

Ernesto Julio Calvo  
INQUIMAE, FCEN, UBA

# Nuevos métodos de extracción directa de litio

## Impacto en la explotación sustentable de los salares de la puna

**L**a creciente demanda de litio para almacenamiento de energía en electromovilidad (vehículos eléctricos), electrónica móvil y almacenamiento de energías renovables intermitentes ha llevado el precio de 4500 dólares, en 2020, por tonelada de carbonato de litio equivalente (LCE, por su sigla en inglés) a 72.000 dólares en marzo 2022. El consumo global de litio para baterías se incrementó del 23% en 2010 a 65% en 2020 y el consumo global total de litio en 2020 fue de unas 440.000 toneladas mientras que para 2030 se proyecta una demanda mundial de 1,793 miles de toneladas, por lo que se estiman precios en alza en los próximos años.

Existen dos fuentes de litio: roca (por ejemplo, espodumeno) o arcillas conteniendo litio (como la de Sonora en México o Nevada en Estados Unidos) y salmueras de

salares de altura (como el 'triángulo del litio' de Uyuni, Bolivia; Atacama, Chile; la puna argentina; Clayton Valley en Nevada, Estados Unidos y en el norte de China), fluidos geotérmicos, agua de mar y otros. Los salares continentales se concentran en el triángulo del litio con el 65% de los recursos globales.

La extracción de roca por molienda y lixiviado ácido es muy simple, pero tiene un costo de 9.000 dólares por tonelada y mayor impacto ambiental que la extracción a partir de salmueras continentales, a solo 3.500 dólares por tonelada. La extracción de arcillas en México y Nevada por tratamiento ácido aún está en desarrollo. Aunque la recuperación de litio en salmueras tiene menor costo, es lenta y produce residuos. Los mayores recursos de litio están en el agua de mar, pero su concentración es 10.000 veces menor que la de las salmueras, lo que hace

### ¿DE QUÉ SE TRATA?

Extracción de litio. Métodos directos. Sus ventajas y desventajas.

su extracción mucho más costosa. Alternativamente, se puede extraer litio de fluidos geotérmicos, por ejemplo en Salton Sea (California) y Cornwall (Reino Unido) y de aguas de formaciones de petróleo. Una fuente secundaria de litio son los líquidos del reciclado de baterías de ion litio que cobrarán importancia en la década de 2030.

La producción mundial del litio en 2020 fue de 440.194 toneladas. La Argentina produce unas 35.000 ton/año en dos empresas extranjeras, Livent (en el salar de Hombre Muerto, Catamarca) con 20.000 ton/año, y Orocobre-Toyota (en el salar de Olaroz, Jujuy) con 15.000 ton/año. Según informes de la Secretaría de Minería hay otros veinte proyectos en marcha, pero aún no han llegado a la etapa de producción. Minera Exar (Lithium Americas de Canadá y Gangfeng de China) en el salar de Olaroz-Cauchari estaría comenzando la producción a fines de 2022 por el método tradicional y la empresa francesa Eramet proyecta comenzar la producción en gran escala en 2024.

## ¿Cómo se extrae el litio actualmente?

El método por evaporación y agregado de cal-soda utilizado en la actualidad consiste en el bombeo de salmuera de la profundidad del salar, concentrado en pozas de enorme extensión y poca profundidad durante un período de 12-18 meses bajo radiación solar. La recristalización fraccionada de las diferentes sales contenidas en la salmuera ocurre por precipitación secuencial de los cloruros de sodio, potasio y magnesio, como halita (NaCl), sivinita (NaCl + KCl), carnalita ( ) y bischoffita ( ). En este proceso las condiciones climáticas, estación seca o de lluvias, influyen en el rendimiento. El desarrollo de un salar lleva más de siete años y la química particular de cada salar define el proceso; por ejemplo, las salmueras de Bolivia y China tienen alta relación magnesio a litio, y requieren una química vía sulfatos más compleja que la de cloruros que se emplea en la Argentina y Chile. El líquido resultante rico en cloruro de litio se transporta por tuberías a la planta química donde se separan boratos por extracción con solventes, mientras que el calcio y el magnesio se separan por agregado de cal o de carbonato de sodio en frío y, luego de filtrar los sólidos, se precipita el carbonato de litio al agregar carbonato de sodio a 85°C. Posteriormente se lava y seca el carbonato de litio de baja pureza o bien se alcanza grado batería (más del 99,6%).

Actualmente la empresa australiana Orocobre (asociada a Toyota Tsusho, de Japón) produce carbonato de litio de grado comercial en Jujuy y agrega valor para

transformarlo en hidróxido de litio hidratado o carbonato de litio de grado batería en Japón.

La empresa norteamericana Livent (anteriormente FMC) produce carbonato de litio en Catamarca a partir de salmueras del salar de Hombre Muerto y cloruro de litio en Güemes (Salta) que se exportan, vía el paso de Jama, desde el puerto de Antofagasta en Chile.

La eficiencia de extracción del proceso actual de evaporación conocido como 'cal-soda' no excede el 30-40% debido a la alta solubilidad del carbonato de litio, aun a 85°C (9,5 gramos por litro).

## Nuevos métodos de extracción directa

En los últimos años se extendió apreciablemente el desarrollo de métodos de obtención de sales de litio alternativos a las tecnologías tradicionales como la lixiviación de espodumeno (aluminio-silicato de litio) y la evaporación de salmueras bajo radiación solar con agregado de cal y soda Solvay. Estos nuevos métodos de extracción directa de litio (DEL, por su sigla en inglés) reducen el tiempo de procesamiento. Ellos son los siguientes:

- Absorción específica de iones litio en materiales de intercalación inorgánicos como el óxido de manganeso y litio: (LMO), el óxido de titanio y litio: (LTO) y el cloro-aluminato de litio: o gibbsita.
- Intercambio iónico  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  con óxidos de manganeso como  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ .
- Extracción por solventes con moléculas secuestrantes específicas del ion litio como los óxidos de fosfina.
- Nanofiltración con membranas selectivas al ion litio.
- Electrodiálisis directa de salmueras (electrólisis con membranas).
- Extracción electroquímica utilizando materiales de intercalación de litio en cátodos de baterías de ion litio como  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) o  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (LMO).
- Precipitación de fosfato de litio y posterior electrodiálisis para obtener  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  de alta pureza

En todos estos métodos se busca separar selectivamente al ion litio de los otros componentes de las salmueras. Estas son fluidos complejos, como se aprecia en la tabla 1, donde se comparan las composiciones de salmueras de Sudamérica, en particular la relación Mg/Li que es un factor crítico que determina la eficiencia de los métodos actuales.

Salar	Li <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	B <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Mg/Li
Uyuni	0,350	87,50	27,20	6,50	156,90	8,50	0,20	18,6
Hombre Muerto	1,268	103,24	14,20	3,09	182,00	11,38	1,62	3,4
Olaroz	1,280	115,0	107,8	2,62	84,98	11,33	0,78	2,0
Atacama	1,480	100,70	19,90	9,80	156,00	14,09	N/A	6,6

**Tabla 1.** Composición media de salmueras en el triángulo del litio (gramos por litro)

La principal ventaja en todos estos métodos es el tiempo de extracción, que es de horas en lugar de los 12 a 18 meses requeridos por la evaporación.

Otro aspecto importante a considerar es el enorme volumen de salmuera que debe tratarse en la evaporación. A concentraciones típicas de 500 a 1000 mg por litro de litio, para extraer una tonelada de litio (o 5 toneladas de carbonato de litio equivalente, LCE) deben evaporarse entre 1000 y 2000 metros cúbicos de salmuera, o sea, del orden del millón de litros de salmuera. Además, este proceso demanda enormes superficies (miles de hectáreas) y largos tiempos de evaporación.

Los métodos de extracción directa, además de rápidos, tienen menor consumo de agua; no dependen de condiciones climáticas ni de la composición de la salmuera, tienen alto rendimiento (70-90%) y, en general, tienen menor efecto sobre el medio ambiente.

Analicémoslos:

### Intercambio iónico Li<sup>+</sup>/H<sup>+</sup> con óxidos de manganeso o titanio

Un grupo japonés inició estudios de captación de litio en agua de mar en los años 90. En este caso la absorción por intercambio iónico entre iones Li<sup>+</sup> contenidos en las salmueras o el agua de mar y los iones hidrógeno H<sup>+</sup> en un óxido tal como H<sub>1.33</sub>Mn<sub>1.67</sub>O<sub>4</sub>/Li<sub>1.33</sub>Mn<sub>1.67</sub>O<sub>4</sub>, H<sub>1.6</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub>/Li<sub>1.6</sub>Mn<sub>1.6</sub>O<sub>4</sub> o en H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>/Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> ocurre por intercambio iónico. El litio se absorbe como ion desnudo, es decir, necesita perder el agua de hidratación que lo rodea en medio acuoso, Li(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>+</sup>. La selectividad del litio sobre otros cationes (iones positivos) presentes en la salmuera como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, etcétera, se debe al tamaño pequeño del ion litio y a la cavidad que los recibe en el óxido anfitrión como huésped. Los radios iónicos de los iones hidratados litio (0,74nm) y magnesio (0,72nm) son similares; sin embargo, la energía de hidratación que liga al catión con las moléculas de agua más cercanas es mucho mayor para el Mg<sup>2+</sup> que para el Li<sup>+</sup> (1900 versus 475kJ/mol) por lo que el último se absorbe selectivamente. Como comparación se requieren 44kJ/mol para evaporar 18g de agua.

La necesidad de perder la atmósfera de agua del ion

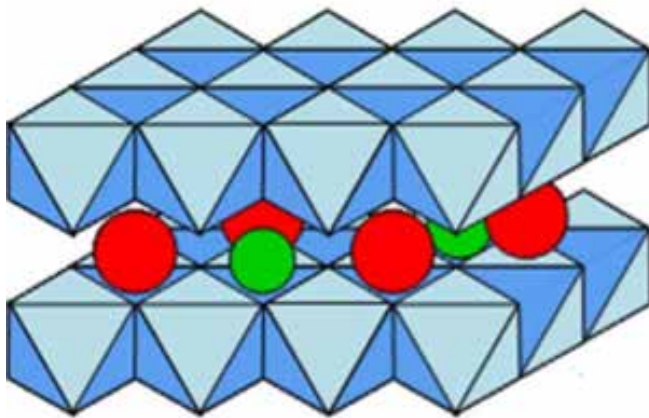
litio hidratado Li(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>+</sup> para incorporarse al óxido absorbente implica que el proceso de absorción sea lento: lleva más de veinticuatro horas la absorción de iones litio en H<sub>1.33</sub>Mn<sub>1.67</sub>O<sub>4</sub> o H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>.

Un estudiante de doctorado en la Universidad de Northwestern en los Estados Unidos, David H Snyder, realizó una búsqueda en una base de datos (*Open Quantum Materials Database*) de más de 400.000 sustancias químicas de óxidos que puedan intercambiar litio. Finalmente identificó cuatro óxidos Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, Li<sub>7</sub>Ti<sub>11</sub>O<sub>24</sub> y Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, estables en soluciones acuosas de salmueras con capacidad para intercambiar litio por hidrógeno. Sobre esta base se diseñó la tecnología de intercambio iónico de ion hidrógeno por iones litio en dichos óxidos, recuperando luego el cloruro de litio mediante el agregado de ácido clorhídrico e intercalando el ion hidrógeno nuevamente en el óxido.

Debido a la degradación que sufren estos materiales durante el tratamiento ácido se aplicó un recubrimiento de 10nm de óxido de circonio, ZrO<sub>2</sub>, en partículas de 3 micrones de Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub> evitando así su disolución. Luego se armaron gránulos milimétricos porosos de partículas absorbentes en columnas de intercambio iónico. En 2016 Snyder fundó la empresa Lilac Solutions que recibió un fondo semilla de Bill Gates de 20 millones de dólares y actualmente tiene una planta piloto experimental en el salar de Kachi, Salta. El material absorbente se utiliza en columnas o en membranas para la captura de iones litio de las salmueras o del agua de mar con una capacidad 32,6mg de Li/g de absorbente.

### Absorción específica de cloruro de litio por hidróxido laminar doble de litio y aluminio (gibbsita)

La gibbsita es una forma mineral del hidróxido de aluminio, α-Al(OH)<sub>3</sub>, que capta iones litio en la corteza terrestre transformándose en hidróxido doble de Li y Al en capas (LiAl-LDH) como Li[Al(OH)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>OH·2H<sub>2</sub>O. El ion litio se intercala desde soluciones acuosas en los anillos μ<sub>2</sub>-oxo de seis miembros en el plano basal de la gibbsita con iones cloruro que compensan la carga positiva del ion litio. Los iones litio, luego de perder las cuatro moléculas de agua de hidratación, Li(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub><sup>+</sup>, se ubican en sitios cristalográficos bien definidos. La extrac-



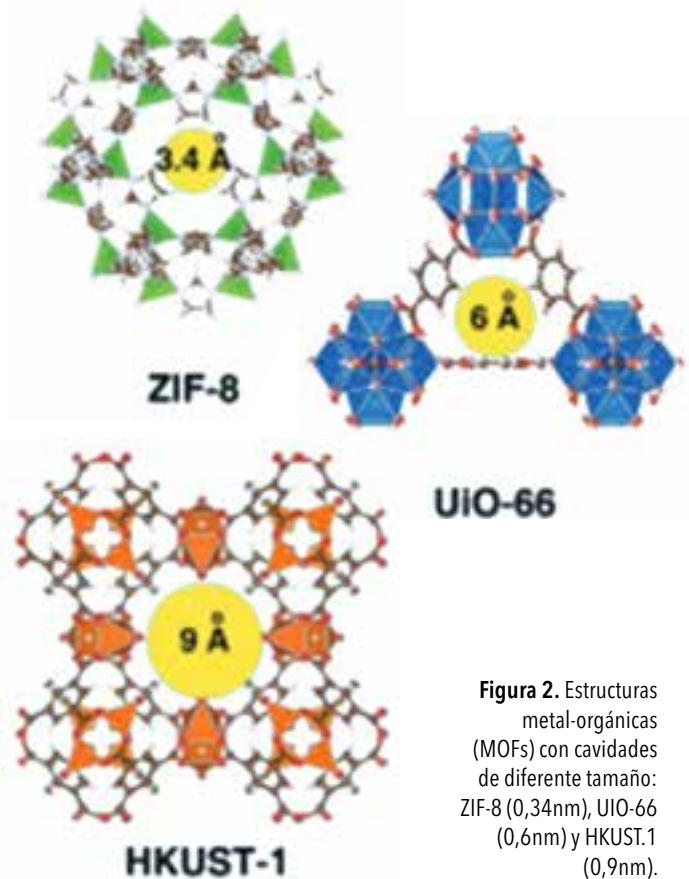
**Figura 1.** Estructura de hidróxido laminar doble de litio y aluminio (LDH) con átomos de litio (verde) y cloruro (rojos) intercalados en el hidróxido de aluminio (celeste).

ción selectiva de litio con gibbsita fue introducida por la empresa Dow Chemical en 1980. El material absorbente puede prepararse a partir de bauxita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , mediante activación química con  $\text{LiCl}$  para dar  $\text{Li} [2(\text{Al}(\text{OH})_3)] \text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , como se muestra en el esquema de la figura 1. Se ha encontrado una recuperación del 90% de  $\text{LiCl}$  en 90 minutos con una capacidad de extracción máxima de 33mg/g. A pesar de que los radios iónicos del  $\text{Mg}^{2+}$  y del  $\text{Li}^+$  son similares, se obtiene mayor selectividad al ion litio por su menor energía de hidratación.

La gibbsita se utiliza a gran escala por su bajo costo, es ambientalmente segura y de fácil regeneración. Actualmente la empresa Livent en Catamarca utiliza este método, luego de una preconcentración por evaporación de salmueras del salar de Hombre Muerto, en columnas de absorción con cientos de toneladas de gibbsita. Las patentes de la empresa francesa Eramet sugieren que también utilizaran esta técnica de absorción en la futura planta en Salta. La empresa Simbol Inc. de los Estados Unidos desarrolló un sistema de torres de absorción con 25 toneladas de gibbsita cada una para extraer cloruro de litio de aguas geotermales en Salton Sea (260ppm  $\text{Li}^+$ ), California.

### Recuperación de litio utilizando membranas

A diferencia de otros métodos de extracción directa, la separación selectiva de litio utilizando membranas tiene varias ventajas: la filtración con membranas es continua en una sola etapa en lugar de dos (captura y liberación de litio). Se han utilizado membranas en nanofiltración, con líquidos iónicos embebidos, filtración selectiva, electrodeionización capacitiva y electrodiálisis para la recuperación de litio desde soluciones acuosas. La primera aplicación de nanofiltración para extraer litio de soluciones acuosas en 2006 empleó tecnología de desalinización en una configuración espiral con membrana



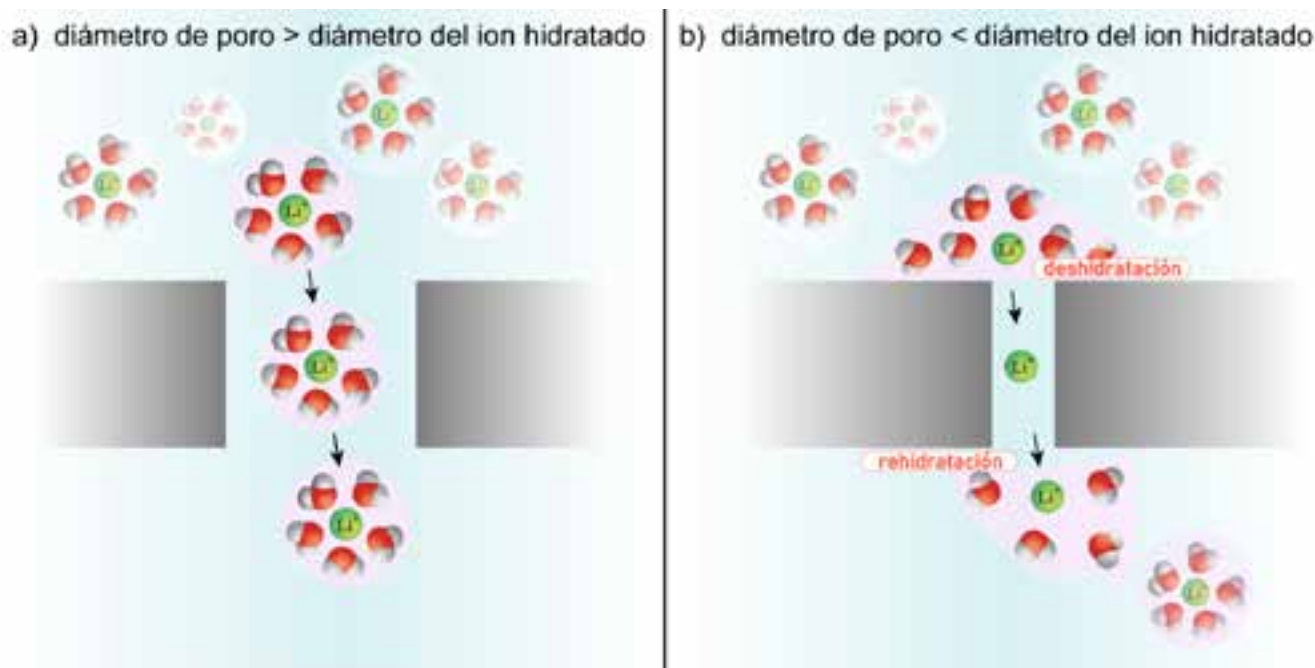
**Figura 2.** Estructuras metal-orgánicas (MOFs) con cavidades de diferente tamaño: ZIF-8 (0,34nm), UIO-66 (0,6nm) y HKUST.1 (0,9nm).

GE Osmonics con 61-67% de retención de  $\text{Mg}^{2+}$  y un factor de separación  $\text{Li}^+/\text{Mg}^{2+}$  de 3,5.

El tamaño de los poros determina la selectividad: las membranas de intercambio iónico, por ejemplo geles de poliácridamida con grupos cargados como sulfonato ( $\text{R-SO}_3^-$ ) o amonio cuaternario ( $\text{R-NH}_4^+$ ) y entrecruzadas con divinilbenceno, presentan poros de mayor tamaño que los iones hidratados (figura 3). En cambio, membranas con estructuras metal-orgánicas del tipo MOF (*Metal Organic Frameworks*) mostradas en la figura 2 o conteniendo óxidos de intercalación como  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  presentan canales del orden de un nanómetro y solo puede pasar el ion litio desnudo ( $r_{\text{Li}^+} = 0,12\text{nm}$  comparado con  $r_{\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^{4+}} = 0,74\text{nm}$ ), por lo que resultan selectivas al ion litio.

La selectividad al ion litio en las estructuras MOF es el resultado del tamaño del canal iónico que es menor que el diámetro del ion hidratado, como se aprecia en el esquema de la figura 3, por lo que debe perder la atmósfera de solvatación antes de ingresar al canal MOF en la membrana.

Sin embargo, esta pérdida de agua de solvatación del ion litio trae aparejada como penalidad la lentitud del proceso en membranas que actúan como tamices iónicos. Sobre la base del desarrollo de un grupo australiano la empresa norteamericana Energy-X comercializa el proceso Litas™ de extracción directa de litio utilizando



**Figura 3.** Comparación de la permeación de iones litio a través de poros en una membrana de intercambio iónico con diámetro de poro mayor al de ion litio hidratado  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  (a) y a través de MOF con desolvatación en poro con diámetro menor que el de  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  (b).

tecnología de membranas enrolladas en espiral análogas a las usadas en desalinización por nanofiltración o deionización capacitiva.

### Electrodiálisis

Entre los métodos de electrólisis con membranas, la electrodiálisis ocupa un lugar importante. En la electrodiálisis la descomposición del agua produce oxígeno e iones hidrógeno en el ánodo mientras que en el cátodo se forma hidrógeno verde sin huella de carbono e iones hidróxido. La celda puede tener una o varias membranas selectivas a cationes y aniones, de modo tal de rechazar a unos y permitir el paso de los otros, con lo que la migración de cationes litio al cátodo produce  $\text{LiOH}$  y aniones al ánodo donde se produce el ácido correspondiente. En la electrodiálisis directa de salmueras el movimiento de todos los iones,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_7^{2-}$ , etcétera, además del  $\text{Li}^+$ , consume mucha energía eléctrica, típicamente  $10\text{kJ/kg}$  de  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . En la electrólisis directa de salmueras con alta concentración de cloruros se libera gas cloro en el ánodo que es corrosivo y venenoso, lo que significa una limitación para su aplicación a gran escala.

### Precipitación de fosfato de litio y posterior electrodiálisis

Dada la menor solubilidad del fosfato de litio ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ),  $0,39\text{g/L}$  a  $25^\circ\text{C}$  comparada con la de carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ),  $13\text{g/L}$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $8,5\text{g/L}$  a  $85^\circ\text{C}$ , se ha propuesto precipitar fosfato de litio desde salmueras con ácido fosfórico en medio alcalino luego de eliminar los

cationes  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ . De este modo se reemplaza el método actual para producir hidróxido de litio monohidratado,  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , por reacción entre el carbonato de litio  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y el hidróxido de calcio  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (cal apagada), por un método por electrodiálisis. En el mismo el  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ , obtenido por disolución de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  con ácido fosfórico, se electroliza para obtener hidróxido de litio y recuperar el ácido fosfórico. Este método ofrece varias ventajas: menor costo energético que la electrodiálisis directa de la salmuera, no genera residuos ni gas cloro venenoso en el ánodo, recicla el ácido fosfórico y genera hidrógeno verde en el cátodo. El hidróxido de litio tiene gran demanda en la fabricación de cátodos de baterías de alta energía (NMC).

La empresa coreana Posco está construyendo una planta de electrodiálisis en Güemes (Salta) para procesar el fosfato de litio que se llevará desde el salar de Hombre Muerto cerca de Cerro Ratones y que se obtendrá por precipitación del fosfato de litio de las salmueras luego de eliminar calcio y magnesio. Investigadores argentinos en INQUIMAE (UBA-Conicet) han descripto recientemente en detalle el proceso de electrodiálisis de fosfato de litio soluble ( $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ) en reactores de dos y tres compartimentos mediante experimentos y simulaciones numéricas (M Zensich et al., *J. Electrochem. Soc.* 2022, DOI: 10.1149/1945-7111/ac716e).

### Extracción de litio por solventes orgánicos

La extracción por solventes se ha utilizado ampliamente para extraer selectivamente metales de soluciones

acuosas debido a la simplicidad en la operación. Ya en 1968 se propuso extraer litio por partición entre una solución acuosa y el solvente dibenzoilmetano (dicetona) con óxido de trioctilfosfina (TOPO) para capturar los iones litio de la fase acuosa. Luego se extendió a otros solventes, líquidos iónicos, etcétera, con recuperación mayor que el 90%. La empresa química Solvay® desarrolló el proceso cyanex™ 936 P con β-dicetonas y fosfinas para la extracción selectiva de litio de salmueras luego de eliminar magnesio y calcio. Solvay comercializa este producto junto a la empresa israelí Tenova Advanced Technologies y también se emplea en el reciclado de baterías de litio.

Para pasar a la fase orgánica no miscible con la acuosa, nuevamente el ion litio debe desprenderse de las cuatro moléculas de agua de hidratación fuertemente ligadas por interacción ion-dipolo (la energía de hidratación de  $\text{Li}^+$  es muy grande,  $-475\text{kJ/mol}$ ) para rodearse de un ambiente de átomos de oxígeno de las moléculas fosforadas en el solvente orgánico. La constante de partición entre agua y el solvente orgánico (o sea, el cociente de las concentraciones de litio en ambas fases, ) es proporcional a la diferencia de energía libre de solvatación del ion litio, y da una medida de la magnitud de la extracción desde la salmuera.

Sin embargo, para aplicar estos métodos en operaciones a gran escala con miles de toneladas de salmueras debe tenerse en cuenta el costo energético de recupera-

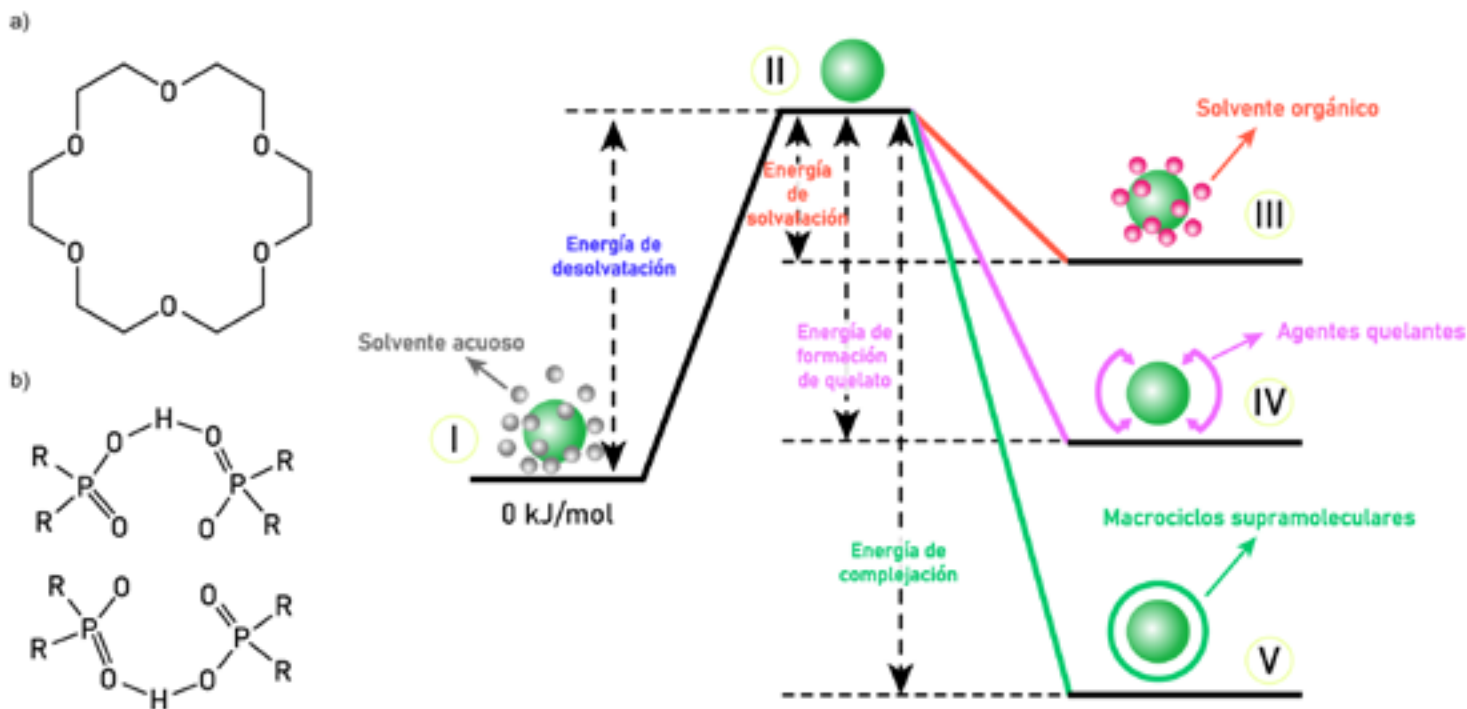
ción del solvente y los enormes volúmenes de solventes involucrados, muchas veces no muy amigables con el ambiente.

En el proceso actual de evaporación-precipitación con cal y soda, los boratos presentes en las salmueras también se extraen con solventes orgánicos, que deben reciclarse por destilación.

Otra tecnología de extracción de iones litio de las salmueras por reconocimiento molecular específico es la llamada SuperLig™ Molecular Recognition Technology (MRT) desarrollada por la empresa norteamericana IBC Advanced Technologies Inc. El reconocimiento molecular específico se da con moléculas macrocíclicas disueltas en el solvente orgánico no miscible con el agua. Estas moléculas presentan cavidades del tamaño del ion  $\text{Li}^+$  desnudo y actúan como anfitrionas del ion huésped  $\text{Li}^+$  por interacción con átomos de oxígeno, como se ilustra en la figura 4.

Esta tecnología se está probando actualmente en planta piloto en el salar de Maricunga en Chile y se afirma que no requiere etapas separativas previas. El proceso continuo tendría alta velocidad de recuperación del litio con gran capacidad de extracción.

En la figura 5 puede verse el perfil de energías de los distintos procesos involucrados en la extracción con solventes con la pérdida de agua del ion  $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$  para dar  $[\text{Li}^+]_{\text{org}}$  en el entorno orgánico. Identificamos procesos de pérdida de agua (desolvatación) del ion litio, solva-



Izquierda. Figura 4. (a) estructura química de éter corona con 6 átomos de oxígeno y (b) de óxido de fosfina; ambos coordinan al ion  $\text{Li}^+$  en la cavidad central

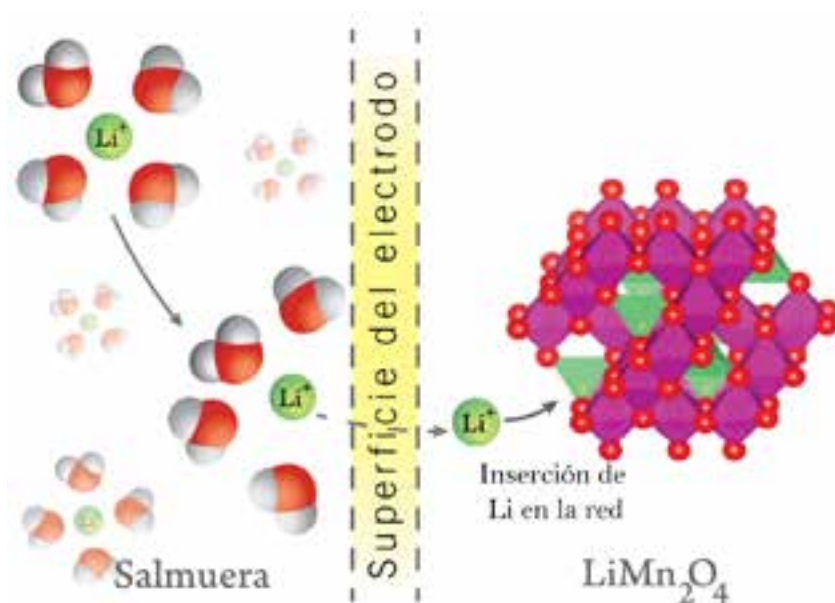
Derecha. Figura 5. Esquema de energías del proceso de pérdida de la atmósfera de solvatación del ion litio para encontrar otro entorno en solvente, quelato o macrociclo supramolecular.

tación en el solvente orgánico, formación de un complejo o quelato con la molécula anfitriona, o interacción supramolecular. Vemos nuevamente que la selectividad del litio respecto de otros iones está determinada por el tamaño del ion litio huésped, el entorno anfitrión y la energía de solvatación.

### Extracción electroquímica utilizando materiales de intercalación de ion litio

En los años 90 los trabajos pioneros de Kano en Japón introdujeron materiales de intercalación de litio usados en baterías de ion litio como  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  para la recuperación selectiva de litio de agua de mar. En 2012 Pasta y La Mantia propusieron un sistema electroquímico para la recuperación de litio de salmuera artificial, que combina un cátodo de intercalación, reversible a litio y un ánodo de plata que absorbe iones cloruro al pasar una corriente eléctrica por la celda de electrólisis. En paralelo investigadores argentinos en el INQUIMAE (UBA-Conicet) desarrollaron un sistema similar con captación de  $\text{Li}^+$  en el cátodo  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  de estructura cristalina cúbica y captación simultánea de  $\text{Cl}^-$  en un ánodo de carbón recubierto por el polímero conductor polipirrol, selectivo a los iones cloruro en salmuera naturales. El método desarrollado fue patentado por el Conicet en la Argentina, Bolivia, Chile y China. Además, ganó el premio internacional Bright Minds Challenge en Holanda en 2017 (ver CIENCIA Hoy, 28 (164): 17) por la combinación del método electroquímico con energía solar para producir la corriente eléctrica necesaria. Posteriormente, se desarrollaron reactores electroquímicos para la recuperación sostenible de litio de salares de la puna argentina. Este método y sus variantes son rápidos (horas versus meses de evaporación), no agregan sustancias químicas ni generan residuos, ya que usan electrones como 'reactivos', son altamente selectivos al litio respecto del magnesio y se han aplicado exitosamente a salmuera de Atacama en Chile, Uyuni en Bolivia, Hombre Muerto y Cauchari-Olaroz en la Argentina y Clayton Valley en los Estados Unidos. Además, por ser un proceso de batería el consumo de energía es muy bajo, menos de 0,2kWh/kg de carbonato de litio equivalente; resulta independiente del clima (estación lluviosa) y la composición de las salmuera (relación Mg/Li). Actualmente investigadores en China, Corea y Alemania publican activamente sobre esta tecnología.

Nuevamente, en la intercalación de iones litio en los sitios tetraédricos del óxido anfitrión  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  estos deben perder la atmósfera de solvatación, adsorberse sobre sitios en la superficie del óxido y difundir dentro de la estructura cristalina, como se ilustra en la figura 6.



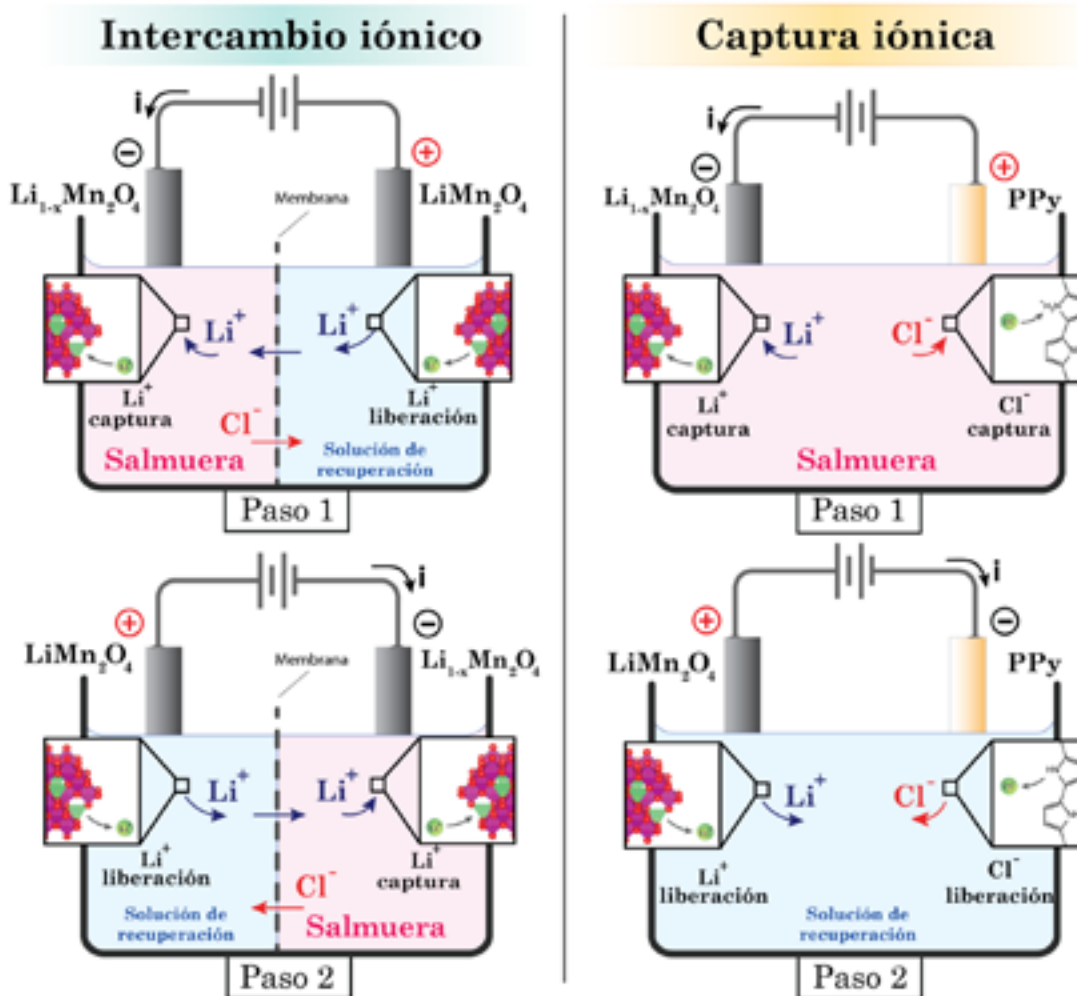
**Figura 6.** Esquema del proceso de extracción electroquímica de litio de salmuera por bombeo iónico de  $\text{Li}^+$  en huecos tetraédricos de la estructura cúbica del cristal de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  luego de perder las cuatro moléculas de agua de hidratación.

Hay dos variantes del método electroquímico de bombeo de iones litio: intercambio iónico o captura iónica, como se ilustra en la figura 7. En el primer caso dos electrodos tridimensionales porosos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  con diferente contenido de litio están separados por una membrana semipermeable a los iones negativos (cloruros). El de menor contenido de litio en contacto con salmuera natural extrae por intercalación los iones litio, mientras que los cloruros migran a través de la membrana al otro compartimento donde iones litio en el electrodo de mayor contenido son liberados a la solución de recuperación dando lugar al aumento de concentración de cloruro de litio. En el segundo caso, un electrodo poroso de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  extrae litio de la salmuera mientras que el electrodo de polipirrol capta iones cloruro en una celda sin divisiones ni membranas.

En una segunda etapa se invierte la corriente aplicada y ocurren los procesos inversos con recuperación de cloruro de litio de alta pureza.

Actualmente la pyme argentina Laring SA es la única que desarrolla una planta piloto de recuperación de litio a partir de salmuera de la puna por estos métodos electroquímicos de bombeo iónico en materiales de intercalación de iones litio.

Resulta muy interesante comparar la velocidad específica de extracción de litio por metro cuadrado y por hora que se obtiene con las diferentes tecnologías de extracción directa. En la tabla 2 puede apreciarse en todas ellas que el flujo de litio tiene la misma magnitud. Suggerimos que esto se debe a que la etapa limitante en todas



**Figura 7.** Esquema de intercambio iónico y captura iónica de iones litio en la recuperación electroquímica de cloruro de litio de salmueras por bombeo iónico.

ellas es la desolvatación del ion litio hidratado presente en la salmuera. Solo si pierde el agua de hidratación y se incorpora desnudo a un sitio adecuado por tamaño en un esquema anfitrión-huésped se logra una gran selectividad respecto de los otros iones presentes. La energía de hidratación del litio es muy grande, por lo que una fracción muy pequeña de iones parcialmente deshidratados

están en condiciones de ser extraídos haciendo el proceso muy lento. El tamaño pequeño del ion litio y su fuerte interacción con las moléculas de agua son determinantes de la velocidad de todos estos procesos.

Una medida de la importancia que están alcanzando los métodos de extracción directa de litio es la convocatoria internacional que hizo Yacimientos de Litio Bolivia-

**Tabla 2.** Comparación de la velocidad de recuperación de litio entre diferentes métodos de extracción directa

Método	Sistema	Flujo de Li <sup>+</sup> mol.m <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
1. Electronanofiltración	Membrana de poliamida cargada	2
2. Membrana MOFs	Membrana MOFs	0 a 6
3. Membrana cerámica LLTO	Membrana de LLTO	0,2
4. Junta de transferencia electroquímica	Membrana LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,4 a 4,1
5. Bombeo iónico electroquímico	Li <sub>1-x</sub> Mn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> / LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1,6

1. J. Membrane Sci., 594, 2020: 117453. 2. Angewandte Chemie, 55, 2016: 1-6. 3. Energy & Environment, 14, 2021: 3152. 4. Electrochem. Comm., 23, 2012: 29-32. 5. J. Electrochem. Soc., 168, 2021: 20528.



no (YLB) en 2021 a empresas para desarrollar métodos de extracción directa de litio. Ocho empresas internacionales fueron seleccionadas (Catl Brunp & Cmoc, Fusion Enertech, EnergyX, Lilac Solutions, Citic Guoan/Crig, TBEA Group, Uranium One Group y Tecpetrol) para realizar pruebas piloto de extracción directa de litio (DLE) de salmueras de Uyuni y Colpasa a su propio costo con el fin de incorporar las nuevas tecnologías a las que apuesta Bolivia para impulsar la industrialización del litio. Otras pruebas piloto se están llevando a cabo en la Argentina y en Chile.

## Conclusiones y perspectivas

Los procesos de extracción directa de litio de salmueras ofrecen varias ventajas sobre el método de evaporación y tratamiento cal-soda Solvay: comparado con el proceso actualmente empleado, son más rápidos y de mayor eficiencia (70-95% versus 30-35%), se pierde menos agua de las salmueras y generan menos residuos sólidos y efluentes líquidos. Sin embargo, a excepción de la absorción en gibbsita que ya se usa industrialmente, no han alcanzado aún gran escala y se encuentran en la etapa de pruebas piloto.

La velocidad de extracción es baja, como se discutió anteriormente, y la capacidad de extracción de litio

en los materiales absorbentes y materiales de cátodos es menor que el 5% de la masa de estos materiales, por lo que se requieren grandes masas y superficies. Una alternativa para aumentar la superficie puede ser el uso de las actuales tecnologías maduras en desalinización como nanofiltración de deionización capacitiva.

En una primera etapa los métodos de extracción directa se utilizarán en forma complementaria a una pre-concentración por evaporación solar, incorporándose posiblemente en la etapa de precipitación de carnalita.

Una característica propia de estos procesos es el modelo de negocios diferente del de la minería tradicional que será de *Servicios de Extracción de Litio*, dado que los procedimientos químicos y electroquímicos no son habituales en la práctica minera tradicional.

Sin duda cuando alcancen un nivel de explotación industrial producirán un impacto disruptivo en la economía del litio. Esto ofrece una oportunidad para desarrollar nuevas tecnologías de extracción directa en la Argentina dado que la tecnología es más valiosa que la simple posesión de los recursos en el subsuelo.

Un país con premios Nobel en ciencias, que ha desarrollado energía nuclear, satélites y radares y posee un sistema científico articulado requiere la fuerte decisión y el esfuerzo de muchos científicos e ingenieros en este desarrollo junto a empresas dispuestas a invertir en estas nuevas tecnologías. ■

### LECTURAS SUGERIDAS

**CALVO EJ**, 2021, 'Direct lithium recovery from aqueous electrolytes with electrochemical ion pumping and lithium intercalation', *ACS Omega*, 6: 35213–35220. doi.org/10.1021/acsomega.1c05516

**JORRANT M**, 2022, *Renta económica, régimen tributario y transparencia fiscal de la Minería de Litio en Argentina, Bolivia (Estado Plurinacional de) y Chile*, publicación de las Naciones Unidas LC/TS.2022/14.

**SADY KENNEDYTA**, 2002, 'Ally-shoring the lithium supply chain in the Americas: A strategic model for US critical mineral policy', Thesis Master Degree in Public Policy, Harvard Kennedy School.



**Ernesto J Calvo**

Doctor en ciencias químicas, UNLP.  
Investigador Superior del Conicet.  
Profesor Titular Consulto, FCEN, UBA.  
ernestojulio.calvo@gmail.com