+ . La columna 4 contiene el listado de los valores de los volúmenes de salmueras (V) usados para hacer el proceso de extracción con sus respectivos adsorbentes. La columna 5 contiene la masa usada de adsorbente (mads) en los ensayos de laboratorio. La columna 6 contiene los valores de la energía libre de

adsorción (ΔG) del Li^+ sobre su respectivo adsorbente, ver reacción 2. La columna 7 contiene el listado de los valores de la temperatura absoluta (T) que opera durante los ensayos de laboratorio. La columna 8 contiene el listado de los valores del peso molecular del sitio activo del adsorbente (PMads). La columna 9 contiene el listado de los valores de la concentración máxima de equilibrio observada o reportada en la literatura abierta (CMax Obs).

La columna 10 contiene el listado de los valores de la concentración inicial de la salmuera (ppm0). La columna 11 contiene el listado de los valores de la capacidad máxima de adsorción de equilibrio reportada en la literatura ($q_{\text{Max Obs}}$). La columna 12 contiene el listado de los valores de la capacidad máxima de adsorción de equilibrio calculado en este estudio ($q_{\text{Max Calc}}$) usando el modelo termodinámico propuesto y aplicando el algoritmo de la Tabla 1 para su cálculo. La columna 13 contiene el listado de los comentarios y observaciones realizados en cada sistema adsorbente. Por ejemplo, los detalles del comentario c1 de la Tabla 2, se pueden encontrar en la Tabla 3. En la Tabla 3 se explica donde se obtuvieron los valores de los parámetros V y m_{ads} para el sistema Fe(III)-Tanate (estos valores se obtuvieron en la página 21919, en la columna 1 y párrafo 4 de la referencia Adrah *et al.*, 2024).

En la Tabla 2 hay valores en color rojo y en color negro. Los valores en color rojo fueron estimados o calculados, y los valores en color negro fueron tomados directamente de la referencia. Los detalles de cómo y dónde fueron obtenidos los valores de la Tabla 2 están en la Tabla 3. Entre los resultados más importantes del modelo termodinámico de la adsorción, está el hecho de que -9 Kcal/mol es el mejor valor para el parámetro ΔG que ajusta los resultados del modelo contra los valores observados del q_{Max} . Es importante mencionar que mediante el ensayo de una diversidad de valores de los parámetros V y m_{ads} , se encontró que dichos parámetros (V y m_{ads}) tienen poco efecto sobre los valores de $q_{\text{Max Calc}}$. Por lo tanto, para reducir el número de parámetros de input del modelo termodinámico, se puede asignar, arbitrariamente, los valores de $V=1\text{L}$ y $m_{\text{ads}}=1\text{g}$, sin que se produzca un efecto importante sobre el valor del $q_{\text{Max Calc}}$. Este resultado nos permite establecer que los parámetros PMads y ppm0 son un input clave para obtener los valores de $q_{\text{Max Calc}}$.

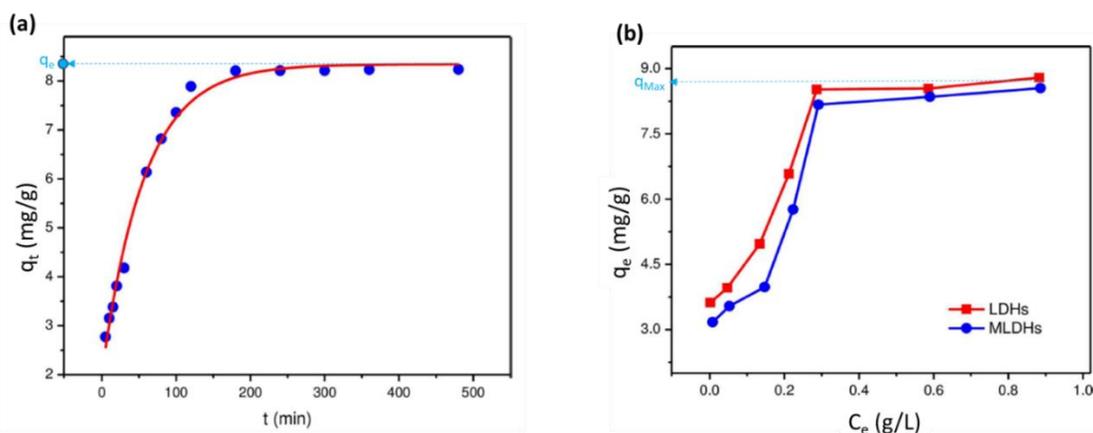


Fig. 1: (a) Efecto del tiempo de contacto sobre la capacidad de adsorción. (b) Efecto de la concentración en el equilibrio sobre la capacidad de adsorción.

Sin embargo, el parámetro PMads es muy complejo de obtener de manera teórica en sistemas de adsorbentes con alta tendencia anfótera, debido a que no se dispone de un modelo molecular de estos sistemas adsorbentes de carácter anfótero.

Una manera de estimar el PMads es a través de la ecuación 30 a condición de conocer el valor del $q_{\text{Max Obs}}$, y, al menos, nos da una idea de la estructura y complejidad del sitio activo del adsorbente. Por otro lado, el hecho de que este valor calculado usando la ecuación 30, nos permite obtener valores de $q_{\text{Max Calc}}$ coherentes con los valores de $q_{\text{Max Obs}}$, indica que el modelo desarrollado en este estudio es coherente. Siguiendo esta línea de pensamiento, para el caso de los adsorbentes cristalinos (de estructura bien definida) como el Layered Li_2TiO_3 y

el spinel-type $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (ver Tabla 2), es posible estimar de manera teórica sus respectivos valores del parámetro PMads. La estructura del Layered Li_2TiO_3 implica seis átomos de titanio de simetría octaédrica rodeando un litio (Chitrakar *et al.*, 2014), por lo tanto, se estima que su PMads debería ser del orden de seis veces la unidad TiO_3 , equivalente a 384 g/mol. Este valor está muy cercano al reportado en la Tabla 2 para este adsorbente. Por otro lado, los estudios de rayos X permitieron establecer una fórmula para el sistema spinel-type $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$, la fórmula es $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ (Xiao *et al.*, 2015) y su peso molecular es 495 g/mol, dividiendo el peso molecular entre la cantidad de litio presente en la fórmula, se tiene un valor igual a 123 g/mol por cada litio, este valor es muy cercano al valor del PMads de la Tabla 2 (158 g/mol).

Tabla 2: Resultados de la aplicación del modelo termodinámico propuesto en este estudio.

Referencias	Sistema	dsl (*) g/ml	V Litros	mads g	$\Delta G (**)$ Kcal/mol	T Kelvin	PMads g/mol	CMax Obs ppm	ppm0 ppm	qMax Obs ppm/g	qMax Calc ppm/g	Comentarios
(1)	Fe(III)-Tanate	1	0.02	10	-9	298	3653	1096	2046	1.9	1.9	c1
(2)	MLDHs (*1)	1	0.015	0.2	-9	293	867	900	1007	8.0	8.0	c2
(3)	PAN-Li/Al-LDHs (*2)	1	1	0.5	-9	298	1388	110	112.6	5.2	5.0	c3
(4)	$\text{LiCl}_2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (*3)	1	0.15	14.01	-9	298	11566		350	0.60	0.6	c4
(4)	$\text{LiCl}_2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (*3)	1	0.15	14.01	-9	298	5141		600	1.35	1.35	c4
(4)	$\text{LiCl}_2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (*3)	1	0.15	14.01	-9	298	3559		1000	1.95	1.95	c4
(5)	Li/Al-LDHs (*4)	1	0.15	2.50	-9	288	1417	220	302	4.90	4.90	c5
(6)	Li/Al-LDHs (*5)	1	0.05	0.50	-9	298	718	500	597	9.66	9.66	c6
(7)	LDH-Si-BX (*6)	1	1.00	1.00	-9	298	4506	93.85	95	1.58	1.54	c7
(7)	LDH-Si-BX (*6)	1	1.00	1.00	-9	308	3966	93.85	96	1.75	1.75	c7
(7)	LDH-Si-BX (*6)	1	1.00	1.00	-9	318	3541	93.85	96	1.96	1.96	c7
(8)	PAN-CE@SiO2/zeolite (*7)	1	1.00	1.00	-9	298	846	177.7	150	8.20	8.20	c8
(9)	Layered Li_2TiO_3	1	0.01	0.20	-9	298	463	1258	1558	15.00	15.00	c9
(10)	spinel-type $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$	1	1.00	1.00	-9	298	158	145	189	43.80	43.80	c10

(*): Se asume salmuera diluida, dsl=1g/ml

(**): El valor de la energía libre de adsorción se obtuvo de la referencia Zhang L., Zhang T., Zhao Y., Dong G., Lv S., Ma S., Song S., Quintana M. (2023).

(*1): Magnetic aluminum-based: $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2 + \text{Hidroxyl aluminum (LDHs)}$

(*2): polyacrylonitrile-LiCl- $\text{ZAl}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (PAN-Li/Al-LDH) composites

(*3): El adsorbente esta en fase coloidal

(*4): Forma granulada

(*5): Mezcla porosa y granulada de Li-Al-LDHs (layered double hydroxide) y $\text{NH}_4\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$

(*6): Lithium/aluminum layered double hydroxides-SiO2 loaded bauxite

(*7): polyacrylonitrile - crown ether@SiO2/zeolite (PANCE@SiO2/zeolite) nanofibers

Referencias:

- (1): Adrah, K., Dawood, Sh. & Rathnayake, H. (2024).
- (2): Qin Y., Yang T., Shi C., Liu B. (2023).
- (3): Ding T., Zheng M., Lin Y. (2022).
- (4): Jiang H., Ying Yang Y., Sun S., Yu J. (2019).
- (5): Zhong J., Lin S., Yu J. (2021).
- (6): Luo Q., Dong M., Nie G., Liu Z., Wu Z., Li J. (2021).
- (7): Qian C, Zheng M, Zhang Y, Xing E and Gui B. (2023).
- (8): Ding T., Zheng M., Peng S., Nie Z., Lin Y., Wu Q. (2022).
- (9): Chitrakar R., Makita Y., Ooib K., Sonoda A. (2014).
- (10): Xiao J., Nie X., Sun S., Song X., Li P., Yu J. (2015).

3.1. Efecto de la temperatura

El sistema adsorbente LDH-Si-BX permite estudiar el efecto de la temperatura sobre los valores de los parámetros PMads y qMax Obs, ya que el parámetro ppm0 se mantiene constante. En la Figura 2 se muestran las gráficas PMads contra qMax, y, PMads contra T. La gráfica PMads contra T de la Figura 2 indica que, a medida que T crece, el PMads disminuye, esto se debe a que a el parámetro qMax aumenta con el aumento de T (ver gráfica qMax Obs contra T). Esto es coherente con la ecuación 30, donde se deduce que un aumento de qMax implica una disminución de los valores del PMads. A nivel molecular, sucede que un aumento de T implica una mayor agitación molecular. Esto permite a los iones Li^+ difundir mejor en el seno del adsorbente, y, por lo tanto, se adsorbe una mayor cantidad de Li^+ .

3.2. Efecto del parámetro ppm0

El sistema adsorbente $\text{LiCl}_2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ver Tabla 2) permite estudiar el efecto del parámetro ppm0 sobre los valores de los parámetros PMads y qMax Obs, ya que los otros parámetros se mantienen constantes. En la Figura 3 se muestran las gráficas PMads contra ppm0, y PMads contra qMax contra ppm0. La gráfica PMads contra ppm0 de la Figura 3 indica que, a medida que ppm0 crece, el PMads disminuye, esto se debe a que el parámetro qMax aumenta el aumento de ppm0 (ver gráfica qMax Obs contra ppm0). Esto es coherente con la ecuación 30, donde se deduce que un aumento de qMax implica una disminución de los valores del PMads. La razón por la cual qMax aumenta con el aumento de ppm0 se debe a que, a valores de ppm0 grandes tiende a producirse una mayor saturación de Li^+ en el seno del adsorbente, y, por lo tanto, se incrementa los valores de qMax.

Tabla 3: Detalle de los comentarios y detalles asociados con la Tabla 2 de resultados.

Comentarios	V Litros	m _{ads} g	PMads (**) g/mol	C _{Max} (Obs) ppm	ppm0 ppm	q _{Max} (Obs) ppm/g
c1	Pag. 21919; columna 1, párrafo 4	Pag. 21919; columna 1, párrafo 4	Este valor fue obtenido usando un valor de qMax Obs (ver Fig.2b) y la ecuación 30	El valor fue obtenido de Fig.2b	Obtenido de las gráficas de la Fig.2 b y e aplicando la ecuación 33	El valor fue obtenido de Fig.2b
c2	pag. 6/21, Párrafo 1	pag. 6/21, Párrafo 1	Este valor fue obtenido usando un valor de qMax Obs (ver Fig.11) y la ecuación 30	El valor fue obtenido de la Fig.11	Este valor fue obtenido usando valores de qMax y CMax Obs (ver Fig.11) y la ecuación 33	El valor fue obtenido de la Fig.11
c3	Se asume 1L como patrón de volumen (los autores no lo reportan)	pag. 11432, columna 1, Párrafo 3	Este valor fue obtenido usando un valor de qMax Obs (ver Fig.8) y la ecuación 30	El valor fue obtenido de Fig.8	Este valor fue obtenido usando valores de qMax y CMax Obs (ver Fig.8) y la ecuación 33	El valor fue obtenido de Fig.8
c4	pag.3, Columna 2, Párrafo 2.	Se usa 15 ml de adsorbente en estado líquido, con densidad 1.071 g/ml, ver pag.3, Columna 2, párrafo 2	Este valor fue obtenido usando un valor de qMax Obs (ver Fig.4) y la ecuación 30	El valor fue obtenido de Fig.7	Valor obtenido de la Fig.4	El valor fue obtenido de Fig.7
c5	pag.2, Columna 2, Párrafo 2.	pag.2, Columna 2, Párrafo 2.	Este valor fue obtenido usando un valor de qMax Obs (ver Fig.5a) y la ecuación 30	El valor fue obtenido de Fig.5a	Este valor fue obtenido usando valores de qMax y CMax Obs (ver Fig.5a) y la ecuación 33	El valor fue obtenido de Fig.5a
c6	pag. 127256, columna 1, párrafo 2	El valor se obtuvo de la referencia Zhang et al. 2023, ver Fig.2c para un sistema adsorbente tipo LDH.	Este valor fue obtenido usando valores de qMax y CMax Obs (ver Fig.5a) y la ecuación 33	El valor fue obtenido de Fig.6c	Este valor fue obtenido usando valores de qMax y CMax Obs (ver Fig.6c) y la ecuación 33	El valor fue obtenido de Fig.8b
c7	Se asume 1L como patrón de volumen (autores no lo reportan)	Se asume 1g como patrón de masa (autores no lo reportan)	Este valor fue obtenido usando un valor de qMax Obs (ver Fig.6a) y la ecuación 30	El valor fue obtenido de Fig.6a	Este valor fue obtenido usando valores de qMax y CMax Obs (ver Fig.6a) y la ecuación 33	El valor fue obtenido de Fig.6a
c8	Se asume 1L como patrón de volumen (autores no lo reportan)	Se asume 1g como patrón de masa (autores no lo reportan)	Este valor fue obtenido usando un valor de qMax Obs (ver Fig.6) y la ecuación 30	El valor fue obtenido de Fig.6	Pag.6, Columna 2, Párrafo 1	El valor fue obtenido de Fig.6
c9	pag.8935, Columna 1, 1er Párrafo	pag.8935, Columna 1, 1er Párrafo	Este valor fue obtenido usando un valor de qMax Obs (ver Fig.6) y la ecuación 30	El valor fue obtenido de Fig.6	Obtenido de las gráficas de la Fig.6 y la ecuación 31	El valor fue obtenido de Fig.6
c10	Se asume 1L como patrón de volumen (autores no lo reportan)	Se asume 1g como patrón de masa (autores no lo reportan)	Este valor fue obtenido usando un valor de qMax Obs (ver Fig.7) y la ecuación 30	El valor fue obtenido de Fig.6	Obtenido de las gráficas de la Fig.6 y la ecuación 31	

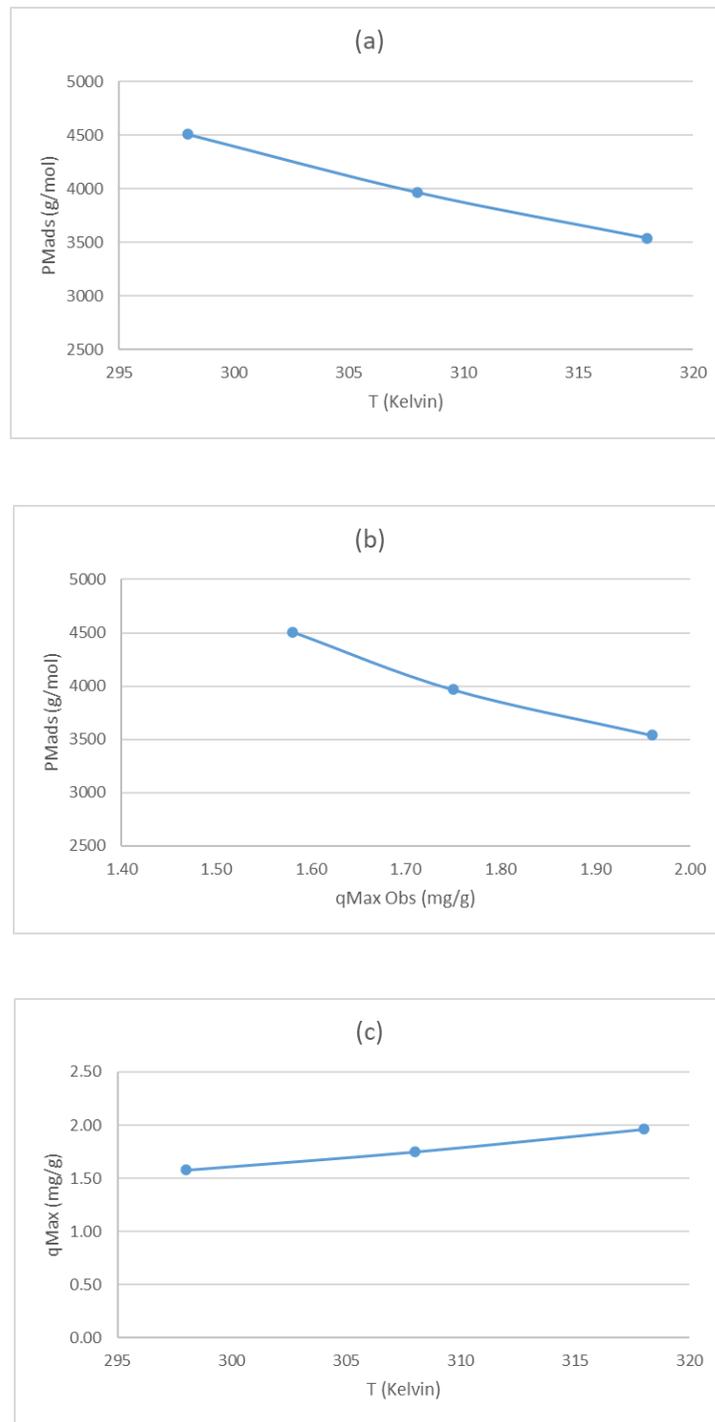


Fig. 2: (a) Gráfica de PMads contra T. (b) Gráfica PMads contra qMax Obs. (c) Gráfica qMax contra T.

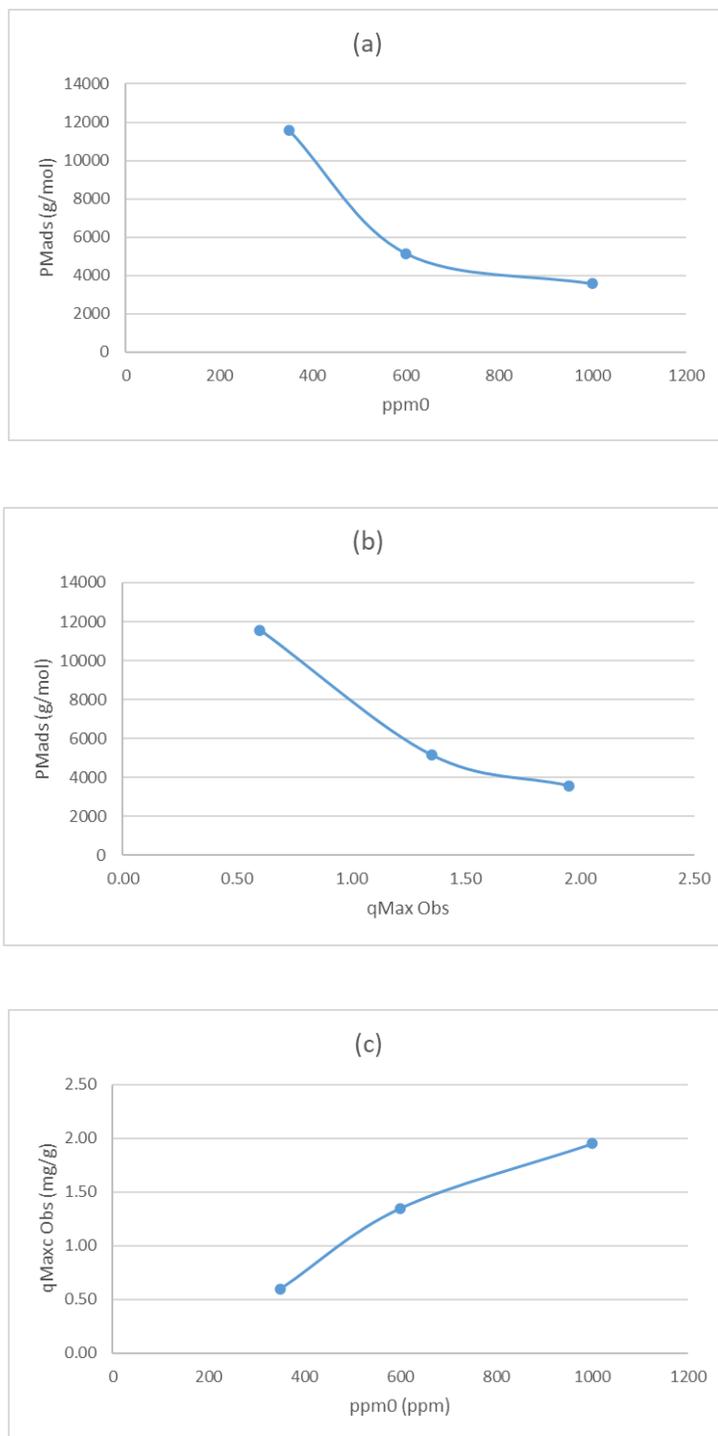


Fig. 3: (a) Gráfica de PMads contra ppm0. (b) Gráfica PMads contra qMax Obs. (c) gráfica QMax Obs contra ppm0

CONCLUSIONES

En este estudio se ha desarrollado un modelo termodinámico basado en principios clásicos de equilibrio químico para reacciones del tipo de la ecuación 2. Este modelo ajusta muy bien con todos los datos experimentales de la literatura abierta. El modelo propuesto en este estudio puede calcular los pesos moleculares de los sitios activos de adsorción, γ , estos valores, son luego son introducidos en el modelo termodinámico presentado en este estudio, para producir los valores observados del parámetro q_{Max} . Los valores de q_{Max} calculados por el modelo (q_{Max} Calc) coinciden muy bien con los valores observados del q_{Max} (q_{Max} Obs) reportados en la literatura abierta.

AGRADECIMIENTOS

A la empresa Eon Minerals por el apoyo otorgado para la realización de la presente investigación, y por otorgar el permiso para publicar estos resultados.

REFERENCIAS

- Adrah, K., Dawood, Sh. & Rathnayake, H. (2024). Mechanistic Understanding of Sieving Lithium Ions Using a Biobased Sorbent Technology for Sustainable Lithium Reclamation and Cleansing Brines. *ACS Omega* 9 (20), 21917–21929. <https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09716>
- Boualleg, M., Lafon, O., Burdet, F.A.P. & Soulairol, R.C.J.R. (2016). *Method of preparing an adsorbent material shaped in the absence of binder and method of extracting lithium from saline solutions using said material*. Patent WO2015097202A1.
- Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K. & Sonoda, A. (2014). Lithium recovery from Salt Lake brine by H₂TiO₃. *Dalton Transactions*, 43 (23), 8933–8939. <https://doi.org/10.1039/c4dt00467a>
- Ding T., Zheng M. & Lin Y. (2022). Adsorption of Li(I) Ions through New High-Performance Electrospun PAN/Kaolin Nanofibers: A Combined Experimental and Theoretical Calculation. *ACS Omega*, 7 (13), 11430–11439. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c00658>.
- Ding T., Zheng M., Peng S., Nie Z., Lin Y. & Wu Q. (2022). Recovery of Lithium Ions from Salt Lakes Using Nanofibers Containing Zeolite Carriers. *Front. Energy Res.*, 10, article 895681. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2022.895681>
- Eramet. (2024). Eramet inaugura su planta de extracción directa de litio en Argentina. Portal Minero Jul 4, 2024. <https://www.portalminero.com/wp/eramet-inaugura-su-planta-de-extraccion-directa-de-litio-en-argentina/>
- Foo K.Y. & Hameed B.H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 2–10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
- Jiang H., Ying Yang Y., Sun S. & Yu J. (2019). Adsorption of lithium ions on lithium-aluminum hydroxides: Equilibrium and kinetics. *Can J Chem Eng.* 98, 544–555. <https://doi.org/10.1002/cjce.23640>
- Lee, M. (2020). "Tecnologías de concentración de litio alternativas a las pozas de evaporación", Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería, Pontificia Universidad Católica de Chile, Escuela de Ingeniería, Santiago de Chile. Sección 1.2, Página 3. <https://doi.org/10.7764/tesisUC/ING/43337>
- Nishihama, S., Onishi, K. & Yoshizuka, K. (2011). Selective recovery process of lithium from seawater using integrated ion exchange methods. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29 (3), 421–431. <https://doi.org/10.1080/07366299.2011.573435>

Luo Q., Dong M., Nie G., Liu Z., Wu Z., Li J. (2021). Extraction of lithium from Salt Lake brines by granulated adsorbents. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*.

Park, M.J., Nisola, G.M., Vivas, E.L., Limjuco, L.A., Lawagon, C.P., Seo, J.G. *et al.* (2016). Mixed matrix nanofiber as a flow-through membrane adsorber for continuous Li⁺ recovery from seawater. *Journal of Membrane Science*, 510, 141–154. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.02.062>

Qin Y., Yang T., Shi C., Liu B. (2023). Adsorption of lithium ions from aqueous solution, by magnetic aluminum-based adsorbents. *Plos One* 18 (12): e0295269.

Qian C, Zheng M, Zhang Y, Xing E and Gui B. (2023). Adsorption performance and mechanism of Li⁺ from brines using lithium/aluminum layered double hydroxides-SiO₂ bauxite. *Front. Chem.* 11:1265290.

Wilkomirsky, I. (1999). United States Patent - US5993759. <https://patents.google.com/patent/US5993759A/en>

Zhang, Q.H., Sun, S., Li, S., Jiang, H. & Yu, J. G. (2007). Adsorption of lithium ions on novel nanocrystal MnO₂. *Chemical Engineering Science*, 62 (18–20), 4869–4874. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.01.016>

Xiao J., Nie X., Sun S., Song X., Li P. & Yu J. (2015). Lithium-ion adsorption–desorption properties on spinel Li₄Mn₅O₁₂ and pH-dependent ion-exchange model. *Advanced Powder Technology*, 26 (2), 589–594. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2015.01.008>

Zhang L., Zhang T., Zhao Y., Dong G., Lv S., Ma S., Song S., Quintana M. (2023). Doping engineering of lithium-aluminum layered double hydroxides for high-efficiency lithium extraction from Salt Lake brines. *Nano Research*. <https://doi.org/10.1007/s12274-023-5950-1>

Zhong J., Lin S., Yu J. (2021). Lithium recovery from ultrahigh Mg²⁺/Li⁺ ratio brine using a novel granulated Li/Al-LDHs adsorbent. *Separation and Purification Technology* 256 (2021).

