

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

CARACTÉRISATION DE LA RÉCUPÉRATION DU LITHIUM AVEC UN MATÉRIAU À
TAMIS IONIQUE

MÉMOIRE

PRÉSENTÉ

COMME EXIGENCE PARTIELLE

MAÎTRISE EN CHIMIE

PAR

THÉO CHA-COSSETTE

JANVIER 2026

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de ce mémoire se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.12-2023). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

Plusieurs personnes ont apporté leur contribution à ce projet et je veux les remercier.

D'abord, je remercie mon directeur de recherche, le professeur François Perreault, pour m'avoir donné l'occasion de mener à terme ce projet de recherche. Je le remercie pour son soutien, ses conseils précieux, sa bienveillance et l'encadrement durant toute la durée du projet.

Je remercie les professeurs du Département de Chimie qui donnent une ambiance plaisante et propice à l'apprentissage.

Je remercie le professeur Mohamed E. A. Ali pour avoir fourni la recette synthétique de la saumure de rejet, ses connaissances approfondies en désalinisation ont été une source d'éclaircissement.

Je remercie le conseiller de recherche Daniel Chartrand pour avoir effectué les analyses à la DRX à l'Université de Montréal. Son implication a facilité le bon déroulement des analyses instrumentales.

Je remercie les techniciens pour leur bienveillance et leur dévouement. En particulier Gwénaél Chamoulaud que je tiens à remercier mille fois pour la formation au SEO-PCI. Sa patience et son implication ont facilité le bon déroulement des analyses instrumentales.

Je remercie mes collègues de laboratoire pour leur support et leur coopération pour l'accomplissement de mon projet.

Enfin, je tiens à remercier du fond du cœur mes parents, mes frères, leurs appuis sans condition et leurs encouragements constants m'ont été d'une valeur précieuse.

DÉDICACE

À ma chère famille.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	ii
DÉDICACE.....	iii
LISTE DES FIGURES.....	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	vii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES	viii
LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS	xii
RÉSUMÉ.....	xiv
SUMMARY	xvi
CHAPITRE 1 INTRODUCTION	1
1.1 Motivation de ce travail.....	1
1.2 Question de recherche, Hypothèses, et Objectifs.....	7
CHAPITRE 2 ÉTAT DE L'ART	9
2.1 Le lithium	9
2.2 Les tamis ioniques.....	13
2.3 La désalinisation.....	19
CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES	23
3.1 Produits chimiques	23
3.2 Processus de délithiation et caractérisation de la synthèse d'adsorbants	23
3.3 Processus d'adsorption et caractérisation de la réaction au SEO-PCI	26
3.4 Analyses préliminaires aux expériences de délithiation et d'adsorption avec le logiciel Visual MINTEQ	28
3.5 Caractérisation de la structure cristalline du LTO et des adsorbants synthétisés.....	32
3.6 Caractérisation de la morphologie du LTO et des adsorbants synthétisés.....	32
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	34

4.1 Mesures avec le logiciel Visual MINTEQ	34
4.2 Mesures de la délithiation au SEO-PCI.....	38
4.3 Caractérisation des matériaux délithiés et du précurseur d'adsorbant à la DRX	44
4.4 Visualisation de la morphologie du précurseur d'adsorbant et de 2 matériaux délithiés au MEB	45
4.5 Mesures de l'adsorption au SEO-PCI	47
CONCLUSION	54
BIBLIOGRAPHIE	55

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 : Comparaison des éléments dans les océans par rapport à la terre (Loganathan et al., 2017).....	2
Figure 1.2 : (a) Structure cristalline du spinelle LiMn_2O_4 et (b) canal de diffusion du Li d'un site tétraédrique 8a vers un site 8a adjacent à travers un espace octaédrique 16c entouré de 6 ions de manganèse dans les sites de grille octaédriques 16d (Sun et al., 2021)	4
Figure 1.3 : Diagramme de phases Li-Mn-O avec les symétries tétragonale (T) et cubique (C) (Shi et al., 2011)	5
Figure 1.4 : Structure du LMO dopé à l'Al (modifiée à partir de Zhang et al., 2019).....	6
Figure 2.1 : Marchés mondiaux d'application finale du Li (Tangkas et al., 2023).....	10
Figure 2.2 : Schéma de la méthode d'extraction par solvant (Sun et al., 2021).....	12
Figure 2.3 : Comportement des tamis ioniques à base de Mn (Sun et al., 2021).....	14
Figure 2.4 : (a) Structure cristalline du Li_2TiO_3 stratifié, (b, c) après décapage, (d) après l'échange de Li (Sun et al., 2021).....	17
Figure 2.5 : Schéma d'un système d'osmose inverse.....	20
Figure 2.6 : Distinction des minéraux pouvant être économiquement extraits de l'eau de mer en fonction des prix de marché actuels et des concentrations des minéraux (Loganathan et al., 2017)	22
Figure 4.1 : Distribution des espèces de Li pour la saumure de rejet à pH 8,1 et 11	38
Figure 4.2 : Pourcentages du contenu total en Li du LTO libérés pour la première procédure de délithiation.....	39
Figure 4.3 : Pourcentages de contenu en Li de LTO libérés pour la deuxième procédure de délithiation.....	40
Figure 4.4 : Pourcentages de contenu en Ti de LTO libérés	42
Figure 4.5 : Diagramme de la DRX du LTO et des HTO	45
Figure 4.6 : Images du LTO obtenues au MEB	46
Figure 4.7 : Images du HTO 6 h obtenues au MEB.....	46
Figure 4.8 : Images du HTO 477 h obtenues au MEB.....	47
Figure 4.9 : Variation de la capacité d'adsorption du Li avec le degré de délithiation. Les expériences ont été réalisées dans une solution d'eau nanopure à un pH de 10,52 tamponnée ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) avec 49,12 ppm Li^+	48
Figure 4.10 : Variation de la capacité d'adsorption du Li avec le degré de délithiation pour la matrice synthétique avec 0,70 ppm Li^+ et un pH de 11	49
Figure 4.11 : Variation de la capacité d'adsorption du Li avec le degré de délithiation pour l'eau nanopure avec 0,70 ppm Li^+ et un pH de 11	50

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Caractéristiques physiques des 5 principaux cations dans les eaux naturelles	14
Tableau 2.2 : Performance de différents adsorbants à tamis ioniques pour l'extraction du Li à partir d'une saumure d'un lac salé	18
Tableau 3.1 : Concentrations des différentes espèces chimiques dans les saumures.....	27
Tableau 3.2 : Concentrations des différents éléments chimiques dans la saumure de rejet de désalinisation utilisés pour des analyses avec le logiciel Visual MINTEQ	29
Tableau 3.3 : Concentrations des différents éléments chimiques dans la saumure de rejet de désalinisation non utilisés pour des analyses avec le logiciel Visual MINTEQ	30
Tableau 4.1 : Propriétés des différentes espèces chimiques dans la saumure de rejet à pH 8,1	34
Tableau 4.2 : Propriétés des différentes espèces chimiques dans la saumure de rejet à pH 11	36
Tableau 4.3 : Performance de délithiation effectuée avec différents précurseurs de matériaux	41

LISTE DES ABRÉVIATIONS, DES SIGLES ET DES ACRONYMES

Al	Aluminium
B	Bore
Ba	Baryum
BLIs	Batteries à Li-ion
C	Carbone
Ca	Calcium
CaCl ₂	Chlorure de calcium
CaCO ₃	Calcite
CaMg(CO ₃) ₂	Dolomite
Cd	Cadmium
Cl	Chlore
Cr	Chrome
CO ₃	Carbonate
Co	Cobalt
Cu	Cuivre
DRX	Diffraction des rayons X
EDL	Extraction directe de lithium
Fe	Fer
H	Hydrogène

H ₃ BO ₃	Acide borique
HCl	Acide chlorhydrique
HNO ₃	Acide nitrique
HTO	Oxyde d'hydrogène à base de titane
K	Potassium
KCl	Chlorure de potassium
Li	Lithium
Li ₂ CO ₃	Carbonate de lithium
LiCl	Chlorure de lithium
Li ₃ N	Nitrure de lithium
Li ₂ O	Oxyde de lithium
LiSO ₄ ⁻	Sulfate de lithium
LMO	Oxyde de manganèse et de lithium
LTO	Oxyde de lithium à base de titane
MEB	Microscope électronique à balayage
Mg	Magnésium
MgCl ₂ •6H ₂ O	Chlorure de magnésium hexahydraté
Mg(OH) ₂	Brucite
Mn	Manganèse
Mo	Molybdène
N	Azote

Na	Sodium
NaCl	Chlorure de sodium
NaOH	Hydroxyde de sodium
Na ₂ CO ₃	Carbonate de sodium
NaHCO ₃	Bicarbonate de sodium
Na ₂ SO ₄	Sulfate de sodium
NH ₄ Cl	Chlorure d'ammonium
NH ₄ OH	Ammoniaque
Ni	Nickel
P507	2-ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethylhexyl
Pb	Plomb
O	Oxygène
SDT	Solides dissous totaux
SEO-PCI	Spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif
Si	Silicium
SO ₄	Sulfate
Sr	Strontium
SrCl ₂ •6H ₂ O	Chlorure de strontium hexahydraté
TBP	Tributyl phosphate
Ti	Titane
V	Vanadium

VÉs Véhicules électriques

Zn Zinc

LISTE DES SYMBOLES ET DES UNITÉS

%	Pour cent
°	Degré
bar	Bar
°C	Degré Celsius
C_0	Concentration d'ions de lithium initiale
C_e	Concentration d'ions de lithium à l'équilibre
C_f	Concentration finale de lithium dans le milieu par matériau
C_l	Concentration de lithium libéré dans la matrice par matériau
g	Gramme
H	Heure
K_{ps}	Constante du produit de solubilité
L	Litre
mg	Milligramme
mg/g	Milligramme par gramme
mL	Millilitre
M	Molaire
m	masse de l'adsorbant
nm	Nanomètre
N	Normalité

ppm	Partie par million
q	Capacité d'adsorption
s	Seconde
trs/min	Tours par minute
V	Volume

RÉSUMÉ

De nos jours, le lithium est un élément essentiel pour l'industrie des batteries. Le lithium est abondant dans les eaux salines et elles peuvent représenter un approvisionnement durable de cet élément; cependant, la capture de cet élément par des processus d'adsorption est entravée par des concentrations élevées d'ions compétiteurs qui se trouvent dans ces eaux. La récupération sélective du lithium des eaux salines avec un matériau à tamis ionique synthétisé à partir d'un matériau d'oxyde de lithium à base de titane (LTO) est le sujet principal de ce projet de recherche. Du LTO commercial et du LTO qui a été délithié pour former une structure à tamis ionique en mesure de distinguer le lithium des ions compétiteurs ont été utilisés afin de tester la capacité d'adsorption du lithium. Différents matériaux de LTO délithiés (ou HTO) ont été produits en exposant la poudre de LTO à de l'acide chlorhydrique à 0,3 M pour différents intervalles de temps entre 6 h et 459 h dans le but d'identifier les propriétés optimales du matériau pour l'adsorption sélective. Une corrélation positive entre le degré de délithiation et la capacité d'adsorption du lithium a été établie pour ces matériaux dans une solution d'eau nanopure; dans une matrice synthétique, elle est négative. Les différents matériaux de LTO délithiés ont été évalués au niveau de leur performance pour l'adsorption du lithium dans une solution d'eau nanopure à un pH de 10,52 tamponnée ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) avec 49,12 ppm Li^+ , une matrice synthétique à un pH de 11 avec 0,70 ppm Li^+ représentant une eau saline naturelle et une solution d'eau nanopure à un pH de 11 avec 0,70 ppm Li^+ . Pour chacune de ces matrices, la capacité d'adsorption du Li la plus élevée est de 4,52 mg Li/g HTO après 44,44 % de délithiation, 0,50 mg Li/g HTO après 11,18 % de délithiation et 0,18 mg Li/g HTO après 58,61 % de délithiation respectivement. Une déformation au niveau de la structure du HTO 459 h, le matériau le plus délithié, a été observée, ce qui coïncide avec une diminution de la capacité d'adsorption du lithium dans la matrice complexe où se trouve des ions compétiteurs.

Une délithiation excessive semble donc affecter la sélectivité de l'adsorbant. Ce projet de recherche identifie des pistes importantes pour le développement d'un adsorbant sélectif et efficace pour l'extraction du Li dans les eaux salines au niveau industriel.

Mots clés : Lithium, Délithiation, Adsorption, Oxyde de lithium à base de titane, Oxyde d'hydrogène à base de titane

SUMMARY

Nowadays, lithium is a critical element for battery industries. Lithium is abundant in saline waters and could represent a sustainable supply of this element; however, the presence of high concentrations of competing ions in these waters impair its capture using adsorption processes. This study is focused on the selective lithium recovery from saline waters using an ion sieve material based on lithium titanium oxide (LTO) material. The capacity for lithium adsorption was tested with commercial LTO and LTO that was delithiated to form an ion sieve structure that can differentiate between lithium and competing ions. To identify the optimal material properties for selective adsorption, different delithiated LTO materials (or HTO) were produced by exposing the commercial LTO powder to 0.3 M hydrochloric acid for different periods of time between 6 h and 459 h. There is a positive correlation between delithiation degree and lithium adsorption capacity for these materials in nanopure water and a negative one in a synthetic matrix. Different delithiated LTO materials were evaluated for their lithium adsorption performance in a buffer ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) solution at pH 10.52 with 49.12 ppm Li^+ , a synthetic matrix at pH 11 with 0.70 ppm Li^+ representing natural saline water and a nanopure water solution at pH 11 with 0.70 ppm Li^+ . The highest Li adsorption capacity for each one of these matrices is 4.52 mg Li/g HTO after 44.44 % delithiation, 0.50 mg Li/g HTO after 11.18 % delithiation and 0.18 mg Li/g HTO after 58.61 % delithiation respectively. The most delithiated material that is HTO 459 h has a structural deformation. That deformation matches the decreasing lithium adsorption capacity in complex matrix containing competing ions. Therefore, the adsorbent selectivity is affected by an excessive delithiation. This research project is focused on important avenues for the development of a selective and effective adsorbent for Li extraction in saline waters on an industrial scale.

Key words : Lithium, Delithiation, Adsorption, Lithium titanium oxide, Hydrogen titanium oxide

CHAPITRE 1

INTRODUCTION

1.1 Motivation de ce travail

Le lithium (Li), comme d'autres métaux tels que le nickel (Ni), l'aluminium (Al) et le cobalt (Co), est un métal prometteur entre autres pour son utilisation dans l'industrie des batteries, ce qui en fait un élément essentiel (Tangkas et al., 2023). L'extraction et la consommation du Li augmentent toujours au niveau mondial (Tangkas et al., 2023) vu que de plus en plus de personnes se tournent vers les énergies vertes dans le but de lutter contre les changements climatiques (Khan et al., 2021). De cette manière, la demande industrielle est en forte croissance. Il existe plusieurs marchés mondiaux d'utilisation finale du Li tels que les batteries à Li-ion (BLIs) à environ 70 %, la céramique et le verre à 14 %, ainsi que les lubrifiants et les graisses à 4 % approximativement (Tangkas et al., 2023). Concernant les batteries, elles sont utilisées pour les véhicules électriques (VÉs) depuis longtemps. L'augmentation de la demande en matières premières entraînent de nouveaux problèmes qui ne seraient pas faciles à résoudre. L'utilisation durable des ressources mondiales et la forte dépendance aux pays producteurs de Li sont des exemples de ces problèmes et s'appliquent surtout aux pays pour lesquels la disponibilité des ressources en Li est limitée.

Afin de répondre à l'augmentation de la consommation du Li et aux besoins pour le Li, des travaux d'exploration pour découvrir de nouvelles réserves de Li sont entrepris (U.S. Geological Survey, 2022; Tangkas et al., 2023). Dans le triangle du Li, une région de la cordillère des Andes, se trouvent plus de 70 % des ressources mondiales de Li (Tangkas et al., 2023). Plus de 60 % du sel de Li de haute qualité a été produit pour le marché mondial avec les saumures, c'est-à-dire des solutions salines concentrées, provenant des Salar de Atacama et Salar de hombre muerto. Des

projets de production de Li à partir de la saumure ont été lancés par plusieurs pays tels que l'Argentine, la Bolivie et le Chili, ce qui a fait augmenter la production de Li dans le monde. Cette augmentation se poursuivra jusqu'en 2025 avec le besoin en BLIs selon plusieurs prédictions (Mustika et al., 2021). En plus des sources minérales et de la saumure, les gisements de pétrole et la saumure géothermique constituent d'autres sources de Li (Mustika et al., 2021; Chagnes et al., 2016; Sujoto et al., 2021; Tangkas et al., 2021). Toutefois, les ressources terrestres renferment des quantités limitées de cet élément (Loganathan et al., 2017).

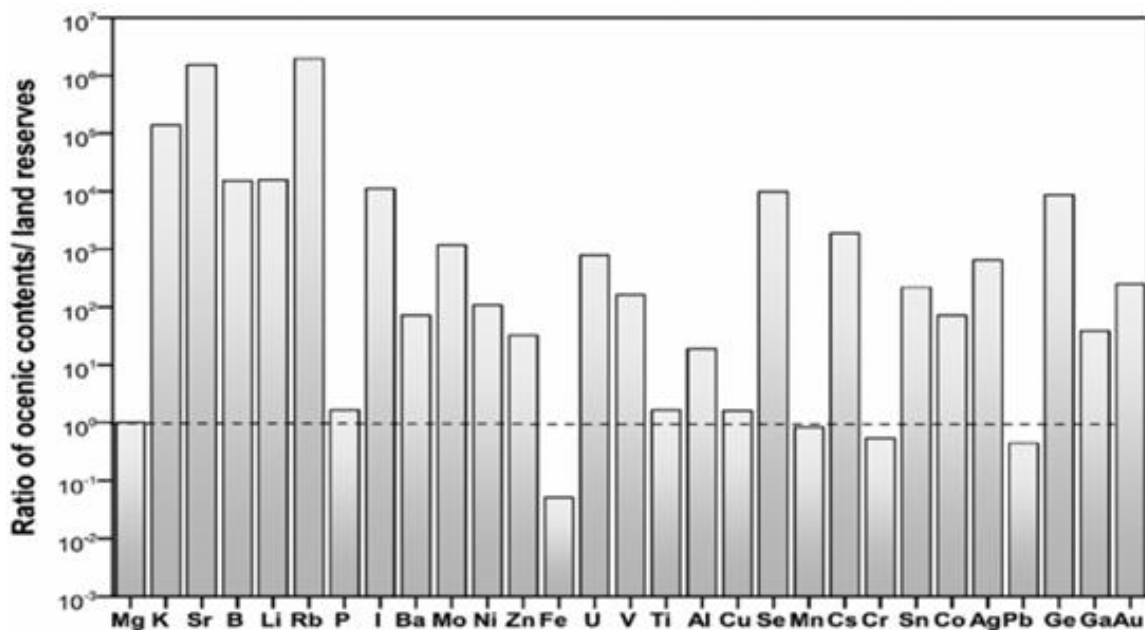


Figure 1.1 : Comparaison des ratios d'éléments dans les océans par rapport à la terre (Loganathan et al., 2017)

Le Li se trouve en plus grandes quantités dans les océans que dans les réserves terrestres; comme le montre la figure 1.1, il est 10 000 fois plus dans les réserves océaniques que dans les ressources

terrestres. Cependant, même s'il y a beaucoup de Li en termes de quantité dans les océans, il s'y trouve en concentrations peu élevées, surtout comparé aux autres ions trouvés dans l'eau saline comme le sodium (Na) et le magnésium (Mg). Cela mène à un besoin de technologies sélectives pour l'extraction du Li des eaux salées. Plusieurs méthodes ont été développées par des chercheurs à travers le monde pour capturer le Li des eaux salines (Tangkas et al., 2023; Bao et al., 2023; Gao et al., 2021; Gu et al., 2018). La méthode d'extraction par solvant est un exemple de technique proposée pour les saumures qui est capable d'extraire le Li d'une eau salée quand les rapports Li/Mg sont élevés. Cependant, des problèmes environnementaux peuvent, jusqu'à un certain point, être créés par l'utilisation d'éléments organiques comme agents d'extraction (Gu et al., 2018). La méthode électrochimique est plus écologique que la première méthode (Lin et al., 2019). Une sélectivité élevée pour le Li est offerte par cette technique. Néanmoins, l'efficacité de cette technique diminue lorsque d'autres ions, tels que le Na et le potassium (K) sont présents dans un mélange (Lin et al., 2019). L'adsorption a longtemps été utilisée comme processus de séparation dans différents domaines afin de traiter l'eau et de contrôler la pollution de l'air par exemple (Tangkas et al., 2023). Les adsorbants peuvent donc potentiellement être utilisés pour extraire le Li des océans en fonction de leur sélectivité, de leur capacité de récupération et de leur stabilité.

Une technique pouvant être utilisée en appliquant le principe d'adsorption est le tamisage ionique. Cette méthode fait appel à un tamis ionique, un matériau avec des pores qui rejettent certains ions d'après leur taille et répond au besoin de sélectivité. Il existe différentes sortes de tamis ioniques utilisées pour l'extraction du Li. Des exemples de ces adsorbants sont les tamis ioniques à base de manganèse (Mn) tels que le $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ (Bao et al., 2023), ainsi que les tamis ioniques d'oxyde de Li et de Mn dopés à l'Al comme le $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ et le $\text{Li}_{1,6}\text{Al}_x\text{Mn}_{1,6-x}\text{O}_4$ (Gao et al., 2021). La figure 1.2 montre un diagramme structurel du spinelle LiMn_2O_4 , un adsorbant à base de Mn comme

le $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$. Cette structure fait partie du groupe d'espace cubique $Fd3m$ (Sun et al., 2021). Au sein de cette structure se trouvent Li en position tétraédrique (8a), Mn^{3+} et Mn^{4+} ensemble en position octaédrique (16d) et O en position cubique à faces centrées (32e). De cette manière, des tétraèdres Li-O et des octaèdres Mn-O forment la structure et chaque angle au sommet est partagé par un tétraèdre et trois octaèdres. Le canal 8a-16c-8a permet au Li^+ de pénétrer dans la structure au réseau tridimensionnelle et d'en sortir.

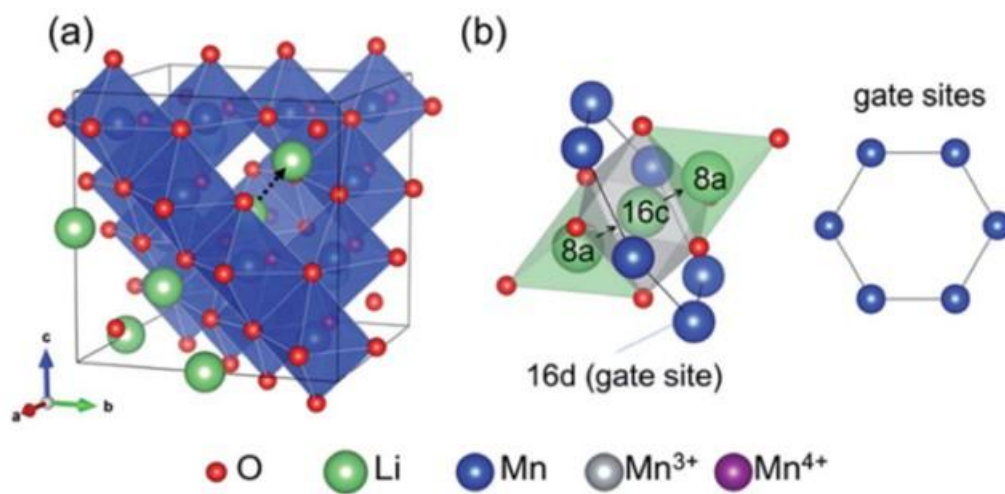


Figure 1.2 : (a) Structure cristalline du spinelle LiMn_2O_4 et (b) canal de diffusion du Li d'un site tétraédrique 8a vers un site 8a adjacent à travers un espace octaédrique 16c entouré de 6 ions de manganèse dans les sites de grille octaédriques 16d (Sun et al., 2021)

Un diagramme de phases Li-Mn-O est présenté à la figure 1.3. La symétrie tétragonale est représentée par la lettre T et la symétrie cubique est désignée par la lettre C (Shi et al., 2011). La limite de phase cubique-tétragonale est représentée par la ligne pointillée entre $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ et LiMn_2O_4 . Le Mn tétravalent absolu se trouve dans $\text{Li}_{1,33}\text{Mn}_{1,67}\text{O}_4$ et $\text{Li}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}$ contrairement à

d'autres sorbants d'oxyde à base de Mn contenant Mn^{3+} comme $LiMnO_2$ et $LiMn_2O_4$. De plus, pendant le décapage, la réaction de dismutation ne peut pas se produire. $Li_{1,6}Mn_{1,6}O_4$ fait partie des phases Li-Mn-O et a une capacité d'adsorption assez élevée en raison de la présence de cations interstitiels que sont le Li et le proton (Ariza et al., 2006) : l'adsorption maximale de Li provenant de l'eau de mer est de 37 mg/g après 2 jours d'adsorption en utilisant $Li_{1,6}Mn_{1,6}O_4$ et le tamis ionique $H_{1,6}Mn_{1,6}O_4$ avec γ - $MnOOH$ et $LiOH$ comme réactifs de départ (Chitrakar et al., 2000).

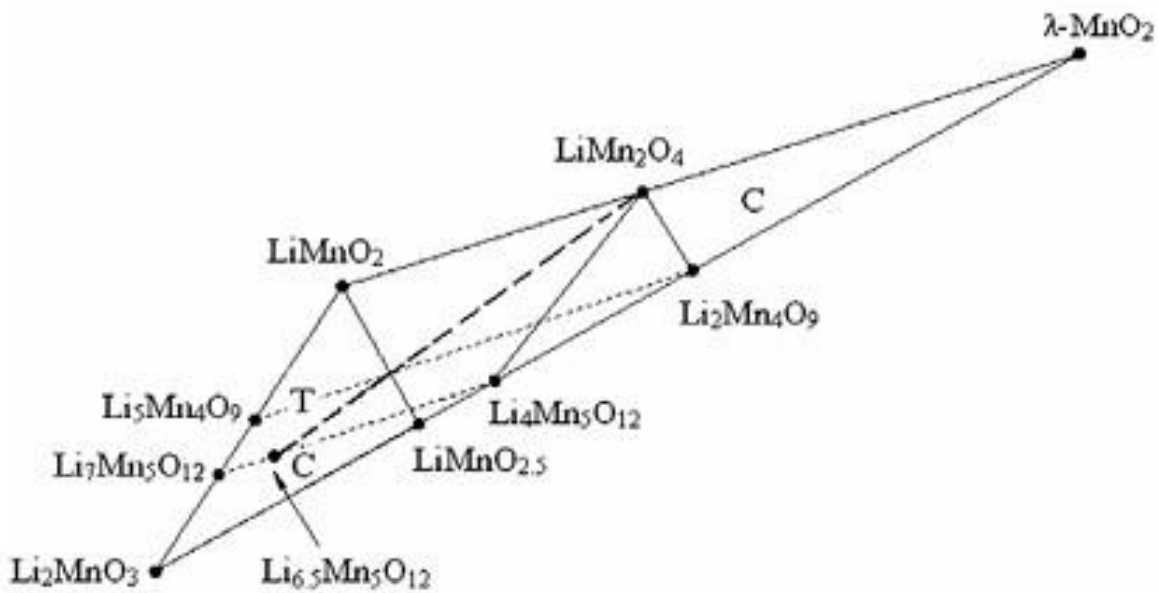


Figure 1.3 : Diagramme de phases Li-Mn-O avec les symétries tétragonale (T) et cubique (C)

(Shi et al., 2011)

Néanmoins, ces tamis ioniques à base de Mn présentent des inconvénients sous certaines conditions. Ils présentent une perte par dissolution du Mn et une faible stabilité structurale (Bao et al., 2023). Afin d'améliorer la performance de ces tamis ioniques, divers éléments dopants tels

que Al, Co et Ni ont été explorés (Zhang et al., 2019). Mn était remplacé par ces métaux dans le but d'améliorer la stabilité des oxydes de Li à base de Mn. Tel qu'illustré à la figure 1.4, Al^{3+} a montré un bon potentiel de dopage parmi ces métaux à cause de son rayon similaire à celui Mn^{3+} (0,57 Å et 0,66 Å respectivement) et de son énergie de liaison Al-O plus grande que celle de la liaison Mn-O. Cela mène au rétrécissement de la cellule spinelle et augmente la valence du Mn, ce qui a pour conséquence la suppression de la distorsion Jahn-Teller et l'amélioration de la stabilité de la structure spinelle.

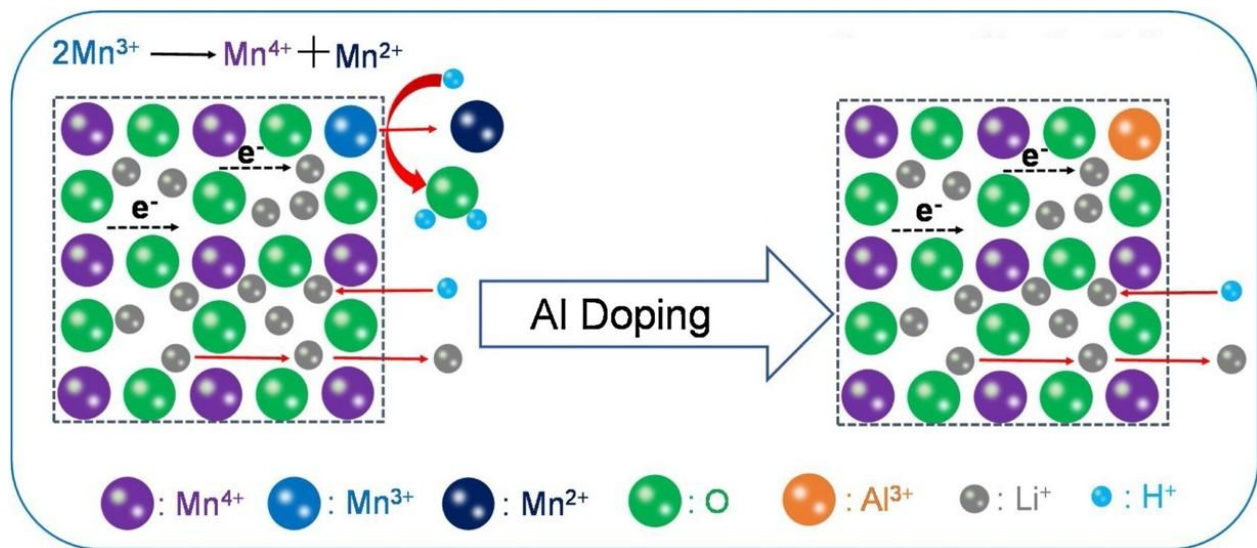


Figure 1.4 : Structure du LMO dopé à l'Al (modifiée à partir de Zhang et al., 2019)

Selon Sun et al., 2021, un adsorbant ayant démontré une grande capacité d'adsorption du Li est le tamis ionique dont le précurseur est l'oxyde de Li à base de titane (Ti), soit le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Cette revue de littérature rapporte que Dong et al., 2014 a synthétisé le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec des modèles de cristaux colloïdaux en poly(méthacrylate de méthyle). Après un test d'adsorption du Li, une

capacité d'adsorption du Li de 56,81 mg/g, une sélectivité significative et une stabilité considérable par rapport à l'acide ont été obtenues. Elle mentionne également que Moazeni et al., 2015 a utilisé une méthode hydrothermale en deux étapes et un tamis ionique de Li en nanotube pour préparer un $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec une capacité d'adsorption du Li de 39,43 mg/g dans une solution de Li à 120 ppm. Il est donc possible d'observer une capacité d'adsorption du Li se trouvant entre 40 et 56 mg/g et une certaine sélectivité liée à la capacité d'adsorption du Li. Toutefois, il n'y a pas de relation établie clairement entre le degré de délithiation (une technique pour synthétiser l'adsorbant), la capacité d'adsorption, ainsi que la sélectivité de l'adsorbant à ce jour.

1.2 Question de recherche, Hypothèses, et Objectifs

La question de recherche de ce projet de recherche est : « Jusqu'à quel point l'adsorbant, soit le $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, peut-il récupérer de façon sélective le Li des eaux salines en fonction de son degré de délithiation? »

Les principales hypothèses pour ce projet sont que :

1. Il existe une corrélation entre le degré de délithiation et la capacité d'adsorption du Li dans les eaux salines.
2. La sélectivité de l'adsorbant est inversement proportionnelle au degré de délithiation.

Les objectifs suivants ont été suivis afin de tester les hypothèses ci-haut :

1. Synthétiser l'adsorbant en procédant à la délithiation du LTO à l'aide d'une solution acide de sorte qu'il y ait un échange ionique entre les ions de Li et d'hydrogène (H).

2. Caractériser les changements dans la morphologie et la structure des adsorbants durant la délithiation.
3. Évaluer l'évolution de la capacité d'adsorption du Li par rapport au degré de délithiation.
4. Caractériser l'adsorbant au niveau de sa capacité d'adsorption du Li des eaux salines.
5. Évaluer la sélectivité de l'adsorbant par rapport à la capacité d'adsorption du Li.

CHAPITRE 2

ÉTAT DE L'ART

2.1 Le lithium

Le lithium (Li) est le premier élément métallique du tableau périodique. Il appartient à la famille des métaux alcalins et est le moins réactif de ces métaux (Jeppson et al., 1978). Il se distingue aussi des autres métaux alcalins par la stabilité plus élevée de ses composés binaires comme l'oxyde de Li (Li_2O) et le nitrure de Li (Li_3N). Un ion positif peut être formé en éliminant facilement le seul électron « s » dans la couche externe d'un atome de Li. Les électrons restants sont difficiles à éliminer. Le Li est ainsi strictement monovalent et peut former des composés avec tous les anions organiques et inorganiques. Cet élément dont le numéro atomique et la masse molaire sont respectivement de 3 et 6,941 g/mol a un rayon atomique mesurant entre 1,50 et 1,56 Å. Avec le rayon atomique le plus petit par rapport aux autres métaux, le Li est le plus léger de ces derniers (Jeppson et al., 1978). Il a une masse volumique correspondant à la moitié de celle de l'eau, ainsi que 2 isotopes à l'état naturel : 7,52 % en ^6Li (masse atomique de 6,017) et 92,48 % en ^7Li (masse atomique de 7,018). Vu qu'il ne brûle pas spontanément dans l'eau ou dans l'air, le Li solide n'est pas aussi dangereux que les autres métaux alcalins à la température ambiante.

De par ces propriétés intéressantes, le Li est utilisé dans plusieurs domaines comme la médecine et l'ingénierie aérospatiale (Sun et al., 2021). Il est appliqué pour la fabrication de nombreux produits tels que les émaux pour verre, les réfrigérants, les graisses et les batteries à Li-ion (BLIs). La figure 2.1 montre les marchés mondiaux d'utilisation finale du Li.

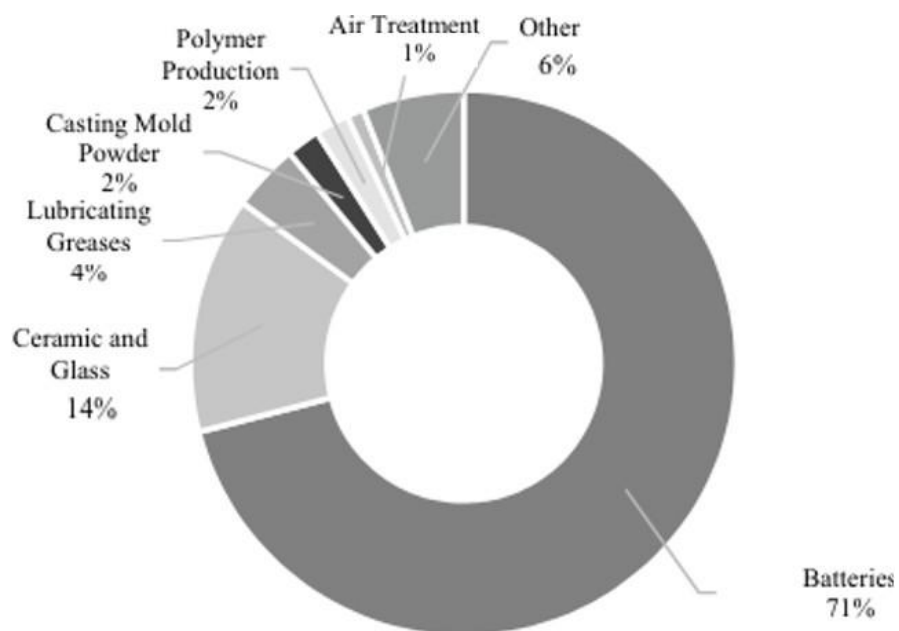


Figure 2.1 : Marchés mondiaux d'application finale du Li (Tangkas et al., 2023)

Les gisements de minerais et les réservoirs d'eau salée comme les saumures, soient des solutions salines concentrées, sont en général les deux sources principales de Li (Vikström et al., 2013). D'habitude, les solides dissous totaux (SDT) qui s'y trouvent ont une concentration moyenne de 170 000 à 330 000 ppm (Flexer et al., 2018), considérablement plus élevée que dans l'eau de mer (0,17 ppm). En ce qui concerne ces saumures, il est possible de les trouver à la surface ou sous de vastes dépôts salins dans des régions sèches comme les déserts de sels ou salars. Elles peuvent aussi se trouver dans des lacs salés. D'ailleurs, plus de 70 % des ressources mondiales de Li se situent dans le triangle du Li, une région de la cordillère des Andes où se trouvent en quantité abondante des saumures issues de lacs salés (Sun et al., 2021; Tangkas et al., 2023). Les anions les plus présents dans les saumures de ces environnements sont les chlorures, carbonates, sulfates et borates (Talens Peiró et al., 2013). Du côté des cations, ce sont les Na, K, Mg, Ca et Li qui

composent principalement les saumures. Plusieurs technologies afin de récupérer le Li des saumures existent. Un exemple de ces technologies est le bassin d'évaporation qui fonctionne surtout dans les pays avec une énergie solaire élevée (Al-Absi et al., 2021). Avec cette méthode, le contenu en eau de la saumure est graduellement réduit dans le bassin. À mesure que l'évaporation s'effectue, une teneur de plus en plus élevée en Li est présente dans le bassin et les ions de Li^+ réagissent avec du carbonate de sodium (Na_2CO_3) pour former du carbonate de Li (Li_2CO_3) (Flexer et al., 2018). Par la suite, le Li_2CO_3 précipite hors de la solution et les autres sels sont éliminés après cette précipitation. Reliée à cette méthode est la technique de la précipitation chimique : elle peut séparer efficacement le Li dans une saumure du Mg si le rapport Mg/Li est inférieur à 6 (Zhao et al., 2013). Il y a d'ailleurs eu un exemple de cette méthode avec l'utilisation du Li_2CO_3 au lac salé de Zabuye en Chine qui est un lac salé de type carbonate, c'est-à-dire riche en Li, B, K et d'autres oligo-éléments (Nie et al., 2011). La méthode par extraction de solvant consiste en une autre manière de procéder avec un agent chélatant ayant une liaison préférentielle aux ions de Li (Sun et al., 2021). Un bon exemple de cette technique est une étude (Su et al., 2020) où l'agent chélatant utilisé est le tributyl phosphate (TBP) et où un système d'extraction synergique à trois solvants a été développé. Dans ce système qui utilisait seulement de l'eau, une forte concentration d'acide chlorhydrique (HCl) a été utilisée et la coordination du Fe^{3+} par le 2-ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethylhexyl (P507) et TBP menait à l'élimination de la structure $\text{Li} \cdot 2\text{TBP} \cdot \text{FeCl}_4$, ce qui a conduit à une extraction efficace du Li. Il en a résulté qu'un taux d'extraction du Li avait atteint 85 % avec une perte négligeable de Fe^{3+} . Cependant, la technique d'extraction par solvant peut causer des problèmes environnementaux par l'utilisation excessive de réactifs lors de la récupération du Li des saumures de lacs salés ou de la mer (Gu et al., 2018).

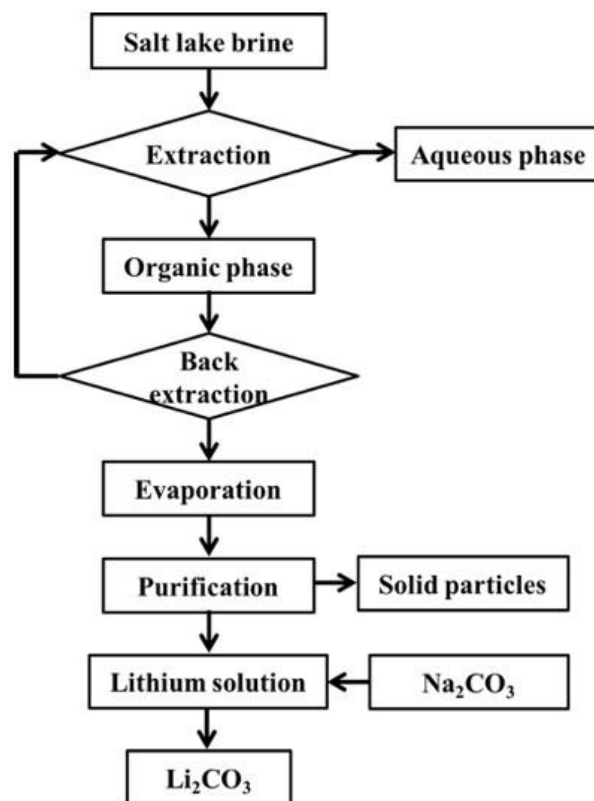
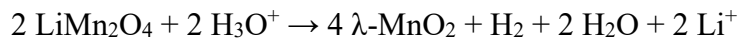
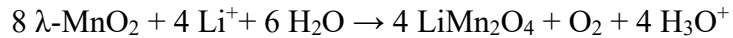


Figure 2.2 : Schéma de la méthode d'extraction par solvant (Sun et al., 2021)

La méthode électrochimique vient pallier cet inconvénient. Cette technique utilisée pour l'intercalation/déintercalation de Li^+ dans les BLIs a des caractéristiques permettant à l'électrode en fonction d'être utilisée comme un tamis ionique afin de capturer les ions Li^+ de la saumure et de les libérer dans la solution récupérée (Sun et al., 2021). Pendant la procédure de capture et de libération du Li^+ , la réaction peut, de cette manière, être arrêtée par la méthode électrochimique avec une diminution de la concentration de la solution de LiCl . Un exemple de méthode électrochimique est la capture électrochimique des cations de Li issus de la solution de la source, c'est-à-dire de la saumure, vers le matériau de la batterie rapportée au début des années 1990 (Kano et al., 1993). Le mécanisme de fonctionnement le plus répandu est l'intercalation du Li et

le processus de capture pour cette étude est basé là-dessus (Sun et al., 2021). Les 2 équations qui suivent résument la procédure de capture et de libération du Li^+ :



Alors que la contre-électrode dans l'appareil électrochimique a servi à piéger l'anion, l'électrode en fonction a servi de site de capture du Li^+ . De manière générale, la méthode électrochimique a une sélectivité pour le Li^+ élevée (Tangkas et al., 2023). Néanmoins, s'il y a d'autres ions comme le Na^+ et le K^+ , l'efficacité de la technique diminue.

Récemment, la recherche s'est concentrée sur l'extraction directe de Li (EDL) étant donné qu'elle offre une approche prometteuse pour réduire le temps requis pour extraire le Li et pour offrir des bénéfices durables au niveau des impacts sur l'environnement par rapport aux méthodes conventionnelles mentionnées plus haut (Farahbakhsh et al., 2024). Parmi les techniques pour l'EDL se retrouve l'adsorption comme processus de séparation du Li d'autres ions (Tangkas et al., 2023). Il s'agit plus précisément de l'adsorption par tamisage ionique.

2.2 Les tamis ioniques

Les tamis ioniques sont des adsorbants dans lesquels se trouvent des matériaux pouvant interagir avec les ions présents dans une solution (Sun et al., 2021). Ainsi, l'adsorbant avec une charge négative attire et retient à sa surface les ions avec une charge positive. Un exemple de tamis ionique est l'adsorbant à base de manganèse (Mn). Comme il est possible de le voir à la figure 2.3, un traitement acide permet d'extraire l'ion de Li de la structure spinelle de l'oxyde de manganèse et

de lithium (LMO). Un tamis ionique de Li est ainsi formé avec un Li^+ remplacé par un H^+ sans que sa structure cristalline change.

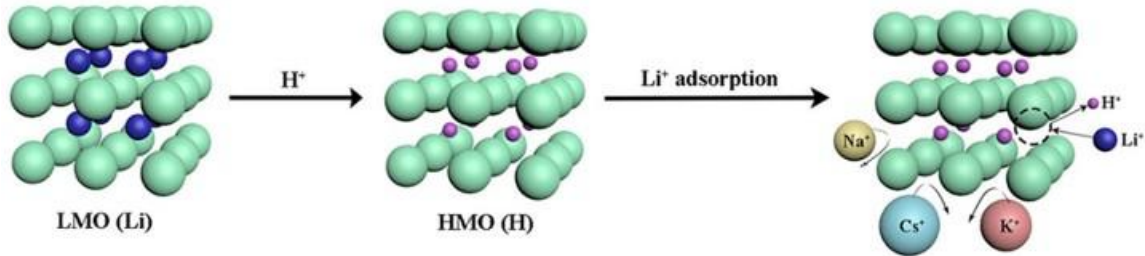


Figure 2.3 : Comportement des tamis ioniques à base de Mn (Sun et al., 2021)

Une propriété du tamis ionique de Li est l'« effet tamis ionique », c'est-à-dire que le tamis ionique peut filtrer et mémoriser un ion cible sur la base de la taille de cet ion. Afin de mieux expliquer l'effet tamis ionique, il est possible de comparer les rayons ioniques et hydratés des principaux cations dans les eaux naturelles que sont les Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ et Ca^{2+} . Ils sont rapportés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Caractéristiques physiques des 5 principaux cations dans les eaux naturelles

Ion	Rayon ionique (nm)	Rayon hydraté (nm)
Li^+	0,076 (Tansel, 2012; Kiriukhin et Collins, 2002)	0,382 (Tansel, 2012; Volkov et al., 1997)
Na^+	0,102 (Tansel, 2012; Kiriukhin et Collins, 2002)	0,358 (Tansel, 2012; Volkov et al., 1997)

Mg^{2+}	0,072 (Tansel, 2012; Kiriukhin et Collins, 2002)	0,428 (Tansel, 2012; Volkov et al., 1997)
K^{+}	0,138 (Tansel, 2012; Kiriukhin et Collins, 2002)	0,331 (Tansel, 2012; Volkov et al., 1997)
Ca^{2+}	0,100 (Tansel, 2012; Luo et al., 2018)	0,412 (Tansel, 2012; Volkov et al., 1997)

Le classement de ces ions d'après leur rayon ionique en ordre croissant est le suivant : Mg^{2+} , Li^{+} , Ca^{2+} , Na^{+} , K^{+} . Les valeurs similaires des rayons ioniques de Mg^{2+} et Li^{+} (0,072 nm et 0,076 nm respectivement) peuvent aussi être notées. En considérant que le tamis ionique de Li est utilisé spécifiquement comme adsorbant pour les ions de Li, l'effet tamis ionique permet d'adsorber les ions de Li de façon distincte par rapport aux ions de Ca, Na et K : la valeur du rayon ionique de Li^{+} , soit 0,076 nm, est considérablement différente de celles des rayons ioniques de Ca^{2+} , Na^{+} et K^{+} , soient 0,100 nm, 0,102 nm, et 0,138 nm respectivement. L'adsorbant limite donc le passage des ions de Ca, Na et K, plus grands que l'ion de Li, avec la taille de ses pores. Cependant, comme le Mg^{2+} a une valeur de rayon ionique proche de celle du Li^{+} , des ions de Mg peuvent infiltrer la structure du tamis ionique pendant l'adsorption. Comme cela pourra se constater à la section 4.1 du mémoire, il est possible de limiter cette infiltration en ajustant différentes conditions de la solution telles que le pH. En s'intéressant aux ions d'après leur rayon hydraté, le classement en ordre croissant est différent : K^{+} , Na^{+} , Li^{+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Cela démontre que les ions les plus petits en termes d'ions hydratés sont ceux qui sont les plus en bas d'une famille du tableau périodique. Leur taille en termes d'ions hydratés augmente d'abord en remontant les ions de la même famille du tableau périodique avant de passer à ceux de la famille suivante de bas en haut. Comme le classement des 5 principaux ions dans les eaux naturelles basé sur leur rayon hydraté est différent

de celui basé sur leur rayon ionique, il est possible que l'effet tamis ionique agit en fonction des rayons ioniques seulement et pas en fonction des rayons hydratés aussi. Pour le comprendre, il faut visualiser ce que représentent le rayon ionique et le rayon hydraté. Le rayon ionique se rapporte au potentiel ionique (Tansel, 2012). Ce dernier représente le rapport entre la charge ionique (Z) et le rayon ionique (r) que ce soit avec une relation Z/r ou Z^2/r . Le rayon hydraté se rapporte au potentiel d'hydratation. D'une manière similaire au potentiel ionique, ce potentiel illustre avec quelle force un ion attire des molécules d'eau vers lui et est également représenté par la relation Z^2/r . Ce dernier aspect montre que pour les rayons hydratés des ions, ce ne sont pas seulement les ions qui sont impliqués, mais aussi les molécules d'eau. C'est pour cette raison possiblement que l'effet tamis ionique agit par rapport aux rayons ioniques et non par rapport aux rayons hydratés : l'effet tamis ionique, comme il est dit plus haut, est la filtration et la mémorisation par un tamis ionique d'un ion cible d'après seulement la taille de cet ion, pas la taille de cet ion avec des molécules d'eau pouvant entourer l'ion.

Ces tamis ioniques ont une sélectivité élevée pour le Li^+ en solution et ont la capacité d'adsorber le Li^+ des saumures avec des taux de Mg/Li élevés et de petites concentrations de Li^+ . Toutefois, la dissolution du Mn pendant la désorption entrave l'application industrielle des LMOs. Il est donc nécessaire de se tourner vers une autre sorte de tamis ionique afin de pallier cet inconvénient. Ce tamis ionique est l'adsorbant à base de titane (Ti). La figure 2.4(a) illustre la structure stratifiée du Li_2TiO_3 composée d'une couche (Li) et d'une couche (LiTi_2). Les atomes de Li représentant 75 % du Li total se situent dans la couche (Li) alors que 2/3 de Ti et 1/3 de Li représentant les 25 % restants du Li total se trouvent dans la couche (LiTi_2). Les ions de Li du Li_2TiO_3 stratifié sont remplacés par des protons de manière à devenir du H_2TiO_3 (figure 2.4(b-d)). Le Li^+ dans la couche (Li) est d'abord échangé pour former du $\text{H} [\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_2$ vu que l'activité du Li^+ de la couche (Li)

est plus élevée que celle de la couche (LiTi_2). Enfin, le Li^+ dans la couche (LiTi_2) est échangé de manière à former du $\text{H} [\text{H}_{1/3}\text{Ti}_{2/3}]\text{O}_2$. Le matériau ainsi délithié peut être utilisé pour l'extraction du Li des saumures des lacs salés.

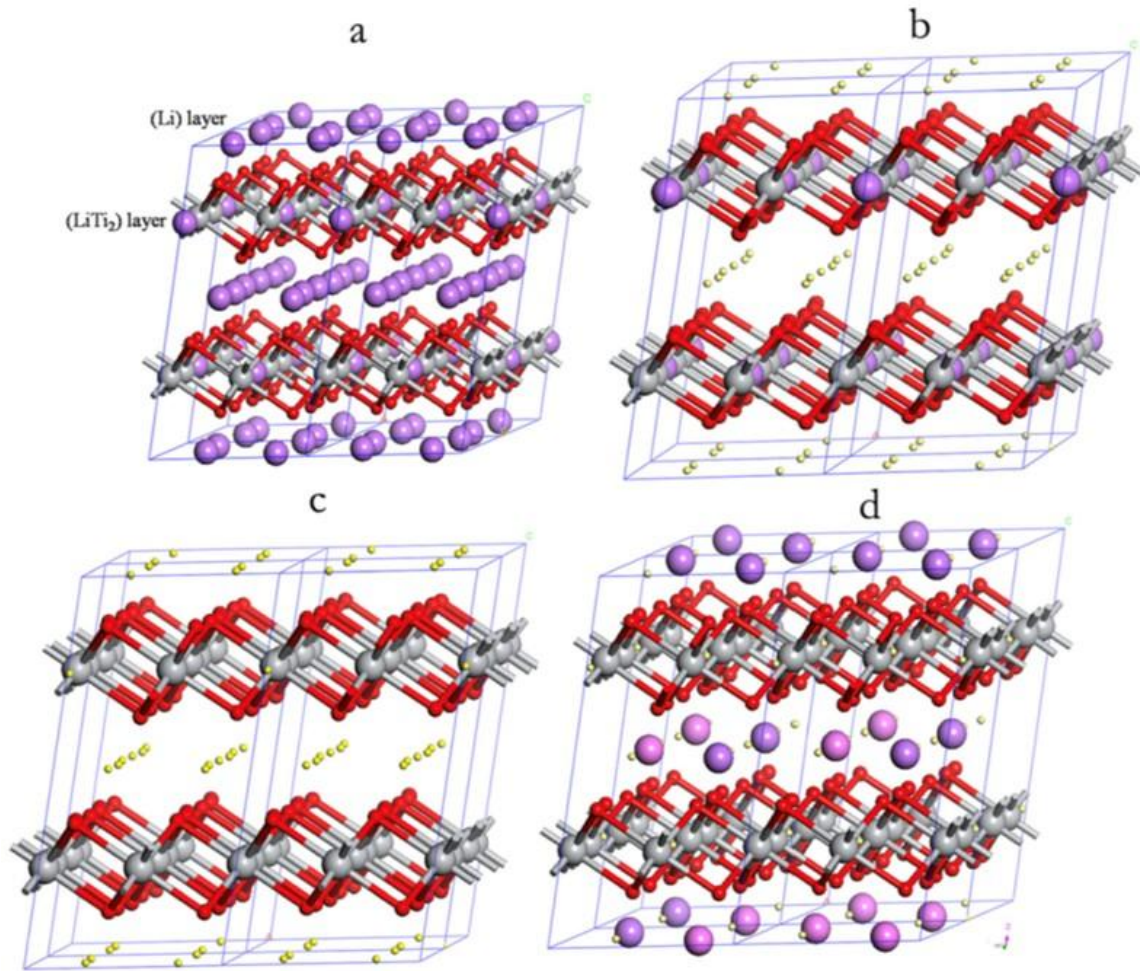


Figure 2.4 : (a) Structure cristalline du Li_2TiO_3 stratifié, (b, c) après décapage, (d) après l'échange de Li (Sun et al., 2021)

Différentes études ont effectué la délithiation en exposant le LTO à de l'acide pour préparer un matériau adsorbant le Li^+ qui est le HTO. Une étude (Chen et al., 2021) a rapporté une efficacité de délithiation maximale de 95,8 % alors qu'une autre (B. Zhao et al., 2023) en a rapporté une de 98 %. Plusieurs études se sont aussi penchées sur l'adsorption du Li dans des saumures d'un lac salé en y exposant le HTO synthétisé comme le montre le tableau 2.2 (Sun et al., 2021). Jusqu'à maintenant, la gamme de valeurs de capacités d'adsorption du Li se situe entre 3,0 et 76,7 mg/g.

Tableau 2.2 : Performance de différents adsorbants à tamis ioniques pour l'extraction du Li à partir d'une saumure d'un lac salé

Précurseur	Solution	Capacité d'adsorption (mg/g)	Référence
$\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	$\text{C}_{\text{Li}^+} = 350 \text{ ppm}$	3	Jiang et al., 2020
MLDHs ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{LiAl-LDHs}$)	$\text{C}_{\text{Li}^+} = 397,14 \text{ ppm}$ $\text{Mg/Li} = 284$ (taux de masse)	5,83	Chen et al., 2020
MnO_2 nanostructuré	$\text{C}_{\text{Li}^+} = 17 \text{ ppm}$ $\text{Mg/Li} = 2517$ (taux de masse)	62,46	Zandevakili et al., 2014
LiMn_2O_4	$\text{C}_{\text{Li}^+} = 69,4 \text{ ppm}$ $\text{Mg/Li} = 3,5$	20,48	Zhang et al., 2010
$\text{Li}_{1,36}\text{Mn}_{1,63}\text{O}_4$	$\text{C}_{\text{Li}^+} = 118 \text{ ppm}$ $\text{Mg/Li} = 3,5$	63,16	Zandevakili et al., 2015
$\text{LiMg}_{0,56}\text{Mn}_{1,50}\text{O}_4$	$\text{C}_{\text{Li}^+} = 200 \text{ ppm}$	37,4	Tian et al., 2010

$\text{Li}_{1,33}\text{Fe}_x\text{Mn}_{1,67-x}\text{O}_4$	$C_{\text{Li}^+} = 1630 \text{ ppm}$ $\text{Mg/Li} = 17,8 \text{ (taux de masse)}$	28	Chitrakar et al., <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> , 2014
Li_2TiO_3	$C_{\text{Li}^+} = 1630 \text{ ppm}$	32,7	Chitrakar et al., <i>Dalton T.</i> , 2014
$\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$	$C_{\text{Li}^+} = 2000 \text{ ppm}$	76,7	Wang et al., 2016
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$C_{\text{Li}^+} = 120 \text{ ppm}$	39,43	Moazeni et al., 2015
Li_2TiO_3	$C_{\text{Li}^+} = 25,8 \text{ ppm}$	25,8	Chen et al., 2021
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$C_{\text{Li}^+} = 54,55 \text{ ppm}$	37,52	B. Zhao et al., 2023
$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	$C_{\text{Li}^+} = 1170 \text{ ppm}$	26,28	Hu et al., 2022
Li_2TiO_3	$C_{\text{Li}^+} = 300 \text{ ppm}$	39,69	Liu et al., 2024
$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	$C_{\text{Li}^+} = 0,042 \text{ ppm}$	50,38	Zhang et al., 2025

2.3 La désalinisation

La disponibilité de l'eau peut limiter les activités économiques dans les régions à travers le monde touchées par la rareté de l'eau (D'Odorico et al., 2020). Cela entraîne une concurrence entre les secteurs économiques, ainsi qu'entre les utilisations humaines et les besoins liés à l'environnement. Afin de combler l'augmentation de la demande en eau, une méthode communément utilisée est la désalinisation (Elimelech et Phillip, 2011). La désalinisation de l'eau de mer est le processus de traitement où les substances dissoutes sont séparées du flux d'alimentation en eau de mer (Likhachev et Li, 2013). Il en résulte ainsi un produit relativement pur : l'eau désalinisée. Il existe plusieurs technologies pour la désalinisation à large échelle comme l'osmose inverse et l'électrodialyse. L'osmose inverse produit environ 69 millions de m^3 par jour de saumures issues de l'eau de mer tandis que l'électrodialyse en génère 104000 m^3 par jour (Morgante et al., 2026).

Si on tient compte de toutes les technologies de désalinisation, approximativement 121,2 millions de m³ par jour représentent la production totale de saumures due à toutes les activités de désalinisation de l'eau de mer en général.

En général, les systèmes modernes de désalinisation utilisent la technologie de l'osmose inverse. Comme l'illustre la figure 2.5, une pression élevée est utilisée sur le compartiment avec un côté à haute concentration, qui fait face à une membrane semi-perméable, afin de forcer un perméat d'eau douce à travers la membrane. Pour surmonter le processus osmotique naturel, il est souvent nécessaire de pressuriser l'eau de mer (après le système de prétraitement, indiqué en 5 sur la figure) jusqu'aux environs de 70-80 bars. Un processus important est l'utilisation de la pression résiduelle de la saumure quand elle quitte le module membranaire : l'eau d'alimentation sort du dispositif de récupération d'énergie (indiqué en 3) et se mélange à la décharge de la pompe à haute pression (indiqué en 1). Les membranes sont ainsi alimentées et elles récupèrent de cette façon l'énergie déchargée qui serait sinon perdue. L'énergie hydraulique est utilisée par un dispositif particulier de récupération d'énergie afin d'entraîner un déplacement positif à l'intérieur de ce dernier. L'énergie hydraulique est transférée en une seule étape. Les pertes de pression dans le système sont compensées par la pompe de surpression (indiqué en 4). Des modules à spirale et à fibres creuses composent habituellement les configurations d'osmose inverse connaissant un succès commercial.

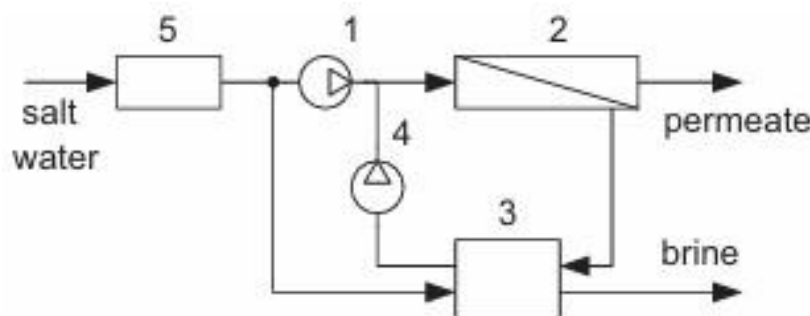


Figure 2.5 : Schéma d'un système d'osmose inverse (Likhachev et Li, 2013)

Les saumures de désalinisation sont les saumures issues des rejets de désalinisation. Elles sont éliminées dans les milieux aquatiques (Khan et al., 2021). L'élimination de ces saumures demeure un défi non résolu : elles ont un contenu qui peut être néfaste pour les habitats marins et souterrains (Cruces et al., 2025). Ainsi, la gestion des saumures est un défi technologique, économique et environnemental qui représente un coût important pour les systèmes de désalinisation.

Une approche nouvelle pour réduire les coûts associés à la gestion des saumures de désalinisation est la valorisation des ressources qu'elles contiennent. En effet, on retrouve dans les saumures plusieurs métaux précieux, dont le Li. Si on s'en tient au Li, le coût de la production du Li à partir de la saumure de Salar est 30-50 % moins cher que celui de la production du Li à partir des sources de roche dure (Sun et al., 2021). De plus, le problème de manque de ressources engendré par l'utilisation accrue des BLIs peut être résolu avec l'extraction du Li à partir de la saumure. Au niveau économique, la concentration des minéraux dans l'eau de mer et le prix du marché de ces minéraux sont les principaux facteurs influençant les gains économiques obtenus grâce à l'extraction des minéraux de l'eau de mer (Loganathan et al., 2017). Comme le montre la figure 2.6, ces gains augmentent avec la croissance de la concentration et du prix de marché de ces minéraux. De ce point de vue, même s'il est à la limite de la faisabilité économique, le Li est potentiellement intéressant pour l'extraction à partir de l'eau de mer en considérant qu'il est possible de trouver des méthodes d'extraction appropriées pour cet élément qui sont plus économiques que son extraction à partir des terres. Toujours dans cette optique, si de meilleurs

tamis ioniques pour la capture du Li des eaux salées sont développés, la faisabilité économique de l'extraction du Li à partir de l'eau de mer peut augmenter et ainsi être améliorée.

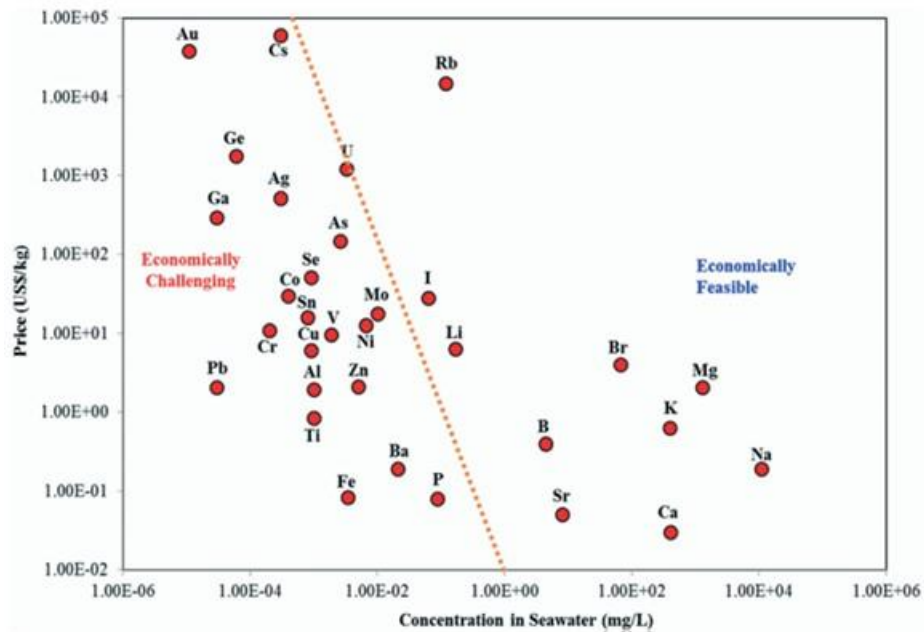


Figure 2.6 : Distinction des minéraux pouvant être économiquement extraits de l'eau de mer en fonction des prix de marché actuels et des concentrations des minéraux (Loganathan et al., 2017)

CHAPITRE 3

MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1 Produits chimiques

La poudre d'oxyde de lithium à base de titane ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), d'une taille de 1,5-3 μm de diamètre (NANOMYTE® BE-10), a été obtenue chez NEI Corporation (Somerset, NJ, USA). Les autres réactifs, soient l'acide chlorhydrique 3,0 N (HCl), l'acide nitrique 68-70 % (HNO_3), le chlorure d'ammonium (NH_4Cl), l'ammoniaque (NH_4OH), le chlorure de lithium (LiCl), le chlorure de calcium (CaCl_2), le chlorure de magnésium hexahydraté ($\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$), le chlorure de sodium (NaCl), le chlorure de potassium (KCl), le sulfate de sodium (Na_2SO_4), l'acide borique (H_3BO_3), le chlorure de strontium hexahydraté ($\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) et le bicarbonate de sodium (NaHCO_3) ont été achetés au magasin de chimie de l'UQÀM et avaient tous une pureté de niveau ACS ou plus. Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau nano-pure d'un système de purification d'eau Barnstead™ GenPure™ xCAD Plus (Thermo Scientific).

3.2 Processus de délithiation et caractérisation de la synthèse d'adsorbants

L'oxyde d'hydrogène à base de titane (HTO), qui sera utilisé comme adsorbant pour le Li, fut synthétisé par délithiation du LTO dans l'acide chlorhydrique (HCl) à 0,3 N. Le LTO a été pesé pour en obtenir 20 mg avant d'être exposé à 10 mL de HCl 0,3 N de manière à avoir une concentration de 2000 ppm LTO dans un tube. Par la suite, cet échantillon a été agité avec une plaque de Fisherbrand pour que le LTO soit exposé au HCl pour différents intervalles de temps (6, 24, 48, 96, 192, et 384 h). Après chaque intervalle de temps, 1,5 mL de solution a été prélevé pour la centrifugation. La centrifugation a eu lieu avec une centrifugeuse 5424 Eppendorf pour un délai

de 15 minutes à une vitesse de 10 000 trs/min. Après la centrifugation, un prélèvement de 1 mL du surnageant a été effectué afin d'être conservé pour une analyse avec le spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif (SEO-PCI) dont le modèle est un Agilent Technologies, 5100. Afin de pouvoir analyser cet échantillon avec le SEO-PCI, 9 mL de HNO_3 1,11 %, préparé à partir de HNO_3 68-70 % de pureté analytique, ont été ajoutés au surnageant de manière à avoir une concentration de 1 % HNO_3 . Une courbe d'étalonnage (0-50 ppm) a été préparée avec une solution de Li standard pour PCI à une concentration de 997 ± 4 ppm dans du HNO_3 et avec une solution de HNO_3 1 % préparée à partir de HNO_3 68-70 % de pureté analytique. Pour préparer la solution étalon de 50 ppm, 1,3 mL de la solution de Li standard pour PCI a été ajouté dans un ballon de 25 mL préalablement lavé dans un bain de HNO_3 10 % et avec de l'eau nanopure avant d'y ajouter du HNO_3 1 % jusqu'au trait de jauge du ballon. La solution étalon de 10 ppm a été préparée avec un ajout de 5 mL de la solution étalon de 50 ppm complété avec du HNO_3 1 % jusqu'au trait de jauge. Un ajout de 2,5 mL de la solution étalon de 10 ppm complété avec du HNO_3 1 % jusqu'au trait de jauge a mené à la préparation de la solution étalon de 1 ppm. En ce qui concerne le blanc (0 ppm), un dernier ballon de 25 mL préalablement lavé dans un bain de HNO_3 10 % et avec de l'eau nanopure a été rempli de HNO_3 1 % jusqu'au trait de jauge. Après leur préparation, toutes ces solutions étalons ont été conservées pour une analyse avec le SEO-PCI dans des bouteilles en plastique de 125 mL préalablement lavées à l'eau savonneuse afin d'éviter l'adsorption du Li par le verre des ballons.

Une deuxième procédure de délithiation fut réalisée pour produire les masses nécessaires pour les différentes expériences de caractérisation et d'adsorption. Les mêmes LTO commercial et solution de HCl ont été utilisés pour cette manière de procédé, mais au lieu de faire usage d'un tube, une bouteille en plastique de 250 mL préalablement lavée à l'eau savonneuse a été utilisée. La

concentration de LTO était de 1333 ppm dans la bouteille. Il y avait aussi un petit barreau magnétique dans la bouteille. Celle-ci a été placée sur une plaque agitatrice pour 5 différents délais de délithiation (6, 24, 72, 192, et 459 h). Après ces délais, la solution a été transvasée dans 4 tubes de 50 mL pour la centrifugation. La centrifugeuse utilisée était une centrifugeuse réfrigérée Sorvall ST16R de Thermo Scientific. La solution a subi de 14 à 15 cycles de 10 min de centrifugation à 5000 trs/min pour que son pH atteigne celui de l'eau nanopure. Entre chaque cycle, la solution a été lavée avec de l'eau nanopure et un vortex. Pour ce faire, un certain volume de la solution a été versé dans un bécher à déchets de sorte qu'il ne reste que 15 mL dans chaque tube. Enfin, elle a été remplie avec de l'eau nanopure de manière à avoir 40 mL de solution avant d'être vortexée pour être convenablement homogénéisée. Il est important d'indiquer qu'après le premier cycle, 15 mL de la solution ont été prélevés afin d'être conservés dans un tube Starstedt de 15 mL pour une analyse avec le SEO-PCI. Après la centrifugation, la solution a été transvasée dans des bateaux d'aluminium. Ces récipients servaient à l'évaporation de la solution au four afin de récolter la poudre de HTO dans un tube en verre de 40 mL ayant été préalablement lavé dans un bain de HNO_3 10 % et avec de l'eau nanopure. Le bain de HNO_3 10 % avait été préparé à partir de HNO_3 68-70 %. Des 15 mL prélevés pendant la centrifugation, 1 mL a été prélevé et mis dans un tube de 15 mL. Il y a eu un ajout de 9 mL de HNO_3 1,11 % dans ce tube de manière à avoir une concentration de 1 % HNO_3 pour l'analyse au SEO-PCI. Avec cet échantillon, un premier réplicat d'échantillons de surnageants après la délithiation a été obtenu. Ces échantillons avaient suivi 5 différents délais de délithiation entre 6 h et 459 h et étaient prêts pour une analyse au SEO-PCI. Dans le but de mesurer les concentrations de Li libérées lors de la délithiation, une courbe d'étalonnage (0-50 ppm) a été préparée de la même manière que la technique indiquée précédemment. Une autre courbe d'étalonnage (0-10 ppm) a été préparée avec du titane (Ti)-solution étalon à une concentration de 1000 ppm Ti composée de $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ dans de l'eau et avec de l'eau nanopure

dans le but de déterminer les concentrations de Ti libérées pendant la délithiation. Pour préparer la solution étalon de 10 ppm, 0,25 mL de Ti-solution étalon a été ajouté dans un ballon de 25 mL préalablement lavé dans un bain de HNO_3 10 % et avec de l'eau nanopure avant d'y ajouter de l'eau nanopure jusqu'au trait de jauge. Il y a eu un ajout de 2,5 mL de la solution étalon de 10 ppm complété avec de l'eau nanopure jusqu'au trait de jauge afin de préparer une solution étalon de 1 ppm. La solution étalon de 0,1 ppm a été préparée en ajoutant 2,5 mL de la solution étalon de 1 ppm et en complétant avec de l'eau nanopure jusqu'au trait de jauge. En ce qui concerne le blanc (0 ppm), un dernier ballon de 25 mL préalablement lavé dans un bain de HNO_3 10 % et avec de l'eau nanopure a été rempli d'eau nanopure jusqu'au trait de jauge. Après leur préparation, toutes ces solutions étalons ont été conservées pour une analyse avec le SEO-PCI dans des bouteilles en plastique de 125 mL préalablement lavées à l'eau savonneuse afin d'éviter l'adsorption du Ti par le verre des ballons.

3.3 Processus d'adsorption et caractérisation de la réaction au SEO-PCI

Afin de procéder à l'adsorption, la poudre obtenue avec le répliquat d'échantillons ayant suivi la délithiation, ainsi que la poudre de LTO (ou HTO ayant subi 0 h de délithiation), ont été utilisées. Pour chacune de ces poudres, une quantité de 15 mg a été pesée dans un tube de 15 mL. Cette étape a été réalisée en triplicat. Les quantités de poudre pesées ont été exposées à un volume de 5 mL d'une solution tampon de NH_3 (0,9 M)/ NH_4Cl (0,02 M) à un pH entre 10 et 11 contenant aussi du LiCl 300 ppm de manière à avoir une concentration de 3000 ppm HTO dans chaque tube. Les tubes ont été agités avec une plaque agitatrice de Fisherbrand pendant 24 h. Après l'agitation, 1,5 mL de solution a été prélevé de chaque tube pour la centrifugation. La centrifugation a eu lieu avec une centrifugeuse 5424 Eppendorf pour un délai de 15 minutes à une vitesse de 10 000 rpm. Après la

centrifugation, un prélèvement de 1 mL du surnageant a été effectué afin d'être conservé pour une analyse avec le SEO-PCI. Afin de pouvoir analyser ces échantillons avec le SEO-PCI, 9 mL de HNO_3 1,11 %, préparé à partir de HNO_3 68-70 % de pureté analytique, ont été ajoutés de manière à avoir une concentration de 1 % HNO_3 . Dans le but de mesurer les concentrations de Li adsorbés lors de l'agitation, une courbe d'étalonnage (0-50 ppm) a été préparée de la même manière que la technique indiquée précédemment.

Le processus d'adsorption a été effectué à nouveau avec la même méthode décrite plus haut, mais au lieu d'une solution tampon, 4 autres matrices ont été utilisées : une saumure synthétique avec du LiCl, une saumure synthétique sans du LiCl, de l'eau nanopure avec du LiCl et de l'eau nanopure sans du LiCl. Dans les saumures, différentes espèces chimiques s'y trouvaient en différentes concentrations. Elles sont affichées dans le tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Concentrations des différentes espèces chimiques dans les saumures

Espèce chimique	Concentration (ppm)
CaCl_2	2013,2
$\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	35 288,8
NaCl	34 024,9
KCl	2483,9

Na_2SO_4	5951,5
H_3BO_3	38,3
$\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	40,0
NaHCO_3	322,6

Les matrices avec du LiCl en avaient à une concentration de 4,2 ppm. Les 4 solutions synthétiques avaient un pH entre 10,5 et 11,5, ajusté avec du NaOH, pour favoriser l'adsorption du Li par le HTO et réduire la présence d'interférents. Il est important de préciser que le LiCl et toutes les espèces chimiques dans le tableau 2.3, sauf le NaHCO_3 , ont été ajoutés dans les saumures avant l'ajustement du pH de la solution. Le NaHCO_3 a été ajouté après l'ajustement du pH de la solution parce qu'il affecte ce dernier et agit en tant que tampon dans la solution. Les saumures n'ont été ni autoclavées, ni filtrées. Après l'ajout du NaHCO_3 , il y a eu beaucoup de précipitation. Comme il est expliqué à la section 4.1 du présent mémoire, le Mg^{2+} précipite à 99,939 % à un pH de 11. Après une nuit d'attente, le précipité était sédimenté au fond des solutions de saumures. Cependant, il est à noter que ces solutions, comme les matrices d'eau nanopure, étaient agitées juste avant l'ajout de 5 mL dans les tubes.

3.4 Analyses préliminaires aux expériences de délithiation et d'adsorption avec le logiciel Visual MINTEQ

Avant de procéder aux expériences de délithiation et d'adsorption, des analyses ont été effectuées avec le logiciel Visual MINTEQ afin de déterminer si du Li pouvait précipiter en milieu salin avec comme matrice une saumure de rejet de désalinisation. Visual MINTEQ est un logiciel pour les modèles d'équilibre chimiques utilisé pour calculer la spéciation des métaux, leur équilibre de solubilité et leur sorption pour des eaux naturelles. La saumure de rejet de désalinisation était composée de différents éléments chimiques et leurs concentrations sont situées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Concentrations des différents éléments chimiques dans la saumure de rejet de désalinisation utilisés pour des analyses avec le logiciel Visual MINTEQ

Élément chimique	Concentration (ppm)	Concentration (M)
Calcium (Ca)	727,20	0,018 14
Magnésium (Mg)	4218,94	0,173 58
Sodium (Na)	15 400,00	0,669 86
Potassium (K)	970,00	0,024 81
Carbonate (CO ₃)	230,38	0,003 84
Sulfate (SO ₄)	4024,60	0,041 90

Chlore (Cl)	35 103,75	0,990 15
Bore (B)	6,6930	0,000 62
Strontium (Sr)	13,3600	0,000 15
Li	0,7100	0,000 10
Vanadium (V)	2,4670	0,000 05

Cette composition de la saumure a été établie à partir d'une recette synthétique d'une saumure de rejet de désalinisation mesurée pour la centrale de Ras Sudr en Égypte (analyse fournie par le Centre d'excellence de recherche sur la désalinisation). Dans la recette, il y avait initialement différentes concentrations de baryum (Ba), chrome (Cr), cuivre (Cu), fer (Fe), manganèse (Mn), molybdène (Mo), nickel (Ni), silicium (Si), zinc (Zn), aluminium (Al), cadmium (Cd), cobalt (Co) et plomb (Pb) en plus de celles des éléments mentionnés plus haut. Elles se trouvent dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Concentrations des différents éléments chimiques dans la saumure de rejet de désalinisation non utilisés pour des analyses avec le logiciel Visual MINTEQ

Élément chimique	Concentration (ppm)
------------------	---------------------

Ba	-0,0750
Cr	0,2161
Cu	0,1509
Fe	0,2784
Mn	0,0859
Mo	0,1116
Ni	-0,2561
Si	-1,8320
Zn	-0,0112
Al	-0,7859
Cd	0,0035
Co	0,0264
Pb	0,5879

Comme les concentrations de Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Si, Zn, Al, Cd, Co et Pb étaient inférieures à la concentration de Li ou encore négatives, elles ont été exclues de la composition de la saumure pour l'analyse avec le logiciel Visual MINTEQ. Le pH de la saumure était de 8,1 et configuré tel quel pour l'analyse. Une autre analyse de la saumure de rejet de désalinisation avec le logiciel Visual MINTEQ avait également été réalisée à un pH de 11. Il est à noter que même si le V fait partie des éléments chimiques utilisés pour des analyses avec le logiciel Visual MINTEQ dans le tableau 2.4, aucune espèce chimique dans les saumures du tableau 2.3 comporte cet élément. Cela provient du fait que malgré une masse molaire élevée (50,942 g/mol), le V dans la saumure de rejet de désalinisation a une concentration molaire peu élevée par rapport à celle du Li.

3.5 Caractérisation de la structure cristalline du LTO et des adsorbants synthétisés

Afin de déterminer la structure cristalline du LTO et des adsorbants synthétisés, la poudre obtenue avec le répliquat d'échantillons ayant suivi la délithiation, ainsi que la poudre de LTO, ont été analysées par diffraction des rayons X (DRX) dont le modèle est un Empyrean 3. Pour ce faire, entre 50 et 100 mg de poudre de LTO et de chaque HTO ont été placés sur différents supports. Par la suite, ces supports ont été introduits sur l'échantillonneur. Les échantillons étaient ainsi prêts pour une analyse à la DRX.

3.6 Caractérisation de la morphologie du LTO et des adsorbants synthétisés

Afin de préparer les échantillons à analyser au microscope électronique à balayage (MEB), une quantité d'environ 50 mg de poudre pour le HTO 6 h et le HTO 477 h a été déposée sur un ruban

de carbone. Ce ruban de carbone était placé sur un support afin de procéder au recouvrement de ces échantillons qui ne sont pas de bons conducteurs d'électricité. Après recouvrement de ces échantillons par le platine, les échantillons ont été introduits dans le MEB dont le modèle est un JEOL JCM6000+. Comme le LTO est un bon conducteur d'électricité, il n'était pas nécessaire de procéder au recouvrement de cet échantillon et il a pu être placé sur un support qui allait dans l'appareil instrumental. Les échantillons de LTO, HTO 6 h et HTO 477 h ont été analysés au MEB.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

4.1 Mesures avec le logiciel Visual MINTEQ

Le logiciel Visual MINTEQ a été utilisé afin d'analyser l'état dissous et l'état précipité dans lesquels le Li et d'autres éléments se trouvent dans une saumure de rejet de désalinisation à pH 8,1.

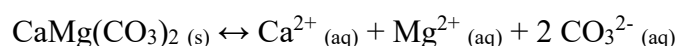
Tableau 4.1: Propriétés de différentes espèces chimiques dans la saumure de rejet à pH 8,1

Élément	Dissous (%)	Précipité (%)
Ca^{2+}	89,739	10,261
K^{+}	100	0
Li^{+}	100	0
Mg^{2+}	98,927	1,073
Na^{+}	100	0
CO_3^{2-}	3,015	96,985

Le tableau 4.1 montre qu'à un pH de 8,1, le Li^{+} dans la saumure de rejet est complètement dissout, ce qui permet la récupération de cet élément avec les tamis moléculaires développés dans ce projet. Néanmoins, le Mg^{2+} se dissout aussi à 98,927 %. Cela rend difficile l'extraction du Li par

adsorption parce qu'il s'agit d'un ion compétiteur (Jia et al., 2024; G. Zhao et al., 2023). En effet, ils ont des propriétés similaires comme le rayon ionique qui est de 0,076 nm pour le Li^+ et de 0,072 nm pour le Mg^{2+} . L'indice d'hydratation du Li^+ est de 5 et la durée de vie des molécules d'eau dans la couche d'hydratation est de 5×10^{-9} s quand le Li^+ est hydraté (G. Zhao et al., 2023). Du côté du Mg^{2+} , lorsqu'il est hydraté, son indice d'hydratation est de 6 et le débit d'échange est plus lent à 10^{-6} s. En conséquence, le rayon d'hydratation du Mg^{2+} (0,428 nm) est supérieur à celui du Li^+ (0,382 nm). Au niveau de la taille, ces 2 ions ont une grande similitude. Il est donc difficile pour un tamis ionique de différencier entre ces deux ions.

Avant de poursuivre sur la sélectivité du tamis ionique pour le Li^+ , il est aussi intéressant de constater pour l'analyse avec Visual MINTEQ qu'une espèce précipitant à un pH de 8,1 est la dolomite ordonnée. Selon l'analyse, elle a une concentration d'équilibre de $1,8617 \times 10^{-3}$ M. La formule chimique de la dolomite est $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (Robertson et al., 2022). L'équation chimique de la réaction de précipitation de la dolomite est la suivante :



Afin de calculer la constante du produit de solubilité (K_{ps}) de l'espèce, il est possible d'utiliser l'équation qui suit :

$$\text{p}K_{ps} = -\log K_{ps}$$

La valeur de $\text{p}K_{ps}$ se trouve sur aqion, un logiciel d'hydrochimie. Pour $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, elle équivaut à 17,09. En appliquant l'équation pour déterminer K_{ps} de la dolomite, une valeur de $8,13 \times 10^{-18}$ est trouvée. L'équation chimique de la réaction de précipitation et K_{ps} de la dolomite expliquent

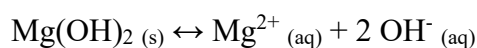
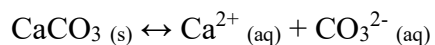
les résultats de pourcentages d'éléments dissous et précipités pour Ca^{2+} , Mg^{2+} et CO_3^{2-} dans le tableau 4.1.

Pour limiter la compétition entre le Li^+ et le Mg^{2+} , nous avons exploré les conditions qui pourrait réduire la présence de Mg^{2+} par rapport au Li^+ . Le tableau 4.2 montre qu'à un pH de 11, le Li^+ dans la saumure de rejet se dissout totalement encore une fois, mais le Mg^{2+} précipite à 99,939 %. Comme il précipite, l'adsorption du Li peut se dérouler sans crainte qu'il y ait des ions de Mg^{2+} dissous en compétition avec les ions de Li^+ . Selon le tableau 4.2, il est donc préférable de faire les expériences d'adsorption du Li en utilisant des matrices à pH 11 afin d'adsorber cet élément de façon sélective. Pour ce projet de recherche, les matrices préparées avaient ainsi un pH entre 10,5 et 11,5.

Tableau 4.2: Propriétés de différentes espèces chimiques dans la saumure de rejet à pH 11

Élément	Dissous (%)	Précipité (%)
Ca^{2+}	78,976	21,024
K^+	100	0
Li^+	100	0
Mg^{2+}	0,061	99,939
Na^+	100	0
CO_3^{2-}	0,642	99,358

Comme pour le tableau 4.1, il est possible de s'intéresser aux espèces qui précipitent à un pH de 11. Il s'agit de la calcite (CaCO_3) et la brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) avec des concentrations d'équilibre de $3,8144 \times 10^{-3} \text{ M}$ et $1,7343 \times 10^{-1} \text{ M}$ respectivement d'après l'analyse avec Visual MINTEQ. Les équations chimiques des réactions de précipitation de la calcite (de Moel et al., 2013) et de la brucite (Pokrovsky et Schott, 2002) sont respectivement :



La calcite et la brucite ont respectivement un pK_{ps} de 8,48 et 11,14 selon aqion. Ainsi, K_{ps} de CaCO_3 est de $3,31 \times 10^{-9}$ et celle de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ est de $7,24 \times 10^{-12}$. Ces K_{ps} sont plus élevées que celle calculée pour la dolomite. Les pourcentages de Ca^{2+} , Mg^{2+} et CO_3^{2-} précipités dans le tableau 4.2 sont également plus élevés que ceux dans le tableau 4.1 et concordent ainsi avec les valeurs de K_{ps} .

La figure 4.1 montre que dans la saumure de rejet à un pH de 8,1 et de 11, il y a plus de Li présent sous forme ionique à 77,811 % et 75,838 % respectivement que sous la forme de $\text{LiCl} (\text{aq})$ et de sulfate de Li (LiSO_4^-). Cela démontre que le Li^+ est disponible pour l'adsorption en grande quantité, même à un pH de 11.

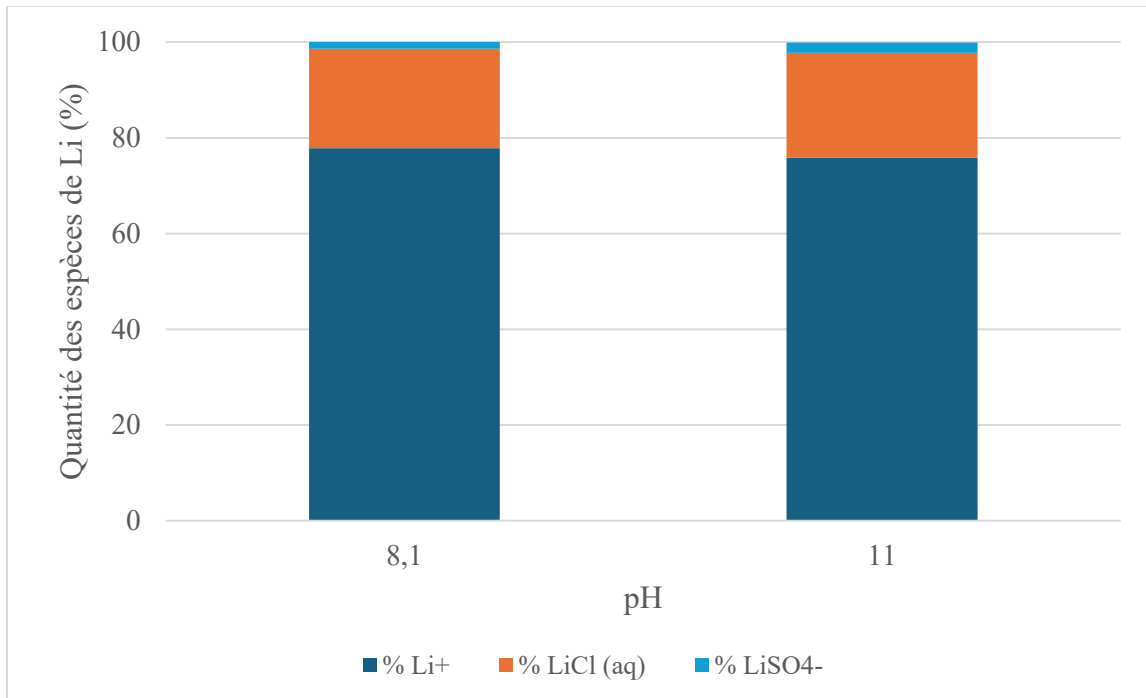
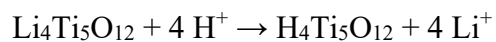


Figure 4.1 : Distribution des espèces de Li pour la saumure de rejet à pH 8,1 et 11

4.2 Mesures de la délithiation au SEO-PCI

La délithiation est un processus qui vise à libérer les ions de Li du précurseur de l'adsorbant (Tangkas et al., 2023). Ainsi, en exposant le précurseur de l'adsorbant à une solution avec des ions de H^+ , ces derniers remplacent les ions de Li^+ pendant la réaction. L'équation qui suit illustre cette réaction :



Dans cette étude, le précurseur de l'adsorbant est le LTO. En subissant la délithiation, il se transforme et devient de l'oxyde d'hydrogène à base de titane (HTO) qui est l'adsorbant dans ce projet de recherche.

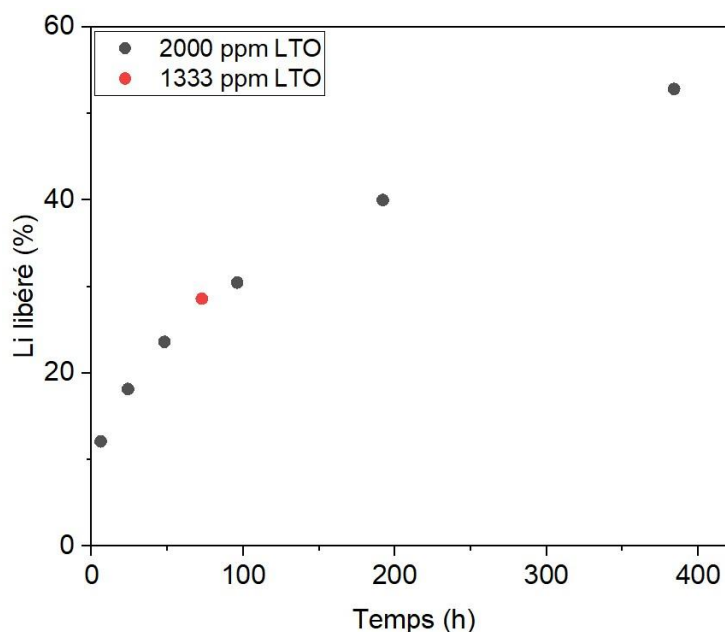


Figure 4.2 : Pourcentages du contenu total en Li du LTO libérés pour la première procédure de délithiation

La figure 4.2 présente la relation entre le pourcentage de Li libéré pendant la délithiation et le temps de délithiation pour les échantillons de 2000 ppm LTO et pour l'échantillon de 1333 ppm LTO. Il y a un seul point de 1333 ppm dans la figure 4.2 parce qu'une seule bouteille contenant une solution de 1333 ppm LTO a été utilisée pour faire un test de délithiation à cette concentration de LTO avant la deuxième procédure de délithiation. Chacun des 6 échantillons de 2000 ppm LTO a suivi la délithiation en duplicat et l'échantillon de 1333 ppm LTO, une fois. Une augmentation du Li libéré est observée. Plus le délai de délithiation augmente, plus le Li libéré augmente. Cela s'applique pour toutes les concentrations de LTO analysées sur un même graphique lorsque le Li libéré est mesuré en pourcentage. Avec ces échantillons ayant suivi la délithiation en guise de test,

la valeur la plus élevée de délithiation atteinte était de 52,85 % après 384 h de délithiation. Il pourrait être possible d'obtenir une valeur plus élevée de délithiation en réalisant cette même expérience de délithiation avec des délais de délithiation plus élevés pour une seule concentration de LTO, en utilisant un acide plus concentré ou encore en augmentant la température de réaction. Par exemple, pour le même matériau, Munni et al. ont obtenu 88 % de délithiation en 12 h de réaction en utilisant une solution de HCl à 0,1 M à 85 °C (Munni et al., soumis). À partir d'un LTO de type spinel $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Zhao et al. ont obtenu une délithiation allant de 50 à 98 % en faisant varier la concentration en HCl de 0,05 à 0,5 M (B. Zhao et al., 2023).

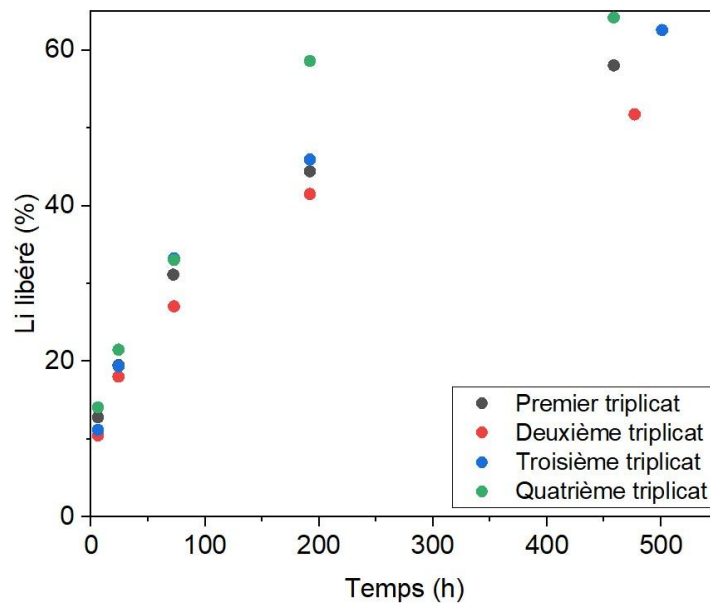


Figure 4.3 : Pourcentages de contenu en Li de LTO libérés pour la deuxième procédure de délithiation

La figure 4.3 présente la fonction du pourcentage de Li libéré lors de la délithiation par rapport au temps de délithiation pour les échantillons de 1333 ppm LTO. Encore une fois, une augmentation du Li libéré avec le temps de délithiation peut être constatée pour ces échantillons ayant suivi l'expérience 4 fois en triplicat. Comme il était supposé plus tôt, la valeur maximale de délithiation la plus élevée des 4 triplicats est de 64,20 % après 459 h de délithiation. Ce pourcentage de Li libéré signifie qu'il y a encore du Li au sein du LTO (Wang et al., 2023). Ainsi, ce HTO synthétisé à partir du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ peut être décrit comme un $\text{H}_2\text{Li}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de façon analogue à l'approche de Wang et al., dont le produit de la délithiation du LTO était un $\text{H}_3\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ d'après des mesures de concentrations de Li dans le HTO et le LTO établissant qu'environ 77 % du Li^+ dans le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avait été libéré (Wang et al., 2023). Les résultats du SEO-PCI implique donc que la structure du HTO généré par la délithiation du LTO est différente de celle du matériau initial. L'étude de Wang et al. 2023 est un échantillon d'une revue de littérature effectuée sur le sujet de la délithiation. Cette revue de littérature se trouve dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3: Performance de délithiation effectuée avec différents précurseurs de matériaux

Matériau	Concentration d'acide (M)	Temps (h)	Température (°C)	Li libéré (%)	Ti libéré (%)	Référence
H_2TiO_3	0,2	24	20	99-100	0 ~3,55 à 0,5 M d'acide	Chitrakar et al., <i>Dalton T.</i> , 2014
$\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	0,1	4-48	20	87-98	0,67-0,85 9,00-11,59 à 0,40 M d'acide	B. Zhao et al., 2023
$\text{H}_{1,6}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$	0,5	24	20	94,3	N/A	Disu et al., 2025
H_2TiO_3	0,15	12	60	~100	0,94	Zhang et al., 2025

					~1,00 après 24 h	
--	--	--	--	--	---------------------	--

En analysant les données du tableau 4.3, il est possible de constater que les pourcentages de Li libéré dans les différents articles sont élevés et assez près de 100 % dans certains cas. Ils ont été atteints dans des délais plus courts que 459 h comme 12 h. Dans le cas de Zhang et al., 2025, cela est dû à la température élevée de 60°C lors de la délithiation. Il est ainsi possible d’observer que la température est un facteur important à considérer afin de pouvoir atteindre un pourcentage de Li libéré élevé dans un délai court. Après cette constatation, si les expériences de délithiation étaient à refaire, une avenue à envisager serait ainsi de les faire à une température plus élevée que la température ambiante.

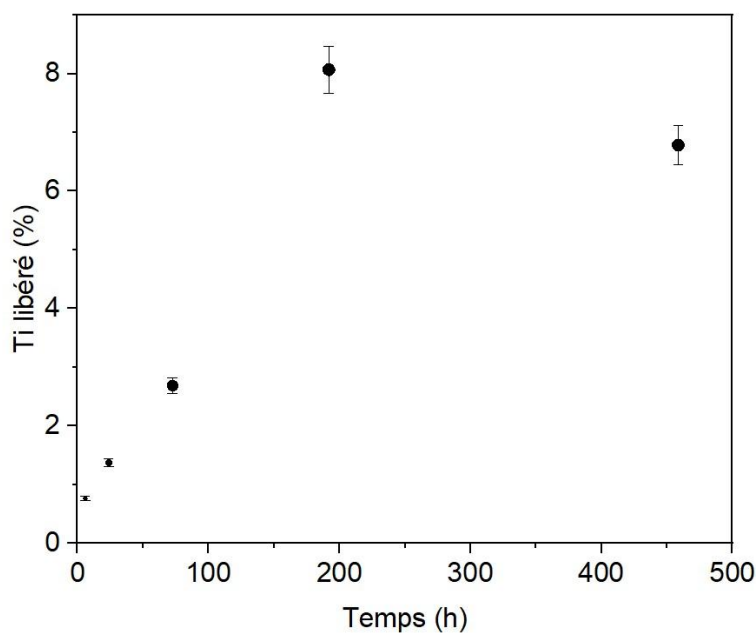


Figure 4.4 : Pourcentages de contenu en Ti de LTO libérés

Puisque le Ti au sein du LTO est un métal qui peut également être libéré pendant la délithiation du LTO, une analyse sur la libération du Ti au sein du LTO peut être effectuée. La relation entre le pourcentage de Ti libéré durant la délithiation et le temps de délithiation pour les échantillons de 1333 ppm LTO est représentée dans la figure 4.4. Il est possible d'observer une augmentation du Ti libéré avec le temps de délithiation pour ces échantillons ayant suivi la réaction en triplicat. La valeur la plus élevée de Ti libéré est de 8,07 % après 192 h de délithiation. Cela signifie qu'il y a une grande perte de Ti avec le délai de délithiation qui augmente. Cela est dû à la concentration de HCl utilisée. Pour ce projet de recherche, le LTO a été exposé à 0,3 M HCl pour synthétiser le HTO. Or, comme il est rapporté dans le tableau 4.3, Chitrakar et al., *Dalton T.*, 2014, et B. Zhao et al., 2023 ont démontré que plus la concentration de HCl est élevée, plus la perte de Ti est élevée. Les valeurs de 9,00 à 11,59 % à 0,4 M d'acide tirées de B. Zhao et al., 2023 concordent d'ailleurs avec la valeur de 8,07 % à 0,3 M d'acide dans la figure 4.4. En même temps, si la tendance des points est observée, on constate que de façon globale, le pourcentage de Ti libéré augmente avec le temps comme c'est le cas dans Zhang et al., 2025 : dans cet article, il est possible de constater un pourcentage de Ti libéré de 0,94 % après 12 h de délithiation et un autre d'environ 1,00 % après 24 heures de délithiation. Une diminution de pourcentage de Ti libéré peut toutefois être observée entre 192 h et 459 h de délithiation dans la figure 4.4. Cette diminution peut être une indication qu'un plateau commence au niveau du pourcentage de Ti libéré. Cela est possible d'après la figure 4 (e) dans Zhang et al., 2015 où le taux de perte de Ti se stabilise après environ 10 h de délithiation. Cependant, pour la délithiation en général illustrée dans la figure 4.4, il y a une augmentation de la perte de Ti avec le délai de délithiation. Les résultats de la figure 4.4 montrent ainsi qu'avec du 0,3 M HCl, les HTO 192 h et HTO 459 h ont subi une perte considérable de Ti pendant la délithiation.

Par extension, les résultats indiquent que la structure du matériau a été endommagée après ces temps de délithiation.

4.3 Caractérisation des matériaux délithiés et du précurseur d'adsorbant à la DRX

Comme les résultats du SEO-PCI indiquent un changement dans la composition du matériau durant la délithiation, une analyse de l'évolution de la structure du matériau a été réalisée par DRX. La figure 4.5 représente un diagramme du LTO et des HTO. Il est possible d'observer que l'intensité des pics du LTO est élevée alors qu'elle diminue graduellement quand l'adsorbant est de plus en plus délithié. Cela indique que la délithiation du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec du 0,3 M HCl était effective (Wang et al., 2023). Il est important de rappeler que la DRX permet de caractériser la structure cristalline et la composition des échantillons. Au niveau de la structure cristalline, les pics aux environs de $18,3^\circ$, $35,5^\circ$, $43,2^\circ$, $57,1^\circ$, $62,7^\circ$ et $66,0^\circ$ sont pointus et manifestent ainsi une cristallinité élevée (Vikram Babu et al., 2018). En ce qui concerne la composition, le léger déplacement des pics aux environs de $18,3^\circ$, $35,5^\circ$, $43,2^\circ$, $57,1^\circ$, $62,7^\circ$ et $66,0^\circ$ vers des angles plus élevés ($18,5^\circ$, $35,8^\circ$, $43,4^\circ$, $57,3^\circ$, $62,9^\circ$ et $66,2^\circ$) indique qu'il y a des modifications dans les paramètres du réseau cristallin à la suite de changements au sein de la structure du matériau dus à l'échange ionique entre Li^+ et H^+ comme d'autres études l'ont démontré (Chitrakar et al., 2014; Shoghi et al., 2021). L'intensité de ces pics diminue au fur et à mesure que le matériau est délithié et démontre ainsi que la cristallinité du matériau diminue avec la délithiation (Shoghi et al., 2021). Cela implique qu'il y a eu une déformation au niveau de la structure du HTO 459 h, le matériau le plus délithié, et que ce dernier a moins de Li^+ que de H^+ . De manière générale, en plus de l'intensité des pics, nous observons 2 pics entre les angles de 35° et 40° qui disparaissent peu à peu quand le HTO est de plus en plus délithié, ce qui indique un changement de phase cristalline avec la transformation du

LTO (qui contient beaucoup de Li^+) au HTO (qui contient moins de Li^+). Ce changement est dû aux différentes voies de liaison entre le Li et le H dans les couches de Ti-O (Xu et al., 2017). Au niveau de la pureté, du dioxyde de Ti (TiO_2) est observé aux angles de $27,49^\circ$ et $54,36^\circ$ pour le LTO et les HTO. Cela peut être dû à la réaction incomplète lors de l'exposition du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ au HCl (Wang et al., 2023). Les pics du LTO correspondent à ceux rapportés dans la littérature (Wang et al., 2023; Qi et Koenig, 2016).

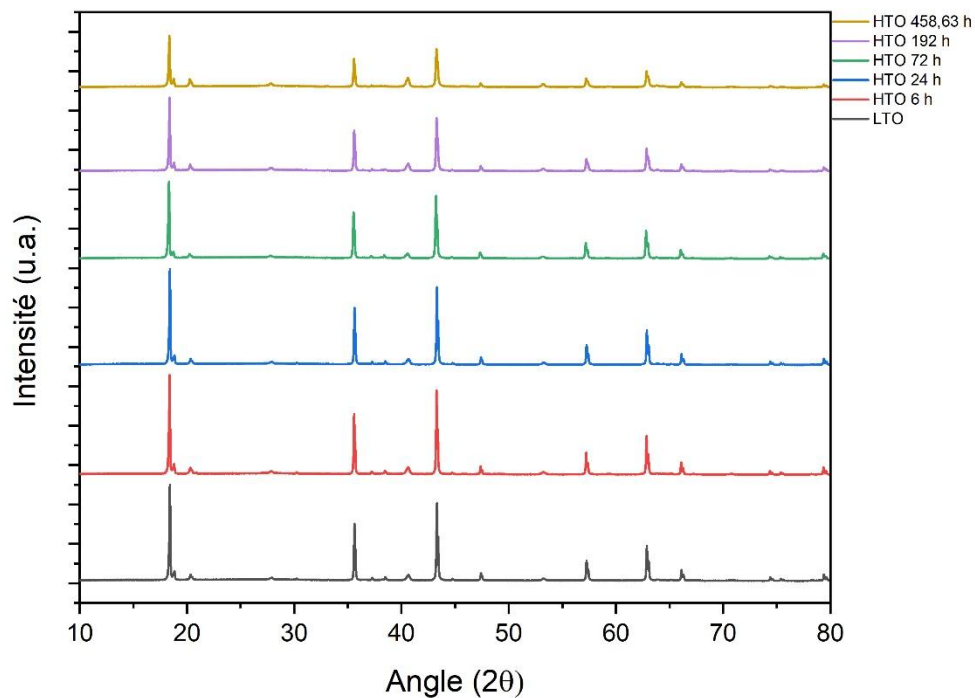


Figure 4.5 : Diagramme de la DRX du LTO et des HTO

4.4 Visualisation de la morphologie du précurseur d'adsorbant et de 2 matériaux délithiés au MEB

Les images du MEB se trouvent dans les figures 4.6, 4.7 et 4.8. En analysant ces images, il en ressort que la morphologie des échantillons obtenus n'est pas considérablement affectée par les

expériences de délithiation. D'après les résultats à X 7500, le LTO et les HTO ont une morphologie similaire et sont ainsi en accord avec ceux rapportés dans la littérature pour la délithiation du LTO en HTO (Ivanets et al., 2024). Cependant, les résultats à X 800 montrent une agglomération différente. En effet, pour le LTO, des particules détachées peuvent être observées. En observant les images des HTO 6 h et 477 h, il est possible de constater que les particules sont de plus en plus amalgamées. En d'autres mots, plus le précurseur de l'adsorbant est délithié, plus ses particules sont agglomérées. C'est une démonstration visible à une petite échelle du changement de la forme du matériau. Cette modification de la forme du matériau peut être reliée au changement de structure cristalline du matériau déterminée précédemment à la DRX.

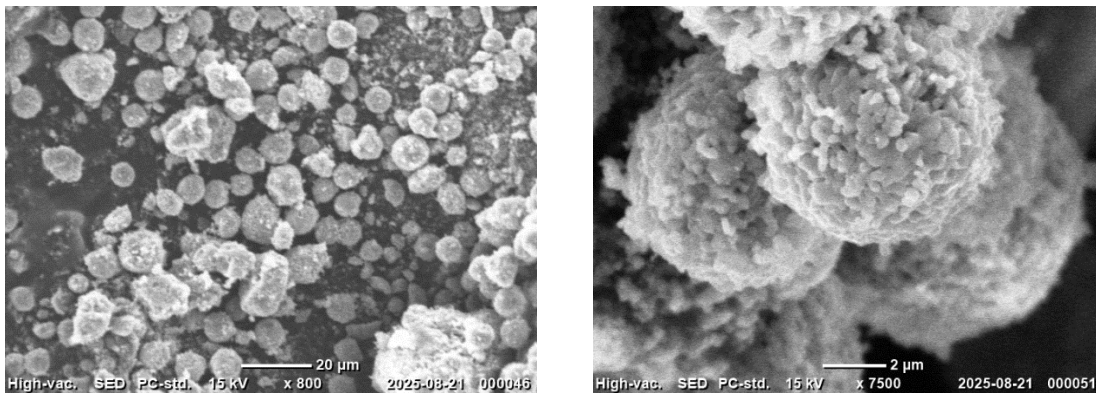


Figure 4.6 : Images du LTO obtenues au MEB

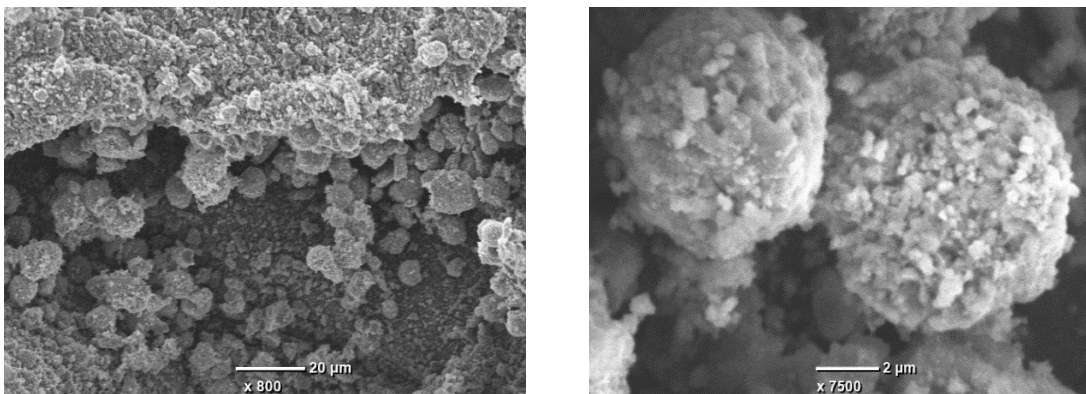


Figure 4.7 : Images du HTO 6 h obtenues au MEB

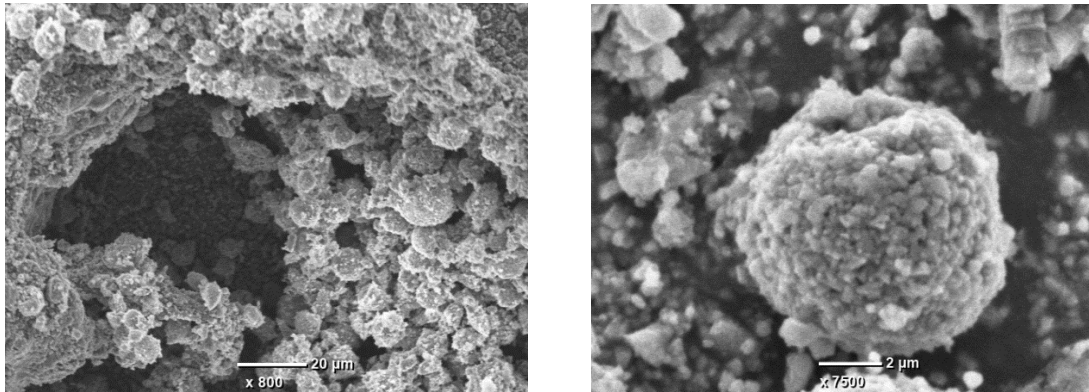
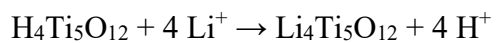


Figure 4.8 : Images du HTO 477 h obtenues au MEB

4.5 Mesures de l'adsorption au SEO-PCI

L'adsorption est la réaction inverse de la délithiation (Tangkas et al., 2023). Ainsi, en exposant l'adsorbant à une solution saline concentrée contenant des ions de Li, l'adsorbant capture les ions de Li par échange ionique. Cette réaction est illustrée par l'équation qui suit :



Dans cette étude, l'adsorbant est le HTO. En subissant l'adsorption, il se transforme et redevient du LTO.

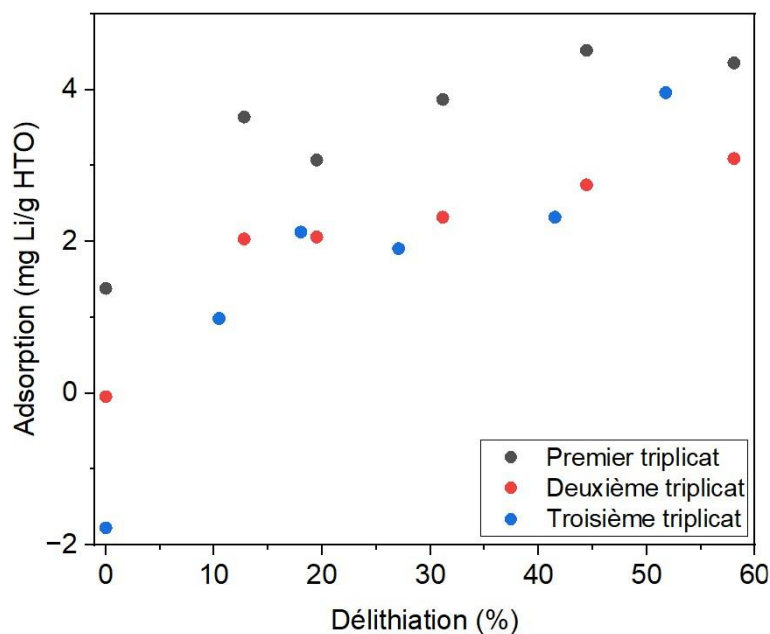


Figure 4.9 : Variation de la capacité d'adsorption du Li avec le degré de délithiation. Les expériences ont été réalisées dans une solution d'eau nanopure à un pH de 10,52 tamponnée ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$) avec 49,12 ppm Li^+

La figure 4.9 présente la relation entre la capacité d'adsorption du Li et le degré de délithiation pour la solution tampon de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ avec 49,12 ppm Li^+ sans ions compétiteurs. Le LTO et chaque HTO ont suivi l'adsorption 3 fois en triplicat. Une augmentation de l'adsorption est observée. Ainsi, plus le degré de délithiation augmente, plus la capacité d'adsorption du Li augmente dans une matrice pure (sans ions interférants). La valeur d'adsorption la plus élevée des 3 triplicats est de 4,52 mg Li/g HTO avec 44,44 % de délithiation obtenu après 192 h d'exposition du LTO au HCl 0,3 N. Cette valeur de capacité d'adsorption se situe dans la gamme de valeurs établies dans la littérature qui est de 3,0 à 76,7 mg/g (Sun et al., 2021). Il est aussi possible

d'observer des valeurs négatives d'adsorption pour le LTO avec les deuxième et troisième triplicats (-0,04 et -1,77 mg/g respectivement). Cela peut être dû au matériau qui libère du Li pendant la réaction d'adsorption vu que le LTO n'est pas du HTO à la base et qu'il a donc des ions de Li au sein de sa structure déjà. Après cette expérience d'adsorption dans une matrice pure, la capacité d'adsorption du Li peut aussi être testée dans une matrice avec des ions compétiteurs.

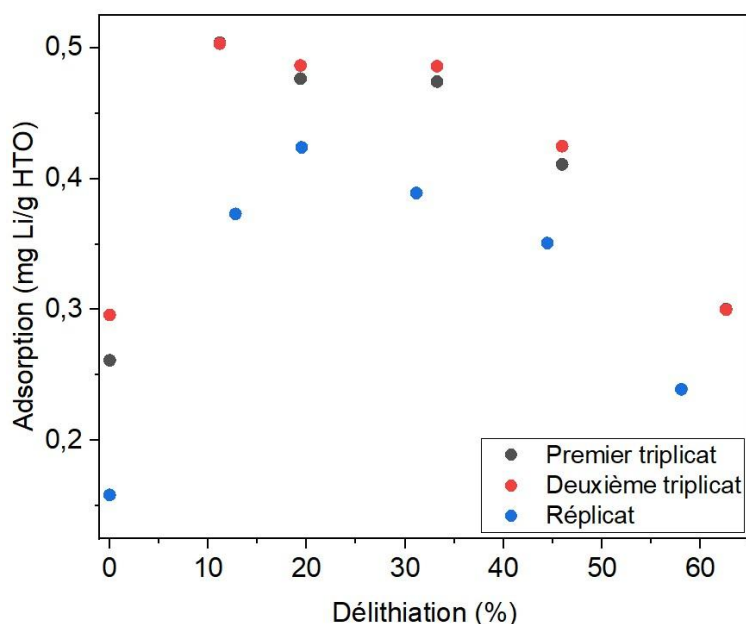


Figure 4.10 : Variation de la capacité d'adsorption du Li avec le degré de délithiation pour la matrice synthétique avec 0,70 ppm Li^+ et un pH de 11

La figure 4.10 présente la fonction de la capacité d'adsorption du Li par rapport au degré de délithiation pour la matrice synthétique avec 0,70 ppm Li^+ et d'autres ions compétiteurs. Cette concentration fut choisie pour être représentative des concentrations retrouvées dans les analyses de saumures de désalinisation réalisée par nos collaborateurs en Égypte. Cette fois-ci, sans tenir

compte du LTO, une diminution de l'adsorption est observée pour les HTO. Ainsi, plus le degré de délithiation augmente, plus la capacité d'adsorption du Li diminue dans une matrice où il y a des ions compétiteurs. La valeur d'adsorption la plus élevée des 2 triplicats et un réplicat est de 0,50 mg Li/g HTO avec 11,18 % de délithiation obtenu après 6 h d'exposition du LTO au HCl 0,3 N. Avant de discuter plus de ces observations, il est possible de vérifier si la relation décroissante obtenue pour la matrice synthétique avec 0,70 ppm Li^+ ne se reproduit pas avec une matrice pure avec 0,70 ppm Li^+ .

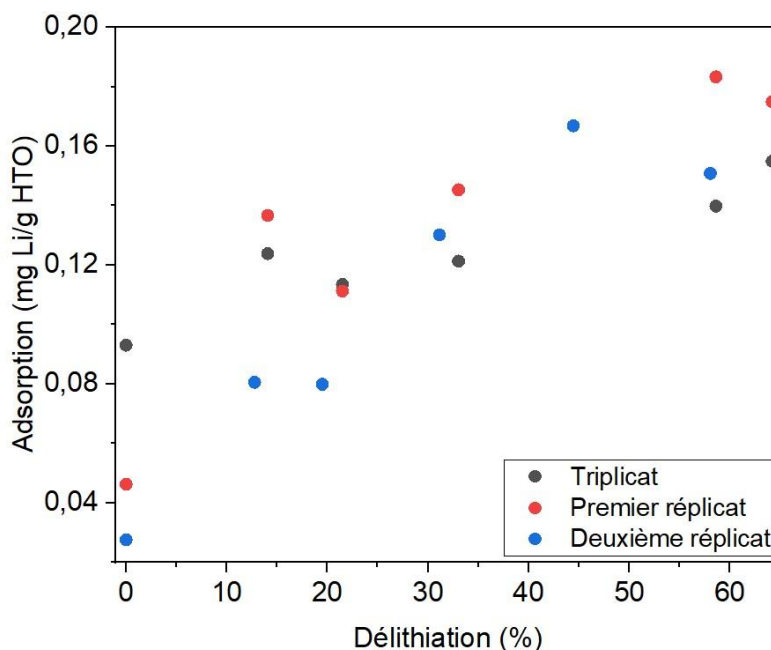


Figure 4.11 : Variation de la capacité d'adsorption du Li avec le degré de délithiation pour l'eau nanopure avec 0,70 ppm Li^+ et un pH de 11

La relation entre la capacité d'adsorption du Li et le degré de délithiation pour l'eau nanopure avec 0,70 ppm Li^+ est représentée dans la figure 4.11. Comme pour la solution tampon de $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$,

une augmentation de l'adsorption est observée pour les HTO. Plus le matériau est délithié, plus il est capable d'adsorber du Li dans une matrice sans ions interférants même à faible concentration de Li^+ initiale. La valeur d'adsorption la plus élevée des triplicat et 2 réplicats est de 0,18 mg Li/g HTO avec 58,61 % de délithiation obtenu après 192 h d'exposition du LTO au HCl 0,3 N.

Afin de calculer la capacité d'adsorption (q , mg/g) pour les 3 matrices, une équation venant de la littérature a été utilisée (Wang et al., 2023). Il s'agit de cette équation :

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

où C_0 (ppm) et C_e (ppm) sont les concentrations d'ions de Li initiale et à l'équilibre, V (L) est le volume de la solution et m (g) est la masse de l'adsorbant. C'est avec cette équation qu'il a été possible de calculer la capacité d'adsorption pour les 3 matrices aux différents degrés de délithiation et ainsi, de confirmer la première hypothèse pour ce projet de recherche comme quoi il y a une corrélation entre le degré de délithiation et la capacité d'adsorption du Li dans les eaux salines.

Néanmoins, la manière d'appliquer l'équation était différente pour la matrice synthétique et l'eau nanopure par rapport à la solution tampon. Alors que l'équation était appliquée tel quel pour la solution tampon, l'équation a été adaptée pour la matrice synthétique et l'eau nanopure. La C_e équivalait elle-même à la soustraction de 2 variables :

$$C_e = C_f + C_l$$

où C_f représente la concentration finale de Li dans le milieu (avec LiCl) par matériau et C_i correspond à la concentration de Li libéré dans la matrice sans LiCl par matériau. C'est pour cette raison que la matrice synthétique et l'eau nanopure ont été préparées une fois avec LiCl et une autre fois sans LiCl. De ce point de vue, il est aussi possible que les valeurs d'adsorption du LTO pour la solution tampon soient négatives parce qu'il n'y a pas eu de solution tampon $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ préparée sans LiCl.

Pour la matrice synthétique et l'eau nanopure, à l'exception de la valeur de 4,52 mg/g obtenue pour l'eau nanopure tamponnée ($\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$), les valeurs de capacité d'adsorption les plus élevées ne se situent pas dans la gamme de valeurs établies dans la littérature qui est de 3,0 à 76,7 mg/g (Tableau 2.2 du présent mémoire) en raison de la faible concentration de Li^+ initiale. Une autre raison pouvant expliquer les valeurs faibles d'adsorption est l'agitation des bouteilles contenant les 4 différentes matrices juste avant de procéder à l'adsorption comme il est dit à la fin de la section 3.3 du présent mémoire : en agitant les bouteilles, le précipité suivant l'ajout de NaHCO_3 a été dispersé dans les solutions, de manière à être présent dans les échantillons suivant l'adsorption. Sa présence réduisait la surface disponible de l'adsorbant lors de l'adsorption.

Si on se penche sur la matrice synthétique pour l'adsorption sélective, la capacité d'adsorption la plus élevée (0,50 mg Li/g HTO) se trouve à une délithiation de 11,18 % seulement alors qu'à une délithiation de 58,05 %, la capacité d'adsorption est la plus basse (0,24 mg Li/g HTO). Cela signifie que l'adsorbant le plus sélectif est celui qui est le moins délithié. Cela est plausible par rapport à la structure cristalline également. Comme il a été dit dans la discussion pour la DRX, la structure du HTO le moins délithié (6 h) est peu déformée alors que celle du HTO le plus délithié (459 h) est la plus déformée. Le HTO le moins déformé au niveau de sa structure est le plus sélectif, car il y a

peu d'espace entre les ions de Li de sa structure pour que d'autres ions s'y déposent. La deuxième hypothèse pour ce projet de recherche est ainsi confirmée, c'est-à-dire que plus le degré de délithiation est élevé, moins la sélectivité de l'adsorbant est élevée.

CONCLUSION

Ce projet de recherche fournit de nouveaux éclairages sur la corrélation entre le degré de délithiation et la capacité d'adsorption du Li dans les eaux salines, ainsi que sur la relation inversement proportionnelle entre le degré de délithiation et la sélectivité de l'adsorbant. Le Li peut être extrait des eaux salines et des saumures issues des rejets de désalinisation avec différent niveau d'efficacité selon les différentes conditions, comme le degré de délithiation de l'adsorbant, le pH de la solution dans laquelle a lieu l'adsorption (qui influence l'adsorption du Li^+ par le HTO ainsi que la spéciation des éléments interférents comme le Mg^{2+} dans l'eau) et la concentration initiale de Li^+ dans la matrice utilisée. Ces conditions peuvent être ajustées de sorte que l'extraction du Li soit la plus optimale possible. En plus d'observer l'augmentation de la capacité d'adsorption du Li par le HTO (l'adsorbant) avec la délithiation, il est aussi possible de constater une déformation de la structure cristalline de l'adsorbant avec le degré de délithiation qui augmente. Ces résultats soulignent l'importance de bien choisir les conditions utilisées pour préparer le tamis ionique HTO à partir du LTO, surtout pour des applications visant des eaux riches en ions interférents. Les travaux futurs faisant suite à ce mémoire devraient donc explorer les différentes conditions de délithiation (concentration d'acide, température, etc.) utilisées dans la littérature afin de mieux identifier l'approche idéale qui balance capacité d'adsorption et sélectivité. Une autre étape pouvant être réalisée serait de faire les expériences d'adsorption avec des matrices synthétiques et l'eau nanopure à pH 8,1 afin de vérifier l'effet des ions de Mg dissous sur l'adsorption au niveau expérimental. Les observations et conclusions développées durant ce projet offrent donc des directions importantes pour le développement de tamis ionique plus efficace pour l'extraction du Li des eaux salines au niveau industriel.

BIBLIOGRAPHIE

- Al-Absi, R. S., Abu-Dieyeh, M. et Al-Ghouti, M. (2021). Brine management strategies, technologies, and recovery using adsorption processes. *Environmental Technology & Innovation*, 22(101541). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101541>
- Ariza, M. J., Jones, D. J., Rozière, J., Chitrakar, R. et Ooi, K. (2006). Probing the Local Structure and the Role of Protons in Lithium Sorption Processes of a New Lithium-Rich Manganese Oxide. *Chemistry of Materials*, 18(7), 1885-1890. <https://doi.org/10.1021/cm052214r>
- Bao, L.-R., Zhang, J.-Z., Tang, W.-P. et Sun, S.-Y. (2023). Synthesis and adsorption properties of metal oxide-coated lithium ion-sieve from salt lake brine. *Desalination*, 546(116196). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.116196>
- Chagnes A. et Swiatowska J. (2016). Lithium process chemistry. *Elsevier*, Amsterdam
- Chen, S., Chen, Z., Wei, Z., Hu, J., Guo, Y. et Deng, T. (2021). Titanium-based ion sieve with enhanced post-separation ability for high performance lithium recovery from geothermal water. *Chemical Engineering Journal*, 410(128320). <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.128320>
- Chen, J., Lin, S. et Yu, J. (2020). Quantitative effects of Fe₃O₄ nanoparticle content on Li⁺ adsorption and magnetic recovery performances of magnetic lithium-aluminum layered double hydroxides in ultrahigh Mg/Li ratio brines. *Journal of Hazardous Materials*, 388(122101). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122101>
- Chitrakar, R., Kanoh, H., Miyai, Y. et Ooi, K. (2001). Recovery of Lithium from Seawater Using Manganese Oxide Adsorbent (H_{1.6}Mn_{1.6}O₄). *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(9), 2054-2058. <https://doi.org/10.1021/ie000911h>
- Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K. et Sonoda, A. (2014). Lithium recovery from salt lake brine by H₂TiO₃. *Dalton Transactions*, 43(23), 8933-8939. <https://doi.org/10.1039/C4DT00467A>
- Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K. et Sonoda, A. (2014). Synthesis of Iron-Doped Manganese Oxides with an Ion-Sieve Property: Lithium Adsorption from Bolivian Brine. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53(9), 3682-3688. <https://doi.org/10.1021/ie4043642>
- Cruces, E., Rojas-Cepeda, F., Rojas-Lillo, Y., Bonnail, E., Gaete-Fritz, M., Pérez-Mora, G., Cubillos, V., Montory, J. et Perreault, F. (2025). Combined toxicity of salinity, antiscalants, and coagulants in the sentinel kelp *Lessonia berteroana*: Implications for marine biomonitoring near desalination discharges. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 20(100879). <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.100879>
- de Moel, P. J., van der Helm, A. W. C., van Rijn, M., van Dijk, J. C. et van der Meer, W. G. J. (2013). Assessment of calculation methods for calcium carbonate saturation in drinking water for DIN 38404-10 compliance. *Drinking Water Engineering and Science*, 6(2), 115-124. <https://doi.org/10.5194/dwes-6-115-2013>

- Disu, B., Rafati, R., Haddad, A. S. et Muirhead, D. (2025). Maximizing Lithium Adsorption and Selectivity on Manganese-Based Ion Sieve: Effects of Thermal Treatment, Acid Content, and Operating Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 64(24), 11961-11980. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5c00735>
- D'Odorico, P., Chiarelli, D. D., Rosa, L., Bini, A., Zilberman, D. et Rulli, M.C. (2020). The global value of water in agriculture. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 117(36), 21985-21993. <https://doi.org/10.1073/pnas.2005835117>
- Dong, D. Q., Wang, W. X. et Wang, M. L. (2014). Preparation of 3DON $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Behavior of Li^+ Ion Exchange. *Applied Mechanics and Materials*, 618, 175-179. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.618.175>
- Elimelech, M. et Phillip, W. A. (2011). The Future of Seawater Desalination: Energy, Technology, and the Environment. *Science*, 333(6043), 712-717. <https://doi.org/10.1126/science.1200488>
- Farahbakhsh, J., Arshadi, F., Mofidi, Z., Mohseni-Dargah, M., K  k, C., Assefi, M., Soozanipour, A., Zargar, M., Asadnia, M., Boroumand, Y., Presser, V. et Razmjou, A. (2024). Direct lithium extraction: A new paradigm for lithium production and resource utilization. *Desalination*, 575(117249). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2023.117249>
- Flexer, V., Baspineiro, C. F. et Galli, C. I. (2018). Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. *Science of The Total Environment*, 639, 1188-1204. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.05.223>
- Gao, J.-m., Du, Z., Zhao, Q., Guo, Y. et Cheng, F. (2021). Enhanced Li^+ adsorption by magnetically recyclable iron-doped lithium manganese oxide ion-sieve: Synthesis, characterization, adsorption kinetics and isotherm. *Journal of Materials Research and Technology*, 13, 228-240. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.04.073>
- Gu, D., Sun, W., Han, G., Cui, Q. et Wang, H. (2018). Lithium ion sieve synthesized via an improved solid state method and adsorption performance for West Taijinar Salt Lake brine. *Chemical Engineering Journal*, 350, 474-483. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.191>
- Hu, H., Guo, J., Liu, M., Li, Y., Wu, B., Xiong, L., Chen, S., Tian, B. et Zhuang, L. (2022). Preparation and characterization of high-stability lithium ion-sieves with aluminosilicate framework. *Hydrometallurgy*, 213(105929). <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105929>
- Ivanets, A., Bicheva, E., Prozorovich, V., Kouznetsova, T., Aimbetova, I. O. et Su, X. (2024). Effect of Ti-containing precursors on structure and adsorption performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and Li_2TiO_3 oxides to Li^+ ions. *Separation and Purification Technology*, 335(125986). <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2023.125986>

- Jeppson, D. W., Ballif, J. L., Yuan, W. W. et Chou, B. E. (1978). Lithium literature review: lithium's properties and interactions. <https://doi.org/10.2172/6885395>
- Jia, R., Wu, L. K., Xu, Z. L., Hedar, M., Luo, L. H., Wu, Y. Z., Li, H. X., Tong, Y. H. et Xu, S. J. (2024). Efficient separation of $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$ via positively charged TFN membrane based on the PEI interlayer. *Chemical Engineering Science*, 284(119523). <https://doi.org/10.1016/J.CES.2023.119523>
- Jiang, H., Yang, Y., Sun, S. et Yu, J. (2020). Adsorption of lithium ions on lithium-aluminum hydroxides: Equilibrium and kinetics. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 98(2), 544-555. <https://doi.org/10.1002/cjce.23640>
- Kanoh, H., Ooi, K., Miyai, Y. et Katoh, S. (1993). Electrochemical Recovery of Lithium Ions in the Aqueous Phase. *Separation Science and Technology*, 28(1-3), 643-651. <https://doi.org/10.1080/01496399308019512>
- Khan, M., Al-Asbi, R. S., Khraisheh, M. et Al-Ghouthi, M. A. (2021). A better understanding of seawater reverse osmosis brine: Characterizations, uses, and energy requirements. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 4(100165). <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100165>
- Kiriukhin, M. Y. et Collins, K. D. (2002). Dynamic hydration numbers for biologically important ions. *Biophysical Chemistry*, 99(2), 155-168. [https://doi.org/10.1016/S0301-4622\(02\)00153-9](https://doi.org/10.1016/S0301-4622(02)00153-9)
- Likhachev, D. S. et Li., F.-C. (2013). Large-scale water desalination methods: a review and new perspectives. *Desalination and Water Treatment*, 51(13-15), 2836-2849. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.750792>
- Lin, H., Yu, X., Li, M., Duo, J., Guo, Y. et Deng, T. (2019). Synthesis of Polyporous Ion-Sieve and Its Application for Selective Recovery of Lithium from Geothermal Water. *ACS Appl Mater Interfaces*, 11(29), 26364-26372. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b07401>
- Liu, Q., Xing, H., Zhang, Y., Zhao, Y., Rong, M., Liu, H. et Yang, L. (2024). Highly hydrophilic H_2TiO_3 ion sieve with neodymium (Nd) doping enables fast and high-efficiency Li extraction. *Separation and Purification Technology*, 345(127263). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127263>
- Loganathan, P., Naidu, G. et Vigneswaran, S. (2017). Mining valuable minerals from seawater: A critical review. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 3(1), 37-53. <https://doi.org/10.1039/c6ew00268d>
- Luo, T., Abdu, S. et Wessling, M. (2018). Selectivity of ion exchange membranes: A review. *Journal of Membrane Science*, 555, 429-454. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.051>

- Moazeni, M., Hajipour, H., Askari, M. et Nusheh, M. (2015). Hydrothermal synthesis and characterization of titanium dioxide nanotubes as novel lithium adsorbents. *Materials Research Bulletin*, 61, 70-75. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.09.069>
- Morgante, C., Herrero-Gonzalez, M., Lopez, J., Imholze, J., Boffa, V., Ibañez, R. et Cortina, J. L. (2026). A global outlook of the desalination industry and state-of-the-art technologies for brine valorisation. *Desalination*, 621(119718). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.119718>
- Munni, A., Fisher, T.M., Ansari, A., Cha-Cossette, T., Ali, M.E.A., Boyer, T.H. et Perreault, F. Performance of Delithiated Ion-Sieve Material in Lithium Adsorption and Desorption: Direct Addition and Membrane Immobilization Approaches. Soumis à *Separation Science and Technology*.
- Mustika P. C. B. W., Sutijan S. et Petrus H. T. B. M. (2021). Effect of operating conditions on the flux recovery of lithium from geothermal brine using forward osmosis. *AIP Conference Proceedings*, 2349(1), 020056. <https://doi.org/10.1063/5.0052894>
- Nie, Z., Bu, L., Zheng, M. et Huang, W. (2011). Experimental study of natural brine solar ponds in Tibet. *Solar Energy*, 85(7), 1537-1542. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.04.011>
- Pokrovsky, O. S. et Schott, J. (2002). Experimental study of brucite dissolution and precipitation in aqueous solutions: Surface speciation and chemical affinity control. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(1), 31-45. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00238-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00238-2)
- Qi, Z. et Koenig, G. M. (2016). A carbon-free lithium-ion solid dispersion redox couple with low viscosity for redox flow batteries. *Journal of Power Sources*, 323, 97-106. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2016.05.033>
- Robertson, H. A., Corlett, H., Hollis, C. et Whitaker, F. F. (2022). Solubility product constants for natural dolomite (0-200°C) through a groundwater-based approach using the usgs produced water database. *American Journal of Science*, 322, 593-645. <https://doi.org/10.2475/04.2022.03>
- Shoghi, A., Ghasemi, S., Askari, M., Khosravi, A., Hasan-Zadeh, A. et Alamolhoda, A. A. (2021). Spinel $\text{H}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ nanotubes for Li recovery from aqueous solutions: Thermodynamics and kinetics study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1), 104679. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2020.104679>
- Shi, X., Zhou, D., Zhang, Z., Yu, L., Xu, H., Chen, B. et Yang, X. (2011). Synthesis and properties of $\text{Li}_{1.6}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ and its adsorption application. *Hydrometallurgy*, 110(1-4), 99-106. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.09.004>
- Su, H., Li, Z., Zhang, J., Liu, W., Zhu, Z., Wang, L. et Qi, T. (2020). Combining Selective Extraction and Easy Stripping of Lithium Using a Ternary Synergistic Solvent Extraction System through Regulation of Fe^{3+} Coordination. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(4), 1971-1979. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b06432>

- Sujoto V. S. H., Sutijan, Astuti W., Mufakhir, F. R. et Petrus, H. T. B. M. (2021). Lithium recovery from synthetic geothermal brine using electrodialysis method. *IOP Conference Series: Earth Environmental Science*, 882(012003). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/882/1/012003>
- Sun, Y., Wang, Q., Wang, Y., Yun, R. et Xiang, X. (2021). Recent advances in magnesium/lithium separation and lithium extraction technologies from salt lake brine. *Separation and Purification Technology*, 256(117807). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117807>
- Talens Peiró, L., Villalba Méndez, G. et Ayres, R.U. (2013). Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook. *JOM*, 65(8), 986-996. <https://doi.org/10.1007/s11837-013-0666-4>
- Tangkas, I. W. C. W. H., Astuti, W., Sutijan, Sumardi, S. et Petrus, H. T. B. M. (2021). Lithium titanium oxide synthesis by solid-state reaction for lithium adsorption from artificial brine source. *IOP Conference Series: Earth Environmental Science*, 882(012005). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/882/1/012005>
- Tangkas, I. W. C. W. H., Sujoto, V. S. H., Astuti, W., Jenie, S. N. A., Anggara, F., Utama, A. P., Petrus, H. T. B. M. et Sutijan. (2023). Synthesis of Titanium Ion Sieves and Its Application for Lithium Recovery from Artificial Indonesian Geothermal Brine. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 9(2), 613-624. <https://doi.org/10.1007/S40831-023-00664-7/FIGURES/15>
- Tansel, B. (2012). Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects. *Separation and Purification Technology*, 86, 119-126. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2011.10.033>
- Tian, L., Ma, W. et Han, M. (2010). Adsorption behavior of Li^+ onto nano-lithium ion sieve from hybrid magnesium/lithium manganese oxide. *Chemical Engineering Journal*, 156(1), 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.008>
- U.S Geological Survey (2022). Mineral commodity summary - Lithium carbonate. U.S. Geol Surv 2021-2022
- Vikram Babu, B., Vijaya Babu, K., Tewodros Aregai, G., Seeta Devi, L., Madhavi Latha, B., Sushma Reddi, M., Samatha, K., et Veeraiah, V. (2018). Structural and electrical properties of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion batteries. *Results in Physics*, 9, 284-289. <https://doi.org/10.1016/J.RINP.2018.02.050>
- Vikström, H., Davidsson, S. et Höök, M. (2013). Lithium availability and future production outlooks. *Applied Energy*, 110, 252-266. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.005>
- Volkov, A. G., Paula, S. et Deamer, D. W. (1997). Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 42(2), 153-160. [https://doi.org/10.1016/S0302-4598\(96\)05097-0](https://doi.org/10.1016/S0302-4598(96)05097-0)

- Wang, S., Li, P., Cui, W., Zhang, H., Wang, H., Zheng, S. et Zhang, Y. (2016). Hydrothermal synthesis of lithium-enriched β - Li_2TiO_3 with an ion-sieve application: excellent lithium adsorption. *RSC Advances*, 6(104), 102608-102616. <https://doi.org/10.1039/C6RA18018C>
- Wang, Q., Li, M., Zhao, B., Meng, B., Chen, W., Jiang, Z., He, X., Li, B., Li, X. yan et Lin, L. (2023). Electricity facilitates the lithium sorption from salt-lake brine by $\text{H}_3\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ nanoparticles: Kinetics, selectivity and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 471(144532). <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2023.144532>
- Xu, X., Zhou, Y., Fan, M., Lv, Z., Tang, Y., Sun, Y., Chen, Y. et Wan, P. (2017). Lithium adsorption performance of a three-dimensional porous H_2TiO_3 -type lithium ion-sieve in strong alkaline Bayer liquor. *RSC Advances*, 7(31), 18883-18891. <https://doi.org/10.1039/C7RA01056G>
- Zandevakili, S., Ranjbar, M. et Ehteshamzadeh, M. (2014). Recovery of lithium from Urmia Lake by a nanostructure MnO_2 ion sieve. *Hydrometallurgy*, 149, 148-152. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.08.004>
- Zandevakili, S., Ranjbar, M. et Ehteshamzadeh, M. (2015). Improvement of lithium adsorption capacity by optimising the parameters affecting synthesised ion sieves. *Micro & Nano Letters*, 10(2), 58-63. <https://doi.org/10.1049/mnl.2014.0342>
- Zhang, G., Zhang, J., Zhou, Y., Qi, G., Wu, Y., Hai, C. et Tang, W. (2019). Synthesis of aluminum-doped ion-sieve manganese oxides powders with enhanced adsorption performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583(123950). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.123950>
- Zhang, J., Xi, W., Hu, J., Han, Q., Zhang, Y., Huang, S., Wang, R., Wang, H., Gong, Y. et Jin, J. (2025). Optimizing lithium extraction from brines using fluoride-doped lithium titanate in hybrid capacitive deionization. *Desalination*, 615(119257). <https://doi.org/10.1016/j.desal.2025.119257>
- Zhang, Q.-H., Li, S.-P., Sun, S.-Y., Yin, X.-S. et Yu, J.-G. (2010). LiMn_2O_4 spinel direct synthesis and lithium ion selective adsorption. *Chemical Engineering Science*, 65(1), 169-173. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.06.045>
- Zhang, Q., Hai, C., Sun, Y., Gao, Y., Dong, S., Ma, L., He, X., Xu, Q. et Zhou, Y. (2025). Formation and working mechanisms of layered $\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ adsorbents for effectively recovering Li^+ from oil-gas field brines. *Separation and Purification Technology*, 354(128998). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.128998>
- Zhao, B., Qiao, Y., Qian, Z., Wei, W., Li, J., Wu, Z. et Liu, Z. (2023). Unraveling the Li^+ desorption behavior and mechanism of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ with different facets to enhance lithium extraction. *Journal of Materials Chemistry A*, 11(13), 7094-7104. <https://doi.org/10.1039/d2ta10016a>

- Zhao, G., Zhang, Y., Li, Y., Pan, G. et Liu, Y. (2023). Positively charged nanofiltration membranes for efficient $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ separation from high $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^{+}$ ratio brine. *Advanced Membranes*, 3(100065). <https://doi.org/10.1016/J.ADVMEM.2023.100065>
- Zhao, Z., Si, X., Liu, X., He, L. et Liang, X. (2013). Li extraction from high Mg/Li ratio brine with $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ as electrode materials. *Hydrometallurgy*, 133, 75-83. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.013>