

DOCUMENTOS DE PROYECTOS

Estudio de vigilancia tecnológica sobre métodos de extracción directa de litio

Emilio E. Bunel



Gracias por su interés en esta publicación de la CEPAL



Si desea recibir información oportuna sobre nuestros productos editoriales y actividades, le invitamos a registrarse. Podrá definir sus áreas de interés y acceder a nuestros productos en otros formatos.

Deseo registrarme



NACIONES UNIDAS



www.cepal.org/es/publications



www.instagram.com/publicacionesdelacepal



www.facebook.com/publicacionesdelacepal



www.issuu.com/publicacionescepal/stacks



www.cepal.org/es/publicaciones/apps

Estudio de vigilancia tecnológica sobre métodos de extracción directa de litio

Emilio E. Bunel



Este documento fue preparado por Emilio E. Bunel, Consultor de la Unidad de Recursos Naturales No Renovables de la División de Recursos Naturales de la Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), en el marco de las actividades del programa Cooperación Regional para la Gestión Sustentable de los Recursos Mineros en los Países Andinos, ejecutado por la CEPAL en conjunto con el Instituto Federal de Geociencias y Recursos Naturales (BGR) de Alemania y financiado por el Ministerio Federal de Cooperación Económica y Desarrollo (BMZ) de ese país.

El autor agradece los valiosos comentarios sobre versiones previas del documento de Pablo Chauvet, Mauricio León y José Luis Lewinsohn, de la CEPAL; Fabio Saccone y Jorge Thomas, de Y-TEC de la Argentina; Maribel Ayaviri y Josué Catari, de Yacimientos de Litio Bolivianos (YLB) del Estado Plurinacional de Bolivia; Mauricio González y Leonardo Valenzuela, de la Corporación de Fomento de la Producción (CORFO) de Chile, y Mario Campa y Pablo Taddei, de Litio para México (LitioMx).

Las Naciones Unidas y los países que representan no son responsables por el contenido de vínculos a sitios web externos incluidos en esta publicación.

No deberá entenderse que existe adhesión de las Naciones Unidas o los países que representan a empresas, productos o servicios comerciales mencionados en esta publicación.

Las opiniones expresadas en este documento, que no ha sido sometido a revisión editorial, son de exclusiva responsabilidad del autor y pueden no coincidir con las de la Organización o las de los países que representa.

Publicación de las Naciones Unidas
LC/TS.2024/62
Distribución: L
Copyright © Naciones Unidas, 2024
Todos los derechos reservados
Impreso en Naciones Unidas, Santiago
S.2400724[S]

Esta publicación debe citarse como: E. E. Bunel, "Estudio de vigilancia tecnológica sobre métodos de extracción directa de litio", *Documentos de Proyectos* (LC/TS.2024/62), Santiago, Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), 2024.

La autorización para reproducir total o parcialmente esta obra debe solicitarse a la Comisión Económica para América Latina y el Caribe (CEPAL), División de Documentos y Publicaciones, publicaciones.cepal@un.org. Los Estados Miembros de las Naciones Unidas y sus instituciones gubernamentales pueden reproducir esta obra sin autorización previa. Solo se les solicita que mencionen la fuente e informen a la CEPAL de tal reproducción.

Índice

Resumen	7
Presentación	9
Introducción	11
I. Métodos de extracción directa de litio	21
A. Introducción	21
B. Bases moleculares de tecnologías de extracción directa	24
1. Procesos de adsorción con adsorbentes orgánicos.....	24
2. Procesos de adsorción con adsorbentes inorgánicos.....	26
3. Procesos electroquímicos	29
4. Separaciones por membranas y nanofiltración	30
5. Extracción líquido-líquido con sistemas moleculares.....	31
6. Procesos de intercambio iónico	32
II. Ofertas tecnológicas de extracción directa de litio.....	35
A. Descripción de proveedores tecnológicos en el Triángulo del Litio	35
1. Summit Nanotech	35
2. Adionics.....	36
3. GeoLith	38
4. IBC Technologies	38
5. Lilac Solutions	39
6. LANSHEN.....	40
7. Sunresin	42
8. Tecpetrol	43
9. Eramet	43
B. Comparación de las tecnologías en base a CAPEX, OPEX, consumo de agua y requerimientos de superficie.....	46
III. Procesos de extracción directa de litio y su interacción con el medio ambiente	49
A. Consumo de agua.....	49
B. Reinyección de salmuera	50
C. DLE y regulaciones medio ambientales	55
D. Recomendaciones para mitigar los impactos de la reinyección de salmueras.....	57

IV. Oportunidades	59
A. ¿Qué viene para el futuro de lo que ahora está en bajo nivel de TRL?	59
1. Ejemplo 1. Adsorbente de tamiz de iones de litio soportado por fibra porosa para la recuperación de litio	59
2. Ejemplo 2. Modificando la selectividad Li/Na en membranas poliméricas funcionalizadas con 12-corona-4.....	60
3. Ejemplo 3. Separación selectiva de LiCl por organogeles	61
4. Ejemplo 4. Extracción de litio de agua de mar utilizando energía solar que contienen Calix[4]pirroles.....	61
B. Extracción directa de litio y conversión a litio metálico. Un caso extremo del potencial de DLE	62
C. DLE y reciclado de baterías.....	64
D. Analogías y lecciones de proyectos de DLE con salmueras geotérmicas	66
E. Investigación y desarrollo en el Triángulo del litio	68
F. DLE en agua de mar	69
G. Participación de gobiernos e industria para promover adopción de tecnologías sustentables para extraer litio de salares.....	70
V. Conclusiones y recomendaciones	73
Bibliografía	77

Cuadros

Cuadro 1	Resultados del ACV para concentrados de litio y productos químicos de salmuera y mineral.....	19
Cuadro 2	Principales tecnologías de extracción directa de litio.....	23
Cuadro 3	Separación de Li a partir de agua de mar utilizando microfibras de alcohol polivinílico/ éter corona.....	25
Cuadro 4	Selectividad relativa Li/Na de éteres corona.....	32
Cuadro 5	Valores de coeficientes de distribución (D) para las sales de Li ⁺ , Na ⁺ y K ⁺ con diferentes aniones y cationes para Flionex® basado en estructuras 1 y 2 del diagrama 7	37
Cuadro 6	CAPEX y OPEX estimados de una variedad de tipos de salmuera	46
Cuadro 7	Comparación de tecnologías DLE con presencia en el Triángulo del litio: consumo de agua, rendimiento productivo global, OPEX, contaminación por reinyecciones y nivel de madurez tecnológica.....	47

Diagramas

Diagrama 1	Proceso convencional de evaporación solar	16
Diagrama 2	Proceso para producir microfibras capaces de capturar selectivamente litio sobre otros cationes en agua de mar.....	24
Diagrama 3	Microfibras preparadas con distintos éteres corona para controlar la selectividad con respecto a litio variando el tamaño de la cavidad del éter corona.....	25
Diagrama 4	Mecanismo de adsorción de litio propuesto por He et al.	27
Diagrama 5	Representación de un sistema electroquímico LiFePO ₄ /FePO ₄ para extracción de litio.....	29
Diagrama 6	Preparación de una membrana de fibra hueca de nanofiltración (NF) compuesta de poliamida cargada positivamente para la separación de litio y magnesio.....	30

Diagrama 7	Estructuras químicas de los extractantes para cationes con éster tetraetilico del ácido 4-terc-butylcalix[4] areno-O,O',O'',O'''-tetraacético (1) y para los aniones con alcohol 3-(trifluorometil)benílico (2)	37
Diagrama 8	Modelo hidrogeológico conceptual de los salares altoandinos. Puede verse la recarga en las sierras, la distribución de agua dulce a través de los abanicos y la descarga por evaporación	52
Diagrama 9	Esquema de reinyección para un proyecto de DLE de salmuera de salar	53
Diagrama 10	Esquema general de producción de litio con salmuera geotérmica.....	54
Diagrama 11	Diagrama del proceso de Eramet en salar Centenario Ratones, Argentina	57
Diagrama 12	Descripción general de la preparación de una membrana de polinorborneno que contiene el éter corona 12-C-4	60
Diagrama 13	Estructuras de ligandos H ₁ y H ₂	61
Diagrama 14	Extracción de litio de agua de mar utilizando energía solar.....	62
Diagrama 15	Representaciones bidimensional y tridimensional para celda electroquímica para la deposición de litio metálico	63
Imágenes		
Imagen 1	Foto del Salar de Atacama mirando hacia la Cordillera de Domeyko	52
Imagen 2	Fotos digitales e imágenes SEM de diferentes fibras poliméricas.	60
Mapa		
Mapa 1	Foto satelital del Salar de Atacama	48

Resumen

Las tecnologías de extracción directa de litio se han convertido en la promesa del futuro que revolucionará la industria productiva del litio al procesar en una forma sustentable salmueras continentales, geotérmicas o de campos de petróleo, y todo en respuesta a las mayores demandas de litio que los vehículos eléctricos necesitarán en las próximas décadas.

Las promesas hechas por los que desarrollan tecnologías de extracción directa incluyen entre otras la mayor utilización del recurso natural, la minimización del impacto ambiental al reinyectar la salmuera procesada y la rapidez para llegar al mercado en un espacio físico significativamente menor que los procesos convencionales.

A pesar de que la extracción directa de litio ha sido utilizada por más de 20 años por la empresa Livent¹ en el Salar del Hombre Muerto (provincia de Catamarca) en Argentina, no ha sido hasta unos 10 años atrás que comenzaron a emerger ofertas tecnológicas para procesar litio en una forma no convencional. La mayoría de los estudios iniciales fueron motivados por el interés en los Estados Unidos (EE. UU.) de desarrollar proyectos de salmueras geotérmicas, pero en ese entonces los precios de carbonato de litio no eran lo suficientemente atractivos como para invertir en nuevas tecnologías.

Hoy la situación ha cambiado con un gran aumento de la demanda que ha llevado la producción anual de aproximadamente 200.000 toneladas a casi 1.000.000 de toneladas, con proyecciones de llegar a más de 3.000.000 en 2030.

El ecosistema de innovación que trabaja en procesos de extracción directa de litio es dinámico y muy diverso y en los últimos 5 años han aparecido más de 50 *start-ups* junto con empresas químicas tradicionales que han comenzado a ofrecer alternativas tecnológicas para procesar litio. La mayoría de ellas hoy tiene algún tipo de representación en Chile, la Argentina o el Estado Plurinacional de Bolivia (Bolivia) y muchas de ellas están operando plantas piloto o en el proceso de construcción.

Argentina será el primer país en demostrar a escala comercial una de estas variantes de tecnologías de extracción directa de litio. Eramet, una empresa francesa, comenzará a operar a mediados del 2024 una planta para producir 24.000 toneladas anuales de carbonato de litio en el Salar Centenario-Ratones (provincia de Salta). Es muy probable que otros proyectos sigan la misma trayectoria en los próximos dos años.

¹ Livent se fusionó con Allkem en enero de 2024 y la nueva empresa se llama Arcadium Lithium.

Sin embargo, aún quedan algunos problemas que resolver como lo es la reinyección de salmuera que ya no tiene litio. Es probable que las tecnologías de reinyección se socialicen en el futuro permitiendo así el acceso a diferentes actores para completar sus proyectos. Los gobiernos van a tener una excelente oportunidad de incentivar la adopción de la tecnología que cumpla con los permisos ambientales requeridos.

Las tecnologías de extracción directa seguirán evolucionando en el futuro y el diseño de adsorbentes sólidos o sistemas moleculares proporcionarán sistemas más selectivos para capturar litio que podrán ser adaptados e incorporados en los procesos de primera generación de extracción directa².

² El documento no incluye información que se ha hecho pública o puede estar disponible luego del 20 de mayo de 2024.

Presentación

El litio se ha convertido en una parte tan importante de la vida moderna que la producción mundial se ha cuadruplicado en la última década, y se espera que se triplique en los próximos cinco años a medida que la popularidad de los vehículos eléctricos siga creciendo.

Las tecnologías de extracción directa jugarán un rol preponderante en los países del Triángulo del litio para producir en forma más sustentable el litio requerido para alimentar el crecimiento de la electromovilidad en el mundo.

Elon Musk:

Musk has expressed great interest in direct lithium extraction for both its efficiency and environmental profile. In addition to this, he has submitted a patent application for a new DLE extraction method that uses simple table salt to recover lithium from clay (Dragonfly Energy, 2023).

Musk ha manifestado un gran interés por la extracción directa de litio, tanto por su eficiencia como su impacto en el medioambiente. Además, ha presentado una solicitud de patente para un nuevo método de extracción DLE que utiliza simple sal de mesa para recuperar el litio de arcilla (Dragonfly Energy, 2023).

Bill Gates:

Breakthrough Energy Ventures, helmed by Bill Gates, and MIT's The Engine fund are leading an investment round of \$20 million for Lilac Solutions, a U.S. startup aimed at making the extraction of lithium less water intensive and more sustainable (Mining.com, 2023).

Breakthrough Energy Ventures, dirigida por Bill Gates, y el fondo The Engine del MIT lideran una ronda de inversión de 20 millones de dólares para Lilac Solutions, una startup estadounidense cuyo objetivo es conseguir que la extracción de litio requiera menos agua y sea más sostenible (Mining.com, 2023).

Goldman Sachs:

"The implementation of Direct Lithium Extraction (DLE) technologies has the potential to significantly increase the supply of lithium from brine projects (much like shale did for oil), nearly doubling lithium production on higher recoveries and improving project returns, though with the added bonus of offering ESG/sustainability benefits, while also widening rather than steepening the lithium cost curve... We prefer briners to miners." (Goldman Sachs, 2023).

"La implementación de tecnologías de extracción directa de litio (DLE) tiene el potencial de aumentar significativamente el suministro de litio a partir de proyectos de salmuera (de forma muy similar a lo que hizo el esquisto con el petróleo), casi duplicando la producción de litio con una mayor recuperación y mejorando los rendimientos de los proyectos, aunque con la ventaja adicional de ofrecer beneficios en estándares de sostenibilidad, al tiempo que amplía en lugar de empinar la curva de costos del litio... Preferimos el litio de salmueras que el de roca" (Goldman Sachs, 2023).

McKinsey & Co:

"The world needs abundant, low-cost lithium to have an energy transition, and DLE has the potential to meet that goal." (E. Scheyder, 2023).

"El mundo necesita litio abundante y de bajo costo para llevar a cabo una transición energética, y el DLE tiene el potencial para cumplir este objetivo" (E. Scheyder, 2023).

Introducción

A. Baterías recargables - *50 years in the making*

El litio es uno de los elementos clave en la transición energética, insustituible hasta ahora en la producción de baterías recargables, una tecnología indispensable para el transporte y el almacenamiento de energía generada a partir de fuentes renovables. Las tecnologías basadas en el litio han dominado el campo de la investigación energética en los últimos años. Desde la primera comercialización en 1991 (Volkswagen, 2019), las baterías de litio han sido una tecnología fundamental para la descarbonización del planeta. El permanente avance de las tecnologías de almacenamiento con baterías de litio, apoyado por una fuerte inversión en investigación y desarrollo de los Estados Unidos (EE. UU.), Europa y Asia, ha permitido que esta industria pueda crecer. Solo en el 2022, las inversiones de los fabricantes de baterías alcanzaron en los Estados Unidos los 73 miles de millones de dólares (C. Domonoske, 2022).

En reconocimiento a su importancia, el Premio Nobel de Química en el 2019 fue otorgado a John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham y Akira Yoshino por sus contribuciones al desarrollo de las baterías de litio (The Nobel Prize in Chemistry, 2019). “Las baterías de iones de litio han revolucionado nuestras vidas desde que entraron por primera vez en el mercado en 1991”, dijo la Real Academia Sueca de Ciencias en su anuncio del premio de química de ese año. “Han sentado las bases de una sociedad inalámbrica y libre de combustibles fósiles, y son del mayor beneficio para la humanidad”. En una de las grandes ironías de la historia, Whittingham (Corporate ExxonMobil, 2019) comenzó a trabajar en baterías de litio como empleado de Exxon en la década de los setenta cuando descubrió el importante concepto de intercalación, la inserción reversible de un ion en un electrodo, que es uno de los principios básicos de una batería recargable. Resulta increíble retroceder 50 años cuando la industria del petróleo estaba en su apogeo y que una empresa como Exxon estuviera trabajando para desarrollar lo que posteriormente sería conocida como una batería recargable de litio. El gigante petroquímico imaginó el uso de la tecnología en automóviles, pero aún el momento no era adecuado para aplicaciones automotrices ¿Qué hace que un gigante de la industria como Exxon estuviera pensando con tanta anticipación en algo tan diferente a sus actividades normales?

B. Demanda de litio para satisfacer la electromovilidad

El litio, que ha sido apodado “oro blanco”, es un metal clave necesario en la fabricación de baterías recargables para vehículos eléctricos, híbridos, computadoras portátiles y teléfonos celulares móviles. Los fabricantes de automóviles utilizan baterías de iones de litio porque son ligeras, muy densas, capaces de almacenar mucha energía en un espacio reducido y pueden recargarse rápidamente.

Además de utilizarse para las baterías de los vehículos eléctricos, el litio se utiliza en la fabricación de cerámica, vidrio, metalurgia, tratamiento del aire, productos farmacéuticos y polímeros. Debido a la variedad de usos, el litio se encuentra ahora en la lista de materiales críticos necesarios para la economía y la seguridad, según Estados Unidos (Energy gov, 2020).

El litio es el elemento preferido como material para las baterías debido a tres propiedades: (1) es el metal más ligero; (2) tiene el potencial electroquímico más alto de todos los metales; y (3) tiene la mayor densidad de energía entre todos los metales.

La fuerza impulsora detrás de la adopción de la electromovilidad es el impulso para ser una sociedad libre de emisiones. La Agencia Internacional de la Energía (AIE), que está formada por unos 31 países, se comprometió a estar libre de emisiones a partir de 2050 (International Monetary Fund, 2021). Antes de la fecha límite, en un intento por reducir las emisiones, algunas naciones anunciaron que prohibirán la venta de nuevos motores de combustible, que se conocen como vehículos con motor de combustión interna (ICE), y los fabricantes de automóviles están eliminando gradualmente las ventas de automóviles de combustible.

Muchos fabricantes de automóviles se han comprometido a dejar de producir vehículos de combustibles fósiles para 2040 (DW, 2021), incluidos Ford, Mercedes, GM, Volvo, Mercedes-Benz, BYD y Jaguar Land Rover. Para hacer el cambio, se espera que los fabricantes mundiales de automóviles gasten US\$ 515.000 millones de dólares en vehículos eléctricos y baterías hasta 2030, y aproximadamente un tercio de eso se destinará a la compra de componentes de baterías y a la fabricación de baterías, según Reuters (P. Lienert, 2021).

Por ejemplo, como parte de la Ley de Reducción de la Inflación del presidente Biden (The White House, 2022), los fabricantes de vehículos eléctricos de EE. UU. obtendrán un crédito fiscal por la producción de vehículos eléctricos, la fabricación de baterías para vehículos eléctricos y la construcción de nuevas instalaciones de fabricación de vehículos eléctricos. La Ley también ofrece hasta US\$ 20 mil millones en préstamos y US\$ 2 mil millones en subvenciones para instalaciones de vehículos eléctricos nuevas y existentes, así como US\$ 3 mil millones para adquirir vehículos de cero emisiones para el transporte público y la flota federal. Obviamente, esto significa que se necesitarán más materias primas, incluido el litio.

Es probable que la innovación y la competencia impulsen una mayor demanda de litio. Por ejemplo, Corea del Sur planea invertir US\$ 15.000 millones para 2030 para entregar las primeras baterías de estado sólido comercializadas del mundo (L. Lee, 2023). Las baterías de estado sólido pueden reducir la huella de carbono de una batería de vehículo eléctrico en un 40 por ciento, ya que su tecnología muy prometedora podría almacenar más energía con menos materiales. También son más ligeros y rápidos de cargar. Las baterías de estado sólido podrían requerir hasta un 35 por ciento más de litio que la tecnología actual de iones de litio, pero mucho menos grafito y cobalto.

Todo esto apunta a una mayor demanda de litio y al mismo tiempo refuerza la demanda de otros materiales críticos que se necesitan en los vehículos eléctricos. Un vehículo eléctrico promedio requiere muchos metales, incluidos 35 kg de aluminio, 20 kg de cobre, 10 kg de litio, 52 kg de grafito, 8 kg de cobalto, 29 kg de níquel, 10 kg de manganeso, 5 kg de hierro y 20 kg de acero (G. Bhutada, 2022).

Una última consideración al intentar pronosticar la demanda de litio surge del potencial de que otras tecnologías de almacenamiento de energía podrían avanzar para convertirse en un competidor para las baterías de iones de litio. Las baterías de iones de sodio podrían sustituir en algunas aplicaciones específicas, como el almacenamiento de energía a gran escala para energías renovables que no tienen las mismas limitaciones volumétricas que para el transporte (K. Abraham, 2020). Dicho esto, el mercado de las baterías está en constante cambio y los científicos, las empresas de vehículos eléctricos y los gobiernos impulsan el cambio para buscar alternativas.

El crecimiento del mercado de carbonato de litio está siendo impulsado por la rápida expansión del sector de los vehículos eléctricos, donde las baterías de iones de litio son un componente central. Además, la creciente demanda de soluciones de almacenamiento de energía renovable, junto con los avances en la tecnología de baterías, está impulsando la necesidad de carbonato de litio e hidróxido de litio. El consumo de materiales a base de litio se ha más que duplicado en ocho años y el mercado de baterías de iones de litio ha crecido constantemente cada año y actualmente alcanza un tamaño de mercado de US\$ 40 mil millones.

Se espera que la demanda mundial de baterías de litio se dispare durante la próxima década, y que el número de GWh necesarios aumente de unos 700 GWh en 2022 a unos 4,7 TWh en 2030. Las baterías para aplicaciones de movilidad, como los vehículos eléctricos, representarán la mayor parte de la demanda en 2030 de aproximadamente 4.300 GWh (J. Fleischmann, 2023), una tendencia que no es de extrañar, ya que la movilidad está creciendo rápidamente.

¿Cuánto litio hay en una batería de iones de litio de un vehículo eléctrico? La mejor estimación es de alrededor de 160 g de litio metálico en la batería por kWh de batería, o alrededor de 850 g de carbonato de litio en la batería por kWh. Un cálculo simple indica que para una producción total de 700 GWh de baterías se requerirán alrededor de 600.000 toneladas de carbonato de litio. Si extrapolamos y tomamos en consideración los requerimientos de todas las gigafactorías que se planea que estén funcionando para 2030, la demanda de carbonato de litio alcanzará alrededor de 4.000.000 toneladas. La producción total de litio a nivel mundial, según el Servicio Geológico de EE. UU. (B. Jaskula, 2023) para 2022 fue de 130.000 toneladas de litio metálico, lo que equivale a aproximadamente 532.000 toneladas de carbonato de litio.

Casi el 60 por ciento del litio actual se extrae para aplicaciones relacionadas con baterías, una cifra que podría alcanzar el 95 por ciento para 2030. Las reservas de litio están bien distribuidas y, en teoría, son suficientes para cubrir la demanda de baterías, pero los depósitos de alta ley se limitan principalmente a Argentina, Australia, Chile y China. Con los cambios tecnológicos hacia baterías más pesadas en litio, la minería de litio deberá aumentar significativamente. Satisfacer la demanda de litio en 2030 requerirá que las partes interesadas se esfuercen por alcanzar el escenario potencial completo, lo que tiene en cuenta el impacto de casi todos los proyectos actualmente anunciados en cartera y requerirá una inversión adicional significativa en proyectos mineros.

En última instancia, el auge de la industria mundial de automóviles eléctricos no se verá limitado por la disponibilidad de litio por dos razones principales. En primer lugar, se sabe que existen suficientes reservas probadas en diversas formas en una variedad de lugares y actualmente se están desarrollando nuevas reservas y métodos de extracción de litio por parte de una gran cantidad de empresas respaldadas por una amplia variedad de actores gubernamentales. En segundo lugar, los sustitutos del litio, como el sodio, el magnesio o el zinc, podrían reemplazar al litio en algunas de las aplicaciones de las baterías, lo que permitiría el avance continuo de las baterías de automóviles eléctricos y el crecimiento de la industria automotriz mundial en una variedad de vías diferentes. Al igual que en el caso del suministro mundial de alimentos, el acceso al litio está limitado más por cuestiones logísticas y de calidad, que por cantidad.

C. Recursos y reservas de litio

La lucha contemporánea por el litio para su uso en baterías eléctricas para automóviles está llena de contradicciones que pueden entenderse mejor como un desequilibrio global entre el consumo y la producción de litio. El litio es al mismo tiempo una “materia prima vital” y el “producto más popular del mundo” (A. Mohorte, 2023) que es reemplazable (como componente de una batería eléctrica) y cuyo alto precio se espera que caiga con el tiempo.

A pesar de que el litio es el 29° elemento más abundante (con 20 mg/kg) en la corteza terrestre (Wikipedia), sus reservas y su producción no están distribuidas uniformemente en todo el mundo. Las concentraciones económicamente más viables de litio se encuentran típicamente en salmueras sudamericanas, como en Chile, el Estado Plurinacional de Bolivia (Bolivia) y la Argentina, con más del 70 por ciento de los depósitos mundiales de litio (Consejo Latinoamericano de Ciencias Sociales, 2022).

El litio se puede extraer también de minerales como espodumeno, petalita, eucryptita, lepidolita y de arcillas como la hectorita. Un reciente descubrimiento de un depósito de litio a lo largo de la frontera entre Nevada y Oregón (G. Lago, 2023) en los Estados Unidos podría ayudar a satisfacer la creciente demanda de este metal, con un estimado de 20 a 40 millones de toneladas de litio metálico dentro de un cráter volcánico formado hace unos 16 millones de años. Esto es notablemente más grande que los depósitos de litio que se encuentran en el Salar de Uyuni (departamento de Potosí) en Bolivia, anteriormente considerado el depósito más grande del mundo.

Cuatro países—Australia, Chile, China y Argentina—poseen el 76 por ciento de las reservas mundiales de litio. Las reservas de litio de Australia (entre las de mayor calidad a nivel mundial) se extraen a través de la minería de roca dura y el mineral que se procesa es espodumeno, que luego se puede refinar a hidróxido de litio o carbonato de litio, siendo la primera la ruta preferida porque la refinación de espodumeno es menos compleja y más barata que la refinación de carbonato de litio a partir de espodumeno. La mayoría de las reservas de litio de América del Sur son salmuera, que se extrae a través de estanques de evaporación con una gran pérdida de agua. Esta materia prima se convierte predominantemente en carbonato de litio debido a la mayor complejidad y costo de conversión a hidróxido de litio. China recurre a ambos métodos de extracción.

Otra fuente de litio se encuentra en las salmueras geotérmicas provenientes de áreas de la corteza terrestre que son lo suficientemente calientes como para que la salmuera se utilice para la generación de electricidad (A. Richter, 2021). Cuando la salmuera geotérmica contiene suficiente litio, se puede extraer antes de que la salmuera se vuelva a inyectar en el sistema geotérmico. El litio también se puede encontrar en salmueras de yacimientos petrolíferos que están asociadas con la extracción de petróleo y gas (D. Palmerton, 2023).

Australia representó el 47,2 por ciento de la extracción mundial de litio en 2022 (B. Vendetti, 2023) y casi toda la producción de concentrado de litio fue exportada a China. En 2023 se ha comenzado a procesar el espodumeno y producir hidróxido en Australia (S. Alyabyev, 2023). Australia se convenció que exportar concentrados de espodumeno es menos rentable que producir hidróxido de litio (LiOH) o carbonato de litio (Li₂CO₃) y ahora están tratando de cambiar su estrategia. Dos de las principales mineras mundiales de mineral de litio que operan en Australia, Tianqi, de propiedad china, y Albemarle, de propiedad estadounidense, han invertido en plantas de refinación con socios australianos. En 2022, Tianqi puso en marcha la primera planta de hidróxido de litio de grado de batería de Australia en Kwinana, con una capacidad total prevista de 100.000 toneladas de hidróxido de litio al año, y Albemarle está poniendo en marcha una planta de tamaño similar en Kemerton, donde la capacidad será de 50.000 toneladas al año.

China, por el contrario, representa solo el 16 por ciento de la extracción mundial de litio, pero el 77 por ciento de la refinación mundial de hidróxido de litio (A. Hund, 2022).

D. Métodos actuales de producción de carbonato e hidróxido de litio

1. Procesos evaporativos de salmuera

Bajo las prácticas actuales, el carbonato de litio y el cloruro de litio se producen a partir de salmueras de salar por concentración evaporativa seguida de una mayor refinación. Se perforan pozos para acceder a los depósitos subterráneos de salmuera de salar y la salmuera se bombea a la superficie y se distribuye a los estanques de evaporación. La salmuera permanece en el estanque de evaporación durante un período de meses o años hasta que la mayor parte del contenido de agua líquida se ha eliminado mediante la evaporación solar. La evaporación de la salmuera y la gradual concentración de las sales produce la cristalización de cloruros de sodio, potasio y magnesio, dejando una solución concentrada de cloruro de litio (LiCl). Esta solución de cloruro de litio se refina aún más en una instalación adyacente para eliminar las impurezas como el boro, el magnesio y el calcio. La solución limpia de cloruro de litio se convierte en carbonato de litio que puede procesarse posteriormente en hidróxido de litio.

En algunos casos, el LiCl podría cristalizarse y usarse principalmente para producir litio metálico mediante electrólisis a alta temperatura. Este enfoque es practicado por Livent (anteriormente FMC) en Argentina y el LiCl se convierte en litio metálico en sus instalaciones en Carolina del Norte, EE. UU.

Aunque la producción de litio mediante evaporación solar seguida de refinación es nominalmente barata, el proceso solar requiere mucho tiempo, mucho espacio físico y tan solo en la producción de litio que se realiza en el Salar de Atacama, se evaporan diariamente de 20.000 m³ a 50.000 m³ de agua, la cual se pierde en la atmósfera durante el proceso de evaporación solar (Universidad de Chile, 2023).

Las salmueras geotérmicas y las salmueras de petróleo, que son otra fuente potencial de litio, no pueden procesarse siguiendo un proceso evaporítico convencional. Estos fluidos tradicionalmente derivan su valor de su contenido calórico en el caso de una salmuera geotérmica o agua que puede ser utilizada para el consumo humano en el caso de salmueras de yacimientos petrolíferos. Varios proyectos de salmueras geotérmicas están en marcha en el Mar de Salton, en la frontera entre California y México, y en Europa, en la región de Alsacia.

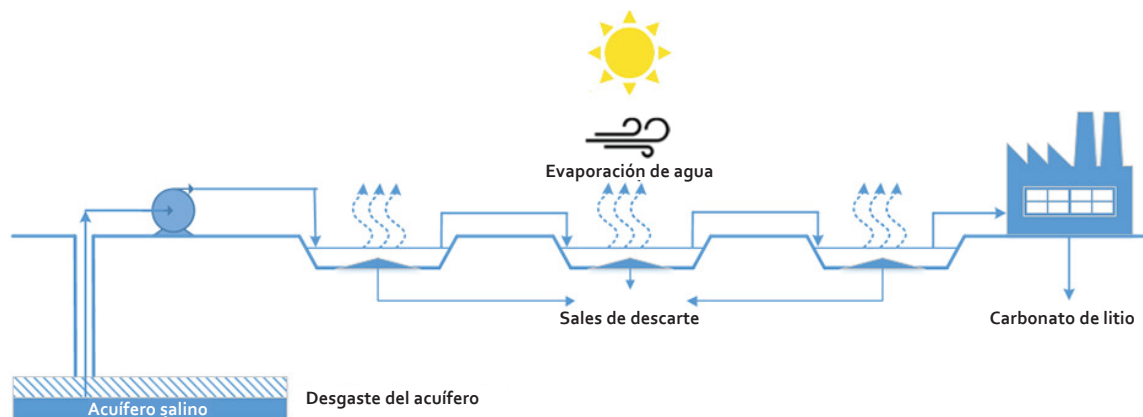
El desarrollo de tecnologías de extracción directa de litio realmente partió debido a la necesidad de recuperar litio de salmueras geotérmicas, donde los procesos de evaporación no serían prácticos para obtener litio en EE. UU., debido a la necesidad de reinyectar salmuera para mantener la producción de energía y los impactos ambientales negativos asociados con los grandes estanques de evaporación (G. Newsom, 2020).

El método convencional para extraer litio de los salares consiste en bombear la salmuera subterránea a través de pozos dentro del salar a una serie de grandes estanques de evaporación (A. Maxwell, 2022).

El agua se evapora bajo el sol hasta que la concentración de litio alcanza un nivel óptimo (normalmente de 10 a 60 g/l) necesario para una recuperación viable. Esto a menudo se logra mediante la evaporación de la salmuera cruda en grandes estanques poco profundos al aire libre a través de la irradiación solar y el viento. El diagrama 1 muestra los esquemas del proceso de evaporación convencional. Dependiendo de la naturaleza de la salmuera y las condiciones ambientales, la evaporación se puede llevar a cabo en múltiples pasos mientras se cosechan sales de otros elementos como sodio (Na), magnesio (Mg) y potasio (K). El subproducto más valioso de los estanques de evaporación es el cloruro de potasio (KCl), que por sí solo puede utilizarse como fertilizante o convertirse posteriormente en nitrato de potasio (KNO₃), que es otro fertilizante y un componente importante para la fabricación de explosivos utilizados por la industria minera. En Chile, la solución rica en LiCl (aproximadamente 5 por ciento de Li) se envía a una planta de procesamiento donde los elementos no deseados (boro (B), calcio (Ca), magnesio (Mg)) se eliminan mediante filtración, precipitación o extracción con solventes, dejando una solución limpia que contiene LiCl que es convertida en Li₂CO₃ mediante reacción con carbonato de sodio (Na₂CO₃). Crucial para

la purificación de Li_2CO_3 es su baja solubilidad en agua caliente lo que favorece la eliminación de cloruro de sodio (NaCl) que es un subproducto de la reacción. El carbonato de sodio es el precipitante preferido, que reacciona con el calcio, el magnesio para producir carbonato de calcio CaCO_3 , hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) y, finalmente, el producto deseado, carbonato de litio de grado batería. Otra desventaja de esta tecnología al tener que remover Ca y Mg es la oclusión de LiCl , Li_2CO_3 y LiOH en los precipitados lo que contribuye a pérdidas no despreciables de litio en el proceso de carbonatación.

Diagrama 1
Proceso convencional de evaporación solar



Fuente: Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing. Victoria Flexer, Celso Fernando Baspineiro, Claudia Inés Galli. Science of The Total Environment, Volume 639, 2018, Pages 1188-1204.

Los métodos de evaporación requieren de mucho tiempo para comenzar a producir LiCl y no son aplicables en todas las ubicaciones geográficas debido a las variaciones significativas en el clima. Además, la eficiencia de este método depende en gran medida de la composición de la salmuera, que varía mucho de un lugar a otro.

2. Litio a partir de espodumeno y otros minerales

Los minerales más comunes que contienen litio (N. Karl, 2020) son:

- Espodumeno [$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$] que es un mineral de piroxeno que normalmente contiene entre un 5 por ciento y un 6 por ciento de óxido de litio (Li_2O) y es la principal fuente de litio en las operaciones mineras de roca dura.
- Petalita [$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$] un mineral de silicato de aluminio y litio que contiene entre un 3 y un 4 por ciento de óxido de litio y se encuentra en pegmatitas graníticas.
- Lepidolita [$\text{K}(\text{Li},\text{Al},\text{Rb})_2(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$]: un mineral de mica de litio que normalmente contiene entre un 3 y un 4 por ciento de óxido de litio y se encuentra en pegmatitas de granito y algunos granitos ricos en litio.
- Ambligonita [$(\text{Li},\text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F},\text{OH})$]: un mineral de fosfato que normalmente contiene entre un 4 y un 6 por ciento de óxido de litio y se encuentra en las pegmatitas.
- Jadarita [$\text{LiNaSi}_3\text{O}_7\text{OH}$]: un mineral de borosilicato descubierto en 2007 en Serbia que contiene altas concentraciones de litio y boro.

Los depósitos de espodumeno de litio de roca dura en Australia son una de las fuentes de litio más grande del mundo junto con las salmueras encontradas en el Triángulo del litio. Las pegmatitas con espodumeno son los depósitos de litio más fácilmente explotables y constituyen el segundo recurso

económico más importante del litio, después de las salmueras, representando alrededor del 25 por ciento de la producción mundial (M. Obaya, 2029). El espodumeno es el principal mineral de litio extraído debido a su alto contenido teórico de litio de aproximadamente 8,1 por ciento de Li_2O .

Reportes indican que el mineral de litio contiene 20,1 por ciento de espodumeno en peso, 2,3 por ciento de mica, 44,5 por ciento de feldespato y 31,0 por ciento de cuarzo. Generalmente, el concentrado de espodumeno es el producto industrial deseado. Siete minas en Australia Occidental utilizan la flotación para producir un concentrado de espodumeno de aproximadamente 6 por ciento de Li que se envía a las refinerías de China. Sin embargo, las tasas de recuperación de litio para concentrar mediante flotación son bajas, por lo general solo de 60 a 70 por ciento. Sin embargo, el alto grado de concentrado de espodumeno y la disponibilidad del mercado chino han permitido a las mineras australianas desarrollar y expandir rápidamente su producción de litio.

La producción de compuestos de litio a partir de depósitos de roca dura es similar a muchos otros procesos mineros. El procesamiento comienza generalmente con la concentración a través de las operaciones de trituración, molienda y flotación por espuma, seguido de una operación de secado en un secador rotativo para producir un concentrado de espodumeno seco (Piedmont Lithium Limited, 2020) con un contenido de un 6 por ciento Li_2O .

La separación de medios densos, la flotación y la separación magnética se utilizan, en combinaciones según el mineral, para separar los diferentes minerales. El procesamiento del concentrado comienza con una etapa de calcinación, en el que el concentrado se calienta a más de 1000 °C para convertir al espodumeno de la forma más estable α -espodumeno a la forma β menos estable. El concentrado convertido se hornea con ácido sulfúrico para convertir la β -espodumeno en sulfato de litio (Li_2SO_4) y silicato de aluminio (Al_2SiO_5), luego se lixivia con agua para disolver el sulfato de litio. La solución resultante se purifica mediante el ajuste del pH y la precipitación de hidróxido y/o carbonato de impurezas de metales básicos tales como magnesio y calcio, así como mediante intercambio iónico. El carbonato de litio se produce a partir de la solución purificada mediante la adición de carbonato de sodio.

El hidróxido de litio se produce a partir de la solución purificada mediante electrólisis en celdas de membrana selectivas de cationes como las celdas cloroalcalinas (V. Nguyen, 2023), seguidas de la concentración del catolito y la cristalización del hidróxido de litio monohidratado. También se ha desarrollado un proceso en el que la β -espodumeno se convierte en carbonato de litio y silicato de aluminio y sodio, de los que se extrae y recupera el carbonato de litio.

Durante el procesamiento convencional, el litio se recupera solo de concentrados de espodumeno, no de micas de litio, que hasta ahora han sido un recurso "olvidado". Para competir con el espodumeno, la producción de litio a partir de micas requiere un proceso de beneficio físico único y altamente eficiente para producir un concentrado con alta recuperación seguido de lixiviación y purificación alcalina.

Lithium Australia (Lithium Australia, 2022) ha desarrollado un proceso hidrometalúrgico alternativo, SiLeach, que no requiere tostación para la conversión de fases de espodumeno, lo que reduce el consumo de energía. Además, existe la posibilidad de que SiLeach obtenga todas sus necesidades energéticas del calor residual generado durante la producción de ácido sulfúrico, lo que reduciría aún más los insumos operativos. Con SiLeach, se utiliza una combinación de ácido sulfúrico y haluros para disociar los enlaces fuertes en las redes de silicato a presión atmosférica. Las reacciones se producen rápidamente a unos 90 °C, lo que también supone una clara ventaja en términos de limitación de la huella de la planta y reducción de los costes de capital.

El proceso SiLeach es ampliamente aplicable a la disolución de todas las categorías de minerales de silicato y ha encontrado una aplicación práctica en el procesamiento de micas de litio. Este proceso se comercializa actualmente en Ansto Minerals, que es una división de la Organización Australiana de Ciencia y Tecnología Nuclear.

Este proceso elimina el requisito de generación de hidróxido o carbonato de litio de alta pureza, que ha sido durante mucho tiempo uno de los pasos más costosos y desafiantes en la fabricación de baterías de litio de tipo LFP (LiFePO_4). Producir directamente fosfato de litio (Li_3PO_4) proporcionaría la ruta más corta para la producción de cátodos LFP que son muy demandados hoy para baterías para vehículos eléctricos.

E. Sustentabilidad de los procesos convencionales: emisiones de CO_2 , consumo de agua y energía

El litio es un recurso fundamental para permitir la transición a una movilidad limpia y sostenible y, si bien la minería de litio tiene el potencial de contribuir al desarrollo de la tecnología de energía renovable, existen preocupaciones sobre su impacto ambiental y social y persisten muchos desafíos de sustentabilidad para la extracción de litio como para cualquier recurso natural.

Los procesos de extracción de litio ya sean tradicionales, como los procesos evaporíticos, o de extracción directa de litio, consumen agua, energía, y pueden contaminar el aire y el agua con productos químicos y metales pesados. Además, la extracción de litio puede alterar los hábitats de la vida silvestre y causar degradación y contaminación del suelo, desestabilización del suelo, pérdida y contaminación de aguas subterráneas, contaminación acústica y del aire, e impactos negativos en la biodiversidad, lo que provoca daños ecológicos a largo plazo.

El análisis de ciclo de vida (ACV) es una metodología utilizada para evaluar el impacto ambiental de un producto a lo largo de su ciclo de vida, que abarca la extracción y el procesamiento de las materias primas, la fabricación, la distribución, el uso, el reciclaje y la disposición final.

Se han desarrollado varios modelos para cuantificar la huella ambiental de diferentes procesos de fabricación. GREET (por las siglas en inglés de *Greenhouse gases Regulated Emissions and Energy in Technologies*) es una herramienta de modelado de código abierto desarrollada por el Laboratorio Nacional Argonne (ANL), del Departamento de Energía de los Estados Unidos, que se ha utilizado ampliamente para realizar análisis de ACV de la industria de las baterías. ANL completó recientemente un estudio que consideró los datos proporcionados por Sociedad Química y Minera S.A. (SQM), para realizar un análisis de ciclo de vida basado en procesos para producir Li_2CO_3 y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y compararlo con los mismos productos obtenidos a partir de espodumeno. Los datos para las operaciones basadas en minerales se basaron en supuestos informados para la producción en Australia occidental, en la que se extraería mineral de espodumeno, se concentraría localmente y luego se transportaría a la costa occidental de Australia para su envío a todo el mundo.

El estudio identificó diferencias clave entre el litio a base de salmuera y mineral y sus implicaciones en los impactos ambientales de los productos de litio. La vía basada en salmueras utiliza predominantemente la energía solar para concentrar el Li hasta en un 6 por ciento, mientras que la vía basada en el mineral depende en gran medida de los combustibles fósiles, para la extracción y el procesamiento de minerales. Esto, combinado con la red eléctrica más verde en Chile en comparación con China, conduce a menos emisiones de gases de efecto invernadero (GEI) de los compuestos de litio producidos a partir de salmuera. Además, la vía basada en minerales permite la producción de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ directamente a partir del concentrado de espodumeno, mientras que para la vía basada en salmuera se produce $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ mediante la conversión de Li_2CO_3 . El proceso más simplificado para la producción de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a partir del mineral ayuda a reducir la brecha entre las emisiones de GEI de las vías de salmuera y mineral, en comparación con la producción de Li_2CO_3 . Si los procesos de extracción, procesamiento y refinación de espodumeno funcionaran con energía renovable, el $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ producido a partir del mineral podría tener emisiones de GEI significativamente más bajas.

Cuadro 1
Resultados del ACV para concentrados de litio y productos químicos de salmuera y mineral

Tipo de Li	Etapa	Emisiones de CO ₂	Consumo de energía	Consumo de agua
Salmuera	Concentración de Li	0,08 - 0,18 g CO ₂ /t de concentrado de LiCl	1 300 - 2 800 MJ/t concentrado de LiCl	2,95 - 7,30 m ³ /t concentrado de LiCl
	Producción de Li ₂ CO ₃ a partir de concentrado de LiCl	2,7 - 3,1 t CO ₂ /t Li ₂ CO ₃	30 000 - 36 000 MJ/t Li ₂ CO ₃	15,5 - 32,8 m ³ /t Li ₂ CO ₃
	Producción de LiOH•H ₂ O a partir de concentrado de LiCl	6.9 - 7.3 t CO ₂ /ton LiOH•H ₂ O	76 600 - 82 900 MJ/t LiOH•H ₂ O	31 - 50 m ³ /t LiOH•H ₂ O
Mineral	Concentración de espodumeno	~0,42 t CO ₂ /ton espodumeno	5 500 MJ/t espodumeno	3.4 m ³ /t espodumeno
	Producción de Li ₂ CO ₃ a partir de espodumeno	20,4 ton CO ₂ /ton Li ₂ CO ₃	218 000 MJ/t Li ₂ CO ₃	77 m ³ /t Li ₂ CO ₃
	Producción de LiOH•H ₂ O a partir de espodumeno	15,7 t CO ₂ /t LiOH•H ₂ O	187 200 MJ/t LiOH•H ₂ O	69 m ³ /t LiOH•H ₂ O

Fuente: Elaboración propia sobre la base de Kelly y otros (2021), "Energy, greenhouse gas, and water life cycle analysis of lithium carbonate and lithium hydroxide monohydrate from brine and ore resources and their use in lithium-ion battery cathodes and lithium-ion batteries", Resources, Conservation & Recycling 174 (2021) 105762. MJ = Mega Joules.

Finalmente, este ACV también encontró que, según el material del cátodo de la batería, la diferencia en la fuente de litio es de hasta el 2 por ciento en los GEI para los cátodos NMC811 hechos de origen de salmuera Li₂CO₃ y de hasta un 4,5 por ciento en las emisiones de gases de efecto invernadero para los cátodos NMC622 fabricados LiOH•H₂O a partir del origen del mineral. En el caso de la batería, esto representa hasta un 9 por ciento de diferencia para las baterías NMC811 y un 20 por ciento de diferencia para las baterías NMC622. Este estudio demostró que el litio desempeñará un papel cada vez más importante en la huella del ciclo de vida de las baterías de iones de litio.

Se están realizando esfuerzos para desarrollar prácticas mineras más sostenibles, como el uso de fuentes de energía renovables, la minimización del uso de agua y productos químicos, y el aumento de los rendimientos generales de recuperación de salmueras. Todas las miradas están puestas en las prácticas de extracción de litio ahora, precisamente por lo estrechamente vinculadas que están al rápido crecimiento de la industria de los vehículos eléctricos. A medida que un número creciente de empresas que coticen en bolsa comiencen a realizar un seguimiento de sus emisiones de alcance 3, aquellas que provienen de la cadena de valor de una empresa y no están bajo el control de esta, para sus propios fines de presentación de informes, exigirán cada vez más a sus socios de la cadena de suministro que también realicen un seguimiento de sus propias emisiones. No es difícil imaginar que este escenario se extienda a otras cuestiones relacionadas con el medio ambiente, la sociedad y el gobierno (ESG) más allá del CO₂. Comprometerse con socios de la cadena de suministro relacionados con el litio que no pueden proporcionar con precisión sus propias métricas con respecto a una variedad de temas ESG puede convertirse en una propuesta precaria, y las empresas que coticen en bolsa pueden querer limitar su exposición como un ejercicio de gestión de riesgos.

I. Métodos de extracción directa de litio

A. Introducción

Convencionalmente, el litio se extrae de las salmueras de salares a través de la concentración evaporativa, donde el agua de salmuera se evapora utilizando la radiación solar, y el concentrado se procesa para obtener productos químicos de litio. Para superar algunas de las ineficiencias de los procesos de evaporación, están surgiendo tecnologías de extracción directa de litio (DLE por sus siglas en inglés) que tienen la posibilidad de aumentar significativamente la producción de litio debido a las altas tasas de recuperación, agilizando la construcción de nuevos proyectos a través de procesos superiormente más sustentables que los procesos basados en evaporación solar.

En una operación DLE, la salmuera se bombea a una unidad de procesamiento donde se utiliza un material de adsorción, resina o extractante para capturar solo el litio de la salmuera, mientras que la salmuera gastada se puede reinyectar en los acuíferos de la cuenca. El plazo de producción más rápido de un producto final ya sea LiOH o Li_2CO_3 que pueda ser comercializado rápidamente y la posible reinyección de salmuera en el acuífero son diferenciadores claves entre el proceso DLE y el proceso tradicional de litio que utiliza estanques de evaporación. Aunque la aplicación de las tecnologías utilizadas en los procesos emergentes de DLE puede ser nueva para la industria del litio, las tecnologías de adsorción, intercambio iónico y extracción por solventes ya se utilizan en otros productos básicos a escala comercial.

El uso de tecnologías DLE para salmueras es beneficioso en comparación con la concentración evaporativa en múltiples aspectos. La concentración evaporativa requiere que las salmueras contengan cantidades extremadamente altas de litio cercanas a 2.000 mg/L, lo que limita su aplicabilidad para la mayoría de las salmueras con un contenido de Li mucho menor (60-600 mg/L) para las que se puede utilizar DLE. Además, la concentración evaporativa solo se puede utilizar en geografías y regiones climáticas específicas que reciben abundante luz solar y menos precipitaciones en cualquier horizonte temporal, ya que se necesita una gran cantidad de tiempo para extraer el litio deseado. Por el contrario, el proceso DLE se puede utilizar para extraer Li de las salmueras en cuestión de horas. Además, en el caso de las salmueras de salares, casi toda el agua de la salmuera se pierde por evaporación, lo que no está exenta de cuestionamientos. Sin embargo, las tecnologías DLE ofrecen la opción de volver a inyectar la salmuera gastada en los salares.

La adsorción, el intercambio iónico y la extracción con solventes son los tres tipos principales de tecnología DLE.

La adsorción es el uso de adsorbentes donde litio se adhiere físicamente para su posterior eliminación selectiva. En la literatura, en particular en inglés, se utiliza mayoritariamente el término *adsorption* aunque en algunas referencias se utiliza la palabra *sorption*, pero ambas tienen el mismo significado. Después de cargar el adsorbente con el cloruro de litio, se lava con una corriente de cloruro de litio diluido para eliminar los iones no deseados y luego se lava una segunda vez para descargar el cloruro de litio. Uno de los adsorbentes que ha sido probado a escala industrial por Livent en Salar del Hombre Muerto en Argentina (F. Uranga, 2023) y que se puede considerar el primer ejemplo de un adsorbente está basado en $\text{LiCl-Al}_2(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ o mejor conocido con Li-LDH. Este método no requiere un lavado ácido u otros productos químicos, lo que lo convierte en un proceso más respetuoso con el medio ambiente.

Los procesos de intercambio iónico implican el intercambio de iones de litio por protones u otros cationes dentro de la estructura del adsorbente. Para extraer y recuperar el litio, generalmente, se necesita una solución ácida.

Los sistemas de intercambio iónico separan los contaminantes iónicos de la solución a través de un proceso fisicoquímico en el que los iones indeseables son reemplazados por otros iones de la misma carga eléctrica. La recuperación de litio por intercambio iónico puede cambiar con un simple ajuste en el pH, la temperatura o la composición de la corriente y lo mismo ocurre con otros métodos de extracción de litio. En general se estima que este método puede recuperar aproximadamente el 90 por ciento del litio presente.

En los procesos de extracción por solventes los iones de litio se intercambian entre la salmuera y una fase líquida orgánica que contiene un extractante que forma complejos de coordinación con litio y transfiere selectivamente al litio de la fase acuosa (salmuera) a la fase orgánica. Se sigue esta etapa mediante una etapa de lavado para eliminar las impurezas restantes antes de la etapa de re-extracción, lo que produce una solución de alta pureza saturada con litio.

Aunque la adsorción, el intercambio iónico y la extracción con solventes son las alternativas más desarrolladas para el DLE, también hay que tener en cuenta las separaciones por membranas y las metodologías electroquímicas que se están desarrollando actualmente. El cuadro 2 muestra un resumen de las principales características de las principales tecnologías DLE.

Para tener éxito, la técnica DLE (sola o en combinación con otros pasos del proceso) debe ser capaz de extraer litio de salmueras complejas que contienen altas concentraciones de iones como sodio, potasio, calcio, magnesio, boratos y sulfatos, así como sílice y potencialmente otras especies en salmueras geotérmicas.

La presencia de un volumen adecuado que incluya las interacciones moleculares necesarias garantiza la coordinación selectiva de iones de litio en un material adsorbente nano estructurado o una resina de intercambio iónico o un sistema molecular en combinación con solventes orgánicos, permite capturar selectivamente el litio de una salmuera sin la necesidad de eliminar el agua de la salmuera o la mayoría de las otras impurezas. DLE ha sido utilizado en Argentina por Livent durante 20 años, y recientemente se ha ampliado en Qinghai, China, donde ahora se produce litio a partir de salmueras ricas en sulfato de magnesio. DLE no es nuevo, pero recientemente ha sido reinventado y actualizado creativamente por varias empresas diferentes en el mundo.

Aunque existen numerosos enfoques potenciales para la extracción y recuperación de litio de salmueras, los enfoques mejor investigados incluyen la adsorción de litio a adsorbentes minerales inorgánicos y la extracción de litio de salmueras utilizando extractantes orgánicos y solventes. La adsorción de litio con adsorbentes de intercambio iónico de tamiz molecular inorgánico es la tecnología más desarrollada y se cree ampliamente que ofrece la vía más probable para el desarrollo de la extracción y recuperación económica de litio a partir de salmueras geotérmicas (L. Herrmann, 2022). Sin embargo, otras tecnologías que aún se encuentran en una fase inicial de desarrollo pueden ofrecer algún día una segunda generación de tecnologías para la extracción directa y selectiva de litio.

Cuadro 2
Principales tecnologías de extracción directa de litio

Tecnología	Tipo	Características
Extracción por solventes	Éteres corona	<ul style="list-style-type: none"> - Tecnología bien establecida para separar metales de soluciones acuosas. - Se puede utilizar para separar el Li y cuantitativa y selectivamente de las soluciones acuosas. - Por lo general Li se recupera a través del uso de HCl u otros ácidos similares. - Los éteres corona de éteres determinan la selectividad en la adsorción del Li, a través de sus propiedades estéricas y las interacciones. electrostáticas entre el Li y los átomos de oxígeno. - Se puede utilizar directamente o uniendo éteres corona a otras sustancias, como nanotubos de carbono, líquidos iónicos o fluidos supercríticos.
	Multicomponentes	<ul style="list-style-type: none"> - Utilizando la combinación de extractante, coextractante y diluyente.
Membranas		<ul style="list-style-type: none"> - Involucra principalmente membranas de filtración que permiten que los iones de litio penetren y rechacen otros iones mediante el uso de la carga superficial de la membrana, la exclusión de tamaño u otras propiedades. - Se utiliza principalmente para pretratar salmueras y eliminar metales, cationes divalentes y otras sustancias que pueden interferir con el DLE. - Incluye dos tipos de técnicas: ósmosis inversa (OR) y nanofiltración (NF) para separar magnesio y otros cationes divalentes antes del uso de DLE.
Separaciones electroquímicas		<ul style="list-style-type: none"> - También conocida como electrodiálisis. - Utiliza un campo eléctrico para ayudar al movimiento de iones a través de una membrana semipermeable. - Depende del uso de membrana selectiva de Li y utiliza ánodo y cátodo como en las baterías de litio.
Adsorbentes orgánicos	Resinas de intercambio iónico	<ul style="list-style-type: none"> - Uso de resinas de intercambio catiónico ácido para extraer selectivamente Li de soluciones de agua de mar/salmuera. - Eficaz solo cuando se impregna con adsorbentes inorgánicos selectivos de litio.
	Polímeros impresos	<ul style="list-style-type: none"> - Utiliza polímeros con sitios reactivos/quelantes para absorber selectivamente el Li y evitar otros iones metálicos. - Actualmente en desarrollo, con un bajo nivel de madurez tecnológica (TRL, por sus siglas en inglés).
Adsorbentes inorgánicos	Hidróxidos de aluminio	<ul style="list-style-type: none"> - Adsorbe selectivamente Li en los sitios de intercambio catiónico en la red cristalina. Litio es recuperado a través de extracción ácida. - En desarrollo desde hace muchos años; utilizado en empresas de DLE a escala comercial. - Requieren monitoreo y control de interferencias de otros metales durante la extracción de litio y estabilidad del adsorbente a lo largo del tiempo.
	Óxidos de manganeso	<ul style="list-style-type: none"> - Altamente selectivo para la adsorción de Li sobre múltiples iones metálicos. - Requiere un tratamiento previo de sílice y cationes divalentes para evitar cualquier recubrimiento de adsorbente que pueda impedir la absorción de litio. - Li absorbido recuperado con soluciones ácidas diluidas. - Ampliamente considerado prometedor para futuros proyectos comerciales.
	Óxidos de titanio	<ul style="list-style-type: none"> - Tan eficaz como los adsorbentes de óxido de manganeso en la absorción de litio. - Más estable a los ácidos y robusto durante los ciclos entre el proceso de adsorción y desorción.

Fuente: Elaboración propia.

Debido a la existencia de compuestos que interfieren, todas las tecnologías de extracción directa de litio deberán utilizarse junto con otros procesos, como parte de un “tren” de operaciones que incluye múltiples etapas. La selectividad del adsorbente, su tolerancia a los iones que interfieren y la pureza del litio recuperado del adsorbente serán factores clave de costos en aplicaciones del mundo real para adsorbentes de intercambio iónico de tamiz de iones inorgánicos. El nivel de pretratamiento requerido antes de la etapa de extracción de litio estará determinado por cómo funciona la técnica de extracción directa de litio en presencia de cualquier número de componentes químicos concurrentes, como magnesio, calcio, manganeso y metales pesados. La cantidad de pretratamiento requerida para una salmuera también estará determinada por los métodos de purificación posteriores a la extracción disponibles y los estándares de pureza para el producto de cloruro de litio, carbonato de litio o hidróxido de litio, que varían según la aplicación y el consumidor.

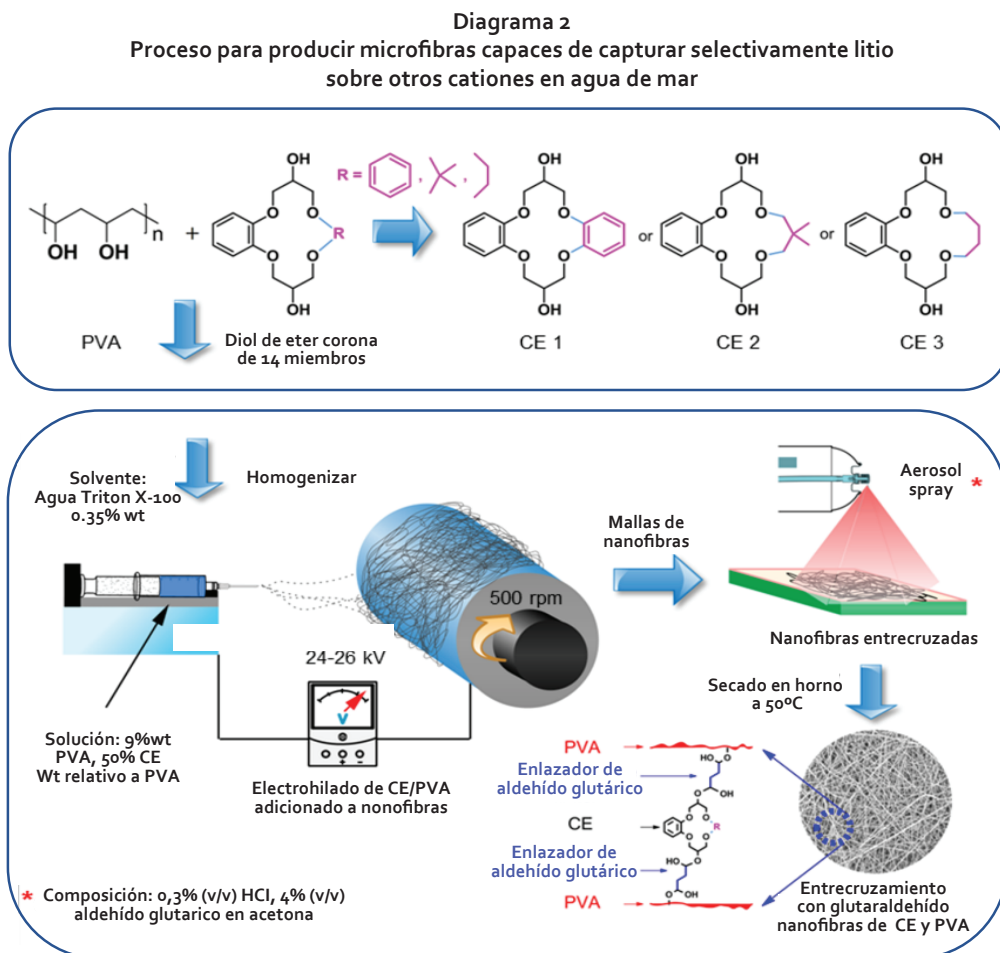
B. Bases moleculares de tecnologías de extracción directa

1. Procesos de adsorción con adsorbentes orgánicos

El uso de resinas de intercambio catiónico ácido fuerte para recolectar y recuperar selectivamente litio del agua de mar y otras soluciones que contienen litio se ha investigado desde al menos la década de 1970. Sin embargo, los primeros estudios mostraron que las resinas orgánicas de intercambio iónico exhibían una baja selectividad para los iones de litio. Las resinas de intercambio iónico solo se vuelven efectivas para la extracción selectiva de litio cuando se impregnan con adsorbentes inorgánicos selectivos de litio.

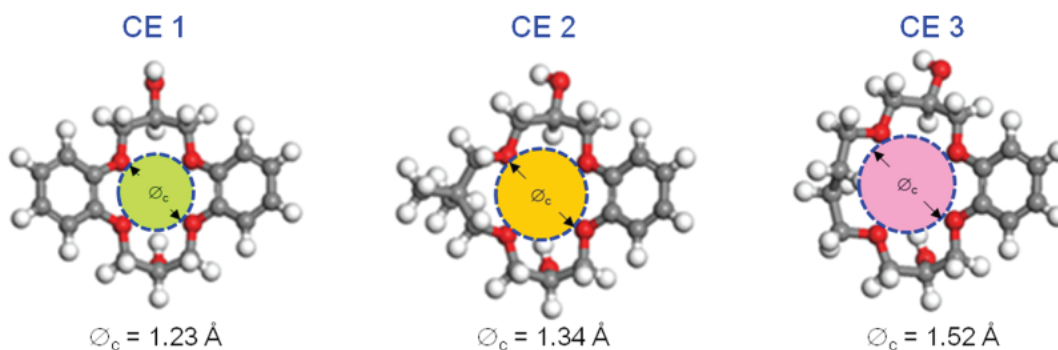
Varios investigadores han estudiado la síntesis y aplicación de polímeros orgánicos que extraen selectivamente litio con preferencia a otros iones metálicos. La selectividad de los metales puede impartirse mediante la inclusión de sitios reactivos o de quelación en estructuras específicamente dimensionadas mediante un proceso de impresión de iones para permitir la entrada de litio, y no de iones competidores. Por ejemplo, un adsorbente nano estructurado formado por nanopartículas de un adsorbente incluido en una resina polimérica impresa sería un excelente agente capaz de recuperar selectivamente litio a partir de salmuera geotérmica.

Los investigadores han desarrollado polímeros impresos que contienen éteres corona que absorben selectivamente litio sobre sodio y potasio.



Fuente: Limjuco, L. A., Nisola, G. M., Torrejos, R. E., Han, J. W., Song, H. S., Parohinog, K. J., Koo, S., Lee, S.-P. y Chung, W.-J. (2017), "Aerosol Cross-Linked Crown Ether Diols Melded with Poly(Vinyl Alcohol) as Specialized Microfibrous Li+ Adsorbents", ACS Applied Materials & Interfaces 9, no. 49 (December 13, 2017): 42862–74.

Diagrama 3
Microfibras preparadas con distintos éteres corona para controlar la selectividad con respecto a litio variando el tamaño de la cavidad del éter corona



CE: éter corona

Fuente: Limjuco, L. A., Nisola, G. M., Torrejos, R. E., Han, J. W., Song, H. S., Parohinog, K. J., Koo, S., Lee, S.-P. y Chung, W.-J. (2017), "Aerosol Cross-Linked Crown Ether Diols Melded with Poly(Vinyl Alcohol) as Specialized Microfibrous Li+ Adsorbents", ACS Applied Materials & Interfaces 9, no. 49 (December 13, 2017): 42862–74.

Cuadro 3
Separación de Li a partir de agua de mar utilizando microfibras de alcohol polivinílico/ éter corona

Cación	C_o	C_o	C_e	q_e	Kd (ml/g)	α (Li ⁺ /M ⁺)	CF
	(mg/l)	(mmol/l)	(mmol/l)	(mmol/g)			
CE 1/PVA (2HDB14C4)							
Li ⁺	7,7 ± 0,3	1,12	0,74	0,67	903,89	1	600,84
Na ⁺	10 171,2 ± 39,0	442,42	442,22	0,35	0,79	1 134,38	0,8
Mg ⁺²	1 239,7 ± 8,1	51,01	50,98	0,06	1,11	815,79	1,11
Ca ⁺²	177,4 ± 1,4	4,43	4,42	0	0,84	1 078,63	0,84
K ⁺	368,1 ± 5,2	9,42	9,39	0,05	5,78	156,38	5,76
CE 2/PVA (2HB2M15C4)							
Li ⁺	7,7 ± 0,3	1,12	0,72	0,65	903,63	1	585,26
Na ⁺	10 171,2 ± 39,0	442,42	442,33	0,14	0,32	2 786,12	0,32
Mg ⁺²	1 239,7 ± 8,1	51,01	50,95	0,09	1,75	516,94	1,75
Ca ⁺²	177,4 ± 1,4	4,43	4,42	0,01	2,99	302,11	2,99
K ⁺	368,1 ± 5,2	9,42	9,4	0,02	2,24	402,64	2,24
CE 3/PVA (2HB16C4)							
Li ⁺	7,7 ± 0,3	1,12	0,76	0,58	765,16	1	520,58
Na ⁺	10 171,2 ± 39,0	442,42	441,58	1,37	3,1	246,87	3,09
Mg ⁺²	1 239,7 ± 8,1	51,01	50,87	0,22	4,27	179,01	4,26
Ca ⁺²	177,4 ± 1,4	4,43	4,42	0,02	3,77	203,07	3,76
K ⁺	368,1 ± 5,2	9,42	9,35	0,11	11,93	64,16	11,84

Fuente: Elaboración propia sobre la base de Limjuco, L. A., Nisola, G. M., Torrejos, R. E., Han, J. W., Song, H. S., Parohinog, K. J., Koo, S., Lee, S.-P. y Chung, W.-J. (2017), "Aerosol Cross-Linked Crown Ether Diols Melded with Poly(Vinyl Alcohol) as Specialized Microfibrous Li+ Adsorbents", ACS Applied Materials & Interfaces 9, no. 49 (December 13, 2017): 42862–74.

Nota: C_o = concentración inicial (mg/l o mmol/l); C_e = concentración en equilibrio (mmol/l); q_e = capacidad de absorción en equilibrio; Kd = coeficiente de distribución (ml/gr); α = factor de separación; CF = factor de concentración.

El ejemplo muestra cómo funcionan conceptos simples para diseñar un adsorbente molecular para la extracción selectiva de litio. El uso combinado de dioles de éter corona, electrohilado y reticulación en aerosol es una estrategia eficaz para producir adsorbentes especializados de Li^+ basados en éteres corona. Los dioles en los éteres de corona se utilizaron como sitios de unión covalentes a la matriz de alcohol polivinílico. El electro hilado garantizó que se perdieran cantidades insignificantes de valiosos éteres de corona durante la fabricación de microfibras, mientras que proporcionó una estructura favorable para la adsorción de Li^+ . Simplemente, utilizando otros ligandos macrocíclicos de tipo diol con diferentes dimensiones de cavidad (CE1; CE2; CE3), se puede cambiar la selectividad y la estrategia de fabricación presentada puede extenderse al desarrollo de otros adsorbentes fibrosos especializados a base de éter corona para la recuperación de metales preciosos escasos o la eliminación de contaminantes metálicos altamente tóxicos (L. Limjuco, 2017).

Otra familia de adsorbentes orgánicos compatibles se basa en siloxanos cíclico para eliminar y concentrar iones de litio como complejos cíclicos de siloxano-litio. Los complejos cíclicos siloxano-litio se extraen mediante extracción líquido-líquido y luego se recuperan de la fase orgánica mediante filtrado. El uso de polímeros orgánicos sintetizados para extraer litio de forma selectiva parece un enfoque muy prometedor (F. Dankert, 2019). Se ha demostrado que las pequeñas estructuras de éter corona se unen selectivamente al litio, incluso en soluciones complejas. Los siloxanos cíclicos parecen funcionar de manera similar a los éteres de corona, pero no se han investigado de manera significativa en el contexto de la recuperación geotérmica de litio.

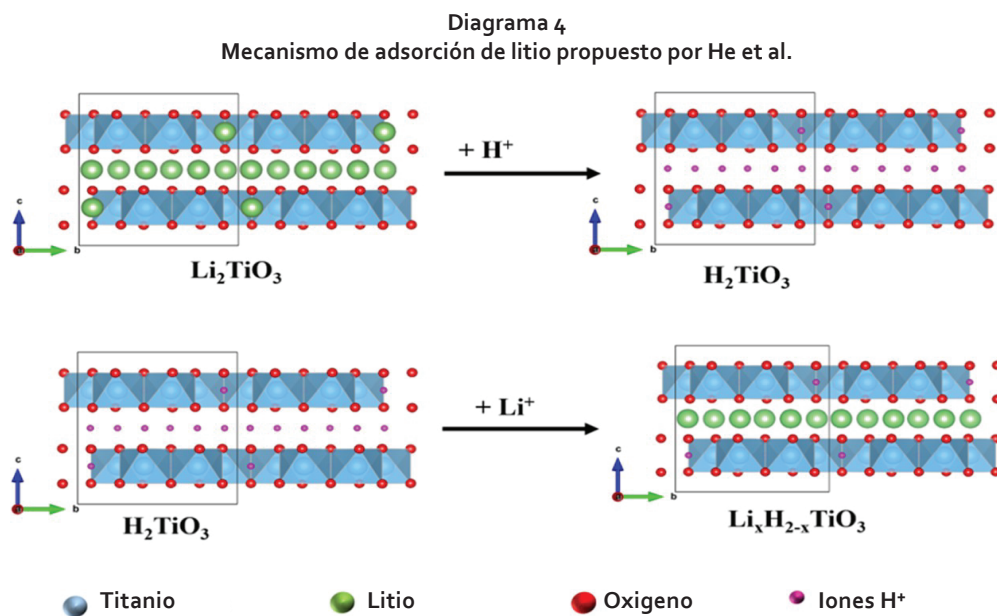
2. Procesos de adsorción con adsorbentes inorgánicos

Se ha demostrado que los sólidos cristalinos inorgánicos, incluidos varios hidróxidos de aluminio, óxidos de aluminio, óxidos de manganeso y óxidos de titanio, son adsorbentes selectivos de litio (L. Li, 2018). Muchos de los adsorbentes de litio que se están investigando para su uso en la extracción directa de litio de salmueras se utilizan como materiales de cátodo o ánodo en baterías de iones de litio. Dow Chemical Company propuso por primera vez el uso de hidróxidos de aluminio microcristalinos incrustados en resinas de intercambio aniónico para la eliminación selectiva de litio de las salmueras. Ya en 1986 se propuso el uso de óxidos de manganeso como adsorbentes para la recuperación de litio a partir de agua de mar. Los óxidos de titanio se utilizan como ánodos en baterías de iones de litio y su aplicación a la recuperación de litio a partir de salmueras se ha propuesto más recientemente (M. Chen, 2022). Las propiedades de los adsorbentes cristalinos inorgánicos se han investigado exhaustivamente y se están realizando esfuerzos para aplicar estos adsorbentes sólidos en sistemas para la recuperación selectiva de litio a partir de fluidos naturales e industriales, incluidas las salmueras geotérmicas (R. Chitrakar, 2013). Las estructuras metálicas cristalinas son selectivas para la adsorción de litio porque tienen numerosos sitios de intercambio catiónico que están protegidos dentro de una matriz cristalina que sirve como tamiz molecular. El tamiz molecular permite selectivamente que los iones de litio pequeños accedan a los sitios internos de intercambio iónico, mientras que los cationes más grandes se excluyen de los sitios internos. El litio adsorbido generalmente se recupera mediante el uso de una solución de eliminación ácida, como el ácido clorhídrico, y el adsorbente se regenera o cicla para un uso repetido.

Se ha demostrado que los adsorbentes hechos de hidróxidos de aluminio adsorben preferentemente el litio y han sido objeto de un número significativo de patentes que describen su síntesis (W. Stringfellow, 2021). Los iones de litio se encuentran en los huecos octaédricos de las capas de hidróxidos de aluminio. Los hidróxidos de aluminio cristalino, como la gibbsita, la bayerita y la nordstrandita, pueden formar matrices de intercalación en capas con el litio. El hidróxido de aluminio amorfo puede reaccionar con cloruro de litio a temperatura elevada para formar $\text{LiCl} \cdot 2\text{Al}(\text{OH})_3$ cristalino, que puede adsorber iones de litio de salmueras que contienen litio. Una variante eficaz de los adsorbentes de hidróxidos de aluminio son los hidróxidos dobles de litio-aluminio en capas, que han demostrado ser los más eficaces para la eliminación de litio para soluciones complejas, incluidas las salmueras geotérmicas.

Los desafíos para la implementación a gran escala de los adsorbentes de hidróxidos de aluminio en las salmueras geotérmicas del Mar de Salton en California incluyen la necesidad de controlar la interferencia de otros metales presentes y la estabilidad del adsorbente a lo largo del tiempo, especialmente durante la extracción del litio absorbido y la regeneración del adsorbente. Se han desarrollado modificaciones de los adsorbentes basados en hidróxidos de aluminio que incluyen enfoques para mejorar su estabilidad (Q. Luo, 2022). Las resinas de intercambio iónico se pueden usar para estabilizar los adsorbentes de hidróxidos de aluminio y se ha reportado que las mezclas de aluminato de litio con hasta un 25 por ciento en peso de un polímero para formar una matriz estable apropiada para su uso en columnas de intercambio iónico. Los adsorbentes a base de hidróxidos de aluminio han estado en desarrollo durante muchos años y han servido como tecnología de extracción de litio para varios pilotos y empresas propuestas de extracción directa de litio a gran escala. Numerosos estudios han demostrado que los adsorbentes a base de hidróxido de aluminio son efectivos para extraer litio de salmueras geotérmicas, pero aún no se ha demostrado la aplicación comercial a gran escala.

Los adsorbentes cristalinos de óxido de titanio que se han utilizado en baterías también han generado interés como adsorbentes de intercambio iónico de tamiz molecular para el litio (R. Chitrakar, 2014). Los estudios han demostrado que los óxidos de titanio eran al menos tan efectivos como los óxidos de manganeso para la absorción de iones de litio de la solución. El dióxido de titanio de la espinela es más estable a los ácidos, lo que puede conferir estabilidad durante los ciclos entre los procesos de adsorción y desorción. Los óxidos de titanio pueden tener algunas ventajas sobre los óxidos de manganeso, como que se consideran más sustentables, pero los óxidos de titanio todavía se están investigando a un nivel fundamental en el laboratorio. El ácido metatitánico (H_2TiO_3) es un tamiz emergente de iones de litio (LIS) que potencialmente puede reemplazar al conocido LIS a base de manganeso. El H_2TiO_3 es altamente estable y reutilizable; su mayor capacidad de adsorción (94,5 mg/g) es superior a otros LIS conocidos. Este adsorbente ha sido utilizado para recuperar Li de agua de mar (A. Gaini, 2021).



Fuente: Rajashekhar Marthi, Hassnain Asgar, Greeshma Gadikota, and York R. Smith ACS Appl. Mater. Interfaces 2021, 13, 8361–8369.

Nota: Este modelo asume que los iones H⁺ se mantienen a través de interacciones electrostáticas en H_2TiO_3 .

Se ha demostrado que los óxidos de manganeso adsorben preferentemente el litio del agua de mar y los adsorbentes son a menudo estructuras de espinela y suelen ser óxidos cúbicos compactos y para la preparación de cristales porosos de óxido de manganeso, los iones metálicos se pueden utilizar como plantillas para controlar las dimensiones de los poros en varios procesos de síntesis (L. Liu, 2015). Los óxidos de manganeso muestran propiedades de tamiz iónico y los tamices iónicos tipo espinela tienen un radio de poro efectivo de 0,07 nm, lo que los hace selectivos para la adsorción de litio.

Estudios han demostrado que los óxidos de manganeso son muy selectivos para litio sobre magnesio, calcio, estroncio, bario, sodio y potasio. Se ha establecido que los cristales de óxido de manganeso hechos con magnesio o litio como metal molde ofrecen la mejor selectividad para el litio sobre los cationes monovalentes y divalentes. La adsorción de litio de agua geotérmica se estudió utilizando formas de LiMnO_2 granuladas o en polvo derivadas del dióxido de manganeso de litio tipo espinela y se encontró que la difusión intraarticular era el paso de control de la velocidad cinética. Los óxidos de manganeso se utilizaron como adsorbente en una parte de un tren de proceso para la extracción de litio de salmueras geotérmicas. El pretratamiento para la eliminación de sílice y cationes divalentes se consideró crítico para evitar el recubrimiento del adsorbente, lo que evitaría la adsorción de litio. Se han sintetizado, caracterizado y probado muchas variaciones de óxidos de manganeso para la adsorción de litio en una variedad de condiciones y las capacidades máximas de los óxidos de manganeso son de aproximadamente 55 mg/g, pero más típicamente en el rango de 20 a 40 mg/g (W. Stringfellow, 2021). El litio absorbido se puede recuperar con soluciones ácidas diluidas; sin embargo, en algunos casos, la capacidad de adsorción de los iones de litio disminuyó a través de repetidos ciclos de adsorción/elución.

Los adsorbentes basados en óxidos de manganeso en general exhiben una alta capacidad de intercambio iónico y una alta selectividad para los iones de litio de varios recursos acuosos, pero la disolución del adsorbente durante el proceso de regeneración utilizando ácido degrada la capacidad de intercambio iónico y da como resultado una estabilidad cíclica deficiente y limita el potencial de escalado de los óxidos de manganeso. La aplicación industrial de óxidos de manganeso se centra con frecuencia en la mejora de la estabilidad de los adsorbentes y se han propuesto varios enfoques diferentes para estabilizarlos. Lilac patentó en 2018 (D. Snyder, 2018) un recubrimiento sobre los adsorbentes de óxidos de manganeso para mejorar la estabilidad. El recubrimiento se puede lograr con una variedad de materiales, como fosfatos, óxidos metálicos, incluidos óxidos de titanio, níquel y circonio, o materiales de carbono, incluido el carbono amorfo. Otros recubrimientos sugeridos incluyen polímeros, como poliestireno y poli divinil benceno, fluoruros, polímeros de fluoruro y nitruros. También ha sido reportado (T. Ryu, 2006) una interesante combinación entre sílice (SiO_2) y $\text{Li}_{1.33}\text{Mn}_{1.67}\text{O}_4$ mediante una técnica de molienda de alta energía y calcinación para impartir una estabilidad mejorada a la espinela y reducir el nivel de disolución de Mn durante la extracción ácida de litio absorbido. Summit Nanotech ha descrito un proceso en el que la liberación de litio absorbido tiene lugar solo mediante el uso de una solución débil de cloruro de litio. Esto sería ideal para minimizar la degradación del adsorbente cuando se utilizan ácidos para eluir el litio absorbido.

Los adsorbentes de óxidos de manganeso se consideran muy prometedores para su aplicación a gran escala y se están desarrollando nuevos proyectos para la extracción de litio de las salmueras geotérmicas en el Mar de Salton en California y pueden utilizar adsorbentes de óxidos de manganeso en sus procesos de adsorción de litio (I. Warren, 2021). Se ha demostrado que otros óxidos metálicos, como los óxidos de titanio, adsorben selectivamente el litio y podrán ser utilizados en el futuro, pero actualmente estos materiales todavía se están investigando a un nivel fundamental en el laboratorio y aún no se han desarrollado para su aplicación comercial.

3. Procesos electroquímicos

Los métodos electroquímicos son otra técnica novedosa y sustentable que utilizando energías renovables se podría convertir en una alternativa competitiva para la extracción de litio (E. Calvo 2019). Existen plantas pilotos ya desarrollando esta tecnología. El mecanismo de operación es muy similar al del funcionamiento de una batería recargable de litio donde mediante procesos de inserción y extracción de litio se pueden separar litio desde salmuera.

Se han explotado varios materiales de adsorción como electrodos, y la inserción o extracción de litio se puede controlar mediante la aplicación de un campo eléctrico. En comparación con el tamiz tradicional de iones de litio, el problema fatal de la disolución del adsorbente durante el proceso de extracción de Li^+ se puede evitar en gran medida utilizando este proceso electroquímico. La coexistencia de diferentes cationes en la salmuera afecta seriamente la eficiencia de extracción de litio y, por lo tanto, los materiales de electrodos con alta selectividad de litio son la clave para mejorar la tasa de extracción de litio. Los materiales de electrodos comunes que se utilizan actualmente para la extracción de litio se pueden dividir principalmente en dos tipos: tipo fosfato de hierro y litio (LiFePO_4) y tipo óxido de manganeso de litio (LiMnO_2) (A. Battistel, 2020).

LiFePO_4 es un material de electrodo prometedor para la extracción de litio porque su canal interior unidimensional es beneficioso para la inserción de Li^+ y ofrece varias ventajas, como buena estabilidad estructural, excelente reversibilidad, menor toxicidad y bajo costo. Los estudios han demostrado que, al ajustar el potencial, el Li^+ se puede separar de otros iones en la salmuera insertándolo primero en FePO_4 y luego extrayendo Li^+ de LiFePO_4 en una solución electrolítica.

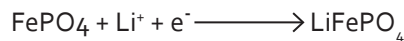
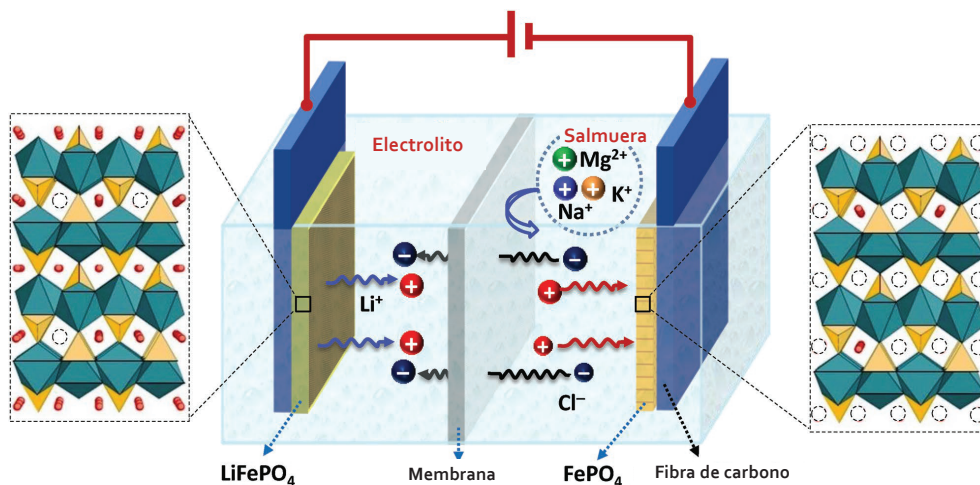


Diagrama 5
Representación de un sistema electroquímico $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ para extracción de litio

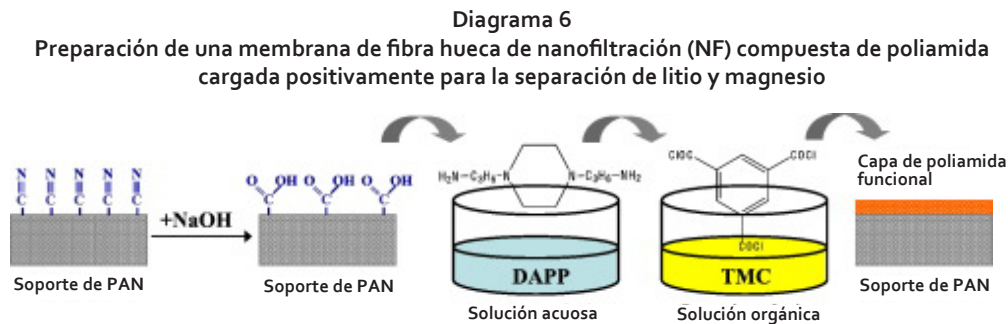


Fuente: He y otros (2018), "New Insights into the Application of Lithium-Ion Battery Materials: Selective Extraction of Lithium from Brines via a Rocking-Chair Lithium-Ion Battery System", *Global Challenges* 2, no. 2 (February 1, 2018): 1700079.

Mediante la aplicación de un sistema electroquímico estable de *rocking chair* $\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$, Mg^{+2} y Li^+ se pueden separar de manera eficiente de una salmuera con una relación de masa inicial de $\text{Mg}^{+2} / \text{Li}^+$ de 60 a una solución final con una relación de masa de $\text{Mg}^{+2} / \text{Li}^+$ de 0,45. Además, la interferencia de otros iones (por ejemplo, Na^+) se puede eliminar controlando el voltaje (L. He, 2018).

4. Separaciones por membranas y nanofiltración

Las membranas de nanofiltración (NF) poseen nanoporos de menos de 2 nm y se utilizan en la tecnología de separación por membranas impulsada por baja presión. La superficie de la membrana NF generalmente exhibe capacidad de carga porque los grupos ionizables se disocian de la superficie de la membrana o de los poros. Durante el proceso de filtración, las interacciones electrostáticas entre la membrana y los iones pueden afectar directamente la transferencia de masa de iones. Los iones con mayor energía de hidratación o mayor radio iónico en la solución tienen más probabilidades de ser atrapados por la membrana. Debido a su especial tamaño de poro y capacidad de carga, el rechazo de iones multivalentes por una membrana NF es mayor que el de los iones monovalentes (Y. Li, 2019). El método actual de fabricación de membranas NF contiene principalmente inversión de fase, proceso de recubrimiento por inmersión, polimerización interfacial y autoensamblaje capa por capa (DuPont, 2023). La polimerización interfacial es el método más utilizado en el que se produce una reacción de polimerización en la interfaz de solventes mutuamente incompatibles para formar una capa fina selectiva funcional activa.



Fuente: Li y otros (2015), "Preparation and Characterization of Positively Charged Polyamide Composite Nanofiltration Hollow Fiber Membrane for Lithium and Magnesium Separation", *Desalination* 369 (August 3, 2015): 26–36.

Nota: PAN = poliacrilonitrilo; DAPP = piperazina 1,4-Bis(3-aminopropil); TMC = cloruro de ácido trimésico.

El rendimiento de la membrana compuesta que se muestra en el diagrama 6 (X. Li, 2015) se probó con varias sales en solución acuosa (2000 ppm) a una presión de funcionamiento de 45 psig (libras por pulgada cuadrada). Los resultados mostraron que estaba relacionado con los cambios en el contenido de monómeros en la fase acuosa fase orgánica. Además, el orden de rechazo de la sal de la membrana fue $\text{MgCl}_2 > \text{MgSO}_4 > \text{NaCl} > \text{LiCl}$. La diferencia entre los rechazos de MgCl_2 y LiCl alcanzó el 47,5 por ciento. La membrana se cargó positivamente a valores de pH inferiores a 9,5. Además, la relación de masa de $\text{Mg}^{+2} / \text{Li}^+$ disminuyó de 20:1 inicial en la alimentación de 2,0 g/l de mezcla de MgCl_2 y LiCl a 7,7:1 en el permeado después de la filtración por la membrana compuesta.

Las membranas NF cargadas se pueden dividir en membranas cargadas positiva y negativamente, las cuales se utilizan más comúnmente con fines comerciales. Se han probado varias membranas comerciales de NF para explorar su viabilidad para la separación de litio, como NF90, Desal-5 DL y DK-1812 (G. Zhao, 2023).

Debido al bajo consumo de energía, el proceso de operación simple y la alta capacidad de separación, las membranas de NF ofrecen un enfoque prometedor para la separación de $\text{Mg}^{+2} / \text{Li}^+$ en salmueras con alto contenido de $\text{Mg}^{+2} / \text{Li}^+$. Sin embargo, debido al efecto de compensación, su uso aún enfrenta dificultades para lograr un alto rendimiento de separación y un alto flujo de permeación, lo que dificulta

directamente el logro de una mayor eficiencia de extracción de litio. Además, debido al ensuciamiento de la membrana, tanto el rendimiento de separación como el flujo de permeación de las membranas de NF disminuyen directamente después de procesos de filtración prolongados. Por lo tanto, se requiere un trabajo considerable para desarrollar nuevas membranas NF antiincrustantes con alta capacidad de separación y permeabilidad.

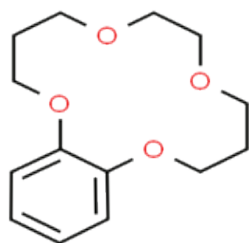
5. Extracción líquido-líquido con sistemas moleculares

La extracción con solventes, también llamada extracción líquido-líquido, es un método utilizado para separar compuestos de acuerdo con sus solubilidades relativas en dos fases líquidas inmiscibles, una fase orgánica y una fase acuosa. Se añade una fase orgánica que contiene el solvente y un extractante soluble en la fase orgánica a la salmuera para formar complejos orgánicos de Li^+ y equilibrar los metales coexistentes (Na^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2}). Los complejos de Li^+ y algunos metales de impurezas residuales se transfieren a la fase orgánica. Sin embargo, la mayoría de los metales impuros permanecen en la solución acuosa empobrecida en Li^+ , o refinado. La fase orgánica se extrae nuevamente con un ácido o mediante un cambio de temperatura, para eliminar el Li^+ y transferirlo a la fase acuosa. Finalmente, la fase orgánica despojada de Li^+ se recicla a la etapa de extracción (C. Shi, 2017). El intercambio catiónico es el mecanismo impulsor de las etapas de extracción y depuración y la neutralización ácido-base es el mecanismo impulsor de la etapa de regeneración de la fase orgánica (T. Nguyen, 2018). Este proceso de extracción suele ser independiente y no requiere la concentración previa de Li^+ en la solución acuosa. Además, la extracción con solventes puede alcanzar cualquier factor de concentración hasta el límite de saturación en comparación con otras tecnologías DLE. Sin embargo, al igual que la precipitación, la extracción con solventes genera grandes volúmenes de residuos nocivos durante las etapas de lavado. Además, la naturaleza corrosiva de los solventes y las soluciones de proceso apuntan a daños en los equipos y al medio ambiente en condiciones de funcionamiento continuo. Por último, el obstáculo más importante para la viabilidad tecno económica de los solventes para soluciones de baja concentración de Li^+ es su elevado costo en comparación con los precipitantes y solventes industriales de Li^+ actuales, que son ineficaces para soluciones de baja concentración de Li^+ .

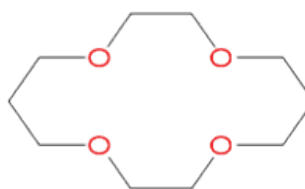
Varios estudios han investigado los extractantes quelantes, como los éteres corona (CE) para la extracción de Li^+ . Su estructura polidentada favorece la selectividad del Li^+ . La extracción con estos éteres sigue la regla de Pearson sobre ácidos y bases duros y blandos. El principio afirma que los ácidos blandos prefieren unirse con bases blandas, y los ácidos duros prefieren unirse con bases duras. Los ácidos duros poseen átomos aceptores diminutos, altamente cargados y no polarizables. Por el contrario, los ácidos más blandos tienen átomos más grandes con una carga más baja. Además, el enlace entre los ácidos duros y las bases está dominado por interacciones electrostáticas, y los enlaces entre los ácidos blandos y las bases son covalentes. Aplicando estos principios a la extracción de Li^+ , los CE que utilizan oxígeno éter, una especie de base dura, ya que los átomos donantes se unen fácilmente con cationes de metales alcalinos ácidos duros como el Li^+ (Wikipedia). La eficiencia de separación de Li^+ depende del tamaño de la cavidad del CE o del derivado de CE, especialmente cuando los iones competitivos como Na^+ y Mg^{+2} están presentes en la solución de extracción. El cuadro 4 muestra a los CE más selectivos de Li^+ (G. Liu, 2019). Una estrategia que se ha empleado que va un paso más allá de utilizar extracción por solventes es anclar estas especies moleculares a soportes sólidos logrando así convertir un sistema heterogéneo con la precisión molecular de un ligando y convirtiéndole en un adsorbente. La tecnología desarrollada por IBC Technologies, que ha sido piloteada en el Salar de Maricunga en Chile, está probablemente basada en este concepto (J. Bradshaw, 1990).

Cuadro 4
Selectividad relativa Li/Na de éteres corona

Éter corona	Orden de selectividad	Li ⁺ /Na ⁺
12-corona-4	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Rb ⁺ , Cs ⁺	1,7
13-coronara-4	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Rb ⁺ , Cs ⁺	2,5
14-corona-4	Li ⁺ > Na ⁺ (no K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺)	20
15-corona-4	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ , Cs ⁺ > Rb ⁺	3,5
Benzo-12-corona-4	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Rb ⁺ > Cs ⁺	1,8
Benzo-14-corona-4	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Rb ⁺ (no Cs ⁺)	4,7
Dibenzo-14-corona-4	Li ⁺ > Na ⁺ > K ⁺ > Rb ⁺ > Cs ⁺	0,6



Benzo-12-corona



12-corona-4

Fuente: sobre la base de Liu, Zhao y Ghahreman (2019), "Novel Approaches for Lithium Extraction from Salt-Lake Brines: A Review", *Hydrometallurgy* 187 (August 1, 2019): 81–100.

6. Procesos de intercambio iónico

El uso de resinas de intercambio iónico para recuperar selectivamente litio del agua de mar y otras soluciones que contienen litio se ha investigado desde al menos la década de 1970. Sin embargo, los primeros estudios mostraron que las resinas orgánicas de intercambio iónico exhibían una baja selectividad para los iones de litio. Las resinas de intercambio iónico solo se vuelven efectivas para la extracción selectiva de litio cuando se impregnan con adsorbentes inorgánicos selectivos de litio (K. Knapik, 2023).

La mayoría de las resinas comerciales de intercambio iónico utilizan estireno-divinil benceno (SDB) como matriz. El SDB forma una estructura tridimensional mediante cadenas poliméricas de estireno y divinil benceno (DVB) como agente de reticulación.

El mecanismo de adsorción de iones de Li⁺ de las salmueras por tamiz de iones de litio se basa en intercambio iónico Li⁺/H⁺, en el que los iones Li⁺ de las salmueras se absorben en los tamices iónicos para desplazar los iones H⁺, y los iones H⁺ se liberan a su vez en las salmueras. Si los iones H⁺ liberados se acumulan en las salmueras, las salmueras se vuelven ácidas, no propicias para la adsorción de iones Li⁺ en los tamices. Por lo tanto, es importante regular el valor de pH en las salmueras para que sea superior a 7 durante la recuperación de litio de las salmueras utilizando tamices de iones.

Aunque las resinas de intercambio iónico son adsorbentes convencionales para recuperar iones metálicos de soluciones, el litio es mucho más difícil de adsorber selectivamente que otros iones metálicos como los iones de cobre. La razón es que, en la salmuera, está presente una concentración mucho mayor de iones de sodio, potasio, calcio y magnesio, y estos iones tienen una mayor afinidad con las resinas de intercambio catiónico (Rohm & Haas, 2008).

La resina de intercambio de iones de litio es un tipo de resina especial diseñada para la captura selectiva de iones de litio del agua u otras soluciones. La resina se fabrica a partir de una matriz polimérica con enlaces cruzados que contiene un ligando que se une a los iones de litio.

Las resinas de este tipo son mecánicamente estables y se producen a través de la copolimerización de estireno y divinilbenceno. Estos tipos de resina son duraderos con una resistencia decente a la hinchazón gracias a su estructura altamente rígida y reticulada.

Las resinas acrílicas de intercambio iónico de litio se fabrican a través de la polimerización de ácido acrílico o algún otro monómero relacionado. Tienen una flexibilidad mejorada en comparación con las resinas poliestireno y divinilbenceno con un menor grado de reticulación, conveniente en aplicaciones que requieren alta capacidad y selectividad.

Las resinas de intercambio de iones de litio también pueden utilizar un grupo sulfónico para capturar iones de litio desde soluciones acuosas. Este grupo funcional es altamente ácido con alta selectividad para iones metálicos, pero generalmente baja capacidad de intercambio iónico.

Ácidos carboxílicos también se utilizan en procesos de intercambio iónico para capturar litio ocupando el grupo carboxilo como el agente quelante para litio. Si bien sus niveles de acidez y selectividad son más bajos en comparación con el ácido sulfónico, su capacidad de intercambio de iones metálicos es relativamente mayor.

Los factores que influyen en la estabilidad de una resina de intercambio iónico de litio son:

- i) Un alto contenido de humedad le da a la resina una buena característica de adsorción, intercambio rápido y baja capacidad total. Cuando la resina tiene una baja capacidad de retención de humedad, tiende a ensuciarse, tiene una alta capacidad total y presenta dificultades de regeneración. Con una baja capacidad de retención de humedad, es bastante difícil eliminar partículas de iones grandes.
- ii) Al determinar la distribución de los tamaños de partícula de la resina de intercambio iónico de litio, se deben considerar los siguientes parámetros: diámetro medio, uniformidad de las partículas, cantidad de partículas (tanto grandes como finas) y tamaños medios efectivos. Las partículas con resina fina ofrecen una buena cinética durante el proceso de intercambio y una gran caída de las presiones. Por el contrario, las partículas gruesas de resina ofrecen una baja caída de presión y no suponen ninguna dificultad para su manejo.
- iii) La exposición al agua u otros disolventes puede provocar la hinchazón o expansión de las resinas de intercambio de iones de litio. La hinchazón como propiedad puede influir en la eficiencia de la resina en el intercambio de iones y en su estabilidad mecánica.

Los factores que influyen en el rendimiento de la resina de intercambio iónico de litio son:

- i) El grado de acidez o alcalinidad (pH) de la solución de salmuera. Una solución con un pH más alto mejora la selectividad de los iones de litio por las resinas de intercambio iónico de litio.
- ii) La temperatura puede afectar la tasa de intercambio de iones de litio entre la resina y la solución de salmuera y la eficiencia general. Sin embargo, las temperaturas excesivamente altas pueden provocar la degradación de la resina de intercambio iónico de litio con el tiempo.
- iii) El tiempo de residencia de la solución de salmuera a través de la resina de intercambio iónico de litio afecta el rendimiento en términos de tiempo de contacto. A más lento el flujo aumenta el tiempo de contacto entre la resina y la solución, mejorando el intercambio iónico. Sin embargo, una tasa muy lenta puede resultar en una caída de presión, lo que en última instancia prolonga los tiempos de procesamiento. Al mismo tiempo, un caudal rápido simplemente implica que habrá ineficiencia en la tasa de intercambio iónico.
- iv) La presencia de impurezas reduce la eficiencia de la resina, ya que pueden competir con los iones de litio por los sitios de unión. En consecuencia, reducen la capacidad general y la selectividad de la resina de intercambio iónico de litio.
- v) Propiedades como el tamaño de partícula y la distribución de los sitios de intercambio también pueden influir en el rendimiento.

II. Ofertas tecnológicas de extracción directa de litio

A. Descripción de proveedores tecnológicos en el Triángulo del Litio

1. Summit Nanotech

Summit Nanotech fue fundada en 2018 por la geofísica Amanda Hall para desarrollar DLE en Canadá. La oferta de Summit Nanotech se encuentra bien representada en su plataforma denaLi™ DLE, que aprovecha los nanomateriales avanzados y emplea procesos patentados para hacer que la extracción de litio sea más limpia y eficiente. Las unidades modulares denaLi™ de 1.000 m³/día de Summit están diseñadas para duplicar el rendimiento, minimizar el uso de productos químicos y agua dulce, y reducir la formación de sales residuales secas en un 90 por ciento en comparación con los métodos tradicionales de extracción de litio, impulsando los estándares globales de ESG. Su tecnología denaLi™ también se está desarrollando para recuperar litio desde los procesos de reciclaje de baterías para apoyar la economía circular.

Algunas características de la tecnología Summit Nanotech son:

- ESG superior frente a tecnologías DLE competitivas.
- Bajo consumo de agua dulce (13000 l H₂O/t LCE).
- Bajo desperdicio químico (1,95 t/t LCE).
- Bajas emisiones de gases de efecto invernadero (2-4 t CO₂/t LCE).
- Ciclo de Desarrollo Rápido de Tecnología (4 años).
- Recuperación de agua bajo licencia.
- Adsorbente selectivo de litio robusto y altamente estable (capacidad de 11 mg/g) con un rango de aplicación de salmuera muy amplio (200-3000 Li ppm) que demuestra composiciones de eluido y productos finales de alta calidad (LiCl, Li₂CO₃).
- La validación de tecnología de terceros fue realizada por el Consejo Nacional de Investigación junto con InnoTech Alberta en las instalaciones de Summit en Calgary, Alberta, en marzo de 2021.
- La validación de la tecnología de proceso DLE de Summit ha demostrado una alta eficiencia de extracción de litio (99,5 por ciento) y un producto de carbonato de litio de alta pureza (99,1 por ciento).
- Altos niveles de automatización y control.

2. Adionics

Adionics es una empresa privada francesa creada en 2012 después de cinco años de investigación con la ambición de convertirse en un proveedor líder de tecnología para la desalinización de agua.

En 2017 se tomó la decisión de explotar la tecnología desarrollada para la desalinización de agua para apuntar a un negocio con un valor mucho mayor como es la extracción de litio. Los mismos conceptos y tecnología se aplicaron para extraer litio de todo tipo de salmueras. La tecnología desarrollada es modular y es posible adaptar la estructura del extractante para eliminar selectivamente el cloruro de litio de las soluciones acuosas.

La tecnología desarrollada por Adionics se basa en el uso de un fluido denominado Flionex® que es la mezcla de un solvente orgánico de alta densidad que contiene uno o más extractantes moleculares para coordinar cationes y aniones en forma selectiva. Existen dos patentes que describen un proceso de extracción líquido-líquido para eliminar cationes de soluciones acuosas (G. Smolyakov, 2018). Además, las patentes también describen un proceso de absorción de sal de oscilación térmica mediante el cual al cambiar la temperatura se puede conducir una sal después de ser extraída en una fase orgánica a agua dulce, completando la eliminación selectiva de todos los cationes de la salmuera.

Algunas características de la tecnología Adionics son:

- Recuperación de extracción de litio hasta un 99 por ciento.
- Altamente selectivo: Mg, B, K, SO_4^{2-} no extraído.
- Pureza de LiCl hasta 99 por ciento.
- Ruta corta a Li_2CO_3 y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$.
- Consumo mínimo de agua.
- No se ocupan reactivos químicos adicionales en el proceso.

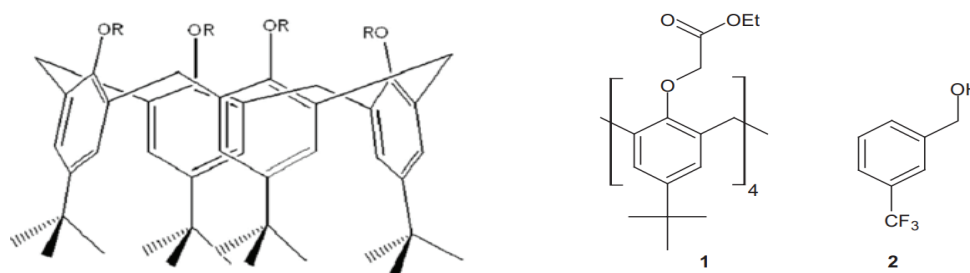
La tecnología desarrollada por Adionics se basa en dos patentes que describen un proceso de extracción líquido-líquido para eliminar cationes de soluciones acuosas. Curiosamente, ambas patentes no mencionan cómo extraer un catión de una mezcla de otros cationes como los que se encuentran en las salmueras, ya sea de salares o de fuentes geotérmicas. Es posible especular que han desarrollado una mejor comprensión de cómo diseñar el extractante que se unirá selectivamente a un catión deseado y probablemente no divulgarán esta parte de la invención porque la(s) estructura(s) ya están cubiertas por sus dos patentes. La tecnología afirma tener el menor consumo de agua y una gran flexibilidad porque es aplicable a un amplio rango de concentraciones de litio de 50 mg a 50 g de Li por litro.

El extractante altamente selectivo que anuncian se ha llamado Flionex® y es esencialmente una formulación que contiene un extractante orgánico capaz de coordinar selectivamente diferentes metales dependiendo de la estructura y un extractante que puede unirse al contra anión metálico y a un solvente orgánico. Los extractantes de cationes descritos en sus patentes pertenecen a una familia de compuestos orgánicos denominados calixarenos. El otro elemento de su tecnología es el uso de solvente fluorado que puede actuar en algunos casos como ligando para el anión de la sal que se extrae.

Por ejemplo, para eliminar el NaCl del agua se puede utilizar calixareno (1) que se muestra en el diagrama 7 para coordinar Na^+ mientras que un alcohol bencílico funcionalizado (2) actúa como agente coordinante de Cl^- y solvente para la fase orgánica. La naturaleza y el tamaño de la cavidad controlarán la selectividad hacia un catión en particular. El uso de calixarenos no es nuevo, pero la combinación de un ligando para un catión y otro para el anión es bastante notable.

La extracción y separación eficiente de algunos iones comunes se logra mediante la coordinación simultánea de cationes y aniones en la fase orgánica. El papel crucial de los extractantes de cationes y aniones en este proceso se demuestra en el cuadro 5. La extracción de NaCl tiene un mecanismo molecular sin formación de especies agregadas: el catión está coordinado por el calixareno, mientras que el anión está unido por medio de enlaces de hidrógeno e interacciones de tipo π (enlaces químicos covalentes) con el alcohol bencílico modificado (véase diagrama 7).

Diagrama 7
Estructuras químicas de los extractantes para cationes con éster tetraetilico del ácido 4-terc-butilcalix[4]areno-O,O',O'',O'''-tetraacético (1) y para los aniones con alcohol 3-(trifluorometil)bencílico (2)



Fuente: Smolyakov y otros (2018), "Efficient Liquid-Liquid Extraction of NaCl Governed by Simultaneous Cation and Anion Coordination", *Desalination* 432 (April 15, 2018): 40–45.

Cuadro 5
Valores de coeficientes de distribución (D) para las sales de Li⁺, Na⁺ y K⁺ con diferentes aniones y cationes para Flionex® basado en estructuras 1 y 2 del diagrama 7

Anión	D	Catión	D
SO ₄ ⁻²	0,21	Li ⁺	0
Cl ⁻	0,49	K ⁺	0,07
Br ⁻	1,31	Na ⁺	0,49
NO ₃ ⁻	1,95		
CH ₃ COO ⁻	1,98		
I ⁻	2,7		

Fuente: Elaboración propia sobre la base de Smolyakov y otros (2018), "Efficient Liquid-Liquid Extraction of NaCl Governed by Simultaneous Cation and Anion Coordination", *Desalination* 432 (April 15, 2018): 40–45.

Notablemente, los valores de los coeficientes de distribución (D) son bastante diferentes para los aniones estudiados, lo que ofrece un potencial de separación de aniones. Una observación interesante de los datos que se muestran en el cuadro 5 es que NaI se extraerá preferentemente sobre todas las otras combinaciones posibles de Li⁺, Na⁺ y K⁺ con todos los aniones enumerados cuando se utilizan 1 y 2 para la extracción.

Adionics ha construido y puesto en marcha dos plantas piloto para demostrar su proceso. Además de una unidad a escala de laboratorio, han construido dos plantas piloto con una capacidad de producción de 15 y 250 toneladas de LiCl/año.

Adionics ha completado dos campañas muy exitosas a escala preindustrial. Uno con Eramet (Adionics, 2022) con salmueras obtenidas del Salar de Centenario-Ratones demostrando la robustez y repetibilidad del proceso. Las otras demostraciones se llevaron a cabo con salmueras de Litica Resources (Adionics, 2023). En este caso, la verificación fue realizada por K-UTEC en Alemania produciendo carbonato de litio de grado de batería a partir de la salmuera purificada directamente del proceso.

3. GeoLith

GeoLith es una empresa francesa creada por Jean-Philippe Gibaud en 2016 con la ambición principal de desarrollar un método sostenible para obtener litio de salmueras y eventualmente convertirse en un líder de las tecnologías de DLE. Hasta la fecha, la empresa ha construido tres plantas piloto, una que opera en Francia, otra en el Reino Unido, que opera desde febrero de 2022, y una tercera en Chile, que opera desde marzo de 2022. Las soluciones de GeoLith están dirigidas a cualquier tipo de fluido que contenga litio.

Las tecnologías desarrolladas por GeoLith se basan en materiales micro fibrosos que presentan propiedades de adsorción preferencial para Li y que actúan como filtro para capturar selectivamente litio.

Dos versiones de su tecnología están disponibles hoy en día. Un proceso llamado Li-Capt® permite la extracción directa de litio. Este se puede aplicar a todas las aguas y salmueras, como salmueras geotérmicas profundas, aguas de producción de petróleo y salmueras de salar. Incluso a bajas concentraciones (50 a 500 mg/l). También GeoLith ha desarrollado algunos procesos para otros materiales, como Mg-Capt®, que está específicamente diseñado para capturar Mg.

Algunas características de la tecnología GeoLith son:

- Tecnología de intercambio iónico.
- Extracción de litio superior al 90 por ciento.
- Eficaz en una amplia gama de líquidos que contienen litio incluso en concentraciones muy bajas (5 mg/l).
- Muy selectivo hacia el litio.
- La tecnología modular es fácil de implementar a escala industrial.
- Tecnología (Li-Capt®) patentada.

Cabe destacar que GeoLith (GeoLith, 2023) inauguró su planta piloto de extracción directa de litio en la Universidad de Antofagasta, en el norte de Chile. La iniciativa se concretó gracias al fondo de Estudios y de Ayuda al Sector Privado, entregado por los ministerios de Hacienda y Economía del gobierno de Francia en el marco del acuerdo de colaboración entre GeoLith y el Centro de Investigación Avanzada del Litio y Minerales de la Universidad de Antofagasta (Celimin).

4. IBC Technologies

IBC fue fundada en 1988 por los profesores Izatt, Bradshaw y Christensen de la Universidad Brigham Young (BYU), como un *spin-off* del Centro de Separaciones Químicas de BYU, luego de recibir financiamiento del Programa de Centros de Excelencia del Estado de Utah, Estados Unidos.

La creación de IBC surgió de la investigación original en BYU en la década de los sesenta. Este trabajo resultó en el descubrimiento y cuantificación de principios que gobiernan el reconocimiento molecular en sistemas químicos. La identificación y elucidación de estos principios fueron la base para la síntesis extensa de compuestos orgánicos huéspedes y el estudio termodinámico de la interacción de estos huéspedes con muchos metales y otras especies huéspedes.

La Tecnología de Reconocimiento Molecular (MRT™), desarrollada por IBC Technologies, cuando se aplica a la recuperación de litio de salmueras se caracteriza por:

- Alta selectividad, altas tasas de recuperación, alta capacidad de carga y cinética rápida de carga y liberación de productos SuperLig®, lo que resulta en menores costos operativos y de capital en operaciones a escala comercial.
- Altas recuperaciones y pureza de litio (superior al 99 por ciento) en una sola etapa. El sistema de columna MRT™ es económico, fácil de instalar y se puede operar cómodamente en modo automatizado.

- Los volúmenes de lavado y elución de la solución se minimizan debido a la rápida carga y descarga de litio. Los productos SuperLig® tienen ciclos de vida largos y no introducen contaminantes en el proceso de separación.
- Producción directa de superior al 99,5 por ciento de producto monohidrato de hidróxido de litio, sin la necesidad de producir primero carbonato de litio.
- Niveles no detectables de impurezas magnéticas y de otro tipo, incluyendo Fe, Cr, Ni, Mg y Pb.
- Análisis realizados por la Universidad de Atacama, un laboratorio externo independiente.
- 99 por ciento de rendimiento de recuperación general de salmuera para la producción de producto monohidrato de hidróxido de litio.
- Producción de hidróxido de litio monohidratado en el mismo sitio que la extracción directa de litio de la salmuera.
- Alta eficiencia hídrica.

IBC Technologies desarrolló DLP™ para producir LiOH-H₂O directamente de salmuera purificada. El proceso comienza con la extracción directa de litio de salmuera (con más del 99 por ciento de rendimiento de extracción), a temperatura ambiente y presión atmosférica, utilizando el proceso patentado de Tecnología™ de Reconocimiento Molecular (MRT™) de IBC que incorpora resina SuperLig® 285 (fabricada exclusivamente por IBC) que es altamente selectiva para Li. La salmuera, menos el Li extraído, se devuelve al salar. La solución purificada y concentrada rica en litio se transforma directamente en hidróxido de litio y se cristaliza. Las pérdidas de litio son mínimas lo que hace que el rendimiento de global desde salmuera a LiOH-H₂O sea del 99 por ciento. El proceso DLP™ es altamente eficiente en el uso del agua y se recicla por completo del agua de proceso.

La tecnología ha sido probada con salmueras del Salar de Maricunga en una planta piloto ubicada en Copiapó, Chile.

De acuerdo con lo reportado por IBC Technologies, las concentraciones de elementos clave en la salmuera del Salar de Maricunga son Li (0,767 g/L), Mg (5,37 g/L) y Ca (7,2 g/L). El caudal medio de salmuera de la Fase 1 a través del sistema MRT™ es de 7,2 m³ por día. Cada componente de la planta piloto DLP™ ha sido operado con éxito en todas sus etapas, desde la extracción directa de litio de la salmuera hasta la producción de productos, como monohidratados de hidróxido de litio puro. Se están implementando fases posteriores para lograr un caudal promedio de capacidad de planta piloto completa de 50,4 m³ por día.

5. Lilac Solutions

Lilac Solutions es una empresa fundada en 2016 por David Snyder con un concepto derivado de su tesis doctoral en Northwestern University trabajando bajo la supervisión del profesor Chris Wolverton. La primera patente (D. Snyder, 2018) describe nuevos materiales para la extracción de litio por intercambio iónico. Las microesferas de intercambio iónico y el sistema de procesamiento continuo de salmuera inventada por Lilac permiten un proceso que produce soluciones concentradas de litio a partir de salmueras con bajas concentraciones de litio mientras rechaza grandes cantidades de impurezas. El número de patentes de Lilac ha estado creciendo significativamente con patentes de procesos y nuevos métodos para estabilizar las microesferas de intercambio iónico.

Un desafío importante para la extracción de litio utilizando materiales de intercambio iónico inorgánico es la disolución y degradación de los materiales. Esto es especialmente cierto durante el proceso de desorción de litio utilizando ácido clorhídrico. Sin embargo, las soluciones ácidas concentradas disuelven y degradan los materiales de intercambio iónico inorgánico, lo que disminuye el rendimiento y la vida útil de los materiales. Por lo tanto, existe la necesidad de un método de extracción de iones de litio en el que los materiales de intercambio iónico inorgánicos estén protegidos de la disolución y la degradación. Las partículas de intercambio iónico están compuestas por un núcleo de Li₂Mn₂O₅ con un recubrimiento de SiO₂. Las partículas son aproximadamente esféricas con un diámetro medio de 3

a 5 micrones, y el espesor del recubrimiento es de aproximadamente 10 nanómetros. Las partículas de intercambio iónico contienen redes porosas con una distribución controlada de tamaños de poro que proporcionan canales de difusión desde la superficie de la perla de intercambio iónico hacia el interior de la partícula de intercambio iónico. El diámetro promedio de los poros es de 150 micrones. Con este procedimiento para proteger las partículas activas se logra prolongar la vida del material.

Lilac ofrece a potenciales clientes un enfoque de servicio completo para la extracción de litio. Diseñan, construyen y operan sistemas de extracción de litio a nivel mundial. Para el diseño de las plantas se asocian con las principales empresas de ingeniería para proporcionar infraestructura, servicios públicos y otros equipos de proceso.

Lilac ha tenido mucho éxito en la obtención de fondos de entidades privadas, así como de instituciones gubernamentales. En febrero 2020, Lilac aseguró el apoyo a la inversión del fondo liderado por Bill Gates, Breakthrough Energy, con una inversión de US\$ 20 millones. En octubre 2021, Lilac cerró su financiamiento Serie B de US\$ 150 millones. Los nuevos inversores en la ronda incluyen a SK Materials, BMW i Ventures, Presidio Ventures (una empresa del grupo Sumitomo Corporation), MCJ Collective y Earthshot Ventures.

En octubre de 2022 se anunció que Lilac fue seleccionada para negociar una subvención de US\$ 50 millones de la Oficina de Fabricación y Cadenas de Suministro de Energía del Departamento de Energía de los Estados Unidos y la Oficina de Eficiencia Energética y Energía Renovable para avanzar en la producción nacional de litio.

En el frente de comercialización, Lilac ha ganado atención con su participación con Lake Resources para su proyecto Kachi en Argentina. Lake Resources seleccionó para la producción de litio a Lilac utilizándolo como el proveedor de tecnología de extracción directa. La primera planta piloto que utiliza la tecnología de Lilac comenzó a operar en Argentina a fines de 2020.

Más tarde, Lilac Solutions anunció que continuarían el Proyecto de Litio Kachi con Lake Resources. Lilac ha diseñado y construido una planta de proceso de extracción de litio para el proyecto Kachi y entregó con éxito esta planta a Salta, Argentina en abril de 2023. Esta planta está diseñada para producir un concentrado de cloruro de litio, con una capacidad de producción de 40 toneladas anuales de equivalentes de carbonato de litio.

En abril del 2023, Lilac Solutions anunció que alcanzó un hito crítico en el proyecto de salmuera de litio Kachi en Salta, Argentina produciendo con éxito 2.500 kg de equivalentes de carbonato de litio utilizando su tecnología patentada de intercambio iónico. Sobre la base de este resultado exitoso, Lilac ha aumentado su propiedad del Proyecto Kachi del 10 por ciento al 20 por ciento.

Lilac acaba de reportar (Lilac Solutions, 2023) los resultados de su demostración del proyecto Kachi donde ha procesado más de 5,2 millones de litros de salmuera y ha producido más de 200.000 litros de producto concentrado de LiCl con altas tasas de recuperación de litio (80%), y altas tasas de rechazo de impurezas (99,9%) con un bajo consumo de ácido. El consumo de agua fue de 20 toneladas de agua por cada tonelada de Li_2CO_3 y esperan reducirlo a 1 tonelada de agua por tonelada de Li_2CO_3 utilizando osmosis reversa y evaporación mecánica forzada en el futuro.

Lilac Solutions fue seleccionado como uno de los 6 socios potenciales para ayudar al gobierno boliviano a avanzar en su proceso de Pilotaje de Nueva Tecnología DLE basado en los sólidos resultados piloto de Lilac con muestras de salmuera de Bolivia.

6. LANSHEN

Xi'an Lanshen New Material Technology Co.,Ltd. (LANSHEN) es una empresa con más de 20 años de experiencia en la investigación y desarrollo, fabricación y aplicación de materiales poliméricos funcionales para procesos de adsorción y separación.

La empresa realiza actividades de investigación, desarrollo, y fabricación de los adsorbentes y cuenta con abundante propiedad intelectual en el campo de extracciones con adsorbentes especializados para

capturar litio de salmueras y resinas para remover impurezas tales como Ca^{+2} , Mg^{+2} y H_2BO_3^- . Además, cuenta con su propio Centro de I+D con experiencia en tecnologías aplicadas.

En 2010, LANSHEN comenzó a desarrollar materiales de adsorción selectiva de litio para separar litio de las salmueras en China. Desde 2015, LANSHEN comenzó a diseñar plantas de producción modulares para extraer litio. En 2020, LANSHEN puso en funcionamiento la primera planta de producción de resina para DLE de Li en Weinan, Provincia de Shaanxi en China, con una capacidad de 5.000 m³. En el primer trimestre de 2022 se amplió a 8.000 m³.

Los adsorbentes de LANSHEN son materiales poliméricos macro porosos basados en poliestireno u otros sistemas poliméricos que pueden ser funcionalizados con diferentes grupos químicos para ayudar a la adsorción física. Las fuerzas de adsorción se originan a través de interacción de los iones mediante el uso de fuerzas de van der Waals, enlaces de hidrógeno, interacciones con halógenos y "stacking" de anillos aromáticos. Los adsorbentes son capaces de ser regenerados en forma permanente y se estima que tienen una vida útil superior a 5 años. La composición química del adsorbente es $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{LiCl}/\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}/\text{Polímero}$ con una densidad de 0,62 gr/cm³; tamaño de partícula D90 de 2,2 mm y una porosidad del 40 por ciento. En la cavidad octaédrica Li^+ es adsorbido por fuerzas de van der Waals, Li^+ atrae Cl^- asistido por las moléculas de agua de hidratación. La capacidad del adsorbente varía entre 1 – 7 gr Li/kg adsorbente, la capacidad con respecto a Cl^- varía entre 5-35 gr Cl^- /kg adsorbente y tienen una adsorción insignificante de Na^+ , K^+ , Mg^{+2} , Ca^{+2} y H_2BO_3^- .

Características de la tecnología:

- La tecnología LANSHEN DLE se puede aplicar económicamente a salmueras con contenidos de litio comprendidos entre 80 y 5.000 ppm. En circunstancias que en los procesos convencionales el contenido mínimo de litio es 500 ppm.
- La tasa de recuperación global de litio excede el 80 por ciento, evitando las pérdidas de litio características de los procesos tradicionales que no llegan a más al 50 por ciento.
- El consumo específico de agua depende del contenido de litio en la salmuera, para concentraciones de litio de 1.000 ppm el consumo específico de agua fluctúa entre 50 y 75 m³/t LCE, en tanto que para concentraciones de litio de 100 ppm fluctúa entre 150-200 m³/t LCE.
- No hay descarga de aguas residuales y la salmuera agotada en litio, puede ser reinyectada al salar sin afectar la ecología original del salar y el medio ambiente.
- LANSHEN produce plantas modulares DLE para la producción de Li_2CO_3 desde salmueras con capacidades mínimas entre 500–1.300 t/año.
- Las plantas modulares tienen un "footprint" muy pequeño. Para una planta de 10000 t/año LCE se requiere una superficie de 6.000 metros cuadrados (m²).
- El proceso es eficiente y de bajo consumo de energía, operación automática y mínimo personal. El ahorro de energía puede alcanzar a un 40 por ciento de procesos similares.
- El período de construcción es corto, alrededor de 12 a 18 meses desde la firma del contrato hasta la producción.
- Los costos de operación son competitivos respecto de los procesos convencionales.

Ejemplos de proyectos ejecutados:

- En 2021, se puso en operación la primera planta de demostración de la tecnología LANSHEN DLE (1.000 t/año LCE) del mundo, en el Salar de Yiliping, con Minmetals Salt Lake Co., Ltd.
- En 2022, se puso en operación la segunda planta de demostración LANSHEN (2.000 t/año LCE), en el Salar de Taijinair, con Qinghai CITIC Guoan Lithium Industry Co., Ltd.
- En 2023, se concretó una cooperación estratégica con KOCH Technology Solutions para distribuir adsorbente de LANSHEN en Canadá, USA y Europa (excepto España).

- En 2024, se pondrá en marcha la primera planta de demostración de la tecnología LANSHEN DLE para la producción de LiOH desde salmuera a través de BMED (Bipolar Membrane Electrodialysis) con Minmetals Salt Lake Co., Ltd., con una capacidad de producción de 1.000 t/año LiOH.
- En 2025-2026, se instalará en Argentina, una planta de demostración de la tecnología DLE de LANSHEN para producir 3.000 t/año LCE como parte del proyecto Solaroz Lithium en el Salar de Olaroz en Jujuy.

7. Sunresin

Fundada en 2001, Sunresin se dedica principalmente a la fabricación de resinas de intercambio iónico y resinas de separación por adsorción, con una capacidad de producción que alcanza los 50.000 metros cúbicos anuales. Su tecnología y productos se aplican ampliamente en diversas industrias como el tratamiento de aguas residuales, la biotecnología, los productos farmacéuticos, la extracción de productos químicos para plantas y el procesamiento de alimentos.

Sunresin está acelerando su impulso de globalización, con un aumento de los ingresos por ventas en el extranjero cercano al 33 por ciento anual, alcanzando los US\$ 270 millones en 2022. Sus negocios ahora cubren Europa, Asia, América del Sur, América del Norte y África.

Hasta el 31 de marzo de 2022, Sunresin ejecutó nueve proyectos comerciales DEL: 3 instalados, 1 en construcción y 5 nuevos proyectos en etapa de planificación. Con los nueve contratos recibidos, la capacidad total de Sunresin podría llegar a 73.000 toneladas de carbonato de litio.

Además del litio, la empresa ha dominado técnicas para extraer otros metales. En diciembre de 2021 se puso en marcha oficialmente en la República Democrática del Congo un proyecto de extracción de cobalto emprendido por Sunresin.

Fuerte inversión en investigación y desarrollo, como lo demuestran las 78 patentes publicadas hasta ahora y con sus resinas de intercambio iónico y adsorción, Sunresin ha dominado las ofertas de soluciones tecnológicas para la separación y purificación para diversas industrias, que incluyen: alimentos y bebidas, biofarmacéutica y ciencias de la vida, extracción de plantas, purificación de agua y "metales para la energía"

La tecnología Sunresin se basa en el desarrollo de resinas funcionalizadas capaces de coordinar selectivamente el litio sobre otros iones en solución. Las resinas quelantes son una clase de resinas de intercambio iónico con grupos funcionales reactivos que se coordinan iones metálicos y que son los responsables por las selectividades. Tienen la misma forma de perlas y matriz polimérica que la resina de intercambio iónico habitual, y la variación en las resinas quelantes surge de la naturaleza de los agentes quelantes unidos a una columna vertebral polimérica. La matriz de resina se prepara mediante polimerización en suspensión de los monómeros apropiados y, controlando las condiciones de reacción, se obtienen esferas de aproximadamente 0,2-0,7 mm.

La combinación de su tecnología de lecho móvil simulado (SMB) y sus adsorbentes de litio es la piedra angular de la planta que puede operar en un rango de temperatura de -20 a 85 °C y se consideran el proveedor de soluciones DLE más grande del mundo.

En junio de 2022, Sunresin completó una prueba en una muestra de 2000 litros de salmuera de Laguna Verde, en la región de Atacama, Chile, con Clean Tech Lithium para producir 1 kg de LCE de grado de batería y logró un 99,9 por ciento de Li_2CO_3 , con muy pocas impurezas. El OPEX estimado para este proceso es de US\$ 3875/t LCE.

Asimismo, Sunresin firmó el 15 de junio de 2023 un contrato DLE de US\$ 25 millones para desplegar su tecnología en el proyecto HanaColla ubicado en el lago Tolar Grande Arizaro, provincia de Salta, Argentina. El proyecto es la primera planta de producción de Li_2CO_3 de grado de batería DLE con una escala industrial de 3000 t/año. (Sunresin, 2024).

Algunas características de la tecnología de Sunresin son:

- El CAPEX se distribuye principalmente entre 3 áreas: DLE toma alrededor del 50 por ciento; la membrana toma el 25 por ciento; y la precipitación de Li toma el 25 por ciento restante.
- La sección DLE de las plantas generalmente alcanza un rendimiento de aproximadamente el 95 por ciento para la fase de recuperación de litio y el rendimiento general de la salmuera al producto Li_2CO_3 es de alrededor del 75-80 por ciento.
- El consumo de agua dulce es de unos 150-170 m^3/h para una planta de 10000 t/año.
- El producto final es un producto en polvo de Li_2CO_3 de grado de batería con una pureza superior al 99,5 por ciento.
- La concentración de Li en la salmuera podría oscilar entre 70 y 3000 ppm.
- La tecnología ya está muy por encima del último nivel de madurez tecnológica (nivel 9), ha sido probada en 5 plantas comerciales y ya lleva 4 años funcionando.

Sunresin suministra la solución completa para los proyectos incluyendo ingeniería, adquisición y construcción (contratos tipo EPC), desde salmuera cruda hasta Li_2CO_3 de grado de batería terminado con todo el proceso, el equipo y las resinas.

8. Tecpetrol

La tecnología ILiAD™ (Adsorción/Desorción Intermitente de Litio) fue seleccionada por Tecpetrol para su futura producción de Li_2CO_3 . La tecnología ha sido desarrollada y patentada por Energy Source Minerals (ESM), y se basa en la adsorción/desorción de iones de litio con adsorbentes basados en aluminio, utilizando la tecnología de lecho móvil simulado (SMB). Esta tecnología utiliza una válvula rotativa para crear un movimiento relativo a contracorriente entre los fluidos que fluyen a través de los lechos de resina y los sólidos de resina estacionarios. ESM está llevando a cabo el proyecto ATLiS para producir carbonato o hidróxido de litio a partir de salmueras geotérmicas provenientes del Mar de Salton en California utilizando esta tecnología.

El proceso ILiAD™ abarca una serie de lechos de resina que se distribuyen en zonas bien diferenciadas, que permiten obtener una buena separación del litio de las impurezas (calcio, magnesio, sodio, potasio, etc.) que están presentes en la salmuera cruda.

La tecnología puede lograr recuperaciones de litio de alrededor del 90 por ciento para una amplia gama de contenidos de litio y diferentes químicas de salmuera, logrando al mismo tiempo un alto rechazo (más del 90 por ciento) de impurezas como el calcio y el magnesio.

El proceso puede funcionar continuamente durante largos períodos, produciendo una solución de cloruro de litio de alta calidad con bajos niveles de impurezas y una salmuera agotada con muy poco litio residual. Estos últimos, en particular, pueden ser reinyectados de nuevo al salar o enviados a estanques de infiltración.

Además, con la inclusión de procesos comerciales estándar como nanofiltración (NF), osmosis reversa (OR) y/o evaporación forzada (EF), el proceso permite reducir el consumo de agua. Por lo tanto, consume cantidades mínimas de energía y productos químicos.

9. Eramet

Eramet es una gran empresa interesada en la minería con unos ingresos de € 3,66 mil millones, 13.373 empleados en todo el mundo y con una inversión de € 35 millones/año para innovación. Los objetivos estratégicos de desarrollo de Eramet son crecer en el negocio de los metales para el desarrollo económico mundial, como el manganeso, el níquel, las arenas minerales y el desarrollo de metales críticos para la transición energética, como el litio, el níquel y las sales de cobalto, incluido el reciclaje de baterías.

De todos los proveedores de tecnologías DLE, Eramet es el más adelantado debido a la gran experiencia en este campo. Haber implementado con éxito una planta piloto en Argentina y estar listos para ir a la comercialización da la certeza de que lo que han desarrollado es sólido y la probabilidad de tener éxito en este nuevo proyecto es alta.

Algunas características de la tecnología de Eramet son:

- Una planta piloto instalada en Centenario-Ratones desde principios de 2020 ha demostrado, en condiciones reales, la calidad del carbonato de litio producido, con un nivel muy alto de eficiencia de extracción directa (90 por ciento).
- Varios años de pruebas de laboratorio y monitoreo continuo han permitido que Eramet presente información financiera en un taller organizado por la CEPAL en Buenos Aires indicando que el OPEX es cercano a US\$ 5000/tonelada LCE y el CAPEX cerca de US\$ 500 millones para 20 mil toneladas de LCE.
- El Departamento de Energía de los Estados Unidos ha publicado evaluaciones económicas (I. Warren, 2021) en apoyo de los proyectos geotérmicos planificados para el oeste de los Estados Unidos. El análisis publicado por National Renewable Energy Laboratory (NREL) indica la proximidad entre su OPEX y el sugerido por Eramet.
- El número de patentes es mucho mayor que cualquier otro competidor en tecnologías DLE y da una sensación de seguridad a su tecnología.
- La tecnología es versátil y se puede aplicar a una variedad de salmueras de diferente composición química, especialmente aquellas ricas en iones divalentes donde la nanofiltración remueve calcio y magnesio antes de entrar a la etapa DLE del proceso.
- Varios años de pruebas de laboratorio y monitoreo continuo han permitido a Eramet con su centro de investigación y desarrollo en estrecha colaboración con IFPEN (el Instituto Francés de Petróleo y Nuevas Energías) y Seprosys, desarrollar un nuevo proceso para producir carbonato de litio con calidad de batería. Seprosys es una empresa pionera en Francia en el desarrollo de tecnologías innovadoras para purificaciones moleculares.

Para lograr uno de sus objetivos, Eramet creó Eramine y describen el esfuerzo como un proyecto de producción de litio de clase mundial que se estableció en 2010. Se necesitaron dos años de exploración minera antes de que los equipos identificaran en 2012 el salar de Centenario-Ratones, una zona de los Andes en el noroeste de Argentina a una altitud de 3.800 metros. Tras la obtención de la concesión y los derechos mineros en 2014, la licencia minera se concedió en 2019 tras la aprobación del estudio de impacto ambiental y social. A principios de 2020 se instaló una planta piloto que permitió demostrar en el mundo real la calidad del producto de carbonato de litio, con un nivel muy alto de eficiencia de extracción directa (90 por ciento). Lamentablemente, el proyecto tuvo que detenerse en abril de 2020 durante la crisis sanitaria porque entonces no se cumplían las condiciones para iniciar la construcción de la planta.

Eramet relanzó ahora la construcción de su planta de litio en Argentina, en un contexto de crecimiento muy fuerte de la demanda de litio como metal crítico para la transición energética. La construcción de la planta, con una producción anual de 24.000 toneladas de litio, inició en 2023, para un inicio de producción a mediados de 2024.

Eramet unió fuerzas con el grupo siderúrgico chino Tsingshan, el principal productor mundial de aceros inoxidables (Z. Skidmore, 2021). Eramet controlará el proyecto, con una participación del 50,1 por ciento, y asumirá la responsabilidad de la gestión operativa; su socio Tsingshan financiará la construcción de la planta y entrará en el proyecto hasta el 49,9 por ciento. La producción será comercializada por cada uno de los dos accionistas hasta su participación en el capital.

Con este proyecto, Eramet se convertirá en la primera empresa europea en desarrollar la producción sostenible de litio a gran escala, a partir de un proceso eficiente desarrollado por su propio centro de investigación y desarrollo. Eramet tendrá derechos mineros perpetuos sobre una gran concesión de litio en forma de salmuera, ubicada en el altiplano andino en la provincia de Salta, Argentina.

El proceso desarrollado por Eramet tiene un OPEX de alrededor de 5000 US\$/t LCE, con una producción total potencial cercana a los 10 millones de toneladas métricas de LCE. Una planta piloto instalada en el sitio desde principios de 2020 ha demostrado, en condiciones reales, la calidad del Li_2CO_3 producido, con un nivel muy alto de eficiencia de extracción directa (90 por ciento). El proyecto tiene un sólido desempeño ESG, especialmente dada la calidad de las relaciones con las comunidades locales durante la fase de preparación del proyecto. El proceso de Eramet también tiene una ventaja en términos de uso de recursos hídricos en comparación con proyectos respaldados por un proceso de extracción convencional.

El único inconveniente potencial del proceso de Eramet es la falta de decisión sobre qué hacer con las salmueras agotadas. En general, una de las virtudes anunciadas del DLE es la capacidad de reinyectar las salmueras agotadas para minimizar los efectos sobre los acuíferos. Sin embargo, Eramet aún no ha realizado estudios sobre la reinyección y las salmueras agotadas se dejarán acumular y evaporar.

Eramet, en asociación con Électricité de Strasbourg (Eramet, 2023), anunció que ha logrado extraer litio de una salmuera geotérmica durante las pruebas a escala piloto realizadas a principios de 2021 en la central geotérmica de Rittershoffen, en el norte de Alsacia, que ha sido operada por Électricité de Strasbourg durante los últimos cinco años.

Los equipos de Eramet utilizaron el innovador proceso de extracción directa de litio desarrollado como parte de su proyecto Centenario Lithium, en Argentina. Este proceso, para el que se han concedido varias patentes, se basa en un material innovador desarrollado por material Eramet e IFPEN. El adsorbente ha sido adaptado para trabajar con salmueras calientes (80 °C-100 °C) y bajo presión (20 bar). Estas son las condiciones que se encuentran en las salmueras de los efluentes después de que se produce el intercambio de calor para producir calor y/o electricidad en el valle del Rift del Rin.

Se trata de un gran paso adelante para el desarrollo del proyecto europeo de salmuera geotérmica de litio (EuGeLi), liderado por Eramet y Electricité de Strasbourg, junto con BRGM, IFPEN y BASF, que recibe financiación europea de EIT-Raw Materials. EuGeLi es un proyecto de tres años de duración destinado a desarrollar un piloto que utilice un material de captura selectiva de litio (EIT Raw Materials).

El adsorbente utilizado para capturar el litio de la salmuera se optimizó a escala de laboratorio, para que pudiera ser utilizado en condiciones geotérmicas de temperatura y presión. El material se produjo a escala semiindustrial y se realizaron dos pruebas piloto de extracción directa en un pozo geotérmico en Alsacia, para producir una solución concentrada de litio.

La última prueba piloto se llevó a cabo en el centro Eramet Ideas, para producir el carbonato de litio utilizando la solución concentrada de las pruebas piloto iniciales, obteniendo los primeros kilogramos de carbonato de litio de grado de batería de un agua geotérmica europea.

Por último, los resultados de las ejecuciones de la planta piloto fueron la base de un estudio que estableció varios modelos económicos para la producción de litio a partir de yacimientos geotérmicos. Este estudio fue diseñado para evaluar la rentabilidad general y la factibilidad de un proyecto industrial de coproducción de litio y energía.

Recientemente fue anunciado que Eramet (V. Cofre, 2023) adquirió pertenencias mineras en cinco salares en Chile y ahora deberá esperar las definiciones gubernamentales para el desarrollo de la industria: qué salares se podrán explotar, cuáles serán considerados estratégicos para su desarrollo y qué esquema de asociación público-privado se empleará.

B. Comparación de las tecnologías en base a CAPEX, OPEX, consumo de agua y requerimientos de superficie

El análisis técnico-económico de las distintas ofertas de tecnologías DLE es un ejercicio que aún no se ha hecho en forma detallada. Muchas empresas entregan en sus informaciones corporativas números sobre emisiones de CO₂, consumo de agua, consumo de energía, consumos de reactivos químicos que no es posible verificar y toda la información que existe en la actualidad generada a través de campañas efectuadas en las distintas plantas piloto en el Triángulo del litio son confidenciales lo que hace difícil la comparación entre distintas tecnologías.

EL futuro se beneficiará de datos detallados sobre el rendimiento y los costos, idealmente de demostraciones a escala piloto y comercial. Además, el modelado robusto de la extracción de litio de salmueras requiere detalles explícitos del proceso, muchos de los cuales son patentados.

El único estudio más serio sobre OPEX y CAPEX de proyectos DLE fue efectuado por NREL (National Renewable Energy Laboratory) en Estados Unidos (I. Warren, 2021). En el estudio se comparan distintos procesos DLE para salmueras geotérmicas pero que incluyen a Lilac y su proyecto Kachi en Argentina en el estudio. El cuadro 6 resume los cálculos realizados por NREL.

Cuadro 6
CAPEX y OPEX estimados de una variedad de tipos de salmuera

Compañía	SRI International	Vulcan Energy Resources	Standard Lithium	E3 Metals Corp	Anson Resources	Pure Energy Minerals	Lake Resources
Nombre del proyecto	Salton Sea	Upper Rhine Valley	Lanxess Smackover	Clearwater	Paradox Fase 3	Clayton Valley	Kachi
Ubicación	California, USA	SW Alemania	Arkansas, USA	Alberta, Canada	Utah, USA	Nevada, USA	Argentina
Documento	DOE, CEC reportes	PFS	PEA	PEA	PEA	PEA	PFS
Tipo de salmuera	Geotérmica	Geotérmica	Evaporita	Campos petrolíferos	Evaporita	Evaporita	Salar
Resource (1 000 kg LCE)	NA	15 850 000	3 140 000	2 200 000	192 000	217 700	1 010 000
Concentración de litio (mg/l)	400	181	168	74,6	100-500	65-221	289
Producción (t/año)	20 000	40 000	20 900	20 000	15 000	11 500	25 500
Costo de producción (US\$/t)	3 845	3 217	4 319	3 656	4 545	3 217	4 178
CAPEX (US\$ 1 000)	52 300	1 287 600	437 162	602 000	120 000	358 601	544 000
OPEX (US\$1 000/ año)	76 900	128 688	90 259	73 200	68 180	36 516	106 539
Precio estimado (US\$/t)	12 000	14 925	13 550	15 160	13 000	12 267	11 000
TIR (antes de impuestos %)	268	31	41,8	32	106	24	25
Tipo de tecnología	Intercambio iónico	Adsorción	Intercambio iónico	Intercambio iónico	Intercambio iónico	Extracción por solventes	Intercambio iónico
Recuperación de litio	90%	90%	90%	>90%	75%	90%	83,20%
Producto	Li ₂ CO ₃	LiOH·H ₂ O	Li ₂ CO ₃	LiOH·H ₂ O	Li ₂ CO ₃	LiOH·H ₂ O	Li ₂ CO ₃

Fuente: Warren (2021), "Techno-Economic Analysis of Lithium Extraction from Geothermal Brines", Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory. NREL/TP-5700-79178.

La conclusión del estudio es que, a pesar de la gama de tipos de salmuera y los procesos de extracción de litio revisados, se puede alcanzar un OPEX cercano a los US\$ 4.000/t LCE, con precios modelados que se supone que son de US\$ 11000 a US\$ 13550/t Li_2CO_3 y US\$ 12267 a US\$ 15160/t $\text{LiOH H}_2\text{O}$. En todo caso, estos precios son bastante menores que los precios de mercado registrados durante 2022 y primera mitad de 2023.

Cuadro 7
Comparación de tecnologías DLE con presencia en el Triángulo del litio: consumo de agua, rendimiento productivo global, OPEX, contaminación por reinyecciones y nivel de madurez tecnológica

Empresa	Consumo de agua (m ³ /t Li_2CO_3)	Rendimiento global (En porcentajes)	OPEX (US\$/t LCE)	Contaminación por reinyección	TRL
LANSHEN	75-100	>80	3 750	No	9
GeoLith	117	>90	2 500	No	7
IBC Advanced Tech.	10	>90	N/D	No	9
Lilac Solutions	2-4	>85	5 132	No	8
Summit Nanotech	24	>90	3 250	No	7
Adionics	10-20	>90	3 500	Solventes orgánicos	9
Sunresin	100-120	>90	3 000	No	9
Tecpetrol	N/D	>90	N/D	No	7

Fuente: Elaboración propia sobre la base de información pública de las empresas.

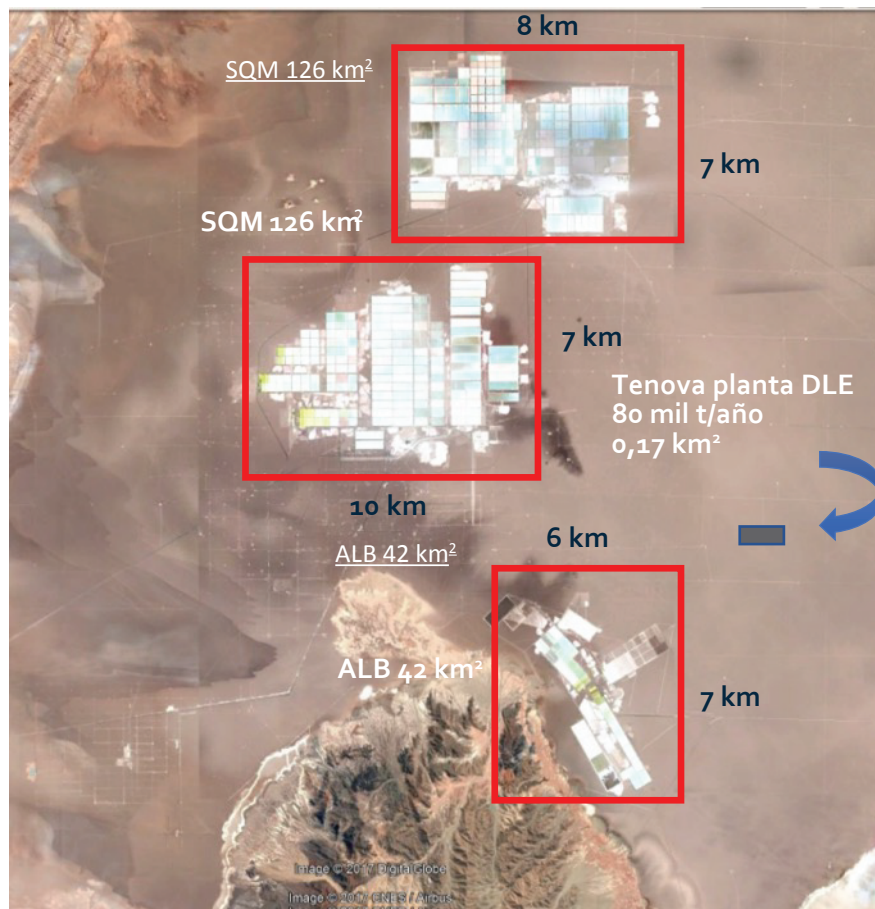
Nota: TRL = nivel de madurez tecnológica; N/D = información no disponible.

La mayor parte de la producción de litio a partir de salmuera se produce a través de la evaporación en estanques que tienen una gran huella ambiental. Por el contrario, las tecnologías DLE producen Li_2CO_3 a partir de salmuera utilizando filtros, membranas, adsorbentes u otros equipos, que a menudo se alojan en una pequeña área, lo que reduce significativamente la huella ambiental de los estanques de evaporación utilizados para producir cantidades comerciales.

Tradicionalmente, los procesos DLE son de espacio reducido y son diseñados para facilitar la puesta en marcha y el funcionamiento. Además, la mayoría de los proveedores de tecnología utilizan un enfoque modular que permitirá a los productores escalar por etapas.

Tenova, otro proveedor de tecnología DLE, ofrece una excelente visión de lo que DLE podrá lograr con respecto a la huella de un proceso típico. Tenova podría construir una planta DLE para producir 80000 t/año de Li_2CO_3 en solo 0,17 km², que es sorprendentemente más pequeña que la superficie ocupada por piscinas de evaporación que SQM y Albemarle tienen en el Salar de Atacama de 126 km² y 42 km², respectivamente.

Mapa 1
Foto satelital del Salar de Atacama



Fuente: Elaboración propia sobre la base de la presentación de Tenova en la conferencia Fastmarkets en Las Vegas, 2018 y Google Maps.
Nota: Los límites y los nombres que figuran en este mapa no implican su apoyo o aceptación oficial por las Naciones Unidas.

III. Procesos de extracción directa de litio y su interacción con el medio ambiente

A. Consumo de agua

Los procesos evaporíticos utilizados para concentrar salmueras ricas en litio presentan al menos dos grandes problemas relacionados con el medio ambiente y ambos tienen características similares al tratarse de problemas hídricos. Uno de los problemas se presenta por la gran cantidad de agua que se pierde a la atmósfera al utilizarse procesos evaporativos. Un cálculo muy simple arroja que más de 50 millones de m³ de agua son perdidos anualmente durante las operaciones del Salar de Atacama (N. Mortensen).

La naturaleza del agua contenida en la salmuera ha sido siempre controversial y existe una argumentación por parte de las productoras de litio que simplemente consideran que la salmuera por su alto contenido de sales disueltas no es apta para consumo humano. Esto es obviamente correcto ya que las salmueras alcanzan a tener aproximadamente un 25 por ciento en peso de sales disueltas y el agua para consumo humano tiene menos de 0,2 por ciento en peso de sales disueltas.

El agua potable en muchas ciudades del norte de Chile se produce mediante la desalinización de agua de mar y algunos se preguntan si el agua de mar es agua de la misma forma que se puede preguntar si el agua contenida en la salmuera de los salares es agua. Por ejemplo, la ciudad de Antofagasta (Cedeus, 2024) con una población estimada de 166.000 habitantes estima que el consumo diario de agua potable por habitante es de 139,60 l/día/habitante lo que implica que en un año el consumo sería de aproximadamente 8,5 millones de m³. Las pérdidas por evaporación en el Salar de Atacama en forma anual permitirían abastecer el consumo público de agua a Antofagasta por varios años. Es aún más interesante y preocupante que se esté pensando en desalinizar agua de mar y llevarla a las operaciones del Salar de Atacama en lugar de recuperar el agua perdida en la evaporación (Idra, 2022).

La diferencia es que existen procesos para desalinizar agua de mar que son comerciales basados en osmosis reversa. Sin embargo, no existen procesos comerciales para desalinizar salmueras con un alto contenido salino. Técnicamente es posible utilizar procesos de destilación simple para separar agua y la pregunta, entonces, es: ¿será que el agua de las salmueras no es considerada agua porque es muy caro purificarla?

Una forma más elegante de estimar consumos y pérdidas de agua es el cálculo de la huella hídrica (Rotoplas). De modo similar a la huella de carbono, la huella hídrica es un indicador medioambiental que mide el volumen de agua dulce utilizado a lo largo de toda la cadena de producción de un bien de consumo o servicio y cuyo objetivo es sensibilizar sobre su uso racional, sobre todo ahora que, a causa del cambio climático y del aumento de la población, escasea. Cuando se habla de huella hídrica, se diferencia tres tipos. Huella hídrica verde que es el agua de precipitaciones (lluvia y nieve) que queda almacenada en la tierra; la huella hídrica azul que es el agua que proviene de recursos hídricos subterráneos o de superficie y que o se evapora durante la producción de un bien, o se incorpora a él o es vertida en el mar; y huella hídrica gris que es la cantidad de agua fresca requerida para diluir el agua contaminada en el proceso de producción hasta que esta cumpla con unos estándares de calidad.

La huella hídrica azul, calculada para (P. Arias, 2022) el ciclo productivo de 2021 del proyecto Olaroz, ascendió a 584,1 m³/t de Li₂CO₃. La parte de la huella hídrica azul promedio de agua dulce del ciclo productivo analizado asciende a 46,7 m³/t de Li₂CO₃; de este monto, el 54 por ciento (25,5 m³/t) está implicado en el desarrollo de etapas del ciclo productivo indirectamente vinculadas con la producción de Li₂CO₃. La disolución del carbonato de sodio es el principal componente de la huella hídrica azul de agua dulce del proyecto. De esta manera, la gran mayoría de la huella hídrica azul estuvo asociada con el consumo de salmuera y se estimó en 537,4 m³/t.

En el estudio se compara el consumo de agua del proceso para fabricar Li₂CO₃ con el consumo promedio de una vivienda ubicada en el departamento de Susques, en la provincia de Jujuy, donde opera el Salar de Olaroz. Los autores estimaron el consumo de agua por vivienda de 80 l/habitante, y el consumo de agua dulce del proceso productivo equivale al consumo de 4545,3 viviendas, unas 5 veces más que el consumo de agua para uso humano de todo el departamento de Susques. Por su parte, en relación con la salmuera extraída para su evaporación, equivale al consumo de 52284,3 viviendas, unas 61 veces el consumo de agua dulce del departamento. Claro está que, en relación con la salmuera, su uso como fuente de agua para la población es muy limitado y conlleva un esfuerzo tecnológico y de inversión muy grande.

La mayoría de los procesos de DLE con reinyección de salmuera gastada tienen como objetivo reducir los valores de consumo neto de agua entre 2 y 50 m³/t de Li₂CO₃, que es significativamente menor que lo que se utiliza actualmente en el Salar de Atacama. Si bien los procesos de adsorción de tipo DLE ya utilizan menos agua que los métodos de producción antiguos (procesos evaporíticos), la comunidad científica está enfocada en hacer todo lo posible para reducir el uso de agua desarrollando una gama de adsorbentes de alto rendimiento, algunos de los cuales presentan la oportunidad de reducir aún más el consumo de agua.

Finalmente, en el caso de Chile, el tema del agua es un asunto complejo ya que sufre de una larga sequía, más aún en el desierto de Atacama, una de las zonas más áridas del mundo, por lo que el uso del agua en la minería puede poner en conflicto a las empresas con las comunidades y afectar a la flora y fauna, como son las poblaciones de flamencos.

B. Reinyección de salmuera

Las tecnologías de extracción directa de litio, aunque existen muchas versiones de cómo capturar selectivamente litio y procesarlo hasta llegar a producir Li₂CO₃ de grado de batería, tienen algo en común. Después de extraer LiCl selectivamente de la salmuera se genera una salmuera agotada en LiCl que se puede reinyectar al acuífero. Esta es una de las características más interesantes de los procesos de extracción directa de litio además de prometer altas tasa de recuperación.

Aunque la posibilidad de reinyectar salmuera es muy atractiva, hay muy poca información en la literatura con respecto a la forma de hacerlo y cuáles podrían ser los efectos de dicha reinyección.

Otro problema relacionado con el medio ambiente de los procesos convencionales es la permanente remoción de salmuera que podría lograr un desequilibrio en la estructura hidrogeológica de los salares. La industria del litio extrae salmuera del salar y devuelve un mínimo de fluido a los acuíferos ya que una gran fracción del agua contenida en la salmuera es perdida en el proceso de evaporación.

Uno de los productores que opera en el Salar de Atacama en Chile, SQM, proporciona en su sitio web público (<https://www.sqmsenlinea.com/>) información sobre las cantidades de salmuera reinyectada en forma diaria pero no queda claro de qué tipo de reinyección se trata ni las concentraciones de litio de las salmueras reinyectadas. Ante la falta de claridad del proceso se puede especular que probablemente se trate de reinyección indirecta de salmuera que es vertida sobre sales de acopio y se espera que LiCl en la salmuera permee en el tiempo a través de las sales de descarte y el suelo para infiltrarse y mezclarse con la salmuera.

En Argentina, en el proceso que Livent opera en el Salar del Hombre Muerto se devuelve al salar una porción significativa de la salmuera que utilizan, sin contaminantes ni solventes y sin alterar el pH de la salmuera. Además, no incrementan el ritmo natural de evaporación de la cuenca, por lo que logran minimizar el impacto sobre el ecosistema local (Livent, 2020).

La extracción de la salmuera de los salares sin recarga humana provoca un gradiente de presión descendente. Esto puede provocar que otros recursos acuáticos, menos salados, se infiltren preferentemente en el salar debido a esta reducción, afectando a las lagunas cercanas de agua fresca de las que dependen animales y humanos.

Uno de los aspectos más críticos de las tecnologías DLE es el manejo de la reinyección de salmuera para evitar mezclar salmuera fresca con la salmuera a la que se le ha eliminado el litio y en principio son específicas para cada proyecto y la hidrogeología que describe el recurso.

Para entender lo que un proceso de reinyección podría provocar en un salar es bueno comenzar con una breve reseña de la estructura de un salar.

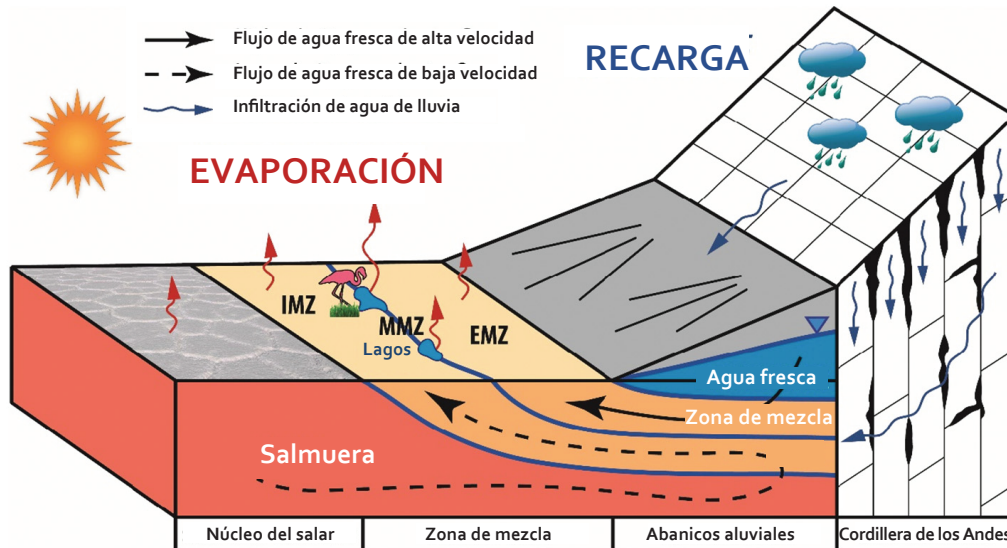
Los salares son áreas grandes y planas que alguna vez fueron lechos de lagos y están cubiertas de sales y otros minerales. Estas áreas generalmente se forman en desiertos y otros lugares áridos donde grandes masas de agua se han evaporado durante miles de años y las sales junto a otros minerales precipitan. Frecuentemente, en los márgenes de los salares también suelen estar presentes valiosos humedales con ecologías delicadas. Por lo tanto, la explotación eficiente y sostenible de los minerales contenidos en la salmuera de los salares requieren de un conocimiento detallado sobre la hidrogeología del sistema. Un tema crítico es la zona de mezcla de agua dulce y salmuera, que se desarrolla como resultado del balance de masa entre el agua dulce recargada y la salmuera que se evapora.

Los salares son lagos endorreicos asociados a climas áridos o hiperáridos, donde la tasa de evaporación es muy alta, lo que en muchos casos hace que el agua superficial desaparezca y el nivel freático se encuentre justo debajo de la superficie terrestre. Un lago de tipo endorreico es un tipo de lago que no tiene una salida de descarga evidente y en consecuencia son generalmente salinos como resultado de no poder deshacerse de los solutos que quedan en el lago por evaporación.

El contraste de densidad que existe entre el agua dulce que recarga el acuífero, y la salmuera situada en la zona del núcleo del salar, da como resultado una zona de transición en el margen del salar. Esta se compone por tres zonas: salmuera de alta densidad situada en la parte inferior; una zona de agua fresca de menor densidad situada en la parte superior; y una zona de mezcla situada entre medio de ambas, que representa el equilibrio dinámico de ambos flujos. El descenso de la salmuera hacia la zona del margen del núcleo del salar genera el ascenso de agua subterránea de menor densidad, que proviene desde la zona de recarga (M. Marazuela, 2019) (véase diagrama 8).

Diagrama 8

Modelo hidrogeológico conceptual de los salares altoandinos. Puede verse la recarga en las sierras, la distribución de agua dulce a través de los abanicos y la descarga por evaporación



Fuente: Marazuela y otros (2019), "Hydrodynamics of Salt Flat Basins: The Salar de Atacama Example", Science of The Total Environment 651 (February 15, 2019): 668–83.

Nota: IMZ: zona de mezclado interno; MMZ: zona de mezclado intermedio; EMZ: zona de mezclado externo.

Imagen 1

Foto del Salar de Atacama mirando hacia la Cordillera de Domeyko



Fuente: Elaboración propia.

Esta característica es la que desencadena la importante precipitación o acumulación de minerales industriales de alto valor. Los salares se sitúan en cuencas endorreicas y se asocian a climas áridos o hiperáridos, donde la tasa de evaporación es muy alta, afectando directamente los cuerpos de agua superficiales, que incluso en algunos casos pueden desaparecer. A su vez, en muchos casos se observa un nivel freático somero. Una cuenca de tipo endorreica es un tipo de cuenca que no tiene una salida de descarga al mar, y, en consecuencia, se genera una salmuera como resultado de la evaporación y la concentración de solutos en el acuífero.

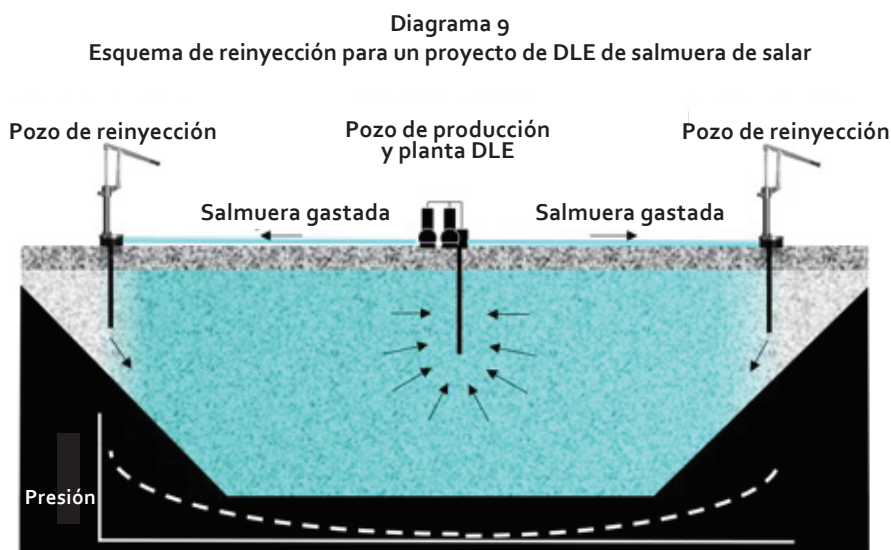
Por esta razón, la descarga de agua subterránea se produce esencialmente en las zonas de mezcla de agua dulce y salmuera resultantes, donde pueden aparecer lagunas. Como resultado, los humedales están comúnmente presentes en los márgenes de los salares y son la base de hábitats ecológicos complejos y sensibles rodeados de tierras estériles.

El modelo hidrogeológico más aceptado asume que las salmueras densas producidas por la evaporación superficial se vuelcan y se hunden en la zona central del salar, estableciendo celdas de convección a gran escala en su núcleo, es decir, el núcleo del salar, que está dominado por formación de halita.

La reinyección de salmuera gastada en los proyectos de extracción directa puede dar a los hidrogeólogos una herramienta para gestionar el acuífero del salar de una manera más sofisticada que depender de la recarga natural.

Teniendo en cuenta la simplificada visión de la estructura del salar se puede entender por qué las tecnologías de extracción directa de litio tienen un gran desafío al intentar reinyectar salmuera de baja concentración de litio. Por una parte, la densidad de la salmuera que se va a reinyectar será muy similar a la salmuera original ya que la remoción de litio es mínima en relación con el resto de los componentes que se encuentran en la salmuera, pero al mismo tiempo la concentración de litio será muy diferente a la encontrada en la salmuera que se encuentra en el salar.

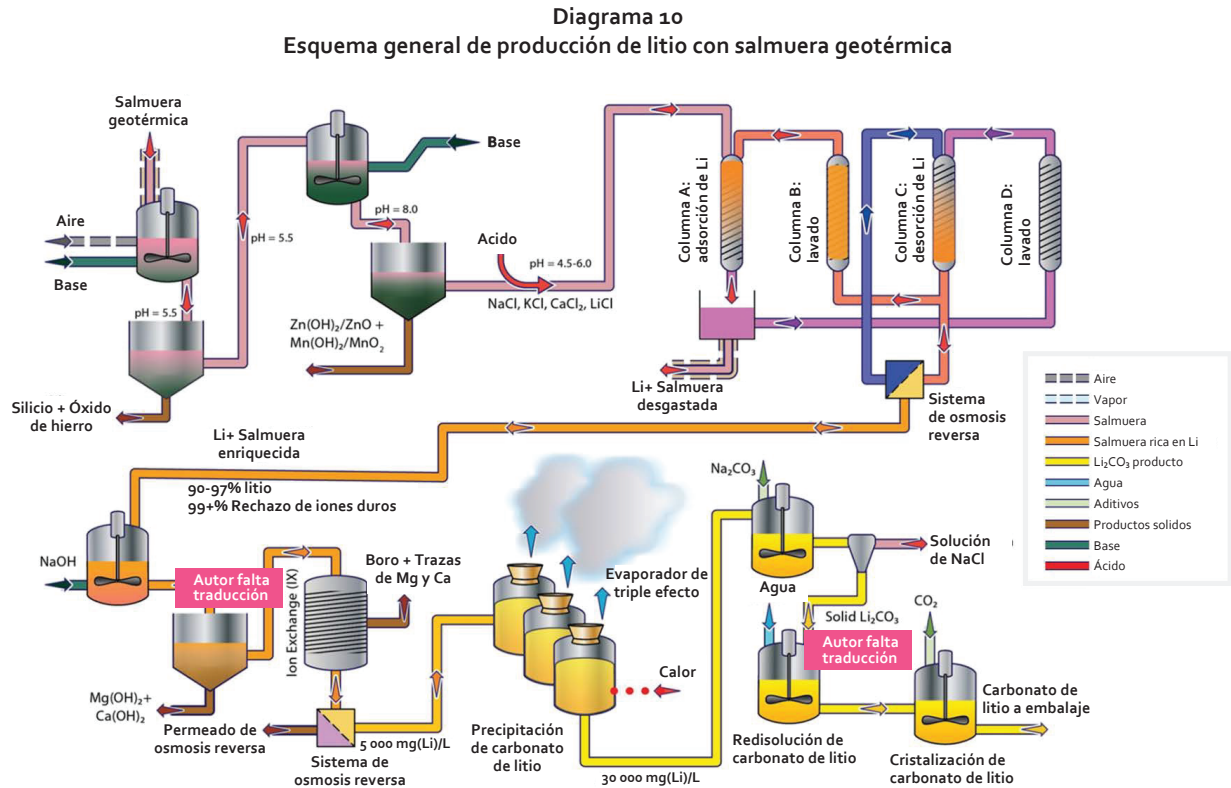
Como es propuesto por Grant y Morgan (A. Grant, 2019), la estrategia más convincente mirando la estructura de los salares y en particular el Salar de Atacama es reinyectar lo más lejos posible del núcleo desde donde se extrae la salmuera y lo más cercano a la periferia del salar (véase diagrama 9).



Fuente: Grant y Morgan (2019), "Re-Injection Enhanced Production for Direct Lithium Extraction (DLE) Projects", Jade Cove Partners, diciembre de 2019.

Aunque no es totalmente similar a la situación con salmueras provenientes de salares, la producción de litio a partir de salmueras geotérmicas se encuentra enfrentada a un problema similar en cuanto a la reinyección de fluidos de baja concentración de litio y a baja temperatura una vez que su contenido calórico y su contenido de litio ha sido removido utilizando tecnologías de extracción directa que son las únicas que funcionan en el caso de salmueras geotérmicas. Se han recopilado datos de 152 campos geotérmicos de todo el mundo para investigar el impacto de la ubicación de la reinyección, la profundidad de reinyección, la distancia de las pozas de producción, la temperatura del fluido de reinyección y la cantidad de fluido de reinyección. La similitud entre salmueras de salar y geotérmicas es muy grande.

En el caso de salmueras geotérmicas no se quiere mezclar salmueras frías con salmueras calientes lo que sería equivalente a mezclar salmueras de baja concentración de litio con salmueras de alta concentración. Un ejemplo genérico de posible proceso en el Mar de Salton en California (TGS, sin fecha).



Fuente: Dobson, P., Araya, N., Brounce, M., Busse, M.M., Camarillo, M.K., English, L., Humphreys, J., Kalderon-Asael, B., McKibben, M.A., Millstein, D., Nakata, N., O'Sullivan, J., Planavsky, N., Popineau, J., Renaud, T., Riffault, J., Slattery, M., Sonenthal, E., Spycher, N., Stokes-Draut, J., Stringfellow, W.T., and White, M.C.A. (2023) Characterizing the Geothermal Lithium Resource at the Salton Sea. LBNL Report LBNL-2001557.

Además de decidir cómo reinyectar o no las salmueras a los salares, hay otro aspecto para tener en cuenta que ocurre naturalmente con todos los procesos DLE. Todos los materiales inorgánicos utilizados para la extracción, que incluyen adsorbentes, materiales de intercambio iónico o medios electroquímicos, eventualmente se disolverán lentamente y se filtrarán en la salmuera agotada. Es muy probable que todas las tecnologías DLE produzcan una salmuera tratada que dejará, como mínimo, rastros de otras especies químicas que son exógenas a la salmuera nativa, como aluminio, titanio, manganeso, derivados del hierro, fosfatos, solo por enumerar algunas contaminaciones potenciales. Es bien sabido que los adsorbentes y los materiales de intercambio iónico se degradan con el tiempo y eso incluso motiva a los proveedores de DLE a diseñar resinas que estén protegidas contra la degradación. Por ejemplo, Lilac en la patente (D. Snyder, 2018) describe que un desafío importante para la extracción de litio utilizando materiales inorgánicos de intercambio iónico es la disolución y degradación de los materiales. Esto es especialmente cierto durante la elución de litio en ácido, pero también durante la absorción de litio en soluciones ácidas. Para obtener una solución concentrada de litio a partir del proceso de intercambio iónico, es deseable utilizar una solución ácida concentrada para eluir el litio. Sin embargo, las soluciones ácidas concentradas disuelven y degradan los materiales de intercambio iónico inorgánico, lo que disminuye el rendimiento y la vida útil de los materiales. Por lo tanto, existe la necesidad de un método de extracción de iones de litio en el que los materiales de intercambio iónico inorgánicos estén protegidos de la disolución y degradación.

El reconocimiento directo de la degradación de los materiales usados tiene implicaciones en los procesos de reinyección ya que las salmueras desgastadas deberían ser monitoreadas constantemente por la presencia de elementos exógenos antes de ser reinyectadas a los salares.

Otra situación que debe ser considerada es en el caso donde las salmueras son extraídas utilizando procesos de extracción por solventes donde el potencial de contaminación de salmuera gastada con solventes orgánicos puede ser muy relevante y también requiere de constante monitoreo antes de realizar la reinyección de salmuera. Un ejemplo es la tecnología desarrollada por Adionics que ha sido probada con salmueras de Argentina (Adionics, 2022; Adionics 2023) y Chile. El proceso descrito por Adionics incluye operaciones de filtración de salmuera desgastada a través de filtros de carbón activado para remover trazas de materiales orgánicos.

Otra fuente de contaminación a considerar es el pH de las salmueras reinyectadas. Por ejemplo, si se ocupa un material de intercambio iónico, protones en el material serán intercambiados por litio produciendo un aumento del pH de la salmuera después del proceso de extracción. Si el pH es muy bajo las salmueras tendrán que ser neutralizadas con una base para volver al pH normal de la salmuera. El medio demasiado ácido podría alterar el ecosistema que cohabita en las salmueras.

Como lo ejemplifica Chitrakar (Chitrakar, 2013), al usar H_2TiO_3 como adsorbente para capturar litio de salmueras del Salar de Uyuni, la capacidad de adsorción de litio de la salmuera cruda fue notablemente baja (15,8 mg/g) en ausencia de hidróxido de sodio (NaOH), debido a que el pH de la salmuera disminuyó de 6,7 a 4,3 debido a la liberación de protones del sólido a la solución. Como era de esperar, la adición de solución de NaOH a la salmuera provocó un aumento gradual de la capacidad de adsorción de litio debido al aumento del pH final de la salmuera. Se encontró que la capacidad máxima era de 31,5 mg/g con una relación NaOH-volumen de salmuera de 0,12 y una dosis de muestra de 20 g/dm³. La reacción de adsorción de litio provocó una disminución del pH, como se ve en la diferencia entre los valores de pH inicial y final. Este ejemplo muestra claramente que, tras la captura de litio por la resina, el pH de la salmuera disminuye debido a la liberación de protones a la salmuera.

C. DLE y regulaciones medio ambientales

En años recientes, los salares han recibido atención mundial debido al explosivo aumento de la demanda de litio en el mundo para alimentar la electromovilidad. Los salares se encuentran en regiones de gran aridez con una precipitación anual limitada. Sin embargo, el agua sigue existiendo en cantidades limitadas en forma de combinación de salmuera y agua dulce.

La metodología actual para producir litio basada en evaporación solar implica bajos costos, más aún en el caso del Salar de Atacama que presenta parámetros ideales para este método, es decir, gran superficie, altas concentraciones de litio y otros elementos valiosos, geográficamente está bien ubicado, hay gran radiación solar y bajas concentraciones de magnesio. Pero se identifican impactos ambientales que son causados directamente por las actividades centrales del método de explotación y posterior concentración, por lo tanto, las nuevas metodologías debiesen procurar evitar estos impactos. Los esfuerzos por desarrollar nuevas metodologías se basan principalmente en cambiar el proceso de concentración de las salmueras, debido al volumen de agua evaporada, al gran tiempo de espera para obtener una salmuera concentrada y a la gran cantidad de sales de descarte que quedan de la operación. En el proceso de concentración de salmuera se evapora una gran cantidad de agua, que si bien no es apta para el consumo humano ni animal en su estado natural, a través de algún proceso de desalinización podría ser apta para consumo humano.

La explotación de litio es regulada de distintas formas dependiendo del país. Chile y Bolivia han declarado litio como un material estratégico lo que agrega más complejidad a las normas que operan en cuanto a la producción de litio. En Argentina, las regulaciones están en las manos de las provincias y el litio no es considerado un material estratégico salvo en las provincias de Jujuy y La Rioja y hay más facilidad para el desarrollo de nuevos negocios y la llegada de capitales extranjeros a desarrollar nuevos proyectos.

En el ámbito medio ambiental, Argentina y Chile regulan el proceso de evaluaciones de impacto ambiental de manera diferente. En Argentina se regula a través de los gobiernos en las provincias y en Chile todo se concentra a nivel del gobierno central.

En el Salar de Atacama y en algunas otras operaciones en Argentina, las salmueras se bombean desde el subsuelo y se sitúan en estanques de evaporación para eliminar el agua. Esto genera precipitación y cristalización de sales que corresponden a impurezas presentes en la salmuera, con el fin de producir un concentrado de cloruro de litio que posteriormente se puede convertir en productos químicos de litio. Se ha descubierto (S. Boddenberg, 2020) que la extracción de salmuera del ecosistema provoca la deshidratación del suelo y la reducción de la flora en lugares como el Salar de Atacama. También existe preocupación por los acuíferos de agua dulce, debido al impacto de la extracción de salmuera localizada en los límites del salar, donde esta se sitúa bajo el agua dulce.

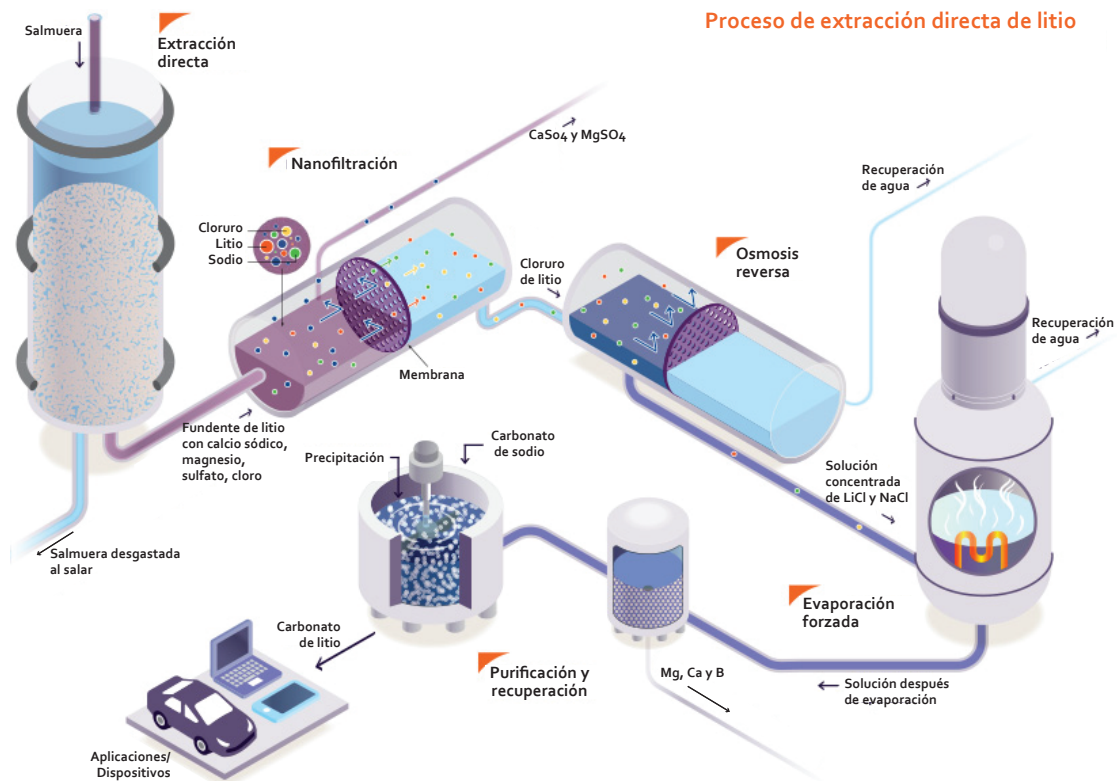
Si bien los procesos de extracción directa presentan una huella hídrica significativamente menor que los procesos evaporíticos, todas las empresas que desarrollan nuevas tecnologías están haciendo grandes esfuerzos para minimizar el consumo de agua y al mismo tiempo maximizar su reciclado. Una ventaja en algunos de los procesos incluidos en lo que se considera extracción directa de litio, es la integración de toda la operación en un solo sitio, situación que en las actuales técnicas de producción generalmente, como en los casos presentes en el Salar de Atacama, están desacoplados. Esto último se debe a que el actual proceso de concentración y purificación efectuado en el salar, produce una solución concentrada de litio que es posteriormente transportada a las inmediaciones de la ciudad de Antofagasta para la conversión a carbonato de litio. Si la purificación y conversión se efectuara en uso solo lugar, sería posible reciclar agua de la etapa de conversión a la etapa de extracción selectiva de litio.

Por ejemplo, la futura planta que Eramet que operará en Centenario Ratones en la puna salteña incluye reciclado del 60 por ciento del agua ocupada en el proceso. Por un lado, se ocupa osmosis reversa para concentrar la solución que contiene LiCl y NaCl seguido de evaporación forzada para conseguir la concentración de LiCl adecuada para el proceso posterior de carbonatación. Ambos efluentes son combinados y constituyen parte del agua que se ocupa para remover LiCl del adsorbente (véase diagrama 11).

Curiosamente, Eramet no tiene planes de reinyectar salmuera de vuelta al salar en la actualidad y enviará toda la salmuera gastada a pozas de evaporación solar mientras resuelva como reinyectarla. No obstante, está evaluando las diferentes metodologías de reinyección de salmuera y trabajando con empresas consultoras para efectuar los estudios de factibilidad con el objetivo de completar los estudios de impacto ambiental y conseguir los permisos para operar la reinyección de salmuera.

En Chile, tanto Albemarle como SQM han mostrado interés en tecnologías de extracción directa. Por un lado, Albemarle ha mencionado en numerosas oportunidades que está desarrollando tecnologías de tipo DLE *in-house* y ha expresado que espera expandir sus operaciones de litio en el Salar de Atacama en 2028 con tecnología de extracción directa de litio bajo su actual contrato con la Corporación de Fomento de la Producción (CORFO), y va a depender de todos los permisos ambientales y sectoriales que tengan que obtenerse en Chile. Albemarle planea escalar tecnologías y estar implementado, si todo sale bien, hacia 2028-2029 (A. Villegas, 2023). Por otro lado, SQM acaba de invertir en una empresa de extracción directa de litio francesa, Adionics, mostrando cierto grado de interés en este tipo de tecnologías. Es probable que esto sea parte del plan que SQM tiene en lo que la empresa llama Proyecto Salar Futuro (SQM, 2022).

Diagrama 11
Diagrama del proceso de Eramet en salar Centenario Ratones, Argentina



Fuente: Eramet (sin fecha) [en línea] <https://www.eramet.com/en/activities/lithium/our-lithium-extraction-process/>. [fecha de consulta: diciembre de 2023].

Interesantemente, la idea de no reinyectar la salmuera ha sido propuesta por algunos autores (S. Shoeibi, 2022) y se ha considerado que tal vez podrían utilizarse procesos de evaporación forzada tales como destilación por compresión de vapor. Recientemente, estudios se han centrado en los sistemas de desalinización (D. Chandler, 2020) que utilizan fuentes de energía solar debido a los bajos costos de energía, la viabilidad de su uso en la mayoría de los climas y el no uso de combustibles fósiles. Se han propuesto diferentes materiales para mejorar el gradiente de temperatura y obtener una mejor productividad hídrica del sistema, como materiales porosos, nanopartículas y materiales de cambio de fase. Debido a la superficie irregular y porosa, los materiales porosos aumentan la absorción de la intensidad solar y la temperatura del agua. Los estudios han demostrado que el uso de materiales porosos tiene una influencia significativa en la tasa de evaporación en los sistemas de desalinización solar.

Ambas alternativas para recuperar agua podrían ser otra forma de completar los procesos de extracción directa con la recuperación de valiosas cantidades de agua en zonas donde es un recurso muy valioso. De esta forma un proceso DLE podría producir litio y agua simultáneamente siempre que se respeten lasas de extracción que no alteren el balance hídrico natural.

D. Recomendaciones para mitigar los impactos de la reinyección de salmueras

Poca es la información que existe en la actualidad sobre los efectos de reinyección de salmuera en salares y falta mucho por estudiar si se quiere operar un proceso de extracción directa de litio en su totalidad.

Grant y Morgan (A. Grant, 2019) han propuesto algunas ideas sobre cómo la salmuera gastada podría considerarse una oportunidad para los proyectos de tecnologías DLE:

- La salmuera gastada se puede reinyectar en la periferia de los salares tal como se ha representado en el diagrama 9, sustituyendo la infiltración natural de salmueras de menor grado o agua dulce en el acuífero del salar a medida que se elimina la salmuera de litio. Esto podría actuar como una "barrera de salmuera", donde la salmuera gastada actúa como una palanca entre la salmuera fresca de los acuíferos productores y el fluido de los acuíferos indeseables fuera de las salinas con diferente densidad y geoquímica.
- Al reinyectar la salmuera gastada, se podría mantener la presión del acuífero, evitando el problema de reemplazo de vacíos, manteniendo un alto rendimiento del acuífero y previniendo el "síndrome de hundimiento del salar".
- La mayor presión en la periferia del salar podría mejorar la producción de salmuera al conducir la salmuera fresca hacia las pozas de producción. Dado que el agua es incompresible, puede ser posible aplicar esta presión lejos de las pozas de producción donde se minimiza la dilución de la salmuera fresca.

IV. Oportunidades

A. ¿Qué viene para el futuro de lo que ahora está en bajo nivel de TRL?

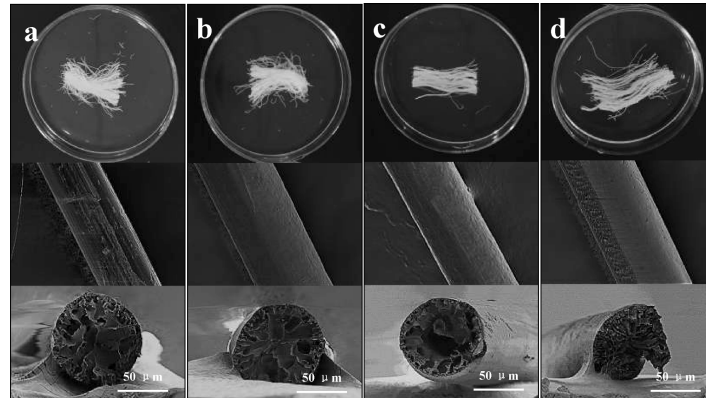
La recuperación del litio ha recibido una amplia atención en el mundo académico y muchas *start-ups* han aparecido como producto de estas investigaciones. La investigación ha seguido su curso centrado en desarrollar mejores alternativas y/o materiales que sean capaces de tener una mayor estabilidad frente a salmueras, mayor selectividad y al mismo tiempo que sean más competitivas en el costo de producción de los materiales. La diversidad de estudios es grande y a continuación se presentan resúmenes de algunas de las direcciones donde la tecnología está apuntando para mejorar la extracción directa de litio.

1. Ejemplo 1. Adsorbente de tamiz de iones de litio soportado por fibra porosa para la recuperación de litio

La adsorción es uno de los métodos más prometedores, pero la síntesis de adsorbentes con alto rendimiento de adsorción y estabilidad sigue siendo un gran desafío y la clave es desarrollar materiales compuestos funcionales con alta selectividad de adsorción y rendimiento de adsorción-desorción. Deng (K. Zhao, 2022) desarrolló una nueva fibra de porosa utilizando H_2TiO_3 como material central para la recuperación de litio, lo que dio como resultado un compuesto de fibra con un alto rendimiento de adsorción y estabilidad, y cuando se combinó con H_2TiO_3 , su estabilidad y capacidad de adsorción se mejoraron aún más.

La capacidad máxima de adsorción de equilibrio para Li^+ alcanzó los 30,51 mg/g. Cuando se utilizó para la recuperación de Li^+ del agua geotérmica, la capacidad de adsorción aún alcanzó los 22,66 mg/g después de solo 60 minutos con una tasa de recuperación del 88,68 por ciento. El material también mostró una alta selectividad y estabilidad. Los factores de separación entre Li^+ y otros iones fueron todos superiores a 872, y la pérdida media de disolución de Titanio no superó el 0,6 por ciento durante las pruebas cíclicas.

Imagen 2
Fotos digitales e imágenes SEM de diferentes fibras poliméricas



Fuente: Zhao y otros (2022), "Synthesis of Porous Fiber-Supported Lithium Ion-Sieve Adsorbent for Lithium Recovery from Geothermal Water", *Chemical Engineering Journal* 430 (February 15, 2022): 131423.

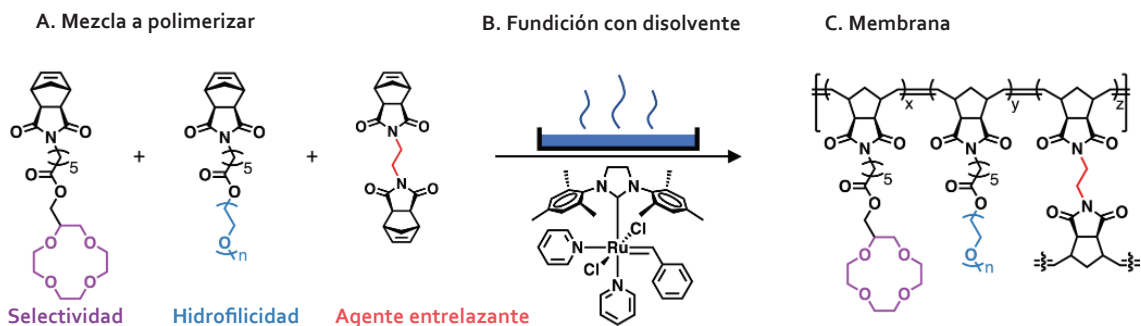
Nota: imagen a: poliestireno (PS); imagen b: poliacrilonitrilo (PAN); imagen c: cloruro de polivinilo (PVC); imagen d: polisulfona (FSP).

2. Ejemplo 2. Modificando la selectividad Li/Na en membranas poliméricas funcionalizadas con 12-corona-4

El litio se usa ampliamente en aplicaciones energéticas contemporáneas, pero su aislamiento de las reservas naturales está plagado de procesos costosos y que consumen mucho tiempo. Si bien las membranas poliméricas podrían, en principio, eludir estos desafíos mediante la extracción eficiente de litio de soluciones acuosas, generalmente exhiben una selectividad específica de iones deficiente. Con este fin, Bates (S. Warnock, 2021) incorporó interacciones huésped-huésped en una red de polinorborno mediante la copolimerización de (1) éteres corona de tipo ligandos de 12-corona-4 para impartir selectividad iónica, (2) cadenas laterales de poli(óxido de etileno) para controlar el contenido de agua y un endurecedor para formar sólidos robustos a temperatura ambiente. Las mediciones de transporte de sal única indican que estos materiales exhiben una selectividad de permeabilidad inversa sin precedentes ($\sim 2,3$) para LiCl sobre NaCl, la más alta documentada hasta la fecha para un polímero denso e hinchado de agua. Como se ha demostrado mediante simulaciones de dinámica molecular, este comportamiento se origina en la capacidad de 12-corona-4 para unirse a los iones Na^+ con más fuerza que al Li^+ en un entorno acuoso, lo que reduce la movilidad del Na^+ (en relación con el Li^+) y compensa el aumento de la solubilidad del Na^+ debido a la unión con los oxígenos del éter corona.

Diagrama 12

Descripción general de la preparación de una membrana de polinorborno que contiene el éter corona 12-corona-4

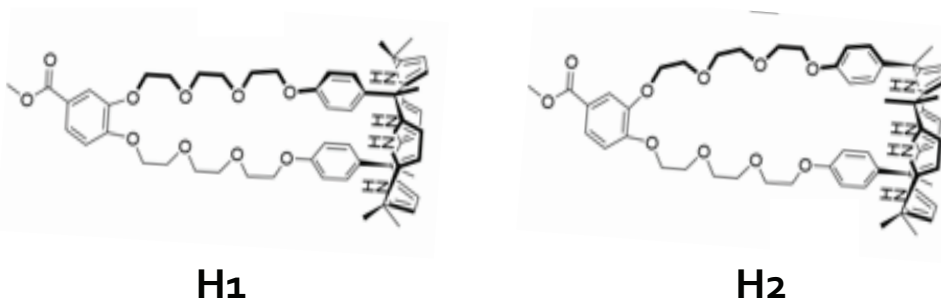


Fuente: Warnock y otros (2021), "Engineering Li/Na Selectivity in 12-Crown-4-Functionalized Polymer Membranes", *Proceedings of the National Academy of Sciences* 118, no. 37 (September 14, 2021): e2022197118.

3. Ejemplo 3. Separación selectiva de LiCl por organogeles que contienen Calix[4]pirroles

Sesler (H. Wang, 2021) reportó las síntesis de dos éteres corona funcionalizados y conectados a través calix[4]pirroles, H1 y H2. Como se infiere de los experimentos competitivos H1 y H2 capturan LiCl de forma selectiva sobre NaCl, KCl, MgCl₂ y CaCl₂. Los análisis teóricos revelaron una mayor afinidad innata por el LiCl en el caso de H1, pero una mayor selectividad en relación con el NaCl en el caso de H2. Los receptores H1 y H2 poseen un grupo funcional que permite su polimerización con monómeros de tipo acrílico para obtener geles. Se encontró que estos dos geles adsorben cloruro de litio preferentemente de una solución de acetonitrilo que contiene una mezcla de LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂ y CaCl₂ y luego liberan el cloruro de litio en metanol. Los geles podrían reciclarse para su reutilización en la adsorción selectiva de LiCl. Como tal, el estudio destaca el uso del intercambio de polaridad de solventes para impulsar separaciones con aplicaciones potenciales en la purificación y reciclaje de litio.

Diagrama 13
Estructuras de ligandos H1 y H2



Fuente: Wang et al., "Selective Separation of Lithium Chloride by Organogels Containing Strapped Calix[4]Pyrroles", *Journal of the American Chemical Society* 143, no. 48 (December 8, 2021): 20403–10.

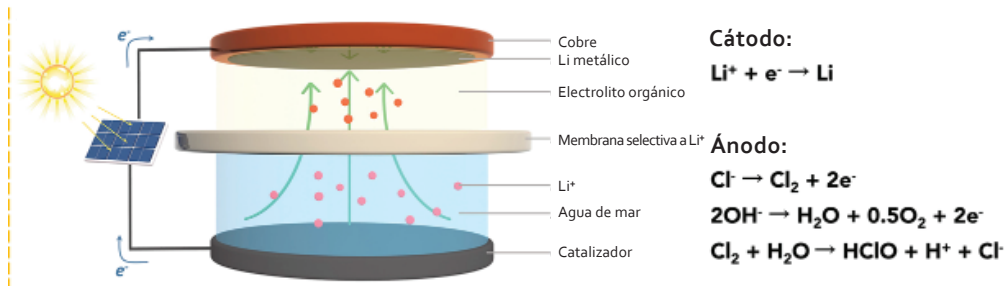
4. Ejemplo 4. Extracción de litio de agua de mar utilizando energía solar

La extracción de litio basada en electrólisis y energía solar se puede lograr como lo describe Yang (S. Yang, 2018). Se utiliza un electrolito de estado sólido de tipo conductor superiónico de litio (NASICON) como membrana selectiva para iones de litio, con un electrolito aprótico en lugar de una solución acuosa que se emplea en el lado del ánodo de la celda para crear un compartimento libre de protones. Con la ayuda de un circuito de corriente constante sintonizable especialmente diseñado, el dispositivo prototipo puede ser alimentado por un panel solar y el litio metálico se puede generar directamente durante el proceso de extracción de litio.

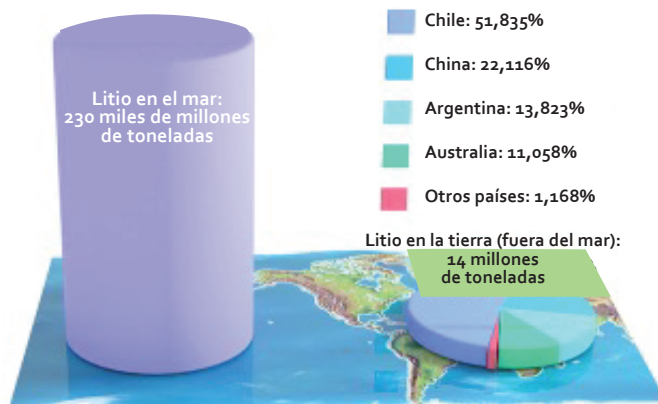
Como se muestra en el diagrama 14, el electrolito de la celda de electrólisis está dividido en dos partes por el electrolito de estado sólido $\text{Li}_{1-x}\text{Al}_y\text{Ge}_{2-y}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP), con una solución de carbonato de LiClO_4 propileno en el lado del cátodo y agua de mar en el lado del ánodo. Durante la electrólisis, la celda se cargó bajo corriente constante mediante un panel solar. Impulsados por el campo eléctrico, los cationes en el agua de mar (Na^+ , Li^+) se mueven desde el ánodo hacia la membrana selectiva de iones de litio. Debido a la buena selectividad de la membrana LAGP, solo los iones de litio son transportados al lado del cátodo y los otros cationes se bloquean y permanecen en el compartimento del ánodo. Además, con un electrolito aprótico en el lado del cátodo, los investigadores pudieron obtener directamente litio metálico durante el proceso de extracción de litio. El agua de mar puede actuar como uno de los recursos de litio de próxima generación para la futura industria minera de litio.

Diagrama 14
Extracción de litio de agua de mar utilizando energía solar

A. Diagrama esquemático del dispositivo de extracción de litio alimentado por energía solar



B. Diagrama esquemático de las reservas de litio en el océano y en tierra y los cuatro principales países con reservas de litio en el mundo con su proporción en las reservas totales de litio del mundo



Fuente: Yang y otros (2018), "Lithium Metal Extraction from Seawater", Joule 2, no. 9 (September 19, 2018): 1648–51.

B. Extracción directa de litio y conversión a litio metálico. Un caso extremo del potencial de DLE

Las baterías comerciales de iones de litio basadas en ánodos de grafito están llegando al límite de sus posibilidades en términos de las densidades de energía teóricas. Con el fin de satisfacer las grandes demandas del mercado de baterías recargables más pequeñas y livianas, el Li metálico podría convertirse, por su alta capacidad, en el material empleado en el futuro para reemplazar al grafito en las baterías recargables de litio metálico de próxima generación.

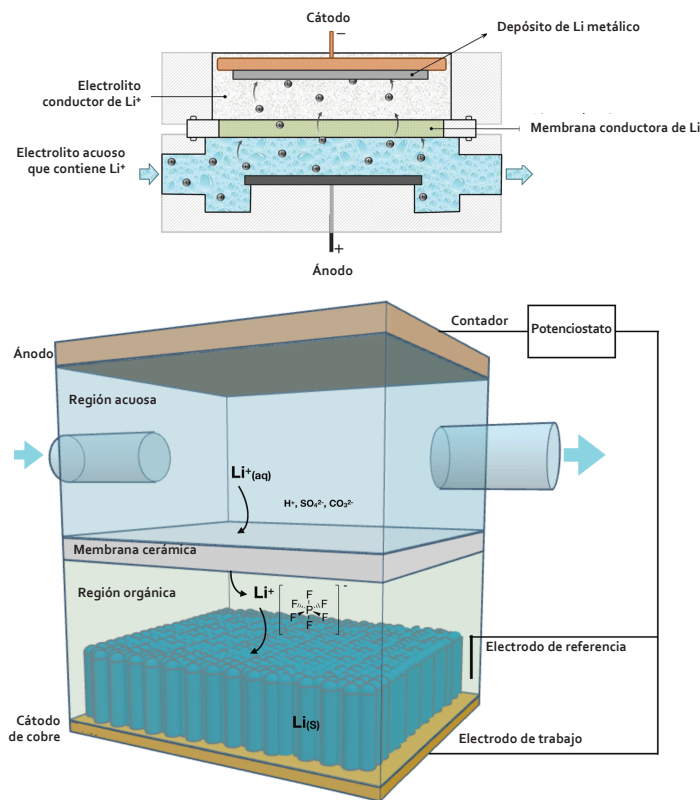
Las baterías comerciales de iones de litio actuales están cumpliendo con sus limitaciones teóricas ($\approx 250 \text{ Wh/kg}$ y $\approx 680 \text{ Wh/l}$). Los ánodos a base de grafito sufren de bajas capacidades específicas teóricas ($\approx 372 \text{ mAh/g}$) y capacidades volumétricas ($\approx 735 \text{ mAh/cm}^3$), lo que limita el aumento adicional de las densidades de energía logradas por las baterías comerciales de iones de litio. Por lo tanto, la innovación de los materiales de las baterías, incluidos el cátodo y el ánodo, se ha dedicado principalmente a mejorar las densidades de energía de las baterías a base de litio de próxima generación, ensamblando baterías más livianas y delgadas para diversas aplicaciones.

Entre los ánodos de alta capacidad, el litio metálico es un candidato perfecto para el diseño de baterías recargables, ya que tiene capacidades específicas teóricas extremadamente altas (3860 mAh/g y 2061 mAh/cm³) y el potencial electroquímico negativo más bajo (-3,04 V frente al electrodo de hidrógeno estándar). Tanto si se trata de un cátodo comercial como de un cátodo de conversión, las densidades de energía gravimétricas y volumétricas (valores máximos calculados en función de la utilización teórica de la capacidad) de las baterías de metal de litio producidas son muy competitivas, alcanzando potencialmente los valores de 900-1900 Wh/l y 400-1000 Wh/kg.

El litio metálico es uno de los principales candidatos para el almacenamiento de energía electroquímica de próxima generación y, por lo tanto, un material clave para la futura economía de energía sostenible. La introducción de litio metálico como ánodo para baterías de litio convertirá al litio metálico en una materia prima muy importante para el futuro de la electromovilidad y se requerirá un notable aumento en su producción. Con una producción anual actual de aproximadamente 5.000 toneladas, se espera que el mercado se expanda exponencialmente a medida que se introduzcan tecnologías y se prevé que la producción mundial de litio metálico supere las 100 mil toneladas en 2023.

La forma industrial de producir litio metálico es mediante electrolisis de LiCl en una mezcla eutéctica de LiCl y KCl a 450 °C con la generación de cloro como subproducto. El proceso es energéticamente intenso y produce cloro que es tóxico y corrosivo. Reemplazar este antiguo proceso para producir Li metálico por uno más sustentable sería un gran avance para el desarrollo de baterías.

Diagrama 15
Representaciones bidimensional y tridimensional para celda electroquímica para la deposición de litio metálico



Fuente: Mashtalir y otros (2018), "High-Purity Lithium Metal Films from Aqueous Mineral Solutions", ACS Omega 3, no. 1 (January 31, 2018): 181–87.

Mashtalir (O. Mashtalir, 2018) ha demostrado cómo se puede utilizar una celda electrolítica mediada por una membrana para producir películas delgadas de litio (5-30 μm) sobre sustratos de cobre a temperatura ambiente. Este es un ejemplo extremo del proceso de extracción directa de litio donde a partir de la salmuera es posible separar selectivamente Li y depositarlo en un electrodo de cobre como litio metálico. La pureza con respecto al contenido de metales base es extremadamente alta. El diseño de la celda permite que una solución acuosa sea una materia prima continua, lo que aboga por un proceso rápido, de bajo consumo de energía y de un solo paso hasta el producto. La morfología de la película se controla variando las densidades de corriente en una ventana estrecha (1-10 mA/cm^2), para producir nano varillas, esferas y cubos uniformes, con una influencia significativa sobre las propiedades físicas y electroquímicas.

La morfología del litio se puede ajustar con precisión en función de la densidad de corriente en una ventana extremadamente estrecha (1-10 mA/cm^2). Las películas delgadas libres de dendrita de alta pureza con respecto a los contaminantes se depositan electrolíticamente sobre un ánodo de cobre. El diseño de la celda se basa en una membrana de estado sólido conductora de iones de litio para transportar iones de litio desde una solución mineral acuosa (carbonato de litio u otra materia prima adecuada que contenga litio) a un electrolito conductor orgánico en ausencia de aditivos. La morfología más significativa es un conjunto de varillas uniformes, auto alineadas y orientadas perpendicularmente con diámetros de ~ 300 nm que dan lugar a películas lisas de litio con un color azul iridiscente.

C. DLE y reciclado de baterías

Según un informe de McKinsey (J. Fleischmann, 2023), dada la creciente demanda de baterías de litio en todas las industrias, los ingresos a lo largo de toda la cadena de valor se multiplicarían por 5, pasando de unos US\$ 85000 millones en 2022 a más de US\$ 400.000 millones en 2030. Los materiales activos y la fabricación de células podrían crear las mayores fuentes de ingresos. La minería no es la única opción para abastecerse de materiales para baterías, ya que el reciclaje también es una opción. Aunque se espera que el segmento de reciclaje sea relativamente pequeño en 2030, se prevé que crezca más de tres veces en la próxima década, cuando más baterías lleguen al final de su vida útil.

En la actualidad, principalmente níquel, cobalto, cobre y aluminio se recuperan de los residuos de las baterías para su reutilización. La recuperación de litio sigue siendo costosa y poco rentable. Los métodos de recuperación existentes son en su mayoría de carácter metalúrgico y consumen mucha energía y/o producen subproductos peligrosos.

Los fabricantes de baterías pueden encontrar nuevas oportunidades en el reciclaje a medida que el mercado madura. Las empresas podrían crear una cadena de suministro nacional de circuito cerrado que implique la recolección, el reciclaje, la reutilización o la reparación de baterías de iones de litio usadas. La industria del reciclaje por sí sola podría crear un grupo de ganancias de US\$ 66 miles de millones para 2032 (Precedence Research, 2023).

El reciclaje de baterías implica inicialmente la descarga (y el desmantelamiento parcial de las baterías más grandes) y su clasificación, la separación física y el tratamiento mecánico, incluida la trituración, para producir *black mass* que es el término de la industria utilizado para describir un tipo de residuo electrónico que comprende celdas de batería de EoL (*End of Life*) trituradas. La composición de la masa negra podría incluir (por ciento en peso) compuestos de litio: 2-6 por ciento, cobalto: 5-20 por ciento, níquel: 5-15 por ciento, cobre: 3-10 por ciento, aluminio: 1-5 por ciento, hierro: 1-5 por ciento, manganeso: 2-10 por ciento.

Los dos procesos más comunes para reciclar baterías son la hidrometalurgia y la pirometalurgia.

Hidrometalurgia es el proceso utilizado para extraer metales del mineral, que se logra mediante la recuperación y disolución de los metales en forma de sal en pasos sucesivos a base de agua, incluida la lixiviación, la purificación y la recuperación del metal objetivo mediante precipitación selectiva o electro

obtención. Esta aplicación se utiliza ahora para producir más de 70 elementos metálicos e incluye la separación selectiva en el reciclaje de baterías. Este proceso extrae materiales con tasas de purificación y extracción que los hacen material y comercialmente viables para su reutilización en la cadena de suministro de baterías.

Mientras que la hidrometalurgia implica el uso de agua para la extracción de metales, la pirometalurgia es un proceso de extracción basado en el calor. Con la pirometalurgia, se requiere una gran cantidad de energía, ya que las baterías a reciclar se calientan entre 1.200 °C y 1.600 °C. A través de la fundición, se pueden separar algunas de las materias primas de una batería. Sin embargo, solo unas pocas materias primas, como el cobalto y el níquel, pueden reciclarse. El litio, el aluminio y el manganeso terminan en la escoria y no se recuperan, ya que esto no es económicamente viable.

Los procesos hidrometalúrgicos proporcionan una solución que puede contener en principio Li, Fe, Co, Mn, Ni, P, Cu y Al. Es muy probable que no todos estén presentes, pero depende del método de recolección de baterías usadas.

El tener una solución que contiene Li ha despertado el interés de empresas que están desarrollando procesos de extracción directa para ocupar esa tecnología en la recuperación de litio. Por la naturaleza del proceso hidrometalúrgico, una ventaja que tienen las *lecheates* de baterías en medio ácido es la concentración de litio que podría llegar a 1-5 por ciento del total.

Entre los proveedores de tecnologías DLE destacan Adionics y GeoLith que indican en sus sitios web el interés en desarrollar reciclaje de baterías. Un tanto más avanzadas son Tenova y Eramet

En el caso de Tenova, ha firmado una alianza con BASF en Alemania (Business & Financial News, 2023) para desarrollar un proceso recuperación de todos los metales valiosos, incluido el litio, a partir de *black mass* resultante del proceso mecánico de reciclaje de baterías. BASF implementará el innovador proceso en su planta prototipo de reciclaje de baterías en Schwarzheide, Alemania. Ambas empresas acordaron optimizar conjuntamente el proceso de reciclaje hidrometalúrgico, aprovechando el novedoso proceso de Tenova para la recuperación y producción de litio, que incluye la extracción con solventes de litio (LiSX™) y la electrólisis de litio (LiEL™).

Aunque los detalles técnicos de la colaboración no han sido detallados aún, se podría especular que el proceso actualmente desarrollado por Tenova, que ha sido piloteado en el Triángulo del litio, pueda ser directamente utilizado con una corriente de reciclaje. Una extracción por solventes utilizando Cyanex 236 desarrollado por Solvay podría extraer cuantitativamente litio probablemente en la forma de sulfato y posteriormente convertido en LiOH con el proceso de electrodiálisis incorporado por Tenova.

Eramet (Eramet, 2023), por su parte, acaba de anunciar su entrada en el mundo del reciclaje de baterías al inaugurar una planta piloto en su Centro de Investigación e Innovación cerca de París (Trappes) para probar y optimizar la producción de sales metálicas de grado de batería a partir de masa negra de baterías de iones de litio recicladas.

Esta instalación es una réplica a escala 1:1000 de la planta que se construirá en Dunkerque en 2027, sujeta a una decisión final de inversión prevista para finales de 2024. La creación de esta planta piloto es una etapa clave para este proyecto llevado a cabo en colaboración con Suez y que tiene como objetivo ofrecer una solución de reciclaje industrial de circuito cerrado para baterías al final de su vida útil y chatarra de la producción de baterías nuevas. Gracias a su experiencia en hidrometalurgia, el Centro de Investigación e Innovación de Eramet ha desarrollado un proceso que puede reciclar infinitamente más del 90 por ciento de los metales estratégicos (níquel, cobalto, litio) contenidos en la masa negra de las baterías al final de su vida útil y en la chatarra de la producción de *giga*factories. Las sales metálicas de alta pureza obtenidas por este proceso y producidas en Dunkerque se utilizarán para abastecer a la industria europea de baterías eléctricas, ayudando a reducir la dependencia del continente de la importación de metales críticos.

D. Analogías y lecciones de proyectos de DLE con salmueras geotérmicas

La energía geotérmica es una fuente importante de energía renovable, y el contenido calórico de los fluidos geotérmicos se utiliza normalmente para producir energía geotérmica. Antes de la reinyección del fluido, los metales presentes en el fluido geotérmico pueden aislarse por extracción de acuerdo con una operación que puede concebirse como “minería líquida”. Los fluidos geotérmicos de alta temperatura son ricos en una variedad de minerales y metales, incluidos sodio, potasio, calcio, potasio, sílice, hierro, manganeso, zinc, plomo y litio.

El desarrollo de nuevos procesos de bajo costo para la extracción de metales críticos de fluidos geotérmicos beneficiaría en gran medida la economía de la producción de energía geotérmica al crear un flujo de valor a partir de la venta de estos metales. Los fluidos geotérmicos calientes pueden alcanzar temperaturas superiores a 250 °C a 300 °C y, mientras están en contacto con formaciones rocosas subterráneas, estos fluidos pueden disolver minerales y metales dependiendo de los depósitos minerales que se encuentran en áreas geográficas específicas. Después de utilizar el calor de los fluidos geotérmicos para producir energía geotérmica y antes de reinyectar el fluido, es posible extraer los metales presentes en el fluido geotérmico.

Las salmueras geotérmicas son diferentes de las salmueras de tipo salar. Por lo general, el grado de litio es más bajo en el lado negativo, pero en el lado positivo ya está caliente y no está a 4000 metros de altura sobre el nivel del mar como sucede en algunos salares. Otra ventaja clave de las salmueras geotérmicas es la proximidad a la infraestructura y la energía que no poseen los salares que se encuentran en el Triángulo del litio en América del Sur. Se espera que las salmueras geotérmicas operen de manera rentable con leyes de litio más bajas que las de tipo salar debido a la ventaja de la energía renovable incorporada para mejorar los procesos de extracción y la menor necesidad de consumo de combustibles fósiles.

La extracción directa de litio es la clave para desbloquear el potencial de las salmueras geotérmicas para producir litio. En el caso de salmueras geotérmicas los procesos de extracción directa son la única alternativa para recuperar litio.

La creciente demanda de este material crítico está llevando a un creciente enfoque en fuentes alternativas y no convencionales de litio. Estas fuentes incluyen la extracción de litio de salmueras geotérmicas, que tienen el potencial de respaldar el suministro interno de litio.

Las tecnologías de extracción directa de litio parecen ser una de las opciones prometedoras para recuperar el litio disuelto de las salmueras geotérmicas. Estos procesos pueden integrarse en sitios geotérmicos ya existentes y tienen varias ventajas, como menor huella de carbono y menor cantidad total de tiempo de procesamiento en comparación con los métodos tradicionales necesarios para la extracción de litio de salmueras y depósitos de roca dura. Especialmente para el sector geotérmico, la extracción de litio como coproducto de la salmuera geotérmica producida puede dar un mayor impulso económico a la utilización de la energía geotérmica profunda.

Sin embargo, el desafío de las tecnologías DLE sigue siendo la implementación de un proceso factible de extracción de litio que se adapte a las condiciones físicas y químicas específicas del sitio del yacimiento geotérmico explotado.

La idea es simple: la salmuera rica en litio a alta temperatura de un yacimiento en las profundidades de la Tierra se bombea a la superficie, el calor se elimina de la salmuera y se utiliza para impulsar una turbina para producir electricidad, y el litio se extrae de la salmuera para producir productos químicos de litio como el hidróxido de litio utilizando tecnología DLE. A continuación, la salmuera se vuelve a inyectar en otro lugar en el gran depósito donde se recalienta. Varios de estos recursos existen en todo el mundo, incluido el Mar de Salton en California, en EE. UU., y el valle del Alto Rin, en Alemania.

Los proyectos geotérmicos de litio tienen muchos atributos únicos que permiten la producción de productos químicos de litio con bajas o incluso nulas emisiones de carbono, como el hidróxido de litio.

Algunos de las características más importantes son:

- Uso de calor y energía geotérmica para impulsar la refinación química de litio con cero emisiones de carbono y cero consumos de combustibles fósiles. Tanto el calor como la electricidad se utilizan en la extracción y refinación de litio. La planta geotérmica puede producir fácilmente toda la energía requerida, y el calor se aprovecha de la salmuera geotérmica para impulsar el proceso.
- Proximidad a la fabricación de baterías. Los proyectos geotérmicos de litio en Estados Unidos y Alemania están cerca de futuros fabricantes de baterías como Tesla y Volkswagen, respectivamente. Esto significa que se puede producir hidróxido de litio y solo necesita viajar una corta distancia para incorporarse a un material catódico y, finalmente, a la batería de un vehículo eléctrico.
- Reinyección incorporada. Los proyectos geotérmicos de litio aprovechan la eliminación de salmuera gastada "incorporada", ya que la salmuera se extrae del yacimiento y se reinyecta por diseño como parte de una planta geotérmica convencional. Esto significa que no se necesitan costosos estanques de evaporación para la eliminación de la salmuera gastada y no se pierde agua del depósito.

En Europa, entre otros, el Graben del Alto Rin ofrece condiciones favorables para la explotación de la energía geotérmica. Es bien sabido que las salmueras geotérmicas calientes en el Graben del Alto Rin están enriquecidas con litio con concentraciones tan altas como 0,210 g/l. A una tasa de producción de 50 l/s de salmuera geotérmica y una recuperación de litio del 90 por ciento, se podría producir Li_2CO_3 del orden de aproximadamente 1.300 toneladas métricas por año.

Un ejemplo exitoso de la viabilidad técnica de la extracción geotérmica de litio es el proyecto europeo EuGeLi (European Geothermal Lithium Brine), cuyo objetivo era desarrollar un proceso a escala industrial para la coproducción de litio y energía a partir de salmueras geotérmicas en el Graben del Rin. El proyecto finalizó con la producción del primer kilogramo del mundo de Li_2CO_3 apto para baterías de la planta piloto de la planta geotérmica de Rittershoffen en Alsacia, por parte de Eramet y Electricity of Strasbourg a finales de 2021.

Probablemente el proyecto más emblemático en Europa está liderado por Vulcan Energy Resources (Vulcan) que ha comenzado la puesta en marcha de su planta de optimización de extracción de litio en Landau, en el valle del Alto Rin en Alemania. Considerada como un hito para Vulcan, la planta extraerá, purificará y aumentará la concentración de cloruro de litio de la salmuera en un proceso con cero emisiones de carbono. La puesta en marcha de la planta permitirá la independencia del suministro interno de litio, una materia prima crítica que se utiliza en la producción de baterías para vehículos eléctricos.

La construcción del proyecto comenzó el año pasado y fue diseñado para la optimización, la capacitación operativa y la cualificación de productos para proporcionar una preparación comercial para fines de 2025. De acuerdo con Vulcan (Vulcan, 2023), es probable que Europa en el 2030 se enfrente a una importante escasez de litio, lo que podría tener graves implicaciones para las industrias europeas de baterías y automoción si no se realizan los suministros nacionales. Vulcan se está preparando para ser la primera en producir litio de Europa, para Europa, pero también para ser la primera empresa del mundo en producir litio neutro en carbono. Vulcan considera el inicio de la puesta en marcha de las instalaciones como un paso clave hacia la implementación de la primera fase del Proyecto de Litio con Cero Emisiones de Carbono y para permitir una cadena de suministro europea segura e independiente de litio. La fase inicial de operaciones comerciales en la planta tiene como objetivo tener una producción de 24000 t/año de hidróxido de litio, que será suministrada a compradores en Europa. Para la extracción de litio de salmuera, Vulcan utilizará la extracción directa de litio utilizando adsorción, que se afirma que ha sido probada comercialmente.

E. Investigación y desarrollo en el Triángulo del litio

En el Triángulo del litio existen muy pocos centros de investigación dedicados a estudiar temas relacionados con litio aun cuando las posibilidades de desarrollar investigación en aspectos de procesamiento de salmueras, desarrollo de nuevos materiales para electromovilidad o reciclaje de baterías deberían ser tópicos de la mayor importancia para los países con las mayores reservas de litio en el mundo.

Existen algunas excepciones. En Argentina, en particular en Jujuy, el Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy (CIDMJu) es un buen ejemplo. Este centro es una unidad multi institucional que le pertenece a Conicet, la Universidad de Jujuy y al gobierno de la Provincia de Jujuy.

Las actividades de CIDMJu están centradas en torno a la extracción de litio, baterías y reciclado de baterías y paneles solares. En las áreas de extracción de litio, sus principales líneas de investigación son electrolisis a través de membranas, recuperación de agua en procesos de extracción de litio y síntesis de nanomateriales para extracción de litio.

Algunas de las líneas de investigación del CIDMJu son:

- Electrólisis a través de membrana para extraer litio desde una matriz compleja gracias al movimiento producido por la aplicación de un campo eléctrico a través de dos electrodos. De esta forma se conserva la electroneutralidad en compartimentos anódico y catódico. La electrólisis a través de membrana recupera no solamente sales de litio, sino también otros componentes de la salmuera, de manera tal de obtener varios productos con valor agregado, y recuperar el agua salmuera como agua de baja salinidad la cual puede ser usada en el ambiente árido de la puna.
- Evaluación de la posibilidad de recuperación de agua dulce en el proceso de extracción de litio de salmueras continentales empleando tecnología solar. Esta tecnología permite tener procesos extractivos más sustentables recuperando gran parte del agua que se evapora en los procesos convencionales de extracción y concentración de salmuera.
- Síntesis, caracterización y evaluación del funcionamiento de nanopartículas basadas en óxidos de manganeso y su incorporación en membranas con aplicaciones tecnológicas en torno a la extracción de litio. Se busca mejorar secuencialmente tanto la capacidad de extracción de litio a partir de salmueras, como la ciclabilidad de los materiales sintetizados.

La productividad científica del CIDMEJu está a un nivel apropiado para un centro de esta naturaleza.

En Chile, el Centro de Investigación Avanzada del Litio y Minerales de la Universidad de Antofagasta (Celimin), en la Universidad de Antofagasta, también desarrolla actividades en áreas relacionadas con litio. Este es un grupo multidisciplinario avalado por la experiencia de los años en investigación científica y asesorías a la industria, agrupados en torno a proyectos específicos.

Es importante mencionar la participación de los alumnos de Magíster y Doctorado en Ingeniería de Procesos de Minerales, a través de la realización de diferentes tesis en las áreas de interés del centro. Parte de su historia es la organización anual de un congreso que reúne expertos en áreas variadas que comprende aspectos de síntesis de materiales para almacenamiento de energía, economía circular y procesos relacionados a manejo de procesos químicos en salares. No hay aún ninguna evidencia de que estén desarrollando actividades en las áreas de extracción directa de litio, aunque GeoLith, una empresa francesa con presencia en Chile, cuenta con el apoyo de Celimin para su planta piloto. Han publicado varios artículos sobre la preparación de LiOH mediante electrodiálisis de LiCl con membranas bipolares.

Recientemente se ha creado otro centro de investigación y desarrollo en Chile, en la Universidad Católica del Norte en Antofagasta (<https://www.lithium.ucn.cl/>), con financiamiento proporcionado por SQM. El nuevo centro es llamado "Lithium I+D+i Centro de Investigación, Desarrollo e Innovación en Baterías de Litio". El centro que está recién formado tiene cuatro líneas principales de investigación:

celdas y materiales de batería, sistemas y aplicaciones, procesos de reciclaje y modelado y análisis. Desgraciadamente no hay ninguna actividad en las áreas productivas de litio, lo que es una sorpresa cuando SQM es la institución que está aportando los fondos.

En el caso de Chile es posible encontrar en las universidades locales proyectos financiados por el Ministerio de Ciencia Innovación y Tecnología que apoya proyectos en áreas aplicadas. Uno de estos ejemplos se encuentra en el centro denominado *Advanced Mining Technology Center* sobre recuperación de agua de alta calidad en la extracción de litio. El proceso que están desarrollando es basado en destilación y cristalización por membranas en la que el agua es separada de la salmuera y se obtiene una salmuera concentrada lo que permite cristalizar NaCl, KCl y $MgCl_2$ y eso purifica la salmuera hasta llegar a la pureza y concentración requerida para convertir LiCl en Li_2CO_3 . La metodología fue recientemente publicada (M. Quilaqueo, 2023).

Otro ejemplo de este tipo de actividades se encuentra en la Facultad de Química y de Farmacia de la Universidad Católica de Chile donde se ha desarrollado un programa para extraer selectivamente litio a partir de sales de descarte utilizando un éter corona funcionalizado. La tecnología fue patentada (R. Rojas, 2022) y es altamente selectiva en una extracción sólido líquido donde la sal de descarte es contactada con un solvente orgánico que contiene el éter corona. Para re extraer el LiCl solo basta contactar la fase orgánica con agua.

F. DLE en agua de mar

Con el agua de mar tan abundante como es, tanto los investigadores como los productores de metales han comenzado a analizar detenidamente nuestros océanos como una fuente potencial de litio. Entonces, ¿es posible extraer litio del agua de mar? Si bien, técnicamente, es posible recuperar litio del agua de mar, existen algunos desafíos que aún se interponen en el camino de la recuperación de litio a gran escala del agua de los océanos.

Una gran parte del litio comercial se produce a través de la extracción de salmuera. Si bien el agua de mar es en realidad una salmuera, difiere de las salmueras tradicionales de fuentes de litio como los salares en que la concentración de litio en el agua de mar es mucho menor. Las operaciones comerciales de producción de litio generalmente extraen el metal de las salmueras de origen con una concentración de litio de 300 a 2.500 ppm. Por el contrario, el agua de mar contiene menos de 1 ppm de litio. Por lo tanto, si bien es técnicamente posible extraer litio del agua de mar, no es económicamente viable hacerlo utilizando tecnologías normales de extracción de litio.

La baja concentración de litio en el agua de mar significa que se deben procesar grandes volúmenes de agua para extraer incluso pequeñas cantidades del metal. Por lo tanto, la forma tradicional de extracción de litio que aprovechan los estanques de evaporación para concentrar las salmueras de origen no se puede usar de manera efectiva, ya que el contenido de litio en el agua de mar está muy diluido. Además, el agua de mar contiene una variedad de minerales disueltos, muchos de los cuales están presentes en cantidades mucho mayores que el litio. Como resultado, es casi imposible que las tecnologías de separación tradicionales, como la filtración por membrana, el intercambio iónico y la ósmosis inversa, extraigan litio del agua de mar sin un consumo excesivo de energía o *fouling* de los medios de filtración y/o reactivos químicos.

Varios investigadores han intentado utilizar electrodos de baterías de iones de litio para extraer litio directamente del agua de mar y las salmueras sin necesidad de evaporar primero el agua utilizando métodos electroquímicos. Esencialmente estas tecnologías funcionan como funciona una batería recargable de litio que cuando está descargada y se somete a un potencial eléctrico produce la migración de iones Li hacia el ánodo. De esta manera se puede atrapar selectivamente Li^+ desde una mezcla de iones tales como Na^+ , K^+ , Mg^{+2} y Ca^{+2} entre otros. Una vez atrapado Li^+ se puede revertir el proceso y Li^+ vuelve a la fase acuosa. La esencial del proceso es la naturaleza de los materiales en los electrodos responsable por la inserción selectiva de litio.

Esos electrodos consisten en materiales en capas similares a sándwiches diseñados para atrapar y retener iones de litio como cargas de batería. En el agua de mar, un voltaje eléctrico negativo aplicado a un electrodo atrae iones de litio hacia el electrodo. Pero también extrae sodio, un elemento químicamente similar que es aproximadamente 100.000 veces más abundante en el agua de mar que el litio. Si los dos elementos se abren paso en el electrodo a la misma velocidad, el sodio desplaza casi por completo al litio.

En los últimos años, han surgido nuevas tecnologías de extracción de litio para superar estos desafíos, pero la más intrigante e interesante fue desarrollada por un grupo de investigadores en la Universidad de Stanford (C. Liu, 2020). Para solucionar este problema, los investigadores buscaron formas de hacer que los materiales de los electrodos fueran más selectivos y para eso utilizaron electrodos de FePO_4 cubiertos de TiO_2 . Debido a que los iones de litio son más pequeños que el sodio, es más fácil que se muevan a través del sándwich de electrodos.

Los investigadores también cambiaron la forma en que controlaban el voltaje eléctrico. En lugar de aplicar un voltaje negativo constante al electrodo, como habían hecho otros, lo ciclaron. Primero, aplicaron un voltaje negativo y luego lo apagaron brevemente. A continuación, aplicaron un voltaje positivo, lo apagaron nuevamente y repitieron el ciclo.

El cambio en el voltaje hace que los iones de litio y sodio se muevan hacia el electrodo, se detengan y luego comiencen a moverse hacia afuera cuando la corriente se invierte. Sin embargo, debido a que el material del electrodo tiene una afinidad ligeramente mayor por el litio que por el sodio, los iones de litio son los primeros en entrar en los electrodos y los últimos en salir. Por lo tanto, la repetición de este ciclo concentra el litio en el electrodo.

Finalmente demostraron poder ejecutar 10 ciclos de extracción estable de Li con una razón 1:1 de Li/Na a partir de agua de mar lo que es equivalente a una selectividad del $1,8 \times 10^4$. Utilizando agua de lago con una razón Li/Na de $1,6 \times 10^{-3}$ lograron una extracción de litio con una selectividad de 50:1 a favor de litio.

El electrodo FePO_4 y el electrodo NaFePO_4 se utilizaron como electrodos de trabajo y contraelectrodos en agua de mar para la intercalación de Li con una alta preferencia selectiva por Li sobre Na. Luego, el electrodo de trabajo se regeneró en una solución fresca para recuperar el Li extraído. Se muestran los perfiles de voltaje utilizados en diferentes métodos electroquímicos (encendido continuo, reposo pulsado y reposo pulsado-reposo inverso).

Eso duplica la selectividad, al menos, en comparación con los intentos anteriores de usar electrodos de batería para producir litio. Es probable que el avance aún no sea lo suficientemente barato como para competir con otras fuentes de litio, pero los esfuerzos para optimizar el proceso están en curso.

G. Participación de gobiernos e industria para promover adopción de tecnologías sustentables para extraer litio de salares

Los gobiernos juegan un rol importante en impulsar el desarrollo y la adopción de tecnologías en general; sin embargo, a pesar del papel que juega el litio en el desarrollo de energías renovables y los recursos que se podrían generar para los tres países del Triángulo del litio, los gobiernos no han invertido lo suficiente para acelerar nuevas iniciativas al respecto.

En el caso particular de Chile, que es el segundo productor mundial de litio, los ingresos generados por arrendamiento y pago de impuestos que las empresas privadas de litio entregaron al Estado de Chile ascendieron a US\$ 5.032 millones en 2022. Como dato curioso, SQM y Albemarle aportaron en conjunto más que toda la gran minería privada del cobre en ese año (E. Olivares, 2023).

El gobierno en Chile anunció la Estrategia Nacional del Litio (R. Vergara, 2023). Un programa que cuenta entre otras indicaciones el interés por el “Avance en el uso de nuevas tecnologías de extracción que minimicen el impacto en los ecosistemas de los salares” y la “Exigencia de implementación de tecnologías que minimicen el impacto ambiental en la recuperación del litio, como, por ejemplo, la extracción directa con reinyección de salmuera, en aquellos salares que se exploten”.

Otra componente del plan es la creación de un Instituto Tecnológico y de Investigación Público de Litio y Salares que está siendo coordinada por la CORFO. Este instituto deberá desarrollar y coordinar investigación que permita mejorar los procesos de extracción y elaboración de diversos productos derivados de litio; mejorar la comprensión de la dinámica y evolución de los salares; estudiar su biodiversidad e hidrogeología y generar modelos robustos que permitan minimizar el impacto socioambiental asociado a las operaciones mineras; mejorar la comprensión sobre la cultura de las comunidades y los asentamientos humanos de su entorno.

Esta idea parece ser bienvenida, aunque es un tanto tardía con respecto a la creencia generalizada de que las baterías recargables evolucionarán y la demanda por litio podría disminuir. El concepto de que el litio tiene una “una ventana de oportunidad” se ha convertido en un mantra de muchos que probablemente no tienen una apreciación adecuada de las dificultades que se presentan con respecto al tiempo requerido para la evolución de las tecnologías. En el caso en concreto de las baterías recargables, la mayoría de los conceptos en desarrollo incluyen litio. Una excepción a la regla son las baterías de sodio que hoy ya están siendo producidas a escala comercial por CATL en China (Energy Trend, 2023) y Northvolt en Suecia (Northvolt, 2023).

Aunque las baterías de sodio son interesantes no compiten aún con las de litio para aplicaciones en electromovilidad, pero sí para almacenamiento de energías renovables.

Lo concreto es que nadie sabe realmente cuál será la evolución de la electromovilidad en el futuro y los gobiernos deberían impulsar y financiar actividades para colocar a los países del Triángulo del litio en una posición avanzada para mejorar la sustentabilidad en la extracción de sus recursos mineros e incentivar el desarrollo de productos y/o procesos que agreguen valor a los recursos naturales, en particular del litio.

Desde una perspectiva de no tan largo plazo, los gobiernos deberían impulsar actividades relacionadas con los procesos extractivos de litio para acelerar su implementación. Algunas iniciativas por parte de los gobiernos podrían ser:

- Facilitar el acceso a la salmuera requerida para probar tecnologías de extracción directa.
- Incentivar el procesamiento de pasivos sales de descarte que contienen litio en los salares explotados como es el caso del Salar de Atacama y las plantas de conversión en Antofagasta.
- Incentivar actividades de reciclado de baterías. En el futuro, el litio proveniente de salmueras va a competir con el litio reciclado. Por ejemplo, la Comunidad Europea está implementando un reglamento que establece un objetivo de recuperación de litio a partir de residuos de baterías del 50 por ciento para finales de 2027 y del 80 por ciento para finales de 2031, que puede modificarse mediante actos delegados en función de la evolución del mercado y la tecnología y de la disponibilidad de litio (Council of the European Unit, 2023).
- Promover proyectos en las universidades y centros de investigación para avanzar el desarrollo de nuevos conceptos para procesamiento sustentable de salares.
- Fomentar el uso de recursos geotérmicos que podrían aportar a la producción de litio de la misma forma que EE. UU. y Europa lo están haciendo.

V. Conclusiones y recomendaciones

Los métodos de extracción directa de litio (DLE) serán el camino del futuro para extraer litio de soluciones acuosas, incluidas salmueras de salares, salmueras geotérmicas, salmueras de campos petrolíferos y fluidos provenientes de reciclaje de baterías, con una reducción significativa en el tiempo de procesamiento, los requisitos de agua y la minimización de los impactos ambientales.

DLE es el corazón de la operación, pero de ninguna manera es el proceso total. Dependiendo de los requisitos de DLE, se requerirán otras operaciones unitarias para completar la separación total del litio de las salmueras, que incluirán:

- Unidades de pretratamiento: la salmuera cruda rica en litio puede someterse a procesos de pretratamiento para eliminar impurezas, como magnesio y calcio, que podrían interferir con el proceso de extracción. Algunas tecnologías incluirán la nanofiltración antes de la extracción selectiva.
- Unidades de postratamiento: incluye filtraciones de pulido de corrientes después de la extracción selectiva para eliminar una pequeña cantidad de impurezas como Mg^{+2} y Ca^{+2} , eliminación de boro.
- Unidades de recuperación de litio: Una vez que los iones de litio se capturan o separan de la salmuera, se pueden recuperar mediante varios métodos, como electrólisis, precipitación o intercambio iónico. Estas técnicas permiten la extracción de litio en su forma pura o como compuestos de litio adecuados para la producción de baterías.
- Unidades de recuperación de agua: algunas de las corrientes que contienen litio puro deben concentrarse para llegar a concentraciones de litio adecuadas para la carbonatación para producir Li_2CO_3 . El agua dulce obtenida por ósmosis inversa o destilación se puede reciclar de nuevo al proceso para reducir el consumo de agua.
- Síntesis de reactivos: la liberación de litio de los adsorbentes requerirá en algunos casos el uso de soluciones diluidas de ácido clorhídrico. En algunos casos, se incorporan a la planta plantas para producir HCl.

Una forma de elegir una tecnología se basa en el número de operaciones enumeradas anteriormente que deben realizarse para llegar a Li_2CO_3 de grado de batería. Por lo general, las tecnologías basadas en enfoques moleculares para capturar litio son menos exigentes en cuanto al número de operaciones unitarias requeridas para el proceso.

Un detalle importante cuando se trata de seleccionar una tecnología en particular es tener claro cuál es la propiedad intelectual en la cual está basada la tecnología que se va a emplear. Hay muchos materiales en particular adsorbentes basados en aluminio que han sido desarrollados por múltiples instituciones. Realizar estudios para asegurar que se cuenta con *freedom to operate* es crucial incluso antes de realizar una prueba en planta piloto. También hay oferentes tecnológicos que no han desarrollado tecnologías, pero sí parece que han comprado o licenciado tecnologías de otros y ahora son ofrecidas como nuevos conceptos, pero al analizarlos es posible entender quién fue realmente el que originó la invención.

Los métodos de extracción directa de litio ofrecen varias ventajas sobre los procesos tradicionales basados en la evaporación:

- DLE ofrece una reducción significativa del tiempo requerido para extraer litio de las fuentes de salmuera, lo que generalmente toma semanas o meses en lugar de años. Este proceso de extracción acelerado permite un suministro más eficiente y oportuno de litio, apoyando la creciente demanda de baterías para vehículos eléctricos y el almacenamiento de energía renovable.
- Los métodos DLE están diseñados para minimizar el consumo de agua en comparación con los métodos tradicionales de evaporación. Al extraer directamente el litio de la salmuera sin depender de la evaporación, se puede reducir en gran medida la necesidad de estanques de evaporación a gran escala y sus necesidades de agua asociadas.
- Las tecnologías DLE ayudan a mitigar el impacto ambiental asociado con la extracción de litio. Al reducir el consumo de agua, estos métodos minimizan la perturbación de los ecosistemas locales, conservan los recursos hídricos y mitigan el potencial de contaminación de las aguas subterráneas.
- La superficie requerida para construir un nuevo proyecto es substancialmente menor que la requerida para construir una colección de pozas de evaporación.
- La recuperación de litio es significativamente mayor que a partir de pozas de evaporación y una de las razones por las cuales la tecnología aumenta las recuperaciones globales de litio de alrededor del 40 por ciento a más del 80 por ciento.
- Mejor control de la pureza del producto (en términos de magnesio, calcio y boro) en comparación con las operaciones convencionales de salmuera.
- No hay una sola versión tecnológica que pueda ser utilizada universalmente para cualquier salmuera y se puede optimizar su selección basada en la composición química de la salmuera. La presencia de altos contenidos de magnesio puede ser un obstáculo para ciertos tipos de tecnologías DLE y totalmente indiferente para otras.
- Los proyectos de salmueras de litio tienen la ventaja de poder probar distintas tecnologías antes de comprometerse con una en particular para construir un proyecto comercial.
- DLE ofrece flexibilidad en la extracción de litio de diversas fuentes más allá de la salmuera, incluidos los fluidos geotérmicos, las salmueras de los yacimientos petrolíferos y las arcillas que contienen litio. Esta versatilidad amplía el suministro potencial de litio y reduce la dependencia de regiones específicas ricas en litio.

Es importante tener en cuenta que las tecnologías DLE aún están evolucionando y se están llevando a cabo más investigaciones y desarrollos para optimizar la eficiencia, reducir los costos y abordar cualquier desafío potencial asociado con la ampliación de estos métodos de extracción. A medida que la demanda de litio continúa aumentando, el desarrollo y la adopción de técnicas de extracción de litio sostenibles y eficientes, como el DLE, son cruciales para respaldar el crecimiento de la industria de vehículos eléctricos y el sector de las energías renovables, al tiempo que se minimizan los impactos ambientales.

Las tecnologías de extracción directa de litio tienen el potencial de cambiar la forma en la cual el carbonato de litio ha sido producido en los últimos 30 años en Argentina y Chile. Los nuevos procesos han atraído la atención de los productores tradicionales y sin lugar a duda será la tecnología utilizada en la mayoría de los nuevos proyectos que se puedan establecer, principalmente en Argentina, Bolivia y, tal vez, en Chile.

Los métodos de extracción directa de litio presentan algunas limitaciones comparadas con los procesos de evaporación directa:

- Las nuevas tecnologías DLE no han sido probadas a gran escala y durante un largo período de tiempo, lo que aumenta la incertidumbre de su eficiencia.
- La demostración de su eficiencia por largos periodos de operación es crucial para determinar la vida de adsorbentes, extractantes moleculares, resinas de intercambio iónico, membranas y otros materiales utilizados en un proceso DLE.
- Dada la falta de pruebas en plantas piloto por extensos periodos de tiempo, puede resultar una forma más costosa de extraer litio que la evaporación convencional. Los CAPEX y OPEX asociados con su operación necesitan ser determinados (aunque por ahora parece que los proyectos de litio de menor ley son los que realmente están adoptando DLE).
- Existen otros factores no asociados directamente con la tecnología como son los cambios en el mercado de la electromovilidad. Una disminución repentina de las ventas de vehículos eléctricos y/o la caída de los precios de litio podrían tener un efecto muy negativo en la puesta en marcha de procesos de tipo DLE a escala comercial.

Bibliografía

- A. Battistel et al. *Adv. Mater.* 2020, 32, 1905440. <https://doi.org/10.1002/adma.201905440>.
- A. Gaini, 2021. <https://www.iom3.org/resource/extracting-lithium-from-seawater.html>.
- A. Hund, 2022. <https://www.china-briefing.com/news/chinas-lithium-ion-battery-industry-overcoming-supply-chain-challenges/#:~:text=China%20held%20only%20around%207.9,capacity%20for%20processing%20and%20refining>.
- A. Mohorte, 2023. <https://www.xataka.com/magnet/carrera-litio-nueva-materia-prima-codiciada-mundo-resumida-grafico>.
- A. Richter, 2021. Geothermal lithium, extraction and impact on clean energy (thinkgeoenergy.com).
- A. Villegas, 2023. <https://es-us.finanzas.yahoo.com/noticias/albemarle-ampliar-operacion-litio-chile-190021951.html>.
- Adionics, 2022. https://www.adionics.com/wp-content/uploads/2022/06/2022.06.24-press_release_adionics_eramet.pdf.
- Adionics, 2023. <https://www.adionics.com/the-unique-and-sustainable-solution-for-direct-lithium-extraction/>.
- B. Jaskula, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2023; <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2023/mcs2023-lithium.pdf>.
- B. Vendetti, 2023. <https://www.visualcapitalist.com/visualizing-the-worlds-largest-lithium-producers/>.
- Business & Financial News, 2023. <https://www.basf.com/global/en/media/news-releases/2023/02/p-23-139.html>.
- C. Domonoske, NPR 2022 <https://www.npr.org/2022/12/30/1145844885/2022-ev-battery-plants>.
- C. Shi et al. *Hydrometallurgy* 169, 2017, 314 – 320. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.02.015>.
- Cedeus, 2024. <http://indicadores.cedeus.cl/ciudad/9>.
- Chitrakar, R., Makita, Y., Ooi, K. y Sonoda, A. (2014), "Lithium Recovery from Salt Lake Brine by H₂TiO₃", *Dalton Transactions* 43, no. 23 (2014): 8933–39. <https://doi.org/10.1039/C4DT00467A>.
- CIDMEju (sin fecha) [en línea] <https://cidmeju.unju.edu.ar/investigacion-litio.php> [fecha de consulta: diciembre de 2023].
- Consejo Latinoamericano de Ciencias Sociales, 2022. <https://www.clacso.org/el-triangulo-del-litio-concentra-el-68-del-litio-en-tres-paiseslatinoamericanos/#:~:text=1%20Filosof%C3%ADa%20trase%C3%BAnte-El%20tri%C3%A1ngulo%20del%20litio%20concentra%20el%2068,litio%20en%20tres%20pa%C3%ADses%20latinoamericanos&text=Argentina%2C%20Bolivia%20y%20Chile%20poseen,y%20mayor%20rentabilidad%20de%20extracci%C3%B3n>.

- Corporate ExxonMobil 2019. <https://corporate.exxonmobil.com/who-we-are/technology-and-collaborations/the-history-of-batteries-lithium-ion-batteries>.
- Council of the European Union, 2023. <https://www.consilium.europa.eu/en/press/press-releases/2023/07/10/council-adopts-new-regulation-on-batteries-and-waste-batteries/>.
- D. Chandler, 2020. Simple, solar-powered water desalination, MIT News, Massachusetts Institute of Technology.
- D. Palmerton, 2023. <https://www.scsengineers.com/lithium-extraction-from-oil-field-brines/#:~:text=Oil%20field%20brine%20extraction%20is,substantial%20concentrations%20of%20dissolved%20lithium>.
- D. Snyder et al. US Patent 2017/0217796 Al. D. Snyder et al *Chem. Mater.* 2018, 30, 20, 6961–6968 <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b03509>.
- D. Snyder. US Patent 10,150,056.
- Dragonfly Energy (2023), [en línea] <https://dragonflyenergy.com/direct-lithium-extraction-elon-musk-and-other-tech-giants-chime-in-on-its-importance/> [fecha de consulta: diciembre de 2023].
- DuPont, 2023. <https://www.dupont.com/news/dupont-launches-first-nanofiltration-membrane-elements-for-high-productivity-lithium-brine-purification.html>.
- DW, 2021. <https://www.dw.com/es/cop26-al-menos-31-pa%C3%ADses-acuerdan-acabar-con-los-veh%C3%ADculos-de-combustic%C3%B3n-para-2040/a-59780613#:~:text=M%C3%A1s%20de%20treinta%20pa%C3%ADses%2C%20varios,en%20el%20resto%20del%20mundo>.
- E. Calvo. *Current Opinion in Electrochemistry*, 15, 2019, 102-108. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2019.04.010>.
- E. Knapik et al. *Energies* 2023, 16(7), 3149. <https://doi.org/10.3390/en16073149>.
- E. Olivares, 2023. <https://www.ex-ante.cl/recursos-fiscales-chile-litio-calculos-consejo-fiscal-autonomo-cambios-regla-fiscal-dipres/>.
- E. Scheyder, Reuters 2023. <https://www.reuters.com/markets/commodities/inside-race-remake-lithium-extraction-ev-batteries-2023-06-16/>.
- EIT. <https://eitrawmaterials.eu/project/eugeli/>.
- Energy gov 2020. <https://www.energy.gov/cmm/what-are-critical-materials-and-critical-minerals>.
- Energy Source Minerals. <https://www.esminerals.com/>.
- Energy Trend, 2023. <https://www.energytrend.com/research/20230926-37730.html#:~:text=CATL%2C%20ranking%20as%20the%20third,the%20nation's%20total%20production%20capacity>.
- Eramet (sin fecha), "Our lithium extraction process" [en línea] <https://www.eramet.com/en/activities/lithium/our-lithium-extraction-process/> [fecha de consulta: diciembre de 2023].
- Eramet, 2023. <https://www.eramet.com/wp-content/uploads/2023/11/2023-11-14-Eramet-PR-Demo-plant-inauguration-1.pdf>.
- Eramet, 2023. https://www.google.com/search?q=Eramet%2C+en+asociaci%C3%B3n+con%20electricidad%20de+Strasbourg&rlz=1C1JZAP_enCL994CL994&oq=Eramet%2C+en+asociaci%C3%B3n+con+electricidad%20de+Strasbourg&gs_lcrp=EgZjaHJvBWUyBggAEEUYOTIHCAEQIRigATIHCAIQIRigATIKCAMQIRgWGB0YHtIBCTIzNDVqMGoxNagCALACAA&sourceid=chrome&ie=UTF-8.
- F. Cage, 2019. [https://www.reuters.com/business/autos-transportation/exclusive-global-carmakers-now-target-515-billion-evs-batteries-2021-11-10/#:~:text=Nov%2010%20\(Reuters\)%20%2D%20Global,tab%20and%20meeting%20increasingly%20tough](https://www.reuters.com/business/autos-transportation/exclusive-global-carmakers-now-target-515-billion-evs-batteries-2021-11-10/#:~:text=Nov%2010%20(Reuters)%20%2D%20Global,tab%20and%20meeting%20increasingly%20tough).
- F. Dankert et al. *Inorg. Chem.* 2019, 58, 5, 3518–3526. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b00086>.
- F. Uranga, 2023 <https://coveringcompanies.journalism.cuny.edu/2023/11/27/why-livents-25-year-old-production-method-may-be-the-future-of-lithium/>.
- Fleischmann J., Hanicke, M., Horetsky, E., Ibrahim, D., Jautelat, S., Linder, M., Schaufuss, P., Torscht, L. y van de Rijt, A. (2023), "Battery 2030: Resilient, sustainable, and circular", McKinsey & Company in cooperation with the Global Battery Alliance [en línea] <https://www.mckinsey.com/industries/automotive-and-assembly/our-insights/battery-2030-resilient-sustainable-and-circular#/> [fecha de consulta: diciembre de 2023].
- G. Bhutada, 2022. <https://elements.visualcapitalist.com/the-key-minerals-in-an-ev-battery/>.
- G. Lago, 2023. <https://eldiariony.com/2023/09/11/el-tesoro-de-litio-mas-grande-del-mundo-es-descubierto-debajo-de-un-volcan-de-estados-unidos/>.
- G. Newsom, 2020. <https://www.energy.ca.gov/sites/default/files/2021-05/CEC-500-2020-020.pdf>.
- G. Zhao et al. *Advanced Membranes* 3, 2023, 100065. <https://doi.org/10.1016/j.advmem.2023.100065>.
- GeoLith, 2023. <https://geolith.fr/es/gabriel-boric-chilean-president-visited-geoliths-pilot-salar/>.

- Goldman Sachs <https://www.goldmansachs.com/intelligence/pages/gs-research/direct-lithium-extraction/report.pdf>.
- Grant, A. y Morgan, G. (2019), "Re-Injection Enhanced Production for Direct Lithium Extraction (DLE) Projects. The Risks and Opportunities of Spent Brine Re-Injection", Jade Cove Partners, diciembre de 2019. [en línea] <https://www.jadecove.com/research/brinereinjection>.
- https://es.wikipedia.org/wiki/Teor%C3%ADa_%C3%A1cido-base_duro-blando#:~:text=Algunos%20ejemplos%20de%20%C3%A1cidos%20duros,es%20principalmente%20de%20naturaleza%20i%C3%B3nica.
- I. Warren, 2021. "Techno-Economic Analysis of Lithium Extraction from Geothermal Brines", Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory. NREL/TP-5700-79178. <https://www.nrel.gov/docs/fy21osti/79178.pdf>.
- IBC Advanced Technologies. <https://ibcmrt.com/molecular-recognition-technologytm-mrmtm/what-are-molecular-recognition-and-molecular-recognition-technology/>.
- Idra 2022. <https://idadesal.org/albermarle-se-asocia-con-proyecto-de-desalacion-de-agua-de-mar-valorado-en-us-5-000-millones/>.
- International Monetary Fund (2021). <https://www.imf.org/external/pubs/ft/fandd/spa/2021/09/pdf/infographic-series-net-zero-2050-IEA-report.pdf>.
- J. Bradshaw et al. US Patent 4,960,882.
- K. Abraham *ACS Energy Lett.* 2020, 5, 11, 3544–3547; <https://pubs.acs.org/10.1021/acseenergylett.0c02181>.
- Kelly, J. C., Wang, M., Dai, Q. y Winjobi, O. (2021), "Energy, greenhouse gas, and water life cycle analysis of lithium carbonate and lithium hydroxide monohydrate from brine and ore resources and their use in lithium ion battery cathodes and lithium ion batteries", *Resources, Conservation & Recycling* 174 (2021) 105762. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.105762>.
- L. Herrmann et al. *Energy Adv.*, 2022, 1, 877–885. <https://doi.org/10.1039/D2YA00099G>.
- L. Lee, 2023. South Korea to Invest \$15 Billion in New EV Battery Technology – Bloomberg.
- L. Li et al. *Johnson Matthey Technol. Rev.*, 2018, 62, (2), 161–176 <https://doi.org/10.1595/205651317X696676>.
- L. Liu *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Volume 468, 5 March 2015, Pages 280–284.
- L., Xu, W., Song, Y., Luo, Y., Liu, X. y Zhao, Z. (2018), "New Insights into the Application of Lithium-Ion Battery Materials: Selective Extraction of Lithium from Brines via a Rocking-Chair Lithium-Ion Battery System", *Global Challenges* 2, no. 2 (February 1, 2018): 1700079. <https://doi.org/10.1002/gch2.201700079>.
- Li, X., Zhang, C., Zhang, S., Li, J., He, B. and Cui, Z., (2015) "Preparation and Characterization of Positively Charged Polyamide Composite Nanofiltration Hollow Fiber Membrane for Lithium and Magnesium Separation", *Desalination* 369 (August 3, 2015): 26–36. <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.027>.
- Lilac, 2023. <https://lilacsolutions.com/2023/12/lilac-solutions-celebrates-successful-completion-of-kachi-demonstration-plant/>.
- Limjoco, L. A., Nisola, G. M., Torrejos, R. E., Han, J. W., Song, H. S., Parohinog, K. J., Koo, S., Lee, S.-P. y Chung, W.-J. (2017), "Aerosol Cross-Linked Crown Ether Diols Melded with Poly(Vinyl Alcohol) as Specialized Microfibrous Li+ Adsorbents", *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, no. 49 (December 13, 2017): 42862–74. <https://doi.org/10.1021/acsmi.7b14858>.
- Lithium Australia(2022) [en línea] <https://www.lithium-au.com/about-sileach/> [fecha de consulta: diciembre de 2023].
- Lithium I+D+I <https://www.lithium.ucn.cl/>.
- Liu, C., Li, Y., Lin, D., Hsu, P.-C., Liu, B., Yan, G., Wu, T., Cui, Y. y Chu, S. (2020), "Lithium Extraction from Seawater through Pulsed Electrochemical Intercalation", *Joule* 4, no. 7 (July 15, 2020): 1459–69. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.05.017>.
- Liu, G., Zhao, Z. y Ghahreman, A. (2019), "Novel Approaches for Lithium Extraction from Salt-Lake Brines: A Review", *Hydrometallurgy* 187 (August 1, 2019): 81–100. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.05.005>.
- Livent, 2020. https://livent.com/wp-content/uploads/2020/07/Livent_2019_Informe-de-Sostenibilidad-ESP.pdf.
- M. Chen et al. *Functional Materials Letters* 2022, 15, 2250030. <https://doi.org/10.1142/S1793604722500308>.
- M. Obaya, 2029. https://www.cepal.org/sites/default/files/publication/files/44776/S1900479_es.pdf.

- M. Quilaqueo, G. Seriche, L. Barros, C. González, J. Romero, R. Ruby-Figueroa, S. Santoro, E. Curcio, H. Estay Water recovery assessment from hypersaline lithium-rich brines using Membrane Distillation-Crystallization. *Desalination*, Volume 537, 1 September 2022, 115887 <https://doi.org/10.1016/j.desal.2022.115887>.
- Marazuela, M. A., Vázquez-Suñé, E., Ayora, C., García-Gil, A. y Palma, T. (2019), "Hydrodynamics of Salt Flat Basins: The Salar de Atacama Example", *Science of The Total Environment* 651 (February 15, 2019): 668–83. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.190>.
- Mashtalir, O., Nguyen, M., Bodoïn, E., Swonger, L. y O'Brien, S. P. (2018), "High-Purity Lithium Metal Films from Aqueous Mineral Solutions", *ACS Omega* 3, no. 1 (January 31, 2018): 181–87. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01501>.
- Maxwell, A. y Blair, J. (2022) Lithium Mining Must Not Dry Up the Atacama Desert, NRDC [en línea] <https://www.nrdc.org/bio/amanda-maxwell/lithium-mining-must-not-dry-atacama-desert> [fecha de consulta: diciembre de 2023].
- Mining, com <https://www.mining.com/web/bill-gates-led-fund-invests-in-making-lithium-mining-more-sustainable/>.
- N. Mortensen. <https://electronicajusta.net/portfolio/quanta-agua-sutiliza-per-fabricar-les-bateries-del-mon/?lang=es>.
- Nick A Karl, Jeffrey L Mauk, Tyler A Reyes, Patrick C Scott, 2020. <https://www.usgs.gov/data/lithium-deposits-united-states#:~:text=Lithium%20mineralogy%20is%20diverse%3B%20it,in%20the%20clay%20mineral%20hectorite>.
- Northvolt, 2023. <https://northvolt.com/articles/northvolt-sodium-ion/>.
- P. Arias et al. *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* Vol. 26, pp. 223-234, 2022, ISSN 2796-8111.
- Piedmont Lithium Limited, 2020. "Chemical plant PFS demonstrates exceptional economics and optionality of USA location" [en línea] https://www.sec.gov/Archives/edgar/data/1728205/000172820520000018/ex99_1.htm [fecha de consulta: diciembre de 2023].
- Precedence Research, 2023. <https://www.precedenceresearch.com/lithium-ion-battery-recyclingmarket#:~:text=The%20global%20lithium%20Dion%20battery,26.4%25%20from%202023%20to%202032>.
- Q. Luo et al. *Minerals Engineering* 185, 2022, 107717. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107717>.
- R. Chitrakar et al. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 86, 7, 850-855 2013. DOI: 10.1246/bcsj.20130019.
- R. Rojas et al. WIPO PCT WO 2022/082324 A1.
- R. Vergara, M. Urrutia, J. Granados, M. Barrenechea 2023. <https://www.carey.cl/gobierno-anuncia-estrategia-nacional-del-litio/>.
- Ref 61 T. Nguyen et al. *Processes* 2018, 6(5), 55. <https://doi.org/10.3390/pr6050055>.
- Rohm and Haas, 2008. <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Ion-Exchange-for-Dummies-RH.pdf>.
- Rotoplas. <https://rotoplascentroamerica.com/como-calculer-la-huella-hidrica-y-por-que-es-importante/>.
- S. Boddenberg, 2020. <https://www.dw.com/es/chile-explotaci%C3%B3n-de-litio-deja-sin-agua-a-pobladores/a-52165228>.
- Sergey Alyabyev, Murray Edstein, Aleksandra Krauze, and Mads Yde Jensen, 2023. <https://www.mckinsey.com/industries/metals-and-mining/our-insights/australias-potential-in-the-lithium-market>.
- Shahin Shoeibi, Mohammad Saemian, Hadi Kargarsharifabad, Siamak Hosseinzade, Nader Rahbar, Mehdi Khiadani, Mohammad Mehdi Rashidi. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. Volume 138, November 2022, 206387. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2022.106387>.
- Smolyakov, G., Parrès-Maynadié, S., Bourgeois, D., Dautriche, B., Pouessel, J., Grassot, J.-M., Mabire, D., Meyer, D., Pellet-Rostaing, S. Y Diat, O. (2018), "Efficient Liquid-Liquid Extraction of NaCl Governed by Simultaneous Cation and Anion Coordination", *Desalination* 432 (April 15, 2018): 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.01.010>.
- SQM, 2022. <https://www.sqm.com/noticia/proyecto-salar-futuro-sqm-desarrolla-nuevas-formas-de-produccion-de-litio-con-uso-cero-de-agua-dulce/>.
- Sqmsenlinea. SQM monitor en línea (sqmsenlinea.com).
- Sunresin, 2023. <https://www.seplite.com/sunresin-signed-a-25-million-us-dollars-dle-contract-on-lithium-carbonate-extraction-system-id41019527/>.
- T. Ryu et al. *Solid State Ionics* 308, 2006, 77 – 83.
- Tecpetrol. <https://www.tecpetrol.com/es/litio>.

- TGS (sin fecha), "Energy Independence Through Hot Salty Water", [en línea] <https://www.tgs.com/articles/energy-independence-in-hot-salty-water> [fecha de consulta: diciembre de 2023].
- The Nobel Prize in Chemistry 2019. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/summary/>.
- The White House, 2022. <https://www.whitehouse.gov/cleanenergy/inflation-reduction-act-guidebook/>.
- Universidad de Chile, 2023. <https://uchile.cl/noticias/206121/tecnologia-logra-recuperar-agua-de-alta-calidad-en-produccion-de-litio>.
- V. Cofre, 2023. <https://www.latercera.com/pulso-pm/noticia/grupo-frances-eramet-ateriza-en-chile-en-el-negocio-del-litio-compra-el-proyecto-siete-salares-en-us-95-millones/LEXE6YX3LREV3GVQAICIANRSXA/#:~:text=Grupo%20franc%C3%A9s%20Eramet%20ateriza%20en%20Chile%20en%20el%20negocio%20del,Salares%20en%20US%24%2095%20millones&text=La%20compa%C3%B1a%20de%20Litio%20de%20Chile,son%20La%20Isla%20de%20Aguilar>.
- V. Nguyen Journal of Sustainable Metallurgy (2023) 9:107–122, <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00629-2>.
- Volkswagen. <https://www.volkswagen.es/es/revista/innovacion/historia-bateria.html>.
- Vulcan, 2023. <https://www.mining-technology.com/news/vulcan-lithium-plant-germany/?cf-view>.
- Vulcan. <https://v-er.eu/>.
- W. Stringfellow et al. Energies 2021, 14, 6805. <https://doi.org/10.3390/en14206805>.
- W. Stringfellow et al. Proceedings from the 46th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, Stanford, California, February 15-17, 2021. <https://liric.lbl.gov/wp-content/uploads/sites/26/2021/03/2021-Stringfellow-Technology-for-Lithium-Extraction-in-the-Context-of-Hybrid-Geothermal-Power.pdf>.
- Wang, H., Jones, L. O., Hwang, I., Allen, M. J., Tao, D., Lynch, V. M., Freeman, B. D. et al. (2021), "Selective Separation of Lithium Chloride by Organogels Containing Strapped Calix[4]Pyrroles", Journal of the American Chemical Society 143, no. 48 (December 8, 2021): 20403–10. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c10255>. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c10255>.
- Warnock, S. J., Sujanani, R., Zofchak, E. S., Zhao, S., Dilenschneider, T. J., Hanson, K. G., Mukherjee, S., et al. (2021), "Engineering Li/Na Selectivity in 12-Crown-4-Functionalized Polymer Membranes", Proceedings of the National Academy of Sciences 118, no. 37 (September 14, 2021): e2022197118. <https://doi.org/10.1073/pnas.2022197118>.
- Wikipedia. https://es.wikipedia.org/wiki/Anexo:Abundancia_de_los_elementos_qu%C3%ADmicos_en_la_corteza_terrestre.
- Y. Li et al. Desalination 468, 2019, 114081. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2019.114081>.
- Yang, S., Zhang, F., Ding, H., He, P. y Zhou, H. (2018), "Lithium Metal Extraction from Seawater", Joule 2, no. 9 (September 19, 2018): 1648–51. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.07.006>.
- Z. Skidmore, 2021. <https://www.mining-technology.com/news/eramet-teams-up-tsingshan-lithium-plant/>.
- Zhao, K., Tong, B., Yu, X., Guo, Y., Xie, Y., y Deng, T. (2022), "Synthesis of Porous Fiber-Supported Lithium Ion-Sieve Adsorbent for Lithium Recovery from Geothermal Water", Chemical Engineering Journal 430 (February 15, 2022): 131423. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131423>.

Este documento presenta un estudio de vigilancia tecnológica para los países de la región que cuentan con salares ricos en litio y busca contribuir a la divulgación de las tecnologías de extracción directa del mineral. En él se revisan brevemente los métodos tradicionales y se presentan algunos de los métodos de extracción directa que han alcanzado mayor nivel de madurez tecnológica. Se explica cada uno de los procesos, se exponen algunas de sus potenciales ventajas y desventajas, y se destaca su posible interacción con el ambiente. También se señalan algunas de las empresas tras estos desarrollos y se describen sus tecnologías. Luego se abordan las oportunidades de métodos todavía en etapas tempranas de desarrollo para la extracción desde distintas fuentes acuosas, no solo salares, y algunas iniciativas en curso en el denominado triángulo del litio que podrían tener resultados positivos. Finalmente, en las conclusiones se resumen algunas de las ventajas y algunas de las limitaciones de las tecnologías de extracción directa de litio, pero se destaca que estas tienen el potencial de cambiar la forma en que el carbonato de litio se ha producido en los últimos 30 años en los salares de esa zona geográfica.