

# COMPORTAMIENTO FISCOQUÍMICO, VENTAJAS Y DESVENTAJAS, DE LOS MÉTODOS: TRADICIONAL Y SEPARATIVOS DE INNOVACIÓN TECNOLÓGICA PARA LA EXTRACCIÓN DIRECTA DEL LITIO (EDL), A PARTIR DE SALMUERAS FREÁTICAS

PHYSICO-CHEMICAL BEHAVIOR, ADVANTAGES AND DISADVANTAGES, OF THE SEPARATION METHOD TRADITIONAL AND OF THE METHODS OF INNOVATION TECHNOLOGICAL FOR EXTRACTION DIRECT OF LITHIUM (EDL), FROM PHREATICS BRINES

Erick C. Grudner Carranza\*

RESUMEN	ABSTRACT	RESUMO
<p>La descripción fisicoquímica desarrollada al respecto permite establecer que: ninguno de los métodos EDL propuestos, busca mejorar el rendimiento de la salmuera natural SM, por lo tanto, en todos los casos el volumen de explotación de SM es muy grande (se deben procesar cantidades significativas de SM para almacenar miligramos), mientras que la demanda actual del elemento litio insolubilizado en combinación química de carbonato es de kilogramos.</p> <p>En consecuencia, por más que se descubra un método de extracción que recupere totalmente el litio y sea ambientalmente amigable. Bajo esta relación de oferta y demanda distorsionada actual liderada principalmente por la industria del móvil eléctrico; el contenido másico muy pequeño de litio de las SMs, es una limitante permanente difícil de cambiar por el momento.</p> <p><b>PALABRAS CLAVE:</b> Métodos de recuperación de litio desde salmueras, intercambio iónico, adsorción, extracción por solventes, tecnologías de membrana, EDL.</p> <p><b>History of the article:</b> Received 15/11/2022. Style review 23/11/2022. Accepted 07/12/2022.</p>	<p>The physicochemical description developed in this regard allows us to establish that: None of the proposed EDL (Extraction Direct of Lithium) seeks to improve the performance of the natural brine NB, therefore, in all cases the exploitation volume of NB is very large (quantities must be processed very large NB to store milligrams), while the current demand for the insolubilized element in carbonate chemical combination is kilograms.</p> <p>Consequently, even if an extraction method is discovered that fully recovers lithium and is environmentally friendly. Under this current distorted supply and demand relationship led mainly by the industry mobile electric; the little content of the lithium in the natural brines, is a permanent constraint difficult to change at the moment.</p> <p><b>KEYWORDS:</b> Lithium recovery methods from brines, ion exchange, adsorption, solvent extraction, membrane technologies, EDL.</p>	<p>A descrição físico-química desenvolvida a esse respeito permite estabelecer que: Nenhuma das EDL propostas visa melhorar o desempenho da salmoura natural SM, portanto, em todos os casos, o volume de exploração de SM é muito grande (devem ser processadas quantidades muito grandes de SM para armazene miligramas), enquanto a demanda atual do elemento insolubilizado na combinação química de carbonato é de quilogramas.</p> <p>Consequentemente, mesmo que seja descoberto um método de extração que recupere totalmente o lítio e seja ecologicamente correto. Sob esta atual relação distorcida de oferta e demanda liderada principalmente pela indústria móvel elétrica; o pouco conteúdo do lítio nas salmouras naturais, é uma restrição permanente difícil de mudar no momento.</p> <p><b>PALAVRAS-CHAVE:</b> Métodos de recuperação de lítio desde salmueras, intercâmbio iônico, adsorção, extração por solventes, tecnologias de membrana, EDL.</p>

## INTRODUCCIÓN

El litio a diferencia del oro o la plata, es un elemento que en la naturaleza no se encuentra en estado puro, sin embargo, su manifestación se concentra en una variedad de compuestos profusamente distribuidos en la naturaleza casi siempre en muy pequeña proporción. Por lo que el litio es un elemento abundante, pero con escasas fuentes de recursos naturales donde este elemento se encuentre en concentraciones importantes para su explotación minero comercial. Al respecto, las principales fuentes de origen natural se indican en la tabla 1.

Con relación a las salmueras freáticas<sup>1</sup>, éstas conforman sistemas acuosos iónicos por lo general saturados y/o sobresaturados en equilibrio<sup>2</sup>, que sustentan el proceso fisicoquímico tradicional para concentrar, insolubilizar y separar el litio en combinación química de carbonato de litio sólido  $Li_2CO_3(s)$ .

Proceso tradicional que frente a las exigencias actuales tanto en calidad de las salmueras tratadas como en la cantidad producida de  $Li_2CO_3(s)$  carbonato de litio sólido, está mostrando limitaciones productivas, que se buscan cambiar, a través de la elección y aplicación de métodos separativos de innovación tecnológica.

<sup>1</sup> Material líquido que se encuentran en el subsuelo, conformando estratos intercalados salmuera - capa lodosa rellenando simas.

<sup>2</sup> Donde se encuentran especies catiónicas<sup>2</sup> mayoritarias típicas ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ) y minoritarias variables ( $Li^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ), además de aniones mayoritarios: cloruros ( $Cl^-$ ) y sulfatos ( $SO_4^{2-}$ ), junto a otros minoritarios: bisulfatos ( $HSO_4^-$ ), carbonatos ( $CO_3^{2-}$ ), bicarbonatos ( $HCO_3^-$ ), silicatos ( $SiO_3^{2-}$ ). Más diferentes formas aniónicas de boro.

Tópico ha desarrollar en el artículo presente, analizando el comportamiento fisicoquímico, del proceso tradicional y de los nuevos métodos (EDL), además de sus ventajas y desventajas.

**Tabla 1**  
Fuentes de origen natural relacionadas con el elemento litio en solución y sólidos minerales, porcentaje mundial (%)

FUENTE	(%)	País (es) involucrado (s)*
Salmueras Freáticas** (litio en estado iónico)	59	Chile, Bolivia, China, Argentina, USA
Pegmatitas*** (espodumena) $LiAlSi_2O_6$	26	USA, Canadá, Zimbawe, Zaire, Australia, Austria, Finlandia, Rusia, Brasil, China
Arcillas (Hectorita) $Na_{0.4}Mg_{2.7}Li_{0.3}Si_4O_{10}$	7	USA
Salmueras geotermales y agua de pozos petrolíferos**** (litio en estado iónico)	6	USA
Orto silicato, Nesosilicato (Jadarita) $LiNaB_3SiO_7(OH)$	2	Serbia

\* Clasificación por orden de proporción

\*\* 85 por ciento de las salmueras freáticas se encuentran en el triángulo del litio conformado por salares de Chile - Bolivia - Argentina

\*\*\* Variedad de roca ígnea producto de la cristalización magmática (diferenciación final) que además de silicatos contienen minerales caracterizados por oligoelementos entre los que destacan por ejemplo (espodumena - litio), (lepidolita - litio, flúor), (fenacita - berilio), (tantalita - Tantalio, Niobio tierras raras)

\*\*\*\* Fuente hídrica importante de litio, a futuro puede adquirir importancia comercial

Fuente: Elaboración propia sobre información de [1], [2], [3]

**DESARROLLO**

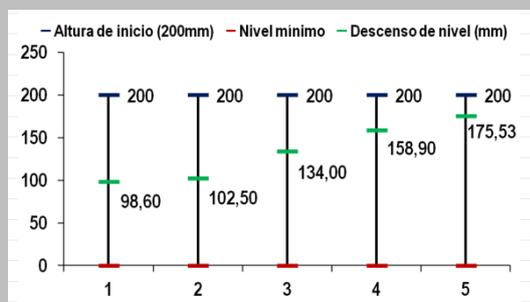
**a) Salmuera lítica de origen freático**

La salmuera lítica de origen freático es el resultado de una intensa actividad volcánica pasada<sup>3</sup>, que expulsando magma a través de explosiones de flujo piroclástico<sup>4</sup>, al esparcir y cristalizar este material sobre las superficies inmediatas, formó un tipo de roca ígnea volcánica sedimentaria, producto de la unión y consolidación de finos depósitos de ceniza<sup>5</sup> y vidrio que se movió a través del suelo, originando depósitos de ignimbritas<sup>6</sup> [4], fuente potencial del litio y otros elementos alcalinos y alcalinotérreos, que en contacto principalmente con agua fue lixiviado, originando una extracción sólido – líquido y desalojando de éstas, compuestos solubles que se fueron almacenando en grandes lagos endorreicos sobre mesetas que están por encima de los 1400 m.s.n.m.,<sup>7</sup> escenarios donde la evaporación natural es frecuente y está atribuida a la alta radiación solar registrada en estos lugares y periodos pluviales cortos, además de otros factores climatológicos coadyuvantes (humedad relativa, presión de vapor y vientos). Al respecto en el cuadro 1, se muestran las tasas de evaporación promedio en escala ordinal de cinco salares importantes del mundo.

**Cuadro 1**  
Tasa de evaporación escala ordinal\*, salares del mundo

Salar / País / altura m.s.n.m	Tasa de evaporación (mm.día <sup>-1</sup> )
(1) Atacama / Chile (2300)	10,14
(2) Tajanaier / China (4000)	9,75
(3) Hombre muerto / Argentina (4000)	7,60
(4) Uyuni / Bolivia (3653)	4,11
(5) Clayton Valley / USA (1400)	2,47

\* Registro hidrológico (unidades: longitud/tiempo) de la profundidad de agua líquida que se evapora de una superficie dada por unidad de tiempo.



**Ensayo:** Cinco probetas con agua marcadas a la altura inicial de 200 mm expuestas a las tasa de evaporación de cada salar, en un día común considerando áreas unitarias, tendrían el descenso mostrado en el gráfico.

Fuente: Elaboración propia extractando datos de: [1], [2]

<sup>3</sup> Esta actividad se inició aproximadamente al finalizar la época del cretácico (era secundaria o mesozoica, edad absoluta hace 145 millones de años), prosiguiendo hasta el tiempo más reciente de la época del mioceno (era cenozoica periodo terciario, edad absoluta entre 65 a 22,5 millones de años).[5]

<sup>4</sup> Mezcla a alta temperatura de gases, material sólido, vapor de agua y aire.

<sup>5</sup> Partículas muy finas de roca y minerales, expulsadas por erupciones volcánicas, químicamente está compuesta por cantidades variables de sílice (cuarzo), silicatos de aluminio sodio NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, de calcio aluminio CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> además de oligoelementos alcalinos y alcalinotérreos (Li, Rb, Cs, Be, Mg, entre los más significativos).

<sup>6</sup> Mezcla variable muy fina compuesta por: ceniza volcánica, **obsidiana** = fragmentos de vidrio volcánico compuesta por SiO<sub>2</sub>, 70 a 75 % más MgO y Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, silicio aluminatos **pumita** = piedra pómez liviana y **toba lapilli** = pequeñas piedrecillas.

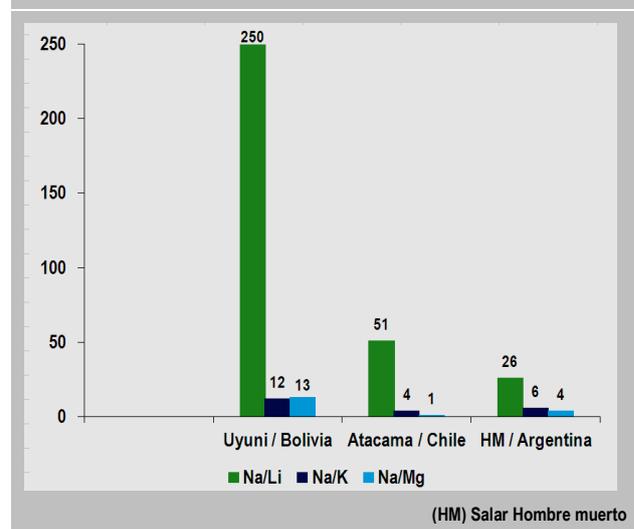
<sup>7</sup> Zonas planas que por su ubicación a gran altura tiene menor densidad atmosférica, a diferencia de regiones que están a nivel del mar. En consecuencia, estas zonas soportan con mayor intensidad la exposición e irradiación solar.[4]

Llegando así, a concentrar sistemas acuoso-iónicos con la consecuente saturación y posterior precipitación química<sup>8</sup> de compuestos salinos preferenciales formando mantos sólidos salinos<sup>9</sup> (sales), donde predomina el cloruro de sodio (NaCl)<sup>10</sup>, y por debajo intercalados (salmuera/lodo) [6], se mantienen sistemas acuoso-iónicos saturados que contienen concentraciones variables de litio junto a otros elementos alcalinos y alcalinotérreos. Ver cuadro 2.

**Cuadro 2**  
Concentración promedio de litio, diferentes salares

Salar / País	Litio iónico (g.L <sup>-1</sup> )
Atacama / Chile	1,55
Tajanaier / China	0,36
Hombre muerto / Argentina	0,69
Uyuni / Bolivia	0,35
Clayton Valley / USA	0,36

Proporción Na respecto a Li, K y Mg  
(Salares triángulo del litio - América del sur)



Fuente: Elaboración propia extractando datos de: [1], [2], [4]

**b) Proceso tradicional**

Mientras que el primer ciclo de evaporación natural en los salares se inició hace millones de años [4], y sus resultados externos se pueden visibilizar a través de mantos salinos de superficie, los remanentes líquidos atrapados al interior, siendo extraídos y expuestos a la alta radiación solar que caracteriza a los salares, pueden recibir esta contribución calórica y continuar con la evaporación.

En consecuencia, las salmueras freáticas, como cualquier otra disolución de multi componentes iónicos, perdiendo volúmenes de agua continuamente; alcanzan estados de saturación conducentes a combinar por afinidad química el contenido iónico (tabla 2) y cambiando de fase (líquido – sólido), precipitar progresiva y específicamente sales simples y/o compuestas.

<sup>8</sup> Método de separación por efectos físicos: evaporación del disolvente, cambios de repentinos en la temperatura de una solución, variación de polaridad del disolvente, o por reacción química pura. Que convierte al estado sólido, una sustancia que inicialmente se encontraba en el estado líquido.

<sup>9</sup> De acuerdo con la composición de las salmueras también pueden presentarse mantos salinos de sulfato, carbonato o borato de sodio.

<sup>10</sup> Resultado de la meteorización mayoritaria de plagioclasas Albita (NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) y el ataque de emanaciones de Cl<sub>2</sub> sobre la estructura de las plagioclasas.

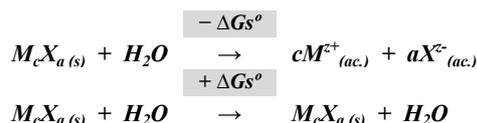
**Tabla 2**  
**Contenido iónico común salmueras freáticas**  
**(Análisis cualitativo)**

Cationes mayoritarios	Aniones mayoritarios
Sodio (Na <sup>1+</sup> ) Potasio (K <sup>1+</sup> ) Magnesio (Mg <sup>2+</sup> )	Cloruros (Cl <sup>1-</sup> ) Sulfatos(SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )
Cationes minoritarios	Aniones minoritarios
Litio (Li <sup>1+</sup> ) Calcio (Ca <sup>2+</sup> )	Bisulfato (HSO <sub>4</sub> <sup>1-</sup> ) Carbonato (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ), Bicarbonato (HCO <sub>3</sub> <sup>1-</sup> ) Diferentes formas aniónicas boro

Fuente: Elaboración propia sobre información de [1], [2]

De acuerdo con este contenido iónico común, la salmuera de origen freático puede considerarse como un sistema acuoso - iónico medianamente complejo bajo el régimen de dos sistemas predominantes al momento de precipitar químicamente: cloruros y sulfatos con distinta afinidad por los cationes mayoritarios y minoritarios en solución.

Considerando el punto de vista energético y de factibilidad termodinámica, los compuestos iónicos sólidos en contacto con el agua tienden a mezclarse, proceso físico que puede ser comprendido a través del signo y valor que adquiere la energía libre normal de disolución ΔG<sub>s</sub><sup>o</sup>. Si ésta es negativa; en la disolución final las moléculas del disolvente de constante dieléctrica elevada y los cationes pueden atraerse con marcada intensidad, ocasionando interacciones muy fuertes entre los iones y los dipolos del disolvente (caso del agua<sup>11</sup>) que fracturan la estructura e impiden la reorganización molecular del compuesto iónico, facilitando la mezcla de estos compuestos con el agua, más por el contrario, cuando ΔG<sub>s</sub><sup>o</sup> es positiva; mucho menor o casi nulo será la mezcla del compuesto iónico con el agua [7].



La tabla 3, reúne magnitudes ΔG<sub>s</sub><sup>o</sup> para combinaciones químicas de cationes y aniones propios de las salmueras freáticas.

**Tabla 3**  
**Energías de disolución ΔG<sub>s</sub><sup>o</sup> (Kcal.mol<sup>-1</sup>) a 298 K**  
**Sales iónicas de cationes y aniones propios de las salmueras freáticas.**

X <sup>z-</sup> Anión	Combinaciones químicas McXa				
	M <sup>z+</sup> Cation				
	Li <sup>1+</sup>	Na <sup>1+</sup>	K <sup>1+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Cl <sup>1-</sup>	-9,9	-2,2	-1,2	-30,1	-15,6
OH <sup>1-</sup>	-1,9	-10,1	-15,6	+15,1	+6,9
HCO <sub>3</sub> <sup>1-</sup>	*	+0,7	-2,1	*	*
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	+4,0	-1,1	-8,8	+10,8	+11,4
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-2,4	+0,3	-2,4	-5,8	+6,1

\* muy soluble

Fuente: Elaboración propia extractando datos de [7]

Por lo tanto bajo las combinaciones cloruros y sulfatos, los cationes con presencia regular en las salmueras freáticas, muestran las siguientes tendencias [7].

ΔG <sub>s</sub> <sup>o</sup> solubilidad cloruros y sulfatos de mayor a menor						
M	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Li <sup>1+</sup>	Na <sup>1+</sup>	K <sup>1+</sup>	
	Cl <sup>1-</sup>	-30,1	-15,6	-9,9	-2,2	-1,2
M	Mg <sup>2+</sup>	Li <sup>1+</sup>	K <sup>1+</sup>	Na <sup>1+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-5,8	-2,4	-2,4	+0,3	+6,1

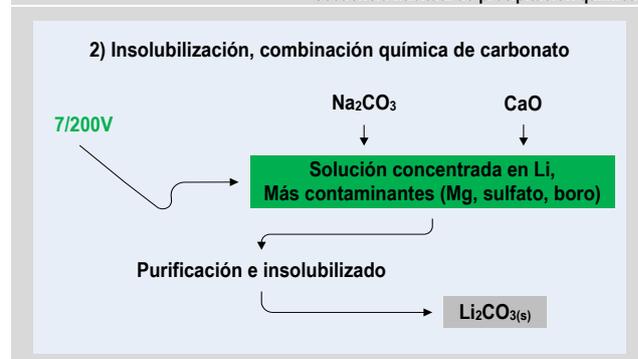
En consecuencia, mientras se mantenga invariable la condición natural de la salmuera freática, todo este conjunto iónico permanecerá en solución. Sin embargo, frente a una alteración externa principalmente provocada por la pérdida de agua, el conjunto iónico es susceptible de insolubilizar cloruros de sodio y potasio, además de sulfatos de sodio y calcio. Así, cuanto mayor pérdida de agua se pueda ocasionar, la solución final genéricamente contendrá un conjunto iónico disminuido en Na<sup>1+</sup>, K<sup>1+</sup>, Ca<sup>2+</sup> y concentrado en cloruros, Li<sup>1+</sup>, Mg<sup>2+</sup> principalmente.

Comportamiento fisicoquímico habitual de las salmueras freáticas sobre el cuál se desarrolló el proceso tradicional de concentración e insolubilizado del elemento litio en combinación química de carbonato sólido; propuesto en la década de los 70 por las empresas mineras Foote y Lithco que además de explotar la minería de pegmatitas<sup>12</sup> también concentran salmueras por evaporación solar (Silver Peack Nevada USA) [8]. Experiencia trasladada y adecuada por SQM (Sociedad Química Minera de Chile 1984) [9], para las condiciones fisicoquímicas únicas que tienen las salmueras freáticas y el salar de Atacama – Región Antofagasta, Chile. Ver cuadro 3 y 4.

**Cuadro 3**  
**Proceso tradicional**  
**Propuesto por Foote Mineral Co, Silver Peack Nevada - USA**  
**Adecuación SQM salmuera freática Atacama – Antofagasta**

1) CONCENTRACIÓN Li: Capacidad de evaporación (10L.m <sup>-2</sup> .día <sup>-1</sup> ) Cuatro etapas: de 0,15 a 4,3% peso/vol. salmuera		
Etapas	Reducción de volumen	Separación principal (Insolubilización)*
1	V a 1/2V	NaCl + CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O
2	1/2V a 1/4V	NaCl + KCl
3	1/4V a 1/8V	MgCl <sub>2</sub> · KCl · 6H <sub>2</sub> O
4	1/8V a 7/200V	MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O

\* Secuencia habitual de precipitación química

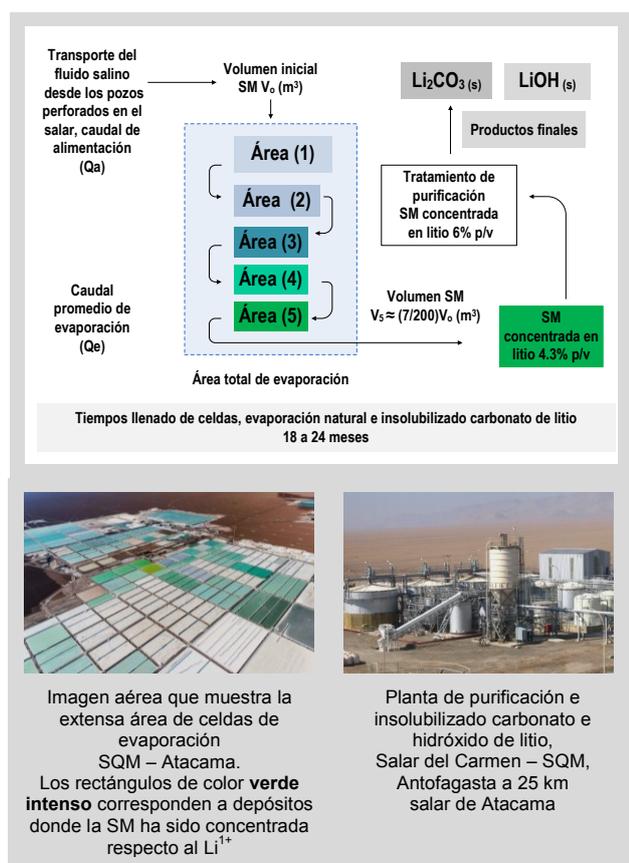


Fuente: Elaboración propia extractando datos de [8]

<sup>11</sup> Disolvente universal constante dieléctrica ≈ 80.

<sup>12</sup> Yacimientos mineros (Carolina del Norte USA), explotados a cielo abierto (open pit).

**Cuadro 4**  
**Proceso actual**  
**SQM Atacama – Antofagasta**



Fuente: Elaboración propia extractando datos e imágenes de [10], [11], [12]

**b1) Concentración:**

La salmuera extraída desde pozos perforados a 40m de profundidad de la costra salina, es transportada inicialmente hacia una serie de extensos depósitos<sup>13</sup> (área superficial 600x800 m<sup>2</sup> y 1,5 m de profundidad) [10]. Disposición en sistema abierto que por el tiempo de exposición y los efectos de la evaporación natural, además por la afinidad y composición iónica de la salmuera; responde precipitando químicamente (*NaCl*) cloruro de sodio y sulfato de calcio<sup>14</sup> (*CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O*). Área 1. Incrementándose aun más la pérdida de agua, prosigue el insolubilizando de cloruros de sodio y potasio (*NaCl*), (*KCl*). Área 2. Continuando con cloruro de potasio (*KCl*). Área 3. Prosiguiendo con la sal compuesta carnalita (*MgCl<sub>2</sub> · KCl · 6H<sub>2</sub>O*). Área 4. Para finalizar con el hidrato<sup>15</sup> bischofita (*MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O*). Área 5. [8]

En este proceso la transferencia secuencial de volúmenes desde cada etapa hacia la etapa final, reducen el volumen inicial de salmuera casi totalmente, condición extrema que permite concentrar el contenido de litio desde 0,15 a 4,3 por ciento peso/volumen en la salmuera [13]. El resultado de este balance volumétrico se muestra en el cuadro 5.

<sup>13</sup> Celdas rectangulares armadas sobre láminas de polietileno de alta resistencia que cumplen la función de impermeabilizado (exterior lámina) y por el lado interno recubiertas adicionalmente con una capa de NaCl de 30 cm de espesor, también impermeabilizan y fundamentalmente protegen las láminas frente a posibles accidentes que se puedan presentar cuando se efectúan operaciones extractivas de las sales precipitadas.

<sup>14</sup> Cuando el contenido de calcio es significativo.

<sup>15</sup> Sales que incluyen moléculas de agua en su estructura reticular de cristalización.

**Cuadro 5**  
**Balance volumétrico proceso de evaporación natural**

**Balance volumétrico**

$$V_{osm} = V_{agua\ evp.} + V_{fsm} \quad \text{Ec.1}$$

( $V_{osm}$ ) Volumen inicial de salmuera, ( $V_{agua\ evp.}$ ) y ( $V_{fsm}$ ) Volumen agua evaporada y volumen final de salmuera  
Por lo tanto el volumen de agua evaporada será:

$$V_{agua\ evp.} = V_{osm} - V_{fsm} \quad \text{Ec.2}$$

Si la concentración (peso/volumen) en porcentaje es:

$$P_{p/v(\%)} = 100(m_s/V_{sm}) \quad \text{Ec. 3}$$

$P_{p/v(\%)}$  concentración (peso/volumen) [g.mL<sup>-1</sup>], ( $m_s$ ) masa de soluto salmuera [g], ( $V_{sm}$ ) Volumen solución [mL]

Reemplazando en la ecuación 2, la expresión del volumen ecuación 3 para el volumen inicial y final de salmuera:

$$V_{agua\ evp.} = [100m_s / P_{p/v(\%)}] - [100m_s' / P'_{p/v(\%)}] \quad \text{Ec. 4}$$

Si  $m_s' = m_s$ ,  $m_s = 1,5\text{ g}$   
 $P_{p/v(\%)} = 0,15\text{ (g.mL}^{-1}\text{)}$  y  $P'_{p/v(\%)} = 4,3\text{ (g.mL}^{-1}\text{)}$

La ecuación 4 cambia a:

$$V_{agua\ evp.} (\text{mL}) = 150 [(1/0,15) - (1/4,3)] \quad \text{Ec. 5}$$

Por cada litro de salmuera sometido a las condiciones de evaporación del salar que concentre respecto al litio de 0,15 a 4,3 por ciento peso/volumen, ésta evapora 965,2 mL de agua dejando una solución remanente de 34,8 mL.

Fuente: Elaboración propia sobre datos de [8], [13]

Volumen mínimo de salmuera que principalmente merma el contenido de sodio, potasio y sulfato, manteniendo el contenido de litio inicial sin pérdidas significativas y una fracción sin insolubilizar de *B(OH)<sub>3</sub>*, *Ca<sup>2+</sup>* y *Mg<sup>2+</sup>*. Adecuando la ecuación 5 para concentrar suficiente salmuera que permita obtener una producción de *Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* prefijada (*C<sub>p</sub>*)<sup>16</sup>, los volúmenes inicial, evaporado y remanente son: (Ver cuadro 6).

**Cuadro 6**  
**Producción de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> prefijada,**  
**Volúmenes: inicial, evaporado y remanente**

$C_p$  = Producción de *Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* año SQM 2021 = 108400 (t),  
 $f_M$  = Factor equivalencia pesos moleculares  
 $Li^{1+}$  a *Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* (13,88/73,89),  
 $P_0$  = Concentración peso/volumen inicial (0,15 t.m<sup>-3</sup>),  
 $P'$  = Concentración peso/volumen final (4,3 t.m<sup>-3</sup>)

$$V_{osm} = 100m_s / P_0 \text{ (p/v)} \quad V_{fsm} = 100m_s / P' \text{ (p/v)}$$

$$V_{osm} (\text{m}^3) = 100 C_p f_M / P_0 \text{ (p/v)} \quad V_{fsm} (\text{m}^3) = 100 C_p f_M / P' \text{ (p/v)}$$

$$V_{osm} (\text{m}^3) = 13,575E6 \text{ m}^3 \quad V_{fsm} (\text{m}^3) = 0,4735E6 \text{ m}^3$$

$$V_{agua\ evp.} (\text{m}^3) = 100 C_p f_M [(1/0,15) - (1/4,3)] = 13,101E6 \text{ m}^3$$

Rendimiento proceso por coprecipitación y pérdidas de litio etapa de purificación

$$\eta = 0,85, 0,85 = V_{osm} / V_{real\ sm}$$

$$V_{real\ sm} = V_{osm} / 0,85 = 15,970E6 \text{ m}^3, V_{agua\ evp.} = 15,411E6 \text{ m}^3$$

Fuente: Elaboración propia

<sup>16</sup> 2021 SQM producción de carbonato de litio 108400 t.  
<https://www.statista.com/statistics/614132/lithium-production-of-sqm/>

Apartando los tiempos de proyecto relacionados con la captación y perforado de pozos salinos, implementación de sistemas de transporte del fluido hasta las celdas de evaporación, además del armado convencional de estas celdas en determinadas zonas del salar y los sistemas de drenaje inter celdas, entre otros.

El proceso operativo ( $t_{op}$ ) para concentrar por ejemplo el volumen de salmuera establecido cuadro 6 ( $15,970 E6 m^3$ ) respecto al contenido de litio, responde a dos tiempos principales: ( $t_1$ ) tiempo llenado de celdas<sup>17</sup> y ( $t_2$ ) tiempo de evaporación natural - separado de sales con la finalidad de concentrar la salmuera respecto al contenido de litio. Por lo tanto ( $t$ ) para este caso corresponde a:

$$t_{op} = t_1 + t_2$$

$$t_{op} = V_{0real} / Qa + V_{agua\ evap.real} / Qe$$

$$V_{0real} = 15,970 E6 m^3, V_{agua\ evap.real} = 15,411E6 m^3,$$

$$Qa^{18} = \text{Caudal pozos que alimentan las celdas}$$

$$(880 L.s^{-1}) = (2,281E6 m^3.mes^{-1}),$$

$$Qe^{19} = \text{Caudal de evaporación natural promedio } (3,082E6 m^3.mes^{-1}),$$

$$t_{op} \approx [15,970 E6 / 2,281E6] + [15,411E6 / 3,082E6]$$

$$t_{op} \approx 7 + 5, \quad t \approx 12 \text{ meses}$$

En consecuencia, este tiempo operativo considerando el tiempo de llenado y de evaporación para disponer y concentrar la salmuera respecto al litio, toma por lo mínimo un año, antes de pasar a la planta donde el  $Li^{+1}(ac.)$  se insolubiliza en combinaciones de carbonato e hidróxido sólido.

Si bien, el tiempo de llenado puede reducirse algo más aumentando el caudal, los resultados han demostrado efectos negativos para el medio ambiente y las fuentes de agua dulce [14]. Mientras que el tiempo de evaporación depende en gran medida de las condiciones físicas que entrega el lugar geográfico (radiación solar, temperatura del aire y actividad eólica), no es menor la contribución del diseño rectangular aplicado en la construcción de celdas de evaporación, caracterizadas por extensas áreas (mayor largo, menor ancho), y mínima profundidad para almacenar el volumen de salmuera suficiente ha ser evaporado. [15]

**b2) Evaporación en sistemas abiertos**

Conceptualmente la evaporación es un fenómeno físico líquido-vapor de superficie, caracterizado por una gradual transferencia de masa, cantidad de movimiento y energía entre moléculas cercanas a la superficie (frontera) de un líquido y el medio exterior. [15]

Bajo estas condiciones, las moléculas del líquido muy próximas a esta frontera provista con suficiente energía y velocidad superior a la media para vencer la tensión superficial del líquido, pueden separarse desde ésta, hacia el medio exterior, cambiando su estado de agregación de líquido a vapor.

Situación que puede prolongarse por el tiempo que sea necesario hasta agotar toda la fase líquida<sup>20</sup>. En consecuencia, Para estos sistemas abiertos la evidencia empírica determina una señal que se visualiza, por ejemplo, observando el cambio de volumen en función del tiempo que soporta una fase líquida expuesta a las condiciones psicométricas<sup>21</sup> y térmicas del medio que le rodea.

La representación más simple de todo este proceso de evaporación en sistemas abiertos, puede examinarse a partir de la humedad relativa ( $HR\%$ ) del aire en función de la absorción del vapor de agua ( $m_{vH2O}$ ). Representando ( $HR\%$ ) por:

$$HR\% = 100 [(m_{vH2O})_t / (m_{vH2O})_{st}]$$

Donde:  $HR\%$  = humedad relativa en porcentaje,  
 $m_{vH2O,t}$  = masa vapor de agua para la unidad de volumen del aire,  
 $m_{vH2O,st}$  = masa del vapor de agua en la unidad de volumen de aire saturado. Ambas a la misma temperatura.

Si la masa de vapor de agua ( $m_{vH2O}$ ) puede expresarse en función de la densidad y el volumen por:

$$m_{vH2O} = \rho_{vH2O} \cdot V_{vH2O}$$

La masa del vapor de agua en el aire para una condición máxima de saturación y otra parcial ambas a igual temperatura, será:

$$\text{Para una temperatura máxima de saturación: } m_{(vH2O)st} = \rho_{st} \cdot V_{st}$$

$$\text{Otra medida a la misma temperatura será: } m_{(vH2O)t} = \rho_t \cdot V_t$$

$$\text{No existiendo cambio de volumen: } V_{ts} = V_t = V$$

( $HR\%$ ) reemplazando masa y simplificando el volumen corresponde a:

$$HR\% = 100 [(m_{vH2O})_t / (m_{vH2O})_{st}]$$

$$HR\% = 100 [\rho_t / \rho_{st}]$$

Estableciendo la relación entre la medida instantánea de humedad de un volumen de aire respecto al mismo volumen de aire con el máximo de humedad (saturación), ambas medidas a la misma temperatura y en función de la densidad del vapor.

$$\rho_t = (\rho_{st} HR\%) / 100$$

Considerando la condición de estado ( $E_0$ ):

Para una masa de aire ( $m_t$ ) con determinada humedad relativa ( $HR_0$ ) a la temperatura ( $t$ ) por despeje de la densidad y reemplazo en la relación de humedad relativa, la expresión es:

$$m_t = \rho_{(t)} V_t$$

$$\rho_{(t)} = \rho_{(st)} (HR_t / 100)$$

$$m_t = \rho_{(st)} (HR_t / 100) V_t$$

De igual forma para la condición ( $E_t$ ) la masa de aire con determinada humedad relativa ( $HR_t$ ) a la temperatura ( $t_t$ ) será:

$$m_{t1} = \rho_{(t1)} V_{t1}$$

$$\rho_{(t1)} = \rho_{(st1)} (HR_{t1} / 100)$$

$$m_{t1} = \rho_{st1} (HR_{t1} / 100) V_{t1}$$

<sup>17</sup> Preparación y llenado de celdas de evaporación, áreas extendidas para las cinco etapas de reducción volumétrica.

<sup>18</sup> Actualmente el caudal de alimentación  $Q_a$  supera los  $822 L.s^{-1} = 2,131E6 m^3.mes^{-1}$ . SQM tiene previsto reducir el caudal de salmuera a ( $822 L.s^{-1}$ ) hasta el 2028. [14]

<sup>19</sup>  $Q_e = 10 L.m^{-2}.día^{-1} = 0,3m^3.m^{-2}.mes^{-1}$ , para el área que contiene el volumen de salmuera ha evaporar ( $10 Km^2$ ),  $Q_e = 3,082E6 m^3.mes^{-1}$ .

<sup>20</sup> En un sistema abierto, las moléculas que pasan a la fase vapor, no vuelven fácilmente a la fase líquida cuando el aire está en movimiento. En consecuencia, se difundirán a través de la fase gaseosa alejándose del contenedor y de la condición de equilibrio; (a deferencia de los sistemas cerrados donde se establece un equilibrio dinámico líquido-vapor en menor proporción y a temperaturas inferiores al punto de ebullición de los líquidos). Así, en el sistema abierto el líquido seguirá evaporándose hasta el cambio total de fase. La velocidad de evaporación depende de la presión de vapor del líquido y de la temperatura. [15]

<sup>21</sup> Comportamiento de las propiedades del vapor de agua y la variación de temperatura del aire húmedo.

Debido a la dilatación gaseosa, cuando  $T_1 > T$

$$V_{i1} = (V_i T_1) / T, \quad \text{temperaturas absolutas } T_1 \text{ y } T$$

Entonces la masa del vapor de agua que se difunde en el aire caliente respecto a la densidad para las condiciones ( $E_0$  y  $E_1$ ) será:

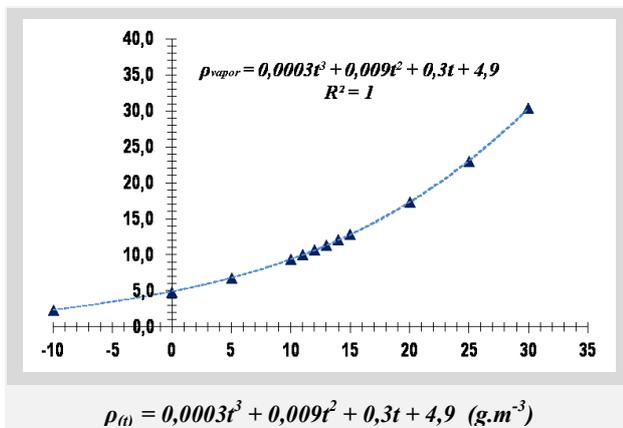
$$m_{vH_2O \text{ dif}} = m_{t1} - m_t$$

Reemplazando

$$m_{vH_2O \text{ dif}} = \rho_{(t1)} HR_{t1} / 100 (V_i T_1) / T - \rho_{(t)} HR_t / 100 V_i$$

$$m_{vH_2O \text{ dif}} = V_i / 100 \{ [\rho_{(t1)} HR_{t1} (273,15 + t_1) / (273,15 + t)] - \rho_{(t)} HR_t \}$$

Para el intervalo de temperatura  $-10$  a  $30^\circ\text{C}$  la densidad del vapor de agua ( $\rho_{mH_2O}$ ) en el aire puede aproximarse en función de la temperatura ( $t$ ) a través de la regresión siguiente [16]:



Modelo de comportamiento psicrométrico simulado para dos condiciones que se presenten durante varios días en este salar, considerando medidas de humedad relativa ( $HR\%$ ) y cambios de temperatura ( $t$  y  $t1$ )

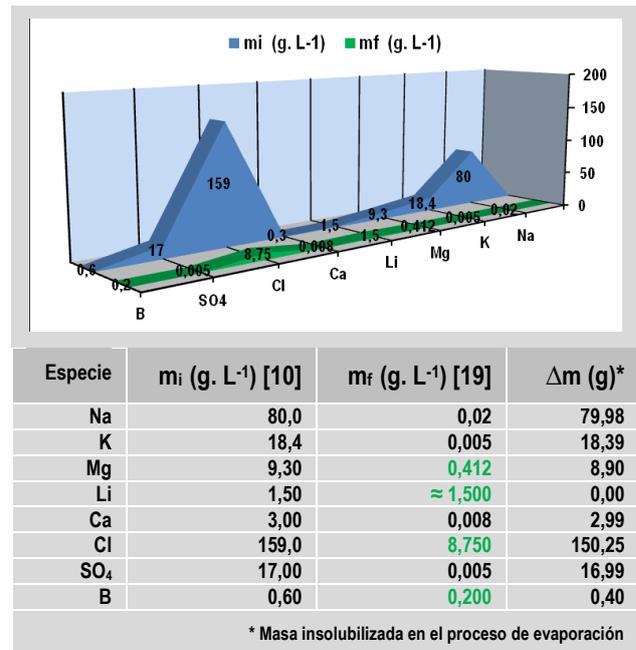
Medidas							
t(°C)	5	pt(g/m3)	3,00E-04	9,00E-03	3,00E-01	4,9	6,66
t1(°C)	20		125	25	5		0,01
HRt(%)	20		0,0375	0,225	1,5		890,57
HRt1(%)	50	pt1(g/m3)	3,00E-04	9,00E-03	3,00E-01	4,9	16,90
Vt(m3)	1		8000	400	20		757,32
T1/T	1,054		2,4	3,6	6		mvH2O(g) 7,57
Medidas							
t(°C)	-5	pt(g/m3)	3,00E-04	9,00E-03	3,00E-01	4,9	3,59
t1(°C)	15		-125	25	-5		0,01
HRt(%)	10		-0,0375	0,225	-1,5		534,61
HRt1(%)	40	pt1(g/m3)	3,00E-04	9,00E-03	3,00E-01	4,9	12,44
Vt(m3)	1		3375	225	15		498,73
T1/T	1,075		1,0125	2,025	4,5		mvH2O(g) 4,99
Medidas							
t(°C)	0	pt(g/m3)	3,00E-04	9,00E-03	3,00E-01	4,9	4,90
t1(°C)	20		0	0	0		0,01
HRt(%)	10		0	0	0		725,50
HRt1(%)	40	pt1(g/m3)	3,00E-04	9,00E-03	3,00E-01	4,9	16,90
Vt(m3)	1		8000	400	20		676,50
T1/T	1,073		2,4	3,6	6		mvH2O(g) 6,76
Medidas							
t(°C)	-10	pt(g/m3)	3,00E-04	9,00E-03	3,00E-01	4,9	2,50
t1(°C)	25		-1000	100	-10		0,01
HRt(%)	10		-0,3	0,9	-3		900,67
HRt1(%)	35	pt1(g/m3)	3,00E-04	9,00E-03	3,00E-01	4,9	22,71
Vt(m3)	1		15625	625	25		875,67
T1/T	1,133		4,6875	5,625	7,5		mvH2O(g) 8,76

Fuente: Elaboración propia extractando datos de [16], [17], [18]

Absorción de vapor de agua en gramos por cada  $\text{m}^3$  de aire según el modelo de comportamiento psicrométrico en este salar, considerando medidas de humedad relativa ( $HR\%$ ) y cambios de temperatura ( $t$  y  $t1$ ).

De esta manera, el aire al calentarse absorbe el vapor de agua desde la superficie también caliente de las celdas de evaporación y continua por el movimiento del aire (acción de los vientos). Proceso natural que permite preparar y exponer importantes volúmenes de salmuera para su concentración e insolubilización gradual de sales iónicas Indicadas en el cuadro 3. Las variaciones en el contenido de especies iónicas por efecto de la evaporación para una salmuera promedio de este salar se muestra en la tabla 4.

**Tabla 4**  
Variación contenido especies iónicas por efecto de la evaporación para una salmuera promedio



Fuente: Elaboración propia extractando datos de: [10], [19]

Solución mayoritaria en litio, cloruro, magnesio y boro, reduciéndose significativamente sodio, potasio, calcio y sulfato.

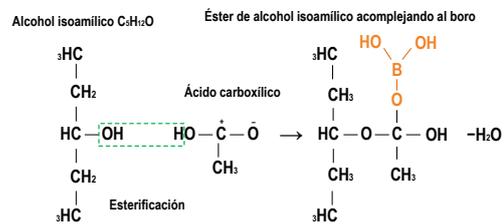
**b3) Proceso insolubilización de litio carbonato:**

La salmuera residual al 4,3 por ciento (%) enriquecida en cloruros se continúa concentrando hasta llegar al seis por ciento<sup>22</sup> (respecto al contenido iónico de litio). Así, la salmuera reducida aun más en magnesio, inicia el ciclo de transformación química.

**- Extracción de boro B(OH)<sub>3</sub>:**

Para separar el boro B(OH)<sub>3</sub>, la salmuera es sometida a extracciones líquido-líquido utilizando ésteres del alcohol isopropílico<sup>23</sup>, alcoholes superiores, dioles, disolventes y

<sup>22</sup> Por encima de esta concentración empieza a insolubilizarse el compuesto carnalita de litio: LiCl · MgCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, compuesto que reduce el rendimiento de producción de carbonato de litio. [10]



fijadores de fase. Separando la fase inorgánica de la fase orgánica, donde los compuestos bóricos como el ( $H_3BO_3$ ) ácido bórico es más soluble y se puede recuperar por destilación esta fase orgánica.

**- Primera separación Ca, Mg y  $SO_4$  residual:**

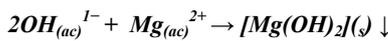
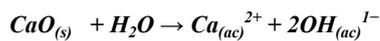
La fase inorgánica es tratada con carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ) y una mínima cantidad de cal (óxido de calcio  $CaO$ ). Adición que insolubiliza el magnesio y calcio en combinaciones químicas independientes de carbonatos, y el sulfato iónico, formando sulfato de calcio. Separando estos precipitados; la salmuera resultante es sometida a una segunda separación, reacción química con cal (óxido de calcio  $CaO$ ).

Finalizada esta primera separación, la relación de masas iónicas entre litio y magnesio en la salmuera residual es aproximadamente de:

$$[Li_{(ac)}^{1+} / Mg_{(ac)}^{2+}] = 48,5 \quad (a)$$

**- Segunda separación  $Mg(OH)_2$  insolubilizado:**

Para reducir aún más la cantidad de magnesio, la salmuera filtrada de la primera separación es tratada con cal en polvo ( $CaO$ ), que insolubiliza una significativa cantidad de magnesio en combinación química hidróxido:



**Solubilidad del hidróxido de magnesio  $[Mg(OH)_2]$ :**  
 0,0009 g /100 g de solución; ara un amplio rango de temperatura [20]

A diferencia de la posible formación de ( $LiOH$ ) y/o ( $LiOH \cdot H_2O$ ) hidróxido de litio e hidróxido de litio monohidratado que por ser compuestos de alta solubilidad (ver criterio termodinámico tabla 3) se mantiene en solución.

Finalizada esta segunda separación, la relación de masas iónicas entre litio y magnesio en la salmuera filtrada es aproximadamente de:

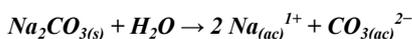
$$[Li_{(ac)}^{1+} / Mg_{(ac)}^{2+}] = 500 \quad (b)$$

**b4) Carbonatación:**

Conseguida la relación (b), la masa iónica de magnesio se reduce casi por completo para estar en equivalencia menor con la solubilidad del carbonato de magnesio:

**Solubilidad del carbonato de magnesio  $[MgCO_3]$ :**  
 0,0106 g /100 g de solución,  
 0,00303 g  $[Mg^{2+}]$  / 100 g de solución;  
 para un amplio rango de temperatura [20]

Masa iónica de magnesio que no interfiera grandemente ni compite en la insolubilización del carbonato de litio. Permitiendo que una vez filtrada la salmuera resultante; en ésta, se adicione carbonato de sodio sólido ( $Na_2CO_3$ ).



$Mg_{(ac)}^{2+}$  (ac),  $2 Li_{(ac)}^{1+}$  (ac) se insolubiliza

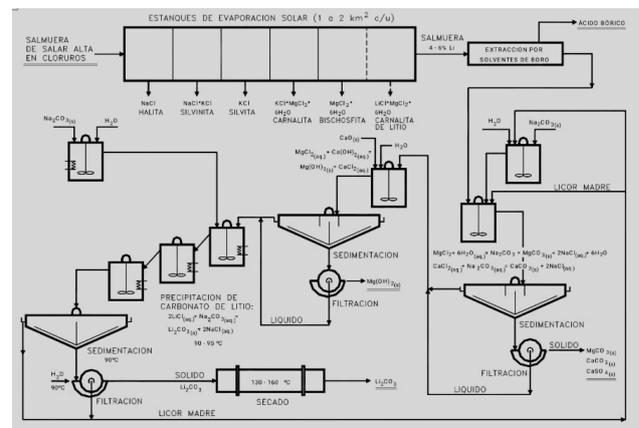


**Solubilidad del carbonato de litio  $[Li_2CO_3]$ :**  
 1,49 - 0,0081(°C) g  $[Li_2CO_3]$  /100 g de solución  
 para la temperatura de reacción 80°C  
 = 0,842 g  $[Li_2CO_3]$  /100 g de solución  
 0,15 g  $Li^{1+}$ /100 g de solución [20]

Para recuperar desde un volumen constante de salmuera tratada, aproximadamente el 90 por ciento de litio en referencia con el contenido inicial proveniente de las salmueras naturales.

Insolubilizado de carbonato de litio filtrado en prensa, para luego el prensado llevar a un proceso de lavado y secado. Obteniéndose el carbonato de litio sólido ( $Li_2CO_3$ ) con una pureza mayor al 99,5 por ciento.

**Diagrama completo proceso seguido por SQM para la producción de carbonato de litio**



Fuente: [13]

Sin embargo, efectuando un tratamiento posterior:

- Disolviendo el compuesto en agua carbonatada, para obtener bicarbonato soluble ( $LiHCO_3$ ), filtrando la solución y a continuación calentando este filtrado, el bicarbonato de litio se descompone en  $CO_2$  y carbonato; permitiendo así, aumentar la pureza del producto hasta un 99,9 por ciento. [9]

El carbonato de litio al 99,9 por ciento es comercializado a mayor precio como carbonato de litio ( $Li_2CO_3$  grado pellets battery).

COMPOSICIÓN DE ACUERDO A NORMAS DE CALIDAD Carbonato de litio grado pellet battery [21]:						
Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 99,9 % , Impurezas 0,1%						
Composición de impurezas (mg elemento. kg <sup>-1</sup> de producto) menor a:						
Na 20	K 10	Mg 10	Ca 25	Cl <sup>-</sup> 20	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 30	B 5
Si 40	Si 40	Pb 5	Mn 5	Al 2	Fe 2	Cu 2

**Perspectiva actual del proceso para insolubilizar el litio desde salmueras freáticas.**

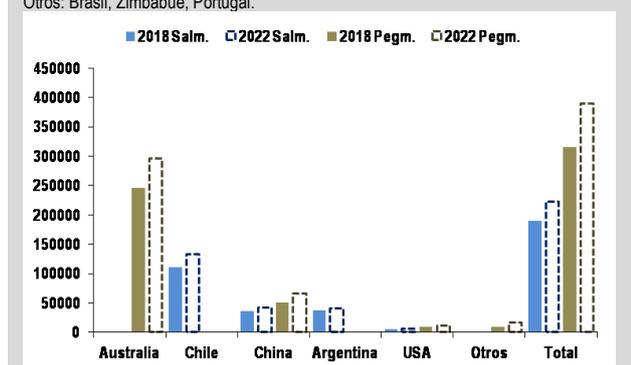
La descripción efectuada sobre este aprovechamiento de recursos naturales (salmueras freáticas) a través de un emplazamiento industrial con fines comerciales, permite puntualizar los siguientes aspectos:

Proceso especial que por sus características geográficas y climáticas del salar (cuadro 1) además de presentar en la composición química promedio de la salmuera (mayor contenido iónico de litio), ver cuadro 2. Ha promovido que las producciones de otros salares se fueran adecuando para lograr procesos competitivos similares al del salar de Atacama, es así, que desde el año 2015 a la fecha los salares ubicados en cuatro países han ido incrementando su capacidad instalada para producir carbonato de litio a partir de salmueras, destacando las producciones de Chile y Argentina con incrementos provisionales del 19 y 7 por ciento respectivamente, y no menos importantes son los incrementos efectuados en China<sup>24</sup> y Estados Unidos de Norteamérica (USA)<sup>25</sup> reactivando la producción desde salmueras. Ver tabla 5.

**Tabla 5**  
**Producción carbonato de litio a partir de salmueras y pegmatitas, capacidad instalada<sup>26</sup>**  
**2018 proyectada al primer semestre de 2022**

t Li2CO3		t Li2CO3		Δ(%)	t Li2CO3		t Li2CO3	
2018 Salm.	Australia	2022 Salm.	Australia		2018 Pegm.	2022 Pegm.	2018 Pegm.	2022 Pegm.
Australia	0	Australia	0		Australia	246269	Australia	295522
Chile	111251	Chile	133501	19	Chile	0	Chile	0
China	35398	China	42478	10	China	50569	China	65739
Argentina	37926	Argentina	40581	7	Argentina	0	Argentina	0
USA	5563	USA	6119	10	USA	9102	USA	11833
Otros	0	Otros	0		Otros	9608	Otros	16334
<b>Total</b>	<b>190138</b>	<b>Total</b>	<b>222678</b>		<b>Total</b>	<b>315547</b>	<b>Total</b>	<b>389428</b>
		<b>G.Total</b>	<b>505685</b>				<b>G.Total</b>	<b>612106</b>

Otros: Brasil, Zimbabue, Portugal.



Fuente: Elaboración propia sobre información de [22]

Estableciendo que la demanda actual de carbonato de litio (purezas 99,5 y 99,9 por ciento) es mayor al millón de toneladas y hasta 2030 se espera que ascienda a más de 2 millones [23]. En consecuencia, la capacidad instalada actual es insuficiente, aún sumando ambas producciones (salmueras y pegmatitas), lo que origina y originará a corto plazo un déficit de producción y aumento desmedido en los precios de colocación en los mercados mundiales

especialmente del carbonato de litio grado pellet battery (que en 2022 alcanzó el precio de 70000 dólares la t,) <https://reportacero.com/cotiza-en-dls-70000-tonelada-de-carbonato-de-litio/>. Para el año 2018 el precio de la tonelada bajó al 50 por ciento de su valor (8000 dólares la t) cerrando la oferta en un cinco por ciento mayor a la demanda <https://reportacero.com/cotiza-en-dls-70000-tonelada-de-carbonato-de-litio/>.

Sin embargo, desde el año 2020 a 2022 las condiciones son diferentes y marcan un incremento significativo en la demanda que provoca desequilibrios en la producción e inestabilidad de precios de comercialización. Frente a esta situación, los demandantes (productores de cátodos litados y la industria del móvil eléctrico) presionan sobre los ofertantes para que aumenten las producciones desde salmueras y pegmatitas<sup>27</sup>; en el caso de las primeras, esta acción productiva de gran escala, comienza a causar complicaciones ambientales con los recursos hídricos cercanos al centro de explotación de los salares (caso Atacama)<sup>28</sup> [14].

Aún siendo la facilidad energética (evaporación natural que aprovecha las condiciones psicométricas de los salares) y el uso de reactivos químicos comunes para la etapa de insolubilización, además de la factibilidad para comercializar los otros elementos en combinaciones químicas específicas (boro = ácido bórico, potasio = cloruro de potasio, sodio = carbonato), los tres factores positivos importantes del proceso productivo tradicional.

La característica limitante del gran volumen de salmuera freática que se necesita extraer, evaporar y concentrar para que el contenido de litio<sup>29</sup> (ver cuadro 6) ingrese en el rango de concentraciones adecuadas que permiten desarrollar el proceso de insolubilización del carbonato de litio con éxito; no obstante, el tiempo de operación demasiado lento, y que aumenta más en otros salares con menores tasas de evaporación y contenido iónico de litio deficiente respecto al sodio, magnesio y boro (ver cuadros 1, 2 y proceso de insolubilización combinación química carbonato), además de los problemas ambientales y las fluctuaciones en el mercado internacional de sales de litio, están causando preocupación sobre el futuro minero-comercial de explotación de las salmueras freáticas (salares) a gran escala y la expansión de su capacidad instalada. Extendiéndose esta situación también a la explotación de fuentes pegmáticas.

Motivo suficiente que ha impulsado a muchos centros universitarios de investigación e investigadores en nuevos materiales con efectos de superficie (adsorción),

<sup>24</sup> Aprovechamiento de la salmuera continental de la cuenca de Qaidam en la provincia de Qinghai con aproximadamente 33 lagos salinos. El primero desarrollo productivo de nueve puntos de extracción de salmueras emplazado en el lago Qarhan o Chaeran, actualmente es la principal fuente de potasa (KCl) China. La producción de litio de otros lagos en el área se retrasó principalmente por encontrar salmueras con proporciones de magnesio/litio altas (40/1 y 60/1). No obstante, actualmente se explotan salmueras con mucho menores relaciones magnesio/litio provenientes de los lagos Tajanaier (meseta tibetana), estimando que las reservas de litio están cuantificadas en 940000t. Existen también otros proyectos: Zhabuye o Chabyer, donde la producción comenzó en 2005 a partir de una salmuera con un contenido en litio de 0,12 por ciento, y producción potencial de carbonato de litio menor a 8000000 t de Dangxiangscuo (DXC) que explotará salmueras para obtener 1000000 t de Carbonato de litio. [24]

<sup>25</sup> Reapertura y producción salmueras de (Silver Peak Nevada USA), comparativamente exige menores costos de producción, respecto al proceso minero de extracción desde pegmatitas (espodumena). [23]

<sup>26</sup> En 2015 Chile tenía una producción igual a 55892 t y la Argentina 19163t. [23]

<sup>27</sup> Ingreso al mercado internacional nuevos productores con alto potencial de explotación: Brasil, Portugal, México.

<sup>28</sup> En 2021, las comunidades indígenas que viven en los alrededores del salar de Atacama, Antofagasta-Chile, pidieron a las autoridades que suspendieran los permisos de operación de SQM o que la obligaran a reducir sus operaciones hasta presentar un plan de cumplimiento ambiental. En respuesta SQM presentó un proyecto para reducir la extracción de agua y salmuera, limitando la extracción de agua a (120 L.s<sup>-1</sup>) de los pozos Mullay-1, Allana-1, Socaire-5 y CA-2015 hasta 2028. En cuanto a la salmuera, SQM pretende reducir la extracción a (822 L.s<sup>-1</sup>) en el mismo periodo. Además el ente regulador ambiental de Chile en 2016 acusó a SQM por extraer en exceso salmuera rica en litio del salar de Atacama, aspecto que obligó a SQM a desarrollar un plan de 25 millones de dólares para volver a cumplir con sus operaciones bajo estándares internacionales muy rigurosos sobre mejores prácticas ambientales y sociales (Estándares para el Aseguramiento de la Minería Responsable IRMA).[14]

<sup>29</sup> Condición importante: mayor cantidad de litio y mínimos contenidos de magnesio y boro para la etapa de carbonatación, especialmente si la producción busca la pureza del 99,9 por ciento (grado pellet battery).

distribución de reparto, tratamiento de aguas a través de procesos de difusión utilizando tecnologías de membrana y sistemas electroquímicos de separación, empresas del rubro además de star-up<sup>30</sup>, ha incursionar y sugerir nuevos procesos tecnológicos para recuperar en lo posible, de manera selectiva y rápida el elemento litio desde salmueras naturales. Destacando entre otros<sup>31</sup> dos métodos que utilizan superficies adsorbentes y otro de distribución de reparto entre líquidos inmiscibles. [26]

- Adsorción física Líquido-sólido
- Adsorción química Intercambio iónico líquido-sólido
- Extracción con solventes líquido-líquido

El mecanismo de transferencia de masa que caracteriza este contacto líquido-sólido (adsorción física o química) comprende cinco etapas, marcando en su complejidad una de estas etapas la velocidad del proceso [27]:

1. Movimiento de partículas desde la solución (adsorbato) hasta la superficie externa de las partículas adsorbentes,
2. Movimiento de (adsorbato) a través de los poros del (adsorbente) hasta los centros activos de adsorción,
3. Adsorción:
  - 3.1. Efecto de fuerzas débiles intermoleculares (adsorción física).
  - 3.2. Formación enlaces covalentes temporales (adsorción química),
4. Movimiento de adsorbato desde los centros activos hacia los poros del adsorbente (acción iniciada por efecto de un agente perturbador externo),
5. Desorción reversible de adsorbato desde los poros del adsorbente hacia la solución.

**c) Adsorción física líquido-sólido**

La adsorción aprovecha la capacidad que manifiestan sólidos granulares y porosos (adsorbentes)<sup>32</sup> para atraer sobre su área sustancias que provienen de agregados materiales (gases y líquidos). En el caso de las soluciones, cuando estas mantienen contacto macro con un adsorbente se desarrollan fuerzas intermoleculares temporales micro (fuerzas débiles de Van der Waals) que atraen hacia la superficie del adsorbente los componentes de la solución (adsorbato).

Proceso de alta reversibilidad que permite separar los adsorbato por aumento de temperatura o el contacto con otra solución (resorción que regenera las condiciones iniciales del adsorbente), dejando el adsorbato elegido, inmerso en una nueva solución donde puede ser el componente mayoritario.

<sup>30</sup> Emprendimientos novedosos centralizados en proceso tecnológicos de laboratorio escalados a nivel plan de negocios modificables con la oportunidad y el tiempo. Se diferencia de una empresa tradicional por la manera de aplicar y desarrollar un plan de negocios determinado.

<sup>31</sup> **Métodos separativos de concentración no selectiva:** Destilación, paso a través de membranas (ósmosis directa e inversa, membranas de condensación).

**Métodos separativos de concentración selectiva:** Flotación iónica, paso a través de membranas (electrodialisis, nano filtración), celdas electroquímicas, precipitación química de productos de muy escasa solubilidad específicos para el litio. [25]

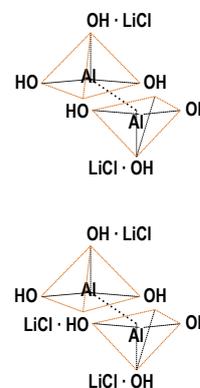
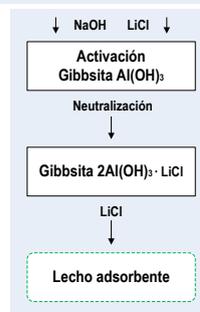
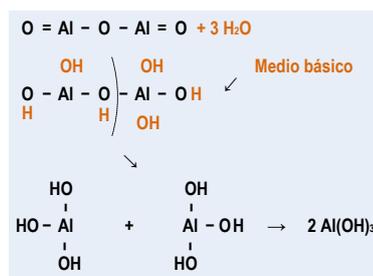
<sup>32</sup> Entre estos materiales adsorbentes están: las arcillas naturales (tierras de Fuller), Arcillas activadas (bentonitas), bauxita (alúmina hidratada y activada 450 a 1500°C), alúmina (óxido de aluminio), carbones activados, silica gel (obtenido por tratamiento ácido del silicato de sodio), tamices moleculares (cristales sintéticos de aluminio silicatos metálicos porosos) celdas reticulares cristalinas que pueden adsorber de acuerdo con el tamaño molecular de los adsorbato regulando el diámetro de los canales de pasaje y también considerando la polaridad y saturación de éstos. [27]

**c1) Adsorción sobre alúmina hidratada (Gibbsita)<sup>33</sup>**

Este método separativo proviene de investigaciones que culminaron con el registro de dos patentes importantes:

- La primera presentada en 1985 por los investigadores W.C. Bauman, y J. L. Burba, que plantea el uso de alúmina hidratada poli cristalina (tipo gibbsita) que inserta por infusión hidróxido de litio para adsorber y resorber en lechos columnares el elemento litio contenido en columnares salmueras naturales y/o residuales. [28]
- La segunda presentada en 2015 por los investigadores Cheng, Ch. H., Switzer, J. R., Nieman, J., que también usa alúmina hidratada (gibbsita) incorporando por intercalación hidróxido de litio en lechos columnares para adsorber y resorber el elemento litio contenido en salmueras naturales y/o residuales (ver cuadro 7). Propuesta que aprovecha las soluciones de adsorbato (litio) aislado para seguir aplicando operaciones intensivas de separación, concentración y purificación (nanofiltración, ósmosis inversa, ósmosis directa, precipitación divalente e intercambio iónico a través de resinas sintéticas). Uso de todas estas operaciones fisicoquímicas que buscan obtener mayores proporciones de cloruro litio altamente purificado. [29]

**Cuadro 7**  
**Preparación adsorbente activo (perspectiva estructural)**  
**Hidratación alúmina en medio básico, e intercalado de LiCl**



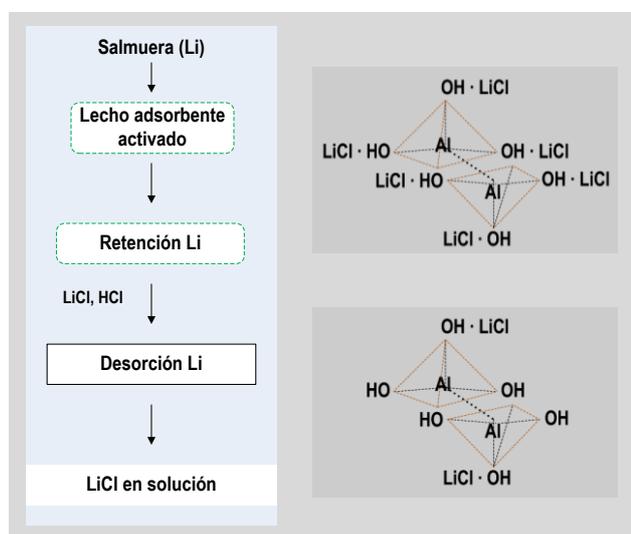
Fuente: Elaboración propia sobre información de: [28], [29]

<sup>33</sup> Estructuralmente la gibbsita está formada por capas o láminas de octaedros de hidróxido de aluminio Al(OH)<sub>3</sub>, (octaedros formados por iones de aluminio Al<sup>3+</sup> y grupos hidroxilo (OH-)). Láminas eléctricamente neutras que se mantienen unidas por cargas residuales.

Considerando que el primer y segundo intercalado de litio en la estructura de alúmina hidratada (activación del adsorbente), se produce a partir del contacto con una solución iónica de cloruro de litio. Es probable que en algún momento los iones litio y cloruro interactúen muy rápido iónicamente con grupos oxidrilo de la estructura, restituyendo así, la neutralidad de carga y la formación de moléculas adsorbidas en la estructura de alúmina. Ver cuadro 7.

Desde la perspectiva cinética de avance del proceso, el intercalado de litio en la estructura, plantea una etapa de iniciación de adsorción (activado de alúmina), continuando con la etapa de propagación (retención de *LiCl*) al añadir volúmenes de salmuera que contienen cantidades variables del elemento litio, para llegar a la finalización caracterizada por la (desorción del *LiCl*). Ver cuadro 8.

**Cuadro 8**  
Propagación y finalizado proceso de adsorción y desorción de *LiCl* a partir de salmueras sobre alúmina hidratada



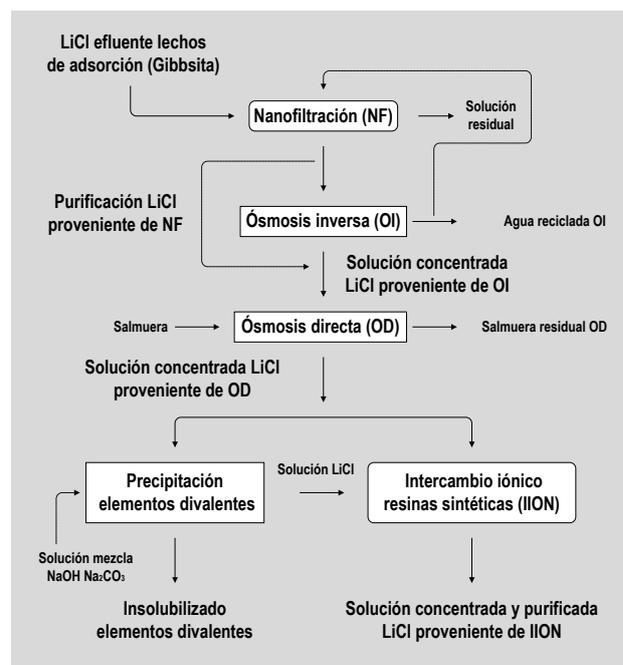
Fuente: Elaboración propia sobre información de: [28], [29]

La desorción de (*LiCl*), utilizando soluciones diluidas de ácido clorhídrico o cloruro de litio, además requiere lavar las columnas con reiterados volúmenes de agua. En consecuencia, este gran volumen efluente arrastra partículas coloidales de alúmina y para su separación; la propuesta de Cheng, Ch. H., Switzer, J. R., Nieman, J., incorpora el tratamiento del efluente a través de membranas para nanofiltración<sup>34</sup>, que similar a un proceso de filtrado común a través de un material poroso; permiten el paso de estas partículas coloidales y retiene los componentes de mayor tamaño (donde se encuentra el litio iónico diámetro  $\approx 6,8nm$ ) y otros iones. [30]

Removiendo la solución residual posterior al nanofiltrado en un menor volumen, con el propósito de reducir aun más éste (concentrar el contenido de litio), sin la intervención de procesos evaporíticos. Cheng, Ch., et. al., proponen aplicar dos procesos uno de ósmosis inversa<sup>35</sup>

y otro osmosis directa<sup>36</sup>. Finalmente para aumentar la pureza del producto (*LiCl*) sugieren la precipitación de elementos divalentes (trazas de *Ca*, *Mg*) e intercambio iónico sobre resinas sintéticas. En el cuadro 9 se presentan todas las operaciones fisicoquímicas requeridas para concentrar y purificar el cloruro de litio (*LiCl*) y su posterior insolubilización en combinación química de carbonato de litio grado (pellets battery: 99,9 por ciento *Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>* de pureza).

**Cuadro 9**  
Propuesta de Cheng, Ch. H., Switzer, J. R., Nieman, J., 2015, Medios fisicoquímicos para concentrar y purificar el *LiCl*



Fuente: Elaboración propia sobre información de: [28], [29]

Comparativamente este proceso innovador, respecto al proceso tradicional. Busca aislar y concentrar importantes cantidades del elemento litio desde las salmueras, sin aplicar el proceso de evaporación natural, además para la insolubilización en combinación carbonato de litio grado pellet battery, propone prescindir de la solubilidad diferencial, que separa compuestos de litio de calcio y magnesio principalmente. Utilizando todos los medios operativos mostrados en el cuadro 9.

Tanto W.C. Bauman, y J. L. Burba, como Cheng, Ch. H., Switzer, J. R., Nieman, J., indican que el proceso de adsorción de litio utilizando alúmina hidratada, se efectúa en una columna de adsorción que contiene un lecho lleno de alúmina hidratada y activada con litio, y es a través de ésta, que la salmuera caliente (65 a 90°C) percola por el medio poroso favoreciendo la retención temporal del litio en los sitios activos de la alúmina hidratada, dejando la columna una solución efluente disminuida en contenido másico de litio, y en el adsorbente, retenido un contenido másico de litio equivalente a la diferencia:

$$mLi_{\text{adsorbido alúmina}} = m_0 Li^{l+}_{(ac)} - m_f Li^{l+}_{(ac)}$$

<sup>34</sup> Paso de un fluido regulado por presión a través de membranas semipermeables tamaño de poro 1 a 0,1 nm (nanómetro nm = 1E-9m) reteniendo sales y solutos con moléculas pequeñas Ca, Mg pudiendo atravesar la membrana, moléculas que tienen nano tamaños rango 1 a 0,1nm.

<sup>35</sup> Procedimiento similar a la nanofiltración, la diferencia está, en el tamaño de poro de la membrana < 0,1 nm que retienen especialmente iones mono y bivalentes.

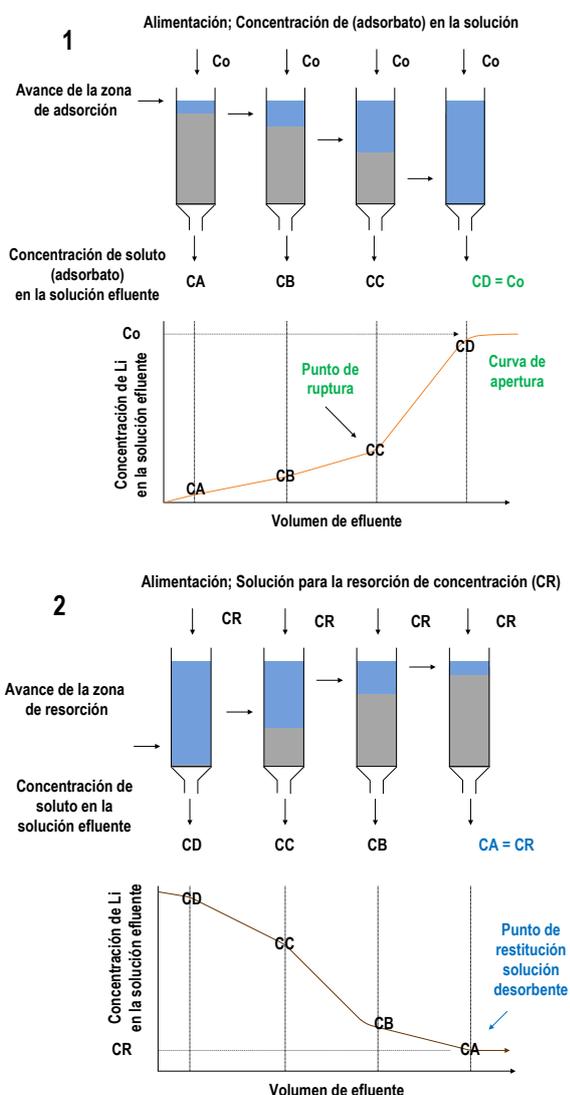
<sup>36</sup> Intercambio de agua a través de una membrana que naturalmente se verifica por acción de la presión osmótica para equilibrar la concentración de un soluto entre dos soluciones por transferencia de agua desde la solución diluida hacia la solución con mayor concentración. El proceso inverso que aplica presión se denomina ósmosis inversa.

Concluido el proceso de adsorción, para recuperar el litio desde el adsorbente (desorción), se lava el lecho con agua (1,2 a 1,4 L por cada volumen de espacio vacío que tenga la columna), eliminado este volumen de agua. Posteriormente se deja fluir a través del lecho una solución diluida de *LiCl* (0,1 a 0,3 g. L<sup>-1</sup>) a 65°C.

W.C. Bauman, J. L. Burba, Cheng, C., H., et. al., indican que el proceso de adsorción de litio utilizando alúmina hidratada, tiene un alto rendimiento para la recuperación del litio debido a la selectividad de la alúmina hidratada en la retención temporal del cloruro de litio en sus centros activos. Sin embargo, aun siendo alto el rendimiento de recuperación, una fracción pequeña de los demás elementos presentes en las salmueras, es arrastrada hacia la solución efluente, por mecanismos poco conocidos actualmente, asumiendo que uno de los más importantes es la difusión molecular<sup>37</sup>.

**c2) Adsorción y resorción, comportamiento general**

**Cuadro 10**  
**Comportamiento de la adsorción (1) y resorción (2)**



Fuente: Elaboración propia sobre información de [31]

<sup>37</sup> Movimiento espontáneo de moléculas provocado por una gradiente de concentración zonal entre dos medios, que busca una distribución uniforme de sustancias en ambos medios, en este caso: contacto entre el adsorbente y la salmuera.

En el cuadro 10, para la condición (1) se muestran cuatro secuencias del comportamiento general que tiene la adsorción sobre sustancias porosas (adsorbentes). En la primera secuencia (a), el adsorbato en solución interactúa rápidamente con la parte superior del adsorbente, reteniendo por completo una fracción de soluto de la solución. En consecuencia, la solución efluente no manifiesta la presencia del adsorbato. En la secuencia (b) a medida que avanza el proceso, aumenta la zona de adsorción del soluto, sin embargo la presencia de adsorbato en la solución efluente no es significativa. En la secuencia (c) se incrementa la zona de adsorción y además en la solución efluente la presencia del adsorbato es significativa, estableciendo el punto de ruptura que permite para la secuencia (d) alcanzar la concentración inicial del soluto; secuencia que determina el tipo de curva de apertura que caracterizará al proceso de adsorción específico.

La variación en la concentración del adsorbato (cuatro secuencias), es una señal del avance de adsorción y explica que para alcanzar la capacidad de retención en un lecho columnar adsorbente específico, es necesario percolar un volumen de solución definido.

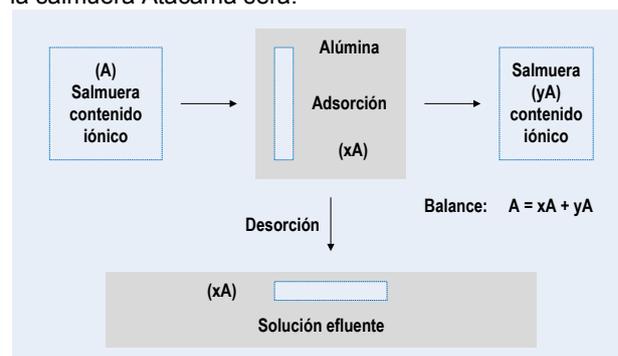
De igual forma, en el cuadro 10 para la condición (2), se muestran las secuencias de resorción, que al remover continuamente el adsorbato del lecho columnar, va aumentando la concentración del soluto en la solución efluente hasta el punto donde removido el adsorbato, se restituye la concentración de solución diluida usada para el proceso de resorción.

Considerados ambos procesos, el volumen efluente necesario tanto para la adsorción como para la resorción tiene variaciones muy significativas que dependen del material adsorbente, la cantidad de adsorbente empacado en el lecho columnar, la temperatura, el caudal de percolación y la concentración del soluto de percolación. Factores coincidentes en un comportamiento genérico relacionado con el volumen utilizado en procesos de resorción (solución diluida), que se hace muy grande en referencia con el volumen utilizado en procesos de adsorción.

**c3) Aplicación hipotética para la adsorción y resorción del *LiCl* (salar de Atacama)**

**c3.1) Aproximación preliminar**

Considerando que el proceso de adsorción se manifiesta por la relación mínima (*mLi/masa Gibbsita = 1/20*), hasta agotar su capacidad, la concentración promedio de litio en la salmuera Atacama será:



En consecuencia, para este primer ciclo de adsorción se necesitarían 8,5 L de salmuera natural que percolando la

columna adsorbente llena de alúmina hidratada (183,4 g), adsorba 1,5 g de  $Li^{1+}$  equivalente a 9,17 g de  $LiCl$ . Cantidad que para ser resorbida desde el lecho fijo columnar, requiere el paso de 24,8 L de solución diluida de  $LiCl$  ( $0,3 \text{ g} \cdot L^{-1}$ ), que desaloja del lecho columnar el litio adsorbido más el contenido de litio: 9,17 g de  $LiCl$  proveniente de la salmuera natural y 7,44 g de  $LiCl$  proveniente de la solución desorbente, y una cantidad mínima de elementos de la salmuera natural que acompañan esta solución debido a un efecto inevitable de arrastre por difusión molecular ( $\approx 2,8 \text{ g}$ ). Tabla 6.

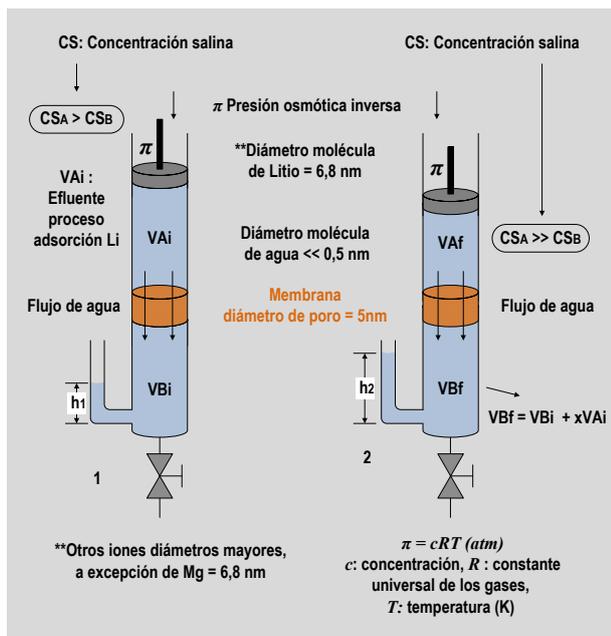
**Tabla 6**  
Adsorción desorción salmuera de estudio

Adsorción: 1,5 g $Li^{1+} \equiv$ [9,17g $LiCl/183,4 \text{ g Gibbsita}$ ] →		Volumen (8,5 L) salmuera, soluto (1,5 g $Li^{1+}$ ). $L^{-1}sm$		
Desorción: 1,2L Solución diluida (0,3 $g \cdot L^{-1}$ ) $LiCl/10 \text{ g de adsorbente}$ →		Volumen requerido (24,8 L) $0,3 \text{ g} \cdot L^{-1} LiCl_{se}$		
Variación de impurezas (dos por ciento proceso de adsorción)				
Especie	$mSm$ ( $g \cdot L^{-1}$ ) Inicial	$mSe$ ( $g \cdot 24,8L^{-1}$ ) Por difusión	Pellet Battery (g) Mínimo exigido	Reducción (%)
Na	80	1,6	0,02	98,75
K	18,4	0,368	0,01	97,28
Mg	9,3	0,186	0,01	94,62
Ca	3,0	0,06	0,025	58,33
$SO_4$	17	0,34	0,03	91,18
B	0,6	0,012	0,005	58,33

Fuente: Elaboración propia

Masa iónica total que se encuentra en un volumen muy grande de agua. Situación que al prescindir de la evaporación como el medio por el cual se puede concentrar el contenido de litio. Utiliza un proceso de Ósmosis inversa.

**c3.2) Ósmosis inversa**



Fuente: Elaboración propia

**Figura 1:** Ósmosis inversa, comportamiento de la membrana en función al diámetro molecular de los iones

La ósmosis inversa como proceso tecnológico utilizado para reducir el volumen de la solución efluente, forzando por presión el paso del agua, desde una solución con mayor contenido salino hacia otra solución de menor contenido salino a través de membrana semipermeable, se muestra en la figura 1.

Es así, que por efecto de la (presión osmótica inversa) forzando el paso del agua desde la solución efluente hacia la otra cámara, se disminuye el volumen de solución efluente variando la presión osmótica inversa en la cámara superior y fijando los caudales para los flujos de ingreso y salida de ambas cámaras. En consecuencia, el balance general de materia considera lo siguiente:

Cambios en la concentración inicial, solución efluente:

Si el contenido de litio  $m_o$  no varía sustancialmente, efectuado el proceso de  $OI$  a presión mayor a la presión osmótica  $\pi$  por determinado y tiempo, las variaciones en concentración corresponden a:

$$C_{fi} > C_{oi}$$

$$C_{oi} = m_o / V_{oi} \rightarrow C_{fi} = m_o / V_{fi} = (V_{oi} - x)$$

$$C_{oi} V_{oi} = C_{fi} (V_{oi} - V_x) \quad , \quad C_{oi} V_{oi} = C_{fi} (V_{oi}) - C_{fi} V_x$$

$$C_{oi} V_{oi} - C_{fi} (V_{oi}) = C_{fi} V_x \quad (7)$$

$$V_{oi} (C_{oi} - C_{fi}) = C_{fi} V_x$$

$$[V_{oi} (C_{fi} - C_{oi})] \cdot [C_{fi}]^{-1} = V_x \quad (8)$$

Cambios en la cámara de agua: (menor concentración salina), considerando que el volumen  $V_x$  atraviesa la membrana:

$$V_{H_2O} = V_{oH_2O} + V_x \quad (9)$$

Por lo tanto si la concentración respecto al  $LiCl$  es:

$$[16,61 \text{ g} \cdot L^{-1} = 0,016 \text{ (mol} \cdot L^{-1}) M$$

$$\Pi = cRT = 0,016 \text{ mol/L (0,0821 atm L / mol K) (273,15 + 65)K} = 0,44 \text{ atm (459 kg} \cdot \text{cm}^{-2})$$

Aplicando una presión osmótica inversa mayor o igual a 1 atm, y regulando los flujos de ingreso de la solución efluente caliente a  $65^\circ C$ ; además estableciendo un tiempo de filtrado que permita reducir significativamente el volumen de la solución efluente. La variación de volumen en general es factible y por las condiciones del proceso puede llegar hasta un 70 por ciento, esto significa reducir el volumen de la solución efluente a (7,44L) y aumentar la concentración de  $LiCl$  a  $0,053M$  (3,3 veces más).

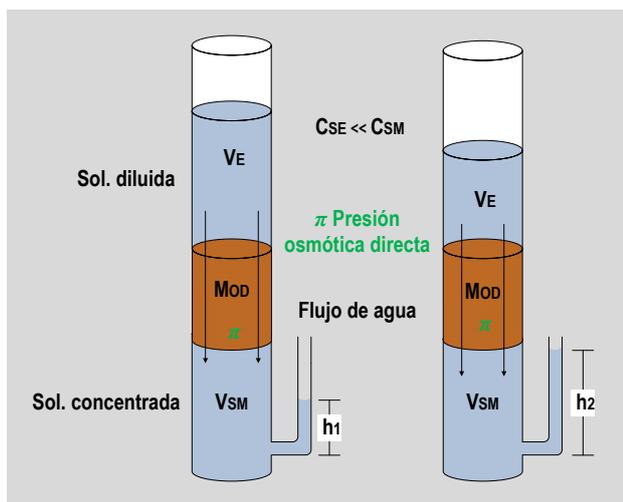
**c3.3) Ósmosis directa**

Si a esta solución proveniente del proceso de ósmosis inversa, se trata por un proceso de ósmosis directa, una reducción mayor de volumen es posible. Ver figura 2.

De manera que el volumen efluente (7,44L) de acuerdo con la concentración de  $LiCl$   $0,053M$  y disminuyendo la temperatura a  $15^\circ C$  ( $273,15 + 15 = 288,15 \text{ K}$ ) ejerce una presión osmótica de:  $1,47 \text{ atm}$  ( $1519 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ). Presión que permite determinar la mínima concentración de la solución salina concentrada hacia dónde fluye el agua.

$$1,470 \cdot [0,0821 \cdot (273,15 + 15^\circ C)]^{-1} = C_{sol. salina}$$

$$C_{sol. salina} \geq 0,062 \text{ M preferentemente NaCl}$$



Fuente: Elaboración propia

Figura 2: Ósmosis directa, flujo de agua desde la solución diluida hacia la solución más concentrada

En consecuencia, a través del proceso de ósmosis directa OD el volumen puede ser reducido a 90 por ciento 2,48L = 2480 mL. Volumen final que pasa a la etapa de precipitación de bivalentes e intercambio iónico sobre resinas sintéticas.

### C3.4) Separación de bivalentes

En esta etapa se busca disminuir el contenido másico iónico de arrastre que acompaña al litio en la adsorción y resorción sobre alúmina y los procesos de ósmosis (inversa y directa), y para este propósito de forma similar al proceso tradicional, la solución reducida en volumen es tratada con hidróxido de sodio *NaOH* para insolubilizar principalmente el magnesio en combinación de hidróxido *Mg(OH)<sub>2</sub>* escasamente soluble.

Solubilidades:	
<b>Mg(OH)<sub>2</sub></b>	$S_o = 9E-6$ (g·mL <sup>-1</sup> ) Constante en un amplio rango de temperatura a partir de 13°C
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	$S_{o(t)} = 3,32E-3 - 1,70E-05$ (°C) (g·mL <sup>-1</sup> )

Fuente: Elaboración propia sobre información de [20]

De acuerdo con la tabla 8:

Masa iónica especies (g)	Combinación a precipitar	En solución* (g·mL <sup>-1</sup> )	S <sub>o</sub> (g·mL <sup>-1</sup> )	Diferencia Compuesto precipitado
<b>Mg<sup>2+</sup></b> 0,186	Hidróxido	1,81E-04	9E-6 (20°C)	1,72E-4 g
En solución 0,004 g Mg <sup>2+</sup> se retiran 0,182 g Mg <sup>2+</sup>				
El tratamiento con NaOH introduce una cantidad adicional de Na, 0,186 g Mg <sup>2+</sup> . (34g OH <sup>1-</sup> /24g Mg <sup>2+</sup> )·(23g Na <sup>1+</sup> / 17g OH <sup>1-</sup> )= 0,36g Na <sup>1+</sup>				

Retirando prácticamente casi la totalidad del magnesio, manteniéndose en solución sólo la cantidad de magnesio, que permite la solubilidad del hidróxido de magnesio.

Para retirar el contenido de calcio es posible insolubilizarlo en combinación carbonato<sup>38</sup>, añadiendo a la solución una cantidad estequiométrica de carbonato de sodio sólido, que no afecta al litio en solución.

Masa iónica especies (g)	Combinación a precipitar	En solución* (g·mL <sup>-1</sup> )	S <sub>o</sub> (g·mL <sup>-1</sup> )	Diferencia Compuesto precipitado
<b>Ca<sup>2+</sup></b> 0,06	Carbonato	6,01E-05	1,20E-05 (20°C)	4,85E-05 g
En solución 0,012 g Ca <sup>2+</sup> se retiran 0,138 g Ca <sup>2+</sup>				
<b>Mg<sup>2+</sup></b> 0,004	Carbonato	5,65E-05	1,06E-05 (20°C)	-4,95E-06 g
En solución 0,004 g Mg <sup>2+</sup>				
<b>Li<sup>1+</sup></b> 16,61	Carbonato	5,83E-03	1,38E-02 (20°C)	-7,93E-03g
En solución 2,716 g Li <sup>1+</sup>				

El resultado de esta etapa de separación de divalentes, determinaría la siguiente composición:

Especie	Separación de divalentes	
	Antes g·(2480mL) <sup>-1</sup>	Después g·(2480mL) <sup>-1</sup>
Li	1,5 + 1,216	2,716
Na	1,6	+ 0,420
K	0,368	Sv*
Mg	0,186	- 0,004
Ca	0,06	- 0,012
Cl	16,98	Sv*
SO <sub>4</sub>	0,34	Sv*
B	0,012	Sv*

Sv\* sin variantes

En consecuencia, el volumen de solución (2480 mL) con la composición iónica resultante, puede ser tratado con resinas de intercambio iónico sintéticas, y así reducir aun más las cantidades de Mg, Ca y boro, utilizando intercambiadores de iones.

Cheng, C., H., et. al., proponen el uso del intercambiador Amberlite IRC747 para remover especialmente el magnesio residual después de inmovilizar gran parte de éste en la etapa de separación de divalentes, y el intercambiador aniónico Amberlite IRA 743 para retener el boro; ambas resinas en columnas de intercambio propias.

Amberlite IRC747, es una resina macroporosa que en su matriz poliestirénica, reticulada con DVB, agrega grupos aminofosfónicos (*CH<sub>2</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-PO<sub>3</sub>Na<sub>2</sub>*) formadores de complejos de quelatación<sup>39</sup> con los iones divalentes; (capacidad de intercambio ≥ 1,75 eq·L<sup>-1</sup> contra Na<sup>1+</sup>). Presenta la siguiente preferencia de retención en orden descendente [32]:



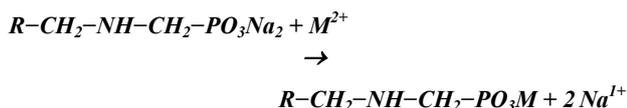
<sup>38</sup>  $S_{oLi2CO3} = 1,54E-02 - 8,20E-05(°C)$  g·mLsol<sup>-1</sup>

$S_{oMgCO3} = 1,06E-05$  g·mLsol<sup>-1</sup>

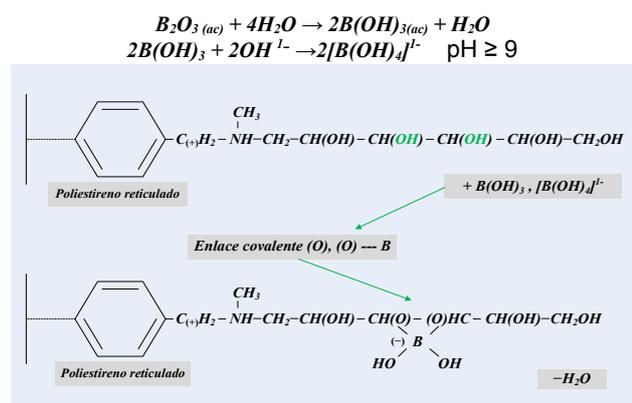
$S_{oCaCO3} = 1,20E-05 + 8,00E-08$  (°C) g·mLsol<sup>-1</sup>

<sup>39</sup> Compuesto químico órgano metálico que atrapa en una estructura anillada a un ión metálico, e impide al ión mantenerse en solución.

La reacción genérica para Amberlite IRC 747 [32] es:



Amberlite IRA 743<sup>40</sup> es una resina de intercambio aniónico que en la estructura divinilbencénica incorpora el grupo funcional (N-metilglucamina) formador de un complejo con el boro que acompaña especialmente a las salmueras naturales y al medio acuático en general [33]. La deficiencia electrónica del boro, permite que éste, actúe en el medio hídrico como un ácido débil a bajas concentraciones y se encuentre formando las especies mononucleares a pH ≤ 9  $B(OH)_3$  a y a pH ≥ 9  $[B(OH)_4]^{-}$ . Figura 3. [34]



Fuente: Elaboración propia sobre información de [34]

**Figura 3:** La especie  $[B(OH)_4]^{-}$  retenida por los centros activos quelantes del intercambiador Amberlite IRA 743

Ambas especies forman un quelato selectivo muy estable con el grupo N- metil glucamina ( $C_8H_{20}NO_5$ ) agente activo del intercambiador con estructura divinilbencénica. [33]

**Tabla 9**  
Solución final procedimiento propuesto por Cheng, et. al.

Especie	SM nat.C <sub>0</sub> g·L <sup>-1</sup>	1 Alúmina Ad.-Rsc. g·24,8L <sup>-1</sup>	2, 3, 4 NF,OI,OD g·2,48L <sup>-1</sup>	5 S-DIV. g·2,48L <sup>-1</sup>	6, 7 Resinas IRC-IRA Pellet g·2,48L <sup>-1</sup>
Na	8,00E+01	1,60E+00	1,60E+00	1,6+0,42	2,02E+00 2E-2
K	1,84E+01	3,68E-01	3,68E-01	3,68E-01	3,68E-01 1E-2
Mg	9,30E+00	1,86E-01	1,86E-01	4,00E-04	6,00E-04 1E-2
Li	1,50E+00	2,72E+00	2,72E+00	2,72E+00	2,72E+00
Ca	3,00E-01	6,00E-02	6,00E-02	1,20E-03	1,20E-03 2,5E-2
Cl	1,70E+02	1,70E+01	1,70E+01	1,70E+01	1,61E+01
SO <sub>4</sub>	1,7E+01	3,40E-01	3,40E-01	3,40E-01	3,40E-01 1E-2
B	6,00E-01	1,20E-02	1,20E-02	1,20E-03	2,00E-03 5E-2

**Referencias:** 1) Adsorción y resorción sobre alúmina hidratada.  
 2, 3, 4) Nano filtración, ósmosis inversa, ósmosis directa.  
 5) Separación de divalentes. 6 y 7) Intercambio iónico quelante.

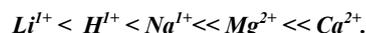
Fuente: Elaboración propia

La solución proveniente de la separación de divalentes, tratada en columnas de intercambiadores iónicos quelantes IRC 747 e IRA 743 respectivamente puede reducir la cantidad de *Mg*, *Ca*, y *boro*. En consecuencia, para la aproximación hipotética efectuada, la solución final después de haber tratado la salmuera natural por este método propuesto por Cheng, C., H., et. al., se muestra en la tabla 9.

De acuerdo con el resultado final (tabla 9, última columna), la solución puede ser refinada, esto significa disminuir las cantidades de *Na*, *K* y *SO<sub>4</sub>*, utilizando un procedimiento auxiliar, entre los que se propone el de intercambio iónico sobre resinas convencionales de poliestireno reticulado sulfonado ( $R\cdots SO_3H$ ).

**3.5) Intercambio iónico sobre resinas sulfonadas**

En el campo de la química separativa y de los procesos para tratar agua con fines de potabilidad, se conocen de muchos compuestos sólidos granulares que estando en contacto con soluciones salinas, tienen la capacidad de intercambiar iones. Sólidos estructurales, clasificados en naturales (ejemplo arcillas<sup>41</sup> tipo: montmorillonita, illita, caolinita) y sintéticos (orgánicos e inorgánicos). Entre los productos sintéticos prevalecen las resinas de intercambio iónico fuertemente ácido, por ejemplo: las que se caracterizan por una estructura reticular divinilbencénica<sup>42</sup> que incorpora un ión fijo sulfonilo ( $-SO_3^{-}$ ) y por lo general un contra ión permutable ( $H^{1+}$ ,  $Na^{1+}$ ). Resinas de intercambio ácido fuerte con marcada preferencia por determinados cationes, que aumenta en el orden simplificado siguiente:



Así, la resina de acuerdo con los diferentes grados de reticulación polimérica, manifiesta preferencia mayor o menor por determinados cationes presentes en solución. Ver tabla 10.

**Tabla 10**  
Valores de la constante  $k_A^B$  resinas de intercambio catiónico con diferente grado de reticulación polimérica de poliestireno (R) y (H) ácido sulfónico (SO<sub>3</sub>H) como intercambiador R-H<sup>1+</sup>

Cation	Constante de resina* $k_A^B$		
	Reticulación 4 por ciento	Reticulación 8 por ciento	Reticulación 16 por ciento
Li	1,00	1,00	1,00
H	1,32	1,27	1,47
Na	1,58	1,98	2,37
K	2,27	2,90	4,50
Mg	2,95	3,29	3,51
Ca	4,15	5,16	7,27

\* Constantes referidas al litio, esto significa, que  $k_A^B$  provienen del cociente entre  $k_{Li^A} / k_{Li^B} = k_A^B$

Fuente: Elaboración propia extractando datos de: [35]

El intercambio iónico sobre estas resinas<sup>43</sup> puede representarse como una reacción de metátesis entre los

<sup>41</sup> Aluminosilicatos entre los que destacan las zeolitas, utilizadas como ablandadores de aguas para intercambiar por contacto sólido - líquido los iones  $Na^{1+}$  de su estructura, por iones divalentes ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) provenientes de una solución salina.

<sup>42</sup> Producto de la reacción de polimerización entre el estireno y el divinil benceno.

<sup>40</sup> Resina básica, Capacidad total (0,7 eq. ·L<sup>-1</sup>) [http:// www.dowwaterandprocess.com](http://www.dowwaterandprocess.com)

iones presentes en una solución y los contraiones de la estructura reticular del intercambiador [35], por lo tanto si ( $R^-H^+$ ) corresponde al contraión en su capacidad de intercambio y ( $M^{I+}$ ) la especie catiónica monovalente en solución, la reacción de intercambio puede representarse por la ecuación 10:



Entonces la constante de intercambio catiónico ( $k_A^B$ ) será:

$$k_A^B = \frac{[H^+][R^-M^{I+}]}{[M^{I+}][R^-H^+]} \quad (7)$$

**c3.6) Modelo de intercambio iónico para refinación de la solución resultante del intercambio quelante**

Si la ecuación 7 se reescribe como:

$$k_A^B = \frac{(H \cdot nM)}{(x \cdot nH)} \quad (8)$$

y además sus términos se reemplazan por expresiones relacionadas con el volumen y las variaciones de concentración, se tiene que:

$$H = C_T + C_{oM} - x \quad (\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1})$$

$$nM = Vo(C_{oM} - x) \quad (\text{mmol})$$

$$nH = C_R - [Vo(C_{oM} - x)] \quad (\text{mmol})$$

Donde:

$H$  = Concentración de contraión en la solución efluente, que por neutralidad eléctrica es igual a la sumatoria de concentraciones de las especies positivas y negativas  $C_T$  menos la variación de concentración que tiene el catión monovalente a intercambiarse,

$$H = C_T + C_{oM} - x$$

$C_R$  = Capacidad de intercambio de la resina ( $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ),

$nM$  = mmol catión en la solución inicial,

$nH$  = mmol de contraión

$Vo$  = Volumen solución que percola la columna rellena de resina,

$C_{oM}$  = Concentración inicial del catión intercambiable  $M$ ,

$x$  = Concentración final del catión intercambiable  $M$ .

$k_A^B$  = Constante de resina.

Reemplazando y operando términos en la ecuación 8:

$$k_A^B = \frac{[C_T + C_{oM} - x] \cdot [Vo(C_{oM} - x)]}{[x \cdot (C_R - [Vo(C_{oM} - x)])]} \quad (9)$$

Se llega a la ecuación cuadrática (10)

$$\begin{bmatrix} x^2 Vo(k_A^B - 1) \\ x [k_A^B (C_R - Vo C_{oM}) + Vo(2C_{oM} + C_T)] \\ -Vo C_{oM} (C_T + C_{oM}) \end{bmatrix} = 0 \quad (10)$$

Ecuación que tiene como parámetros las concentraciones iónicas de especies catiónicas ( $C_{oM}$ ) y la concentración total ( $C_T$ ) respecto a la neutralidad eléctrica de los iones en solución y un volumen definido ( $Vo$ ), dejando como variable la capacidad de intercambio de la resina ( $C_R$ ).

Considerando que el intercambio de las especies es efectuado en columna rellena, al percolar la solución por ésta, el intercambio de especies catiónicas es simultáneo<sup>44</sup>, dependiente de constante de resina ( $k_A^B$ ) y el equilibrio se desplaza continuamente al encontrar

<sup>43</sup> También puede representarse como un proceso de adsorción química, caracterizado por reacción química y formación de enlaces iónicos permanentes entre la estructura del adsorbente (R) y el o (los) catión (es) permutables (M).

<sup>44</sup> Actuando como si la especie estuviera sola, pero influenciada por la cantidad total de las especies ( $C_T$ ).

resina sin reacción de adsorción química. En el cuadro 10 se indican los resultados obtenidos para las condiciones de la solución efluente del intercambio iónico, variando la capacidad de intercambio de la resina sulfónica (500 y 3500 meq),

**Cuadro 10**  
**Retención de Li, Na, K, variando la capacidad de intercambio de la resina sulfónica (500 y 3500 meq)**

		eq·g-1	gr			Na	0,035	
		CR =	500	100			K	0,004
						LI	0,158	
						H	0,197	
Vo	kAB	CR	CoM	CT				
2480	0,787	500	0,158	0,197				
-0,2125984	393,700787	0,316	3,55E-01					
-527,24409	308,535433	5,13E-01	-139,1032					
	85,1653543	1272,24						
	1357,40535	-139,1032						
x2	x	l						
-527,24409	1357,40535	-139,1032						
-1357,4054	1842549,3	-293365,36	1549183,93	1244,66218	-112,74318	1,06917E-01		
	meq	meq						
retención	5,11E-02	126,6847	solución	265,155	391,84			
	gr	gr						
Li	retención 5,11E-02	0,879	solución	1,84	2,720	32,33		
Na	retención 1,98E-02	1,130	solución	0,87	1,996	56,61		
K	retención 2,57E-03	0,249	solución	0,14	0,387	64,26		

		eq·g-1	gr			Na	0,035	
		CR =	3500	700			K	0,004
						LI	0,158	
						H	0,197	
Vo	kAB	CR	CoM	CT				
2480	0,787	3500	0,158	0,197				
-0,2125984	2755,90651	0,316	3,55E-01					
-527,24409	308,535433	5,13E-01	-139,1032					
	2447,37008	1272,24						
	3719,61008	-139,1032						
x2	x	l						
-527,24409	3719,61008	-139,1032						
-3719,6101	13835499,1	-293365,36	13542133,8	3679,96383	-39,646251	3,75976E-02		
	meq	meq						
retención	1,20E-01	298,5979	solución	93,242	391,84			
	gr	gr						
Li	retención 1,20E-01	2,073	solución	0,65	2,720	76,20		
Na	retención 3,16E-02	1,804	solución	0,19	1,996	90,37		
K	retención 3,71E-03	0,359	solución	0,03	0,387	92,67		

Fuente: Elaboración propia hoja de cálculo Excel Ecuación 10

Al modificar la capacidad de intercambio de la resina, la retención de especies catiónicas es proporcional a este aumento; por lo tanto para reducir el contenido de  $SO_4^{2-}$ , y disminuir los contenidos de  $Na^{I+}$  y  $K^{I+}$ , percolando el volumen de solución efluente del intercambio, por el intercambiador sulfónico se llegaría a retener en conjunto:

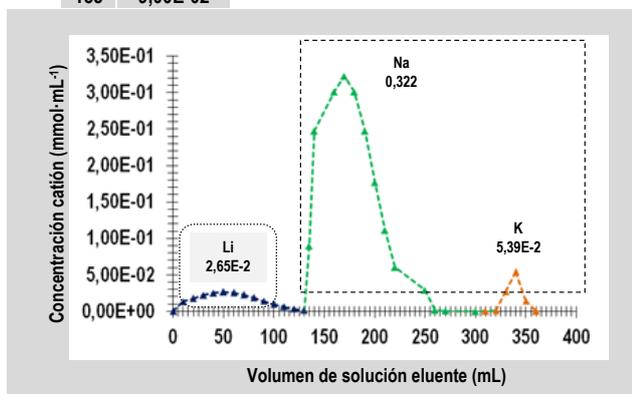
Especie	Contenido máscico de partida (g)	Retención en la resina (g), (%)
Li <sup>I+</sup>	2,716	2,073 (76,20)
Na <sup>I+</sup>	2,020	1,804 (90,37)
K <sup>I+</sup>	0,368	0,359 (92,67)
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,34	----

Para remover el contenido catiónico de la resina, es posible aplicar un procedimiento cromatográfico de intercambio iónico haciendo atravesar por la columna rellena soluciones diluidas de (HCl) que simultáneamente, regeneran la resina a su contraión (H<sup>+</sup>) y permite obtener el contenido de especies en la sumatoria de fracciones graduales en solución de Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup> en combinación de cloruros.

La refinación aplicando cromatografía de intercambio iónico, despojando las impurezas finales de Na<sup>+</sup> y K<sup>+</sup>, permitiría obtener cloruro de litio de mayor pureza que puede ser utilizado tanto para la electrólisis del (LiCl) o en la insolubilización del carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) grado pellet battery. El comportamiento cromatográfico para el modelo de intercambio iónico de refinación, indica que los primeros 130 mL de elución con HCl 0,7 N, (columna 30cm altura, radio 2,5 cm) remueven de la resina el total del contenido en litio. Dejando posteriormente la remoción de los iones Na<sup>+</sup> (140 a 270 mL) y K<sup>+</sup> (300 a 360 mL). En consecuencia la solución refinada contendría 1,866 g de Li<sup>+</sup> en 100 mL de solución ácida que una vez neutralizada, permite obtener cloruro de litio (LiCl) de alta pureza. Ver cuadro 11.

**Cuadro 11**  
Comportamiento cromatográfico de intercambio iónico  
Eluyente HCl 0,7N en columna

Li <sup>+</sup>		Na <sup>+</sup>		K <sup>+</sup>	
V <sub>o</sub> (mL)	C <sub>o</sub> (mmol·mL <sup>-1</sup> )	V <sub>o</sub> (mL)	C <sub>o</sub> (mmol·mL <sup>-1</sup> )	V <sub>o</sub> (mL)	C <sub>o</sub> (mmol·mL <sup>-1</sup> )
0	0,00E+00	140	2,47E-01	300	0,00E+00
10	1,33E-02	160	3,02E-01	310	3,59E-05
20	1,79E-02	170	3,23E-01	320	1,08E-03
30	2,21E-02	180	3,02E-01	330	2,69E-02
40	2,52E-02	190	2,47E-01	340	5,39E-02
50	2,65E-02	200	1,77E-01	350	1,44E-02
60	2,56E-02	210	1,11E-01	360	1,08E-04
70	2,28E-02	220	6,09E-02		
80	1,87E-02	250	2,93E-02		
90	1,41E-02	260	1,46E-03		
100	9,79E-03	270	4,10E-04		
110	6,26E-03				
120	3,30E-03				
130	1,37E-03				
135	9,00E-02				



Fuente: Elaboración propia

**d) Adsorción química selectiva de (Li<sup>+</sup>)**

Investigaciones recientes efectuadas sobre la adsorción selectiva del (Li<sup>+</sup>) en materiales inorgánicos, han demostrado que además de la alúmina policristalina

hidratada y modificada morfológicamente por infusión en su estructura de hidróxido de litio (LiOH) para originar sitios activos específicos de adsorción física molecular del cloruro de litio dentro de las capas cristalinas de la alúmina, (descrita brevemente en el apartado c<sub>1</sub> de el presenta artículo). Existen otros sólidos estructurales conformados por óxidos de: titanio-litio (espinela) y manganeso-litio, que por separado pueden adsorber desde soluciones acuosas preferentemente el (Li<sup>+</sup>).

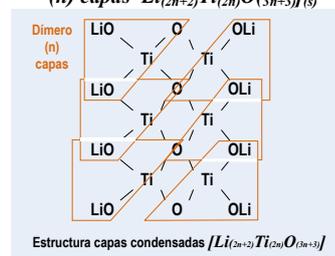
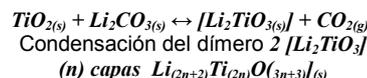
Bajo esta perspectiva Chitrakar, R., et al., (2014) [36] y el trabajo investigativo patentado por Reed, C. J., (2016) [37]; manifiestan que el titanato de hidrógeno (H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>), es el compuesto que en un medio básico, puede adsorber en mayor proporción el litio iónico desde soluciones salinas diluidas y salmueras naturales.

Chitrakar, R., et al., y Reed, C. J., observando el comportamiento de este compuesto frente al litio iónico y los otros cationes que le acompañan especialmente en las salmueras, ajustando el pH alrededor de 6,5 a 7,0. Establecen que la forma cómo interactúa el catión litio con la estructura sólida del adsorbente es a través de un proceso químico de intercambio iónico (adsorción química), que permuta el hidrógeno de los sitios activos del H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> por cationes litio en solución con mayor facilidad que los otros cationes.

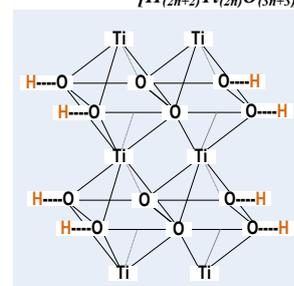
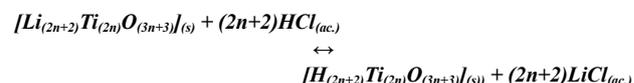
**d<sub>1</sub>) Síntesis y estructura del adsorbente H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub> [36]**

Ver figura 4.

**1) Reacción precursora:** Calcinación 700°C; aumento gradual de temperatura 6°C·min<sup>-1</sup>



**2) Acidificación:** Enfriamiento material sólido hasta temperatura ambiente, y tratamiento con una solución HCl 0,2 M. Separación del adsorbente ácido por filtración, residuo seco.



Disposición estructural por dos capas (formación octaédrica) del adsorbente ácido y sitios activos para el intercambio iónico

Fuente: Elaboración propia sobre información [36]

**Figura 4:** Síntesis y estructura del adsorbente H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>

Respecto a la capacidad de intercambio se establecen respectivamente las siguientes relaciones preferenciales para el litio:

$$1\text{g Adsorbente} = 32,6\text{ mg Li}^{1+} \text{ (Chitrakar, R., et al.)}$$

$$1\text{g Adsorbente} = 35\text{ mg Li}^{1+} \text{ (Reed, C. J.)}$$

La diferencia entre ambas capacidades de intercambio es pequeña, destacando en promedio la relación cantidad efectiva de intercambio (33,8 mg) respecto al material coadyuvante para el intercambio (966,2 mg).

Las condiciones para efectuar la reacción de intercambio, demanda retirar continuamente la permuta iónica ácida, representando el intercambio por la ecuación 11:



Para desplazar el equilibrio químico de reacción hacia productos, es necesario disminuir la concentración de  $(H^+)^I$  en el medio acuoso. En consecuencia, el procedimiento sugerido por las dos líneas de investigación utiliza la incorporación de un compuesto básico, destacando el hidróxido de sodio ( $NaOH$ ) que al regular el pH de la salmuera incorpora la cantidad de iones oxidrilos ( $OH^{-I}$ ) suficientes para que interactúen con la permuta ácida:



Procedimiento que favorece el avance de la reacción, sin embargo, el tiempo de contacto entre la salmuera básica y el intercambiador sólido para llegar a la capacidad de adsorción del intercambiador es lento [36].

Por otra parte como la reacción de neutralización (Ec. 12) es exotérmica (incrementa la temperatura del medio adsorbente-salmuera), para mejorar las condiciones de adsorción, es necesario mantener baja la temperatura del sistema.

Una vez terminado el proceso de adsorción, tomando como ejemplo: la señal en el incremento de temperatura por la reacción de neutralización, al no haber permuta ácida, la temperatura se debe mantener constante; por lo tanto, el adsorbente alcanza su capacidad efectiva de intercambio iónico.

El filtrado se separa y el residuo se desorbe a razón de 1g de adsorbente sometido a capacidad de intercambio con 100 mL de  $HCl$  0,2M (durante 24 horas).

Filtrando o percolando por columna rellena la solución resultante y analizando la concentración de litio y de todos los otros cationes  $Na^{1+}$ ,  $K^{1+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  presentes de las salmueras, se demuestra que casi la totalidad del litio es recuperado, y la cantidad de los cationes mencionados anteriormente no sobrepasan el rango de 20 a 35  $mg \cdot L^{-1}$ .

**d2) Aplicación hipotética de  $[H_{(2n+2)}Ti_{(2n)}O_{(3n+3)}]_{(s)}$**

Usando este método para tratar directamente el contenido iónico promedio de la salmuera de Atacama. [10]

Na	K	Mg	Li	Ca	Cl	SO <sub>4</sub>	B
80,0*	18,4*	9,3*	1,5*	0,3*	159*	17*	0,6*

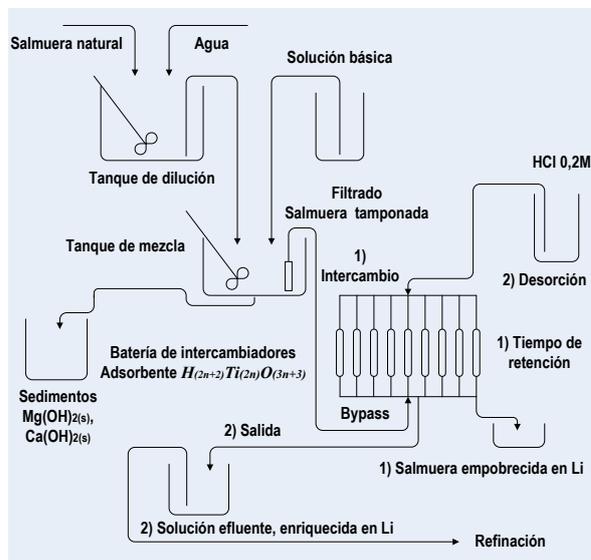
\* ( $g \cdot L^{-1}$ )

El pH inicial de la salmuera está en el rango de 6,0 a 6,5. Sin embargo, el sistema acuoso de este salar, es al igual que el de otros salares<sup>45</sup> muy sensible a perturbaciones externas, por lo tanto, al modificar el pH inicial hacia la zona básica (requisito importante para este procedimiento), cationes como el magnesio y calcio precipitan favorablemente en combinación química simple de hidróxidos  $Mg(OH)_2$  y  $Ca(OH)_2$ , compuestos sólidos que pueden perjudicar el contacto de intercambio iónico adsorbente-solución. En consecuencia, será necesario incluir un sistema permanente que separe los compuestos precipitados y disminuya el arrastre por coprecipitación de importantes cantidades de litio.

Resuelto este inconveniente, el balance químico para el equivalente de litio recuperado con una pérdida del 15 porciento por coprecipitación para producir 1000 kg de carbonato de litio (1 t). El escalamiento se muestra en el cuadro 12.

**Cuadro 12**  
**Requerimientos para producir el equivalente a 1t  $Li_2CO_3$**   
**Intercambio iónico adsorbente  $[H_{(2n+2)}Ti_{(2n)}O_{(3n+3)}]_{(s)}$**

Equivalente salmuera SM: $125,263\text{ m}^3 + (0,15 \cdot 125,263\text{ m}^3) = 144,052\text{ m}^3$
$(0,1879\text{ t Li}^{1+}) \cdot (1\text{m}^3\text{ SM} / 1,5\text{E-}3\text{ t Li}^{1+})$
Cantidad de adsorbente ADS: 5,764 t
$(0,1879\text{ t Li}^{1+}) \cdot (1\text{t ADS} / 32,6\text{E-}3\text{ t Li}^{1+})$
Volumen de solución eluente ( $HCl$ 0,2M) : 576,363 $\text{m}^3$
$(0,1879\text{ t Li}^{1+}) \cdot (100\text{ m}^3\text{ HCl } 0,2\text{M} / 32,6\text{E-}3\text{ t Li}^{1+})$
$(0,1879\text{ t Li}^{1+}) = 1\text{t Li}_2\text{CO}_3 \cdot (13,882\text{ t Li}^{1+} / 73,882\text{ t Li}_2\text{CO}_3)$



Fuente: Elaboración propia sobre información [36]

La proyección de este balance, determina tres insumos que son los principales: volumen de salmuera natural, cantidad de adsorbente y volumen de agua para la solución de  $HCl$  eluente. Además de los insumos secundarios: Agua para procesos, cantidad de base y ácido concentrado.

<sup>45</sup> El autor de este artículo, pudo verificar experimentalmente el efecto perturbador que ejercen las soluciones básicas sobre las salmueras de Uyuni y de Coipasa (Bolivia). Similar efecto tiene también la electrólisis de las salmueras que al acumular en la zona catódica iones  $OH^{-1}$  origina la precipitación de cationes divalentes (Mg, Ca, Ba) y la coprecipitación de hidróxido de litio (LiOH).

Si bien, el principio de este y de los otros procedimientos, cuestiona del procedimiento tradicional: el volumen de salmuera que se evapora y frente a esta situación, busca extraer el litio y después nuevamente inyectarlo en los pozos de explotación.

Por el balance químico expuesto, el procedimiento analizado requiere de un significativo volumen de agua que debe purificarse para efectuar solamente la desorción del material adsorbente, aspecto que implicaría localizar el emplazamiento industrial muy cercano a una fuente natural de agua. Fuentes que son escasas en la geografía de los salares.

Por el volumen de solución eluente (HCl 0,2M) utilizado para remover el litio del adsorbente. La solución resultante ingresando a la etapa de refinación, tiene un contenido de litio equivalente a carbonato<sup>46</sup> de: 1,735E-3 (t Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>) y para alcanzar la solubilidad del carbonato de litio a (20°C) S<sub>0</sub> Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20°C) = 1,328E-2(t Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>). El volumen de la solución<sup>47</sup> debe reducirse a menos: (1t/1,328E-2 t Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>) = 75,3 m<sup>3</sup> (aproximadamente el 87 por ciento del volumen eluente).

En consecuencia, prescindiendo de la evaporación natural o mecánica, el procedimiento para la reducción del volumen, concentración y purificación de la solución lítica puede ser el propuesto por Cheng, Ch. H., Switzer, J. R., Nieman, J., (Ver apartados C<sub>3.2</sub>, C<sub>3.4</sub>) y (C<sub>3.5</sub>).

Entre otras desventajas del procedimiento adsorbente de intercambio iónico (titanato de hidrógeno) desde la perspectiva industrial, están la cantidad de adsorbente monetizada que se requiere y el ciclo de vida útil.

Notándose que el adsorbente de aplicación por el balance químico está en la relación de 6 a 1, su uso intensivo podría incrementar los costos de producción. Además que el ciclo de regeneración del adsorbente se va degradando durante los continuos ciclos de desorción ácida [36].

**d<sub>3</sub>) Adsorbente Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>z</sub> [38]**

Los investigadores asignatarios de Lilac Solutions Inc. Snyderaker, H. D., Yurievich, G. A., Zarkesh, R. A., (2017) presentaron la patente US10439200B2, donde se manifiesta haber desarrollado una formulación, que incorpora el adsorbente<sup>48</sup> Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Ver figura 5.

Destacando el sólido estructural Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub> formulado conjuntamente con material de recubrimiento<sup>49</sup> (matriz de resina polimérica), o por recubrimiento inorgánico (capa porosa de óxidos por ejemplo: SiO<sub>2</sub> o ZrO<sub>2</sub>) que evitan su rápida degradación frente a la desorción ácida.

Dándole finalmente, forma granular y diámetros extremadamente pequeños para favorecer la difusión en el proceso de intercambio iónico adsorbente y desorbente.

<sup>46</sup> 1 t Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/576,363 m<sup>3</sup> solución = 1,735E-3 (t Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>).

<sup>47</sup> 1 (t Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) / Vs m<sup>3</sup> = 1,328E-2(t Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) / 1m<sup>3</sup>  
 1 (t Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 1m<sup>3</sup> = Vs 1,328E-2 (t Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)  
 Vs = 1 (t Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 1m<sup>3</sup>/1,328E-2 (t Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) = 75,3 m<sup>3</sup>

<sup>48</sup> En Li<sub>x</sub>M<sub>y</sub>O<sub>z</sub> M puede ser principalmente: Mn, Ti, Sn, V, Cu entre otros metales.

<sup>49</sup> Recubrimientos inorgánicos: TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>, ZrSiO<sub>4</sub> o LiNbO<sub>3</sub>.  
 Recubrimientos orgánicos: polímero de cloro, polímero de flúor, polímero de cloro-flúor, polímero hidrofílico, polímero hidrofóbico, copolímeros, mezclas o combinaciones de los mismos.

**- Síntesis:**



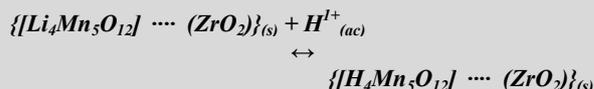
El material de intercambio iónico es obtenido utilizando técnicas de superficie: hidrotermal (alta presión y temperatura), estado sólido (precipitación) o por microondas (transformaciones en gradiente de alta temperatura).

Recubrimiento:

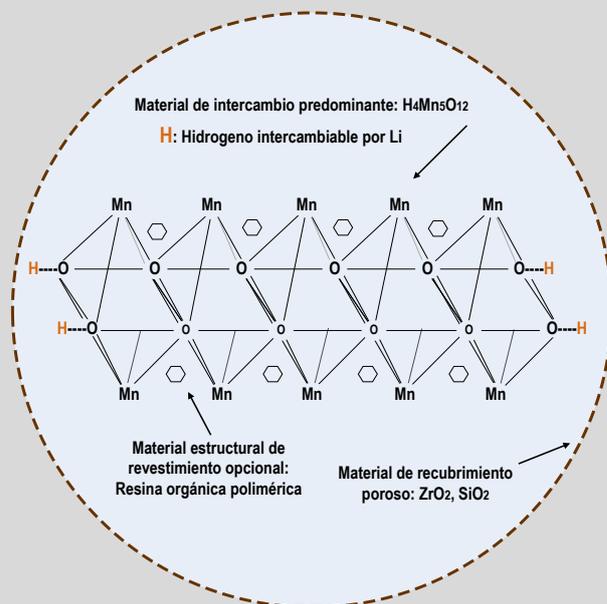


El material de recubrimiento se deposita sobre la superficie del material de intercambio iónico usando por ejemplo: la deposición química de vapor, u otros (hidrotérmico, solvotérmico, sol-gel, precipitación o microondas).

**- Activación ácida del adsorbente:**

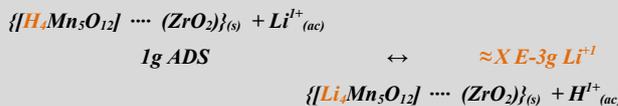


Las partículas de intercambio iónico recubiertas se tratan con una solución concentrada de ácido, preferentemente HCl 0,1 a 10 M



**- Capacidad del adsorbente activado:**

Intercambio iónico entre el H<sup>1+</sup> de la estructura adsorbente y el litio Li<sup>1+</sup> desde la solución de salmuera



Fuente: Elaboración propia sobre información [37]

Figura 5: Representación descriptiva, adsorbente {[Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>] ... (ZrO<sub>2</sub>)}<sub>(s)</sub>

**d<sub>4</sub>) Disposiciones preindustriales base Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub> [38]**

Las 14 pruebas experimentales de investigación y desarrollo presentadas en la patente US10439200B2, exponen al adsorbente recubierto a diferentes condiciones de operación para buscar entre diferentes disposiciones preindustriales discontinuas o continuas; la disposición que ofrece el mayor rendimiento, reduce el tiempo de intercambio de adsorción y desorción, además de aumentar el número de ciclos que puede soportar el adsorbente recubierto si degradarse por el uso. Tabla 11.

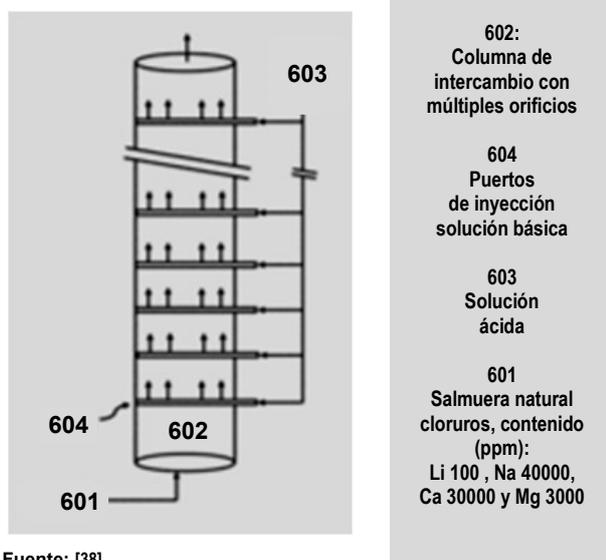
**Tabla 11**  
**Disposiciones preindustriales\* base  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$**

\* 14 pruebas experimentales presentadas en la patente US10439200B2, que exponen al adsorbente recubierto a diferentes condiciones de operación para la extracción de litio Ex-Li

1	Ex-Li, utilizando adsorbente recubierto (lote)
2	Ex-Li, utilizando una columna de intercambio iónico rellena de adsorbente de intercambio iónico recubierto
3	Ex-Li, en un sistema por lotes con tanques de: mezcla, sedimentación y recirculación
4	Ex-Li, utilizando lote con tanques de: mezcla y recirculación
5	Ex-Li, utilizando un sistema de intercambio en columna con circuitos: de salmuera, de ácido y de lavado con agua
6	Ex-Li, utilizando un sistema de intercambio en columnas con circuitos de: salmuera, recirculación de ácido y lavado con agua
7	Ex-Li, utilizando un sistema de tanque agitado
8	Ex-Li, utilizando una columna de intercambio iónico portado
9	Ex-Li, con dos tipos de columnas de lecho móvil
10	Ex-Li, con cuatro tipos de columnas de lecho móvil
11	Ex-Li, utilizando un reactor de tanque agitado
12	Ex-Li, de un reactor (tanque agitado) con compartimiento
13	Ex-Li, de dos reactores (tanque agitado)
14	Ex-Li, de una red continua de reactores (tanque agitado)

Fuente: Elaboración propia sobre información [38]

Entre todas estas pruebas efectuadas; hay una que se diferencia por el dispositivo utilizado, correspondiendo a una columna de intercambio iónico (602) con múltiples puertos y orificios para introducir una solución básica (604). Donde por la manera en que se realiza la adsorción y desorción del intercambio iónico se busca que esta sea semicontinua o continua, de buen rendimiento, y muy rápida. (Ver figura 6).



Fuente: [38]

**Figura 6:** Columna de intercambio iónico portado, extracción de Li

### 1) Adsorbente de intercambio iónico:

Tipo  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  matriz polimérica fluoruro de polivinilideno y recubrimiento de  $\text{ZrO}_2$ , esferas diámetro medio de 3,0 E-6 m, espesor del revestimiento 4,0 E-9 m, diámetro promedio distribución de formas de las esferas adsorbentes: 2E-3 m.

### 2) Activación del adsorbente:

Se hace fluir ácido HCl 1,0 M a través de la columna rellena con  $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ . Inmediatamente, la columna se lava con agua para eliminar el ácido residual, quedando  $\text{H}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  en la columna como el adsorbente activado.

### 3) Avance de la salmuera desde el fondo del sistema (tubería salmuera 601):

A medida que la salmuera fluye de abajo hacia arriba a través de la columna, el adsorbente activado  $\text{H}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$  va intercambiado hidrógeno por litio de la salmuera. En consecuencia, la salmuera se acidifica. Para mantener el pH de la salmuera en el rango de 4 a 8, se inyecta una solución base acuosa de  $\text{NaOH}$  en los puertos separados de inyección de la base.

### 4) Avance de la salmuera hacia la parte superior de la columna:

Cerca del fondo de la columna, la reacción de intercambio iónico es más rápida y, por lo tanto, inicialmente la base se inyecta a través de los puertos en el fondo de la columna a mayor velocidad. Saturados los sitios activos del adsorbente del fondo de la columna, la región de la columna con la mayor tasa de intercambio iónico se mueve hacia arriba en la columna.

Para neutralizar el hidrógeno iónico que se libera cuando la salmuera asciende por la columna, la base se inyecta en una zona más arriba y la inyección de base cerca de la parte inferior de la columna disminuye y se termina, evitando así, la precipitación de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  y otros precipitados básicos en la columna o en regiones donde ya no hay liberación de hidrógeno iónico, o la velocidad de producción no es suficiente para neutralizar la base.

Conforme avanza la salmuera hacia arriba, ésta encuentra adsorbente sin reaccionar, se produce la permuta ( $\text{H} \leftrightarrow \text{Li}$ ), y para mantener el pH en un rango de 4-8, se inyecta simultáneamente la solución básica que al reaccionar con el hidrógeno iónico reduce su cantidad y así, limita la formación de compuestos básicos insolubles perjudiciales para el proceso de extracción de litio.

### 5) Elución de litio retenido en la columna.

Finalmente cuando el adsorbente está saturado en su capacidad restringida de intercambio. La columna inicialmente es lavada con agua y posteriormente se eluye el litio retenido en la columna con ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para formar un concentrado de sulfato de litio  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , que se insolubiliza como hidróxido de litio  $\text{LiOH}$ , producto que ingresa a la etapa de refinación, insolubilizado de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  grado batería.

En todas las pruebas experimentales el intercambio iónico de adsorción se efectúa en corto tiempo, fijando un tiempo similar para eluir el adsorbato (Li) por efecto de la solución ácida.

Solución eluente ácida que, pasa a la etapa final de purificación, concentrando el litio de esta solución a través de procesos de evaporación mecánica, y posterior insolubilizando en combinaciones separadas de cloruro, carbonato o hidróxido.

Este método extractivo de litio desde salmueras naturales que utiliza adsorbentes inorgánicos tipo  $Li_xM_yO_z$  recubiertos, se encuentra actualmente en etapa de investigación para el diseño final del proceso productivo.

Es así que la empresa Lilac Solutions<sup>50</sup>, está participando en el proyecto Kachi<sup>51</sup> - Argentina, buscando completar al menos 1000 horas de operaciones de la Unidad Piloto Lilac en el sitio (LPU) y producir una alimentación de litio equivalente a por lo menos 2500 kg de carbonato de litio.

Esta unidad piloto de Lilac (LPU) producirá durante 120 días (ocho horas por día), la cantidad de cloruro de litio (eluido) equivalente a 2500 kg de carbonato de litio calidad pellet battery. Por otra parte, el registro de las operaciones productivas de (LPU) en el sitio, aportarán con datos para elaborar el diseño de ingeniería final antes de la construcción del proyecto a escala comercial. Mientras tanto, el trabajo de prueba en las instalaciones de Lilac Solutions en California continúa evaluando los datos necesarios para el estudio de factibilidad definitivo; y la experimentación sobre la carbonatación del litio ( $Li_2CO_3$ ) continúan en Hazen Research en Colorado.

**e) Extracción líquido-líquido**

**e<sub>1</sub>) Distribución entre disolventes inmiscibles**

Si un soluto está en contacto simultáneo entre dos líquidos (disolventes) que son inmiscibles. El soluto se distribuye entre éstos, de acuerdo con la solubilidad del soluto en los disolventes que conforman el sistema de reparto.

Una manera de medir esta distribución de reparto del soluto en dos disolventes inmiscibles, es a través del coeficiente de reparto ( $K_r$ ), que experimentalmente se ha demostrado es constante para cualquier soluto siempre y cuando no se alcance el límite de solubilidad en ninguno de los disolventes, por lo tanto [38]:

$$K_r = [soluto]_A / [soluto]_B$$

Donde:  $K_r$  = Coeficiente de reparto,  
 $[soluto]_A$  = Concentración del soluto en el disolvente A y  
 $[soluto]_B$  = Concentración del soluto en el disolvente B  
 Cuando ( $K_r$ ) es constante, esta relación se denomina ley de distribución o reparto.

Esta relación permite evaluar el grado de extracción entre los volúmenes del disolvente A y el disolvente B que se reparten el o los soluto (s) motivo de tratamiento. Por lo tanto, aplicando y sustituyendo la expresión ( $m/V$ ) por las respectivas concentraciones:

$$K_r = [soluto]_A / [soluto]_B, K_r = (m_{sA} / V_A) / (m_{sB} / V_B)$$

Cuando  $V_A = V_B$ ,  $K_r = m_{sA} / m_{sB}$

Si el porcentaje de extracción en el disolvente A es:

$$(\%)ex_A = 100(m_{sA} / m_{st})$$

Igualando la proporción  $m_{sA} = K_r m_{sB}$  y considerando la masa total de soluto en ambos disolventes es:  $m_{st} = m_{sA} + m_{sB}$

$$(\%)ex_A = 100(K_r / (K_r + 1))$$

Expresiones similares se pueden desarrollar para modificaciones en los volúmenes, así por ejemplo: tomando proporciones menores del volumen de la fase extractante y denominando a esta proporción como el factor volumétrico ( $f = V_B / V_A$ )  $\rightarrow V_B = V_A f$

$$K_r = [soluto]_A / [soluto]_B, K_r = (m_{sA} / V_A) / (m_{sB} / V_A f)$$

Cuando  $V_A \neq V_B$ ,  $K_r = m_{sA} f / m_{sB}$

Si el porcentaje de extracción en el disolvente A es:

$$(\%)ex_A = 100(m_{sA} / m_{st})$$

Igualando la proporción  $m_{sA} = (K_r m_{sB}) / f$  y considerando que la masa total de soluto en ambos disolventes es:  $m_{st} = m_{sA} + m_{sB}$

$$(\%)ex_A = 100(K_r / (K_r + f))$$

Fraccionando los volúmenes en muchos casos se incrementa el porcentaje de extracción, para una serie de extracciones.

Si el porcentaje de extracción en el disolvente A es:

$$(\%)ex_A = 100(K_r / (K_r + f))$$

La proporción no extraída es:  $(\%)ex_A = 100(f / (K_r + f))$

Para la extracción con un volumen único o una serie de extracciones con volúmenes menores de extractante o de solución, se pueden calcular los resultados aplicando la siguiente serie:

$$(\%)ex_{A(acum.)} = 100[(K_r / (K_r + f)) + \sum_{n=2}^{i=j} (K_r / (K_r + f))^{n-1} (f / (K_r + f))^{n-1} + \dots j]$$

$f$  = factor de volumen,  $f = V_B / V_A$ ,  
 $V_B$  = volumen disolvente B,  $V_A$  = volumen de extractante A

**e<sub>2</sub>) Primeros extractantes aplicados a salmueras**

La extracción de compuestos salinos provenientes de salmueras naturales, aplicando procedimientos extractivos que utilizan disolventes orgánicos, es parte de una propuesta experimental iniciada en la década del 80, para reducir especialmente el tiempo de operación del proceso tradicional y evitar la presencia del magnesio en los concentrados de litio. Los extractantes orgánicos más utilizados se indican en la tabla 14.

**Tabla 14**  
**Extractantes orgánicos (EO) para elementos alcalinos y alcalinotérreos en combinación química de cloruros**  
**(Primer periodo de investigación)**

EO	$K_{rLi}$	$K_{rNa}$	$K_{rK}$	$K_{rMg}$	$S_{Mg}^{Li}$
n- butanol*	0,058	0,023	0,020	0,045	1,29
Sec- butanol*	0,044	0,022	0,021	0,038	1,16
Iso-butanol*	0,018	0,009	0,009	0,016	1,12
O-cloro fenol*	0,018	0,006	0,020	0,015	1,01
Fenol/Benceno*	0,011	0,003	0,005	0,011	1,00

\* Compuesto escasamente solubles en agua  
 $K_M$  = Coeficiente de reparto,  
 $S_{Mg}^{Li} = K_{Li} / K_{Mg}$  factor de separación litio y magnesio

Fuente: Elaboración propia sobre información [40]

<sup>50</sup> Resources NL (ASX:LKE, OTCQB:LLKKF) diseñada y construida por el equipo de ingeniería de Lilac Solutions Inc, ha sido enviada desde California, EE. UU., al Proyecto de Litio Kachi en Argentina.

<sup>51</sup> Uno de los 19 proyectos que tiene la Argentina para explotar el litio desde salmueras freáticas. La salmuera de Kachi, tiene una concentración promedio de litio de 0,290 g·L<sup>-1</sup>. Proyecto Kachi | Proyectos Mineros | Minería en Línea.



**e3) Investigaciones sobre nuevos extractantes**

**e3.1) Extractante FeCl<sub>3</sub>/TBP-MIBK**

En la actualidad, la búsqueda de métodos alternativos para la extracción de litio por medio de disolventes desde soluciones salinas, ha recuperado resultados novedosos de investigaciones pasadas e implementaciones recientes con mayor apoyo académico. Este es el caso de una investigación efectuada por Nelli y Arthur en 1970 [46] sobre el comportamiento del sistema de extracción conformado por fosfato de terbutilo (TBP) y cloruro férrico como extractante de litio y magnesio, que ha servido de estímulo para aplicar un procedimiento equivalente en la extracción selectiva de litio y magnesio<sup>54</sup> de salmueras naturales existentes en China.

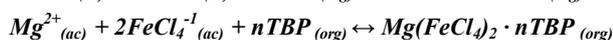
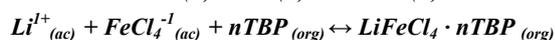
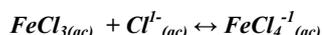
En un reciente trabajo de investigativo presentado por (Xiang, W., Liang, S., Zhou, Z., Fei, W., 2017) [42], se informa sobre el uso de una mezcla de extracción: FeCl<sub>3</sub>, (acomplejante), fosfato terbutilo PO<sub>4</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub> (extractante) y un mejorador de solubilidad Metil Iso Butil Cetona MIBK<sup>55</sup> CH<sub>3</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>C(O)CH<sub>3</sub> para tratar en contra corriente salmueras del salar de Qarhan.<sup>56</sup>

Tratamiento previo:

- Aplicando el proceso tradicional; la salmuera del lago salado de Qarhan se concentró primero por evaporación solar, durante el transcurso de este proceso se consiguió separar por cristalización una cantidad importante de sodio y potasio. Después de esta separación líquido-sólido. La solución resultante se concentró aún más por evaporación solar, obteniéndose una solución residual mayoritaria en Mg y una significativa cantidad de litio (cloruros).

Extracción desde la solución acuosa a la fase orgánica:

- El proceso extractivo se inicia por la acción del cloruro férrico sobre una solución de cloruros alcalinos que reacciona con radicales cloruro (Cl<sup>-</sup>) para formar un compuesto de coordinación (nc = 4) o complejo que en afinidad con iones litio y magnesio es absorbido selectivamente por el extractante (TBP fase orgánica) en MIBK, (absorción mayor Li, menor Mg). El mecanismo de extracción fue propuesto por (Zhou et al., 2013a, Zhou et al., 2012) [42]:



Lavado fase orgánica:

- El proceso utilizó un mezclador-separador para las etapas de lavado con una solución binaria 1M LiCl y 1M NaCl.

<sup>54</sup> “Se llevaron a cabo los siguientes estudios para la extracción de litio de la salmuera de alta relación Mg/Li utilizando el sistema TBP + FeCl<sub>3</sub> debido a su buena selectividad para el litio (factor de separación > 300) y bajo costo del proceso (Cui et al., 2020). ; Ji et al., 2016; Li et al., 2019; Shi et al., 2019; Shi et al., 2018; Xiang et al., 2017; Yu et al., 2019)”. [45]

<sup>55</sup> 4 metil, 2 pentanona.

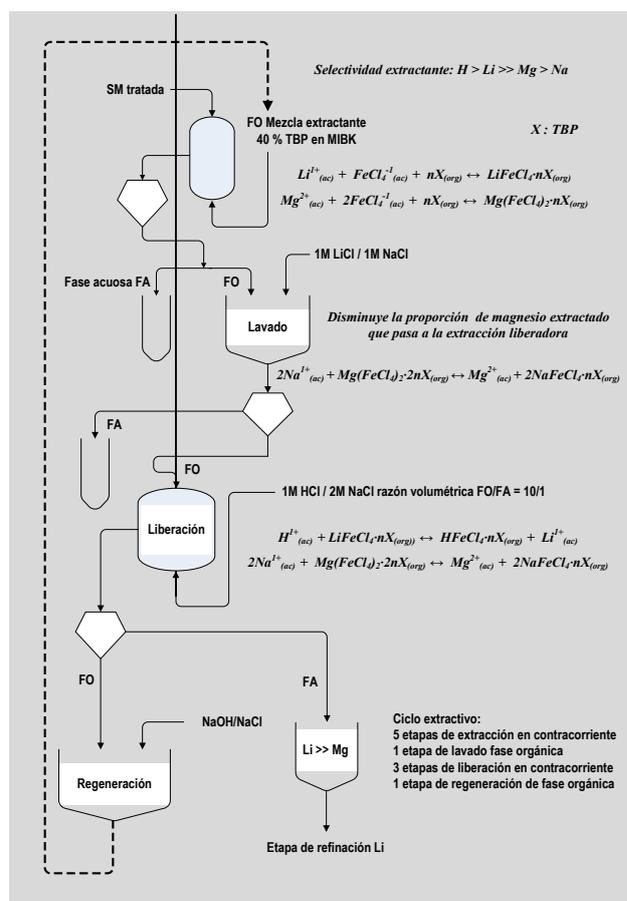
<sup>56</sup> El lago Qarhan, Chaerhan o Cha'erhan; es el mayor lago salado seco (salar) de China, localizado en la provincia occidental de Qinghai, en el sur de la cuenca de Qaidam. Coordenadas: 37°01'10 N 95°09'49 E. <https://hipertextual.com/Ciencia> Lago Qarhan: la fábrica natural de minerales.

- Este lavado se efectúa por lo siguiente: la mezcla extractante aun al tener mayor selectividad sobre el Li<sup>1+</sup> absorbe una proporción de Mg<sup>2+</sup> que se remueve por la acción de la solución binaria LiCl/NaCl. Disminuyendo así, la cantidad final de magnesio que pasa a la extracción liberadora.

Liberación del extractado:

Aprovecha también la diferencia de selectividad de la mezcla extractante para remover Li y Mg desde fase orgánica lavada; hacia una solución binaria de HCl y NaCl que interviene como agente removedor del extractado. Ver cuadro 14.

**Cuadro 14**  
**Diagrama simplificado extracción FeCl<sub>3</sub>/TBP-MIBK**



Fuente: Elaboración propia sobre información [42]

Regeneración de la fase orgánica:

- La fase orgánica para liberar Li<sup>1+</sup> y Mg<sup>2+</sup> hacia la fase acuosa al reaccionar con la solución binaria 1M HCl / 2M NaCl intercambia H<sup>1+</sup> especie iónica competitiva que debe ser removida para poder utilizar nuevamente la mezcla extractante. Reforzando este intercambio el añadido de NaCl.

Fase acuosa producto de la liberación:

- Esta fase concentrada en cantidad de Li<sup>1+</sup> y reducida significativamente en Mg<sup>2+</sup>, al igual que en los otros procedimientos descritos anteriormente, está acompañada por cantidades vestigiales de otros elementos Na, Ca, K, Br y especies B(OH)<sub>3</sub>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, que

deben ser retiradas o disminuidas hasta los límites permitidos para el carbonato de litio pellet battery. En consecuencia, el resultado de este procedimiento requiere de una etapa final de refinado para alcanzar estas especificaciones.

Resumen del procedimiento experimental:

- La cantidad óptima de extractante utilizado fue del 40 por ciento de TBP en MIBK (diluyente que evita la formación de una tercera fase limitante para obtener extracciones eficientes).
- En general de acuerdo con el volumen de la salmuera tratada, se necesitan cinco extracciones para obtener un 99 por ciento de eficiencia extractora.
- Para el lavado de la fase orgánica extractante se utilizó una solución binaria de 1M  $LiCl$  / 1M  $NaCl$ . Esta combinación redujo significativamente el consumo de  $LiCl$  y mantuvo una alta eficiencia de lavado sobre la competitividad de  $Mg^{2+}$ . La solución binaria  $NaCl$ /  $LiCl$  manifiesta una capacidad de extracción de  $Mg^{2+}$  mayor al 90 por ciento y minimiza las pérdidas de hierro cerca del 0,3 por ciento.
- La solución binaria liberadora de  $Mg$  y  $Li$  utilizada fue 2M  $NaCl$ / 1M  $HCl$ .
- La recuperación general de litio fue superior al 98 por ciento y la relación molar  $Mg/Li$  cambió de 94,8 en salmuera del lago salado Qarhan a 0,03 en la solución de extracción. Después de la regeneración, la fase orgánica se usó para extraer salmuera de lago salado a  $R_{(O/A)} = 1$ .
- Los resultados muestran que la extracción por solventes es un método altamente efectivo para la recuperación de litio de salmueras de lagos salados con altas proporciones de  $Mg/Li$ .
- El proceso extractivo se mantuvo estable durante 14 ciclos.

### e<sub>3.2</sub>) Mezcla extractante TBP y Líquido Iónico (LI)

El tratamiento de las salmueras del salar de Qardan con el sistema extractivo, TBP- $ClFe_3$ -MIBK demostró la utilidad y efectividad de este procedimiento para la extracción de litio desde salmueras donde el contenido de magnesio es mayoritario, estableciendo que el disolvente de extracción tiene una selectividad en el orden descendente:



En consecuencia, la selectividad del extractante para el  $H^{I+}$  y  $Li^{I+}$  es muy fuerte, necesitando igualmente la acción enérgica de un agente liberador del litio desde la fase orgánica. Función que inicialmente cumplió la solución concentrada de  $HCl$ . Sin embargo, las condiciones ácidas fuertes de la solución liberadora, si bien por una parte remueve los iones de la fase orgánica y por otra, evita la hidrólisis de iones férricos residuales en la fase acuosa (pérdida del compuesto acomplejante), tiene un efecto corrosivo significativo para los equipos de extracción.

Sumándose a esta limitación y más importante aún, la emulsificación (aparición de una tercera fase) reductora de la eficacia de extracción del litio.

Buscando evitar estas limitaciones, se implementaron nuevas investigaciones para modificar el proceso de extracción del sistema TBP- $ClFe_3$ :

- La presencia de una tercera fase se controló incorporando un diluyente, como es el caso del MIBK, indicado en la investigación realizada por (Weixiang, et al., 2017), (apartado e<sub>3.1</sub>).
- En relación con la solución liberadora de  $Li^{I+}$  de la fase orgánica. En la investigación mencionada también se efectuaron cambios al respecto, reduciendo la concentración de  $HCl$  y adicionando solución de  $NaCl$ .

Otra forma de atenuar la fuerte atracción entre la composición del disolvente de extracción (en este caso TBP) como medio de absorción de iones, consiste en disminuir esta atracción, y para lograr este propósito, se consideró estudiar el comportamiento de una mezcla de extractantes TBP más un fluido especial que pertenece al grupo de compuestos denominados líquidos iónicos (LI).

Grupo de compuestos salinos con puntos de fusión por debajo de los 100°C, lo que les permite mantenerse líquidos en condiciones normales. Buenos conductores de la electricidad que indica poseer una composición totalmente iónica formada en específico por un *catión*<sup>57</sup> orgánico poli atómico de origen aromática con átomos de nitrógeno en el anillo o heterociclos nitrogenados y un *anión*<sup>58</sup> que puede ser orgánico o inorgánico elementos no metálicos como: ( $P, F, B, Cl, Sb, C$ , etc.). La asimetría entre la agrupación poli atómica de mayor tamaño y volumen del catión en comparación con la agrupación volumétrica más pequeña del anión, origina que los enlaces por puente de hidrógeno, las interacciones dipolo-dipolo y la fuerza de Van der Waals; además de las fuerzas de atracción y repulsión catión-anión sean débiles y no se logre estructurar un empaquetamiento ordenado como el que se presenta en las sales iónicas comunes. [43]

Comparativamente los líquidos iónicos (LI)<sup>59</sup> utilizados como disolventes, han mostrado mejores propiedades para la extracción líquido-líquido, por su baja presión de vapor saturado, alta capacidad de intercambio de iones, solvatación iónica pura y capacidades de reconocimiento de iones de grupos funcionales.

Considerando que el procedimiento actual para separar elementos químicos selectivamente por extracción que utiliza en especial un solvente orgánico; a la par de esta característica industrial favorable, tiene también cuestionamientos de uso por su composición química que presenta riesgos para la salud humana y por ser parte del grupo de compuestos COVs<sup>60</sup>.

<sup>57</sup> Cationes grupo imidazolio:

[**Camim**]<sup>1+</sup> 1-butil-3-metil imidazolio, [**Cemim**]<sup>1+</sup> 1-hexil-3-metil imidazolio, [**Camim**]<sup>1+</sup> 1-octil-3-metil imidazolio, [**Ceim**]<sup>1+</sup> 1-butil-3-etil imidazolio, [**Camim**]<sup>1+</sup> 1-etil-3-metil imidazolio.

Obtenido de: [https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Líquido\\_iónico&oldid=143104884](https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Líquido_iónico&oldid=143104884)

<sup>58</sup> Aniones:

[**PF<sub>6</sub>**]<sup>1-</sup> Hexafluorofosfato, [**BF<sub>4</sub>**]<sup>1-</sup> Tetrafluoroborato, [**CF<sub>3</sub>COO**]<sup>1-</sup> Trifluoroacetato, [**CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>**]<sup>1-</sup> Trifluorosulfonato o Triflato), [**SbF<sub>6</sub>**]<sup>1-</sup> Hexafluoro Antimoniato.

Obtenido de: [https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Líquido\\_iónico&oldid=143104884](https://es.wikipedia.org/w/index.php?title=Líquido_iónico&oldid=143104884)

<sup>59</sup> Por su participación en diferentes aplicaciones donde presentan propiedades específicas, simplemente por la modificación o ajuste en la composición de los grupos iónicos (catión y/o anión) se les denomina también **disolventes verdes de diseño**.

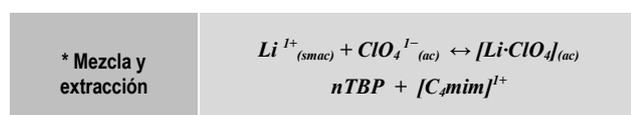
<sup>60</sup> Compuestos orgánicos de alta volatilidad en el aire que contribuyen a incrementar la contaminación ambiental.

En consecuencia, para evitar o disminuir el uso industrial de solventes orgánicos tradicionales y de síntesis moderna, se está experimentando con este nuevo tipo de disolventes denominados líquidos iónicos (LI)<sup>61</sup>.

Bajo esta perspectiva de aplicación de los (LI), en la investigación realizada por (Shi, Ch., Jia, Y., Zhang, Ch., Liu, H., Jing, Y., 2015) [44], se presenta resultados sobre un procedimiento experimental orientado a la extracción de litio desde una salmuera con alto contenido de magnesio. Utilizando TBP  $PO_4(C_4H_9)_3$  como extractante,  $NaClO_4$  perclorato de sodio como complejante y el (LI)  $[C_{4}mim]^{+}[PF_6]^{-}$  hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio, coadyuvante para la liberación de iones desde la fase orgánica. Además estudiando como variables alternativas el efecto del pH en la extracción y la temperatura en la etapa de liberación del litio absorbido en la fase orgánica hacia la fase acuosa.

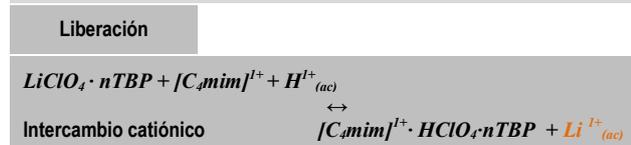
Resultados sobresalientes:

La mezcla extractante TBP-  $NaClO_4$ -(LI) al igual que en la anterior investigación presenta alta selectividad por el litio.



\*2 moles de  $NaClO_4$  por 1 mol  $Li^{+}_{(sol)}$  + 2L (1,6LTBP, 0,4L (LI))

Formación del complejo :  $LiClO_4 \cdot nTBP$



La etapa de liberación utiliza agua pura, razón volumétrica FO/FA de 1 a 2, alcanzando valores de recuperación de litio del 94 por ciento, al utilizar tres etapas de extracción y una etapa de liberación a temperatura de 80°C.

El efecto del pH establece que no influye en la eficiencia de extracción de litio o magnesio. Acción demostrada al utilizar agua pura para la liberación de litio desde la fase orgánica hacia la fase acuosa.

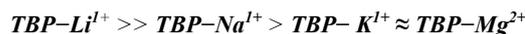
Se utilizó *agua pura* para la liberación, lo que demuestra la importancia de incorporar un (LI) debilitando las fuerzas de enlace entre los iones de la solución extracto y TBP, facilitando la liberación sin el uso de soluciones ácidas.

Una de las dificultades del procedimiento está en el volumen muy grande de agua utilizado para la liberación, las impurezas y el escape de líquido iónico (LI) que se coextraen junto con el litio.

Experimentando con otros (LI) y buscando incrementar el rendimiento extractivo de litio (Li, R., Wang, W., Wang, YYW., Wei, X., Cai, Z., Zhou, Z., 2021) [45], presentaron los resultados de una nueva investigación sobre la mezcla extractante de TBP adicionando clorobromo metano  $CH_2ClBr$  como extractante asociado y diluyente más el (LI)  $[C_{4}mim]^{+}[Bpfa]^{-}$  1-butil-3-metilimidazolio tetrafenilboro.

Destacando lo siguiente:

Selectividad en las condiciones experimentales



Después de cuatro etapas de extracción a contracorriente, la eficiencia de extracción de  $Li^{+}$  alcanzó el 99,47 por ciento. Factor de separación Mg/Li 2754. Condiciones de lavado fase orgánica solución binaria de  $LiCl$  y  $NaCl$  y solución liberadora de  $Na_2CO_3$ . La fase orgánica se mantuvo estable durante 10 ciclos.

El proceso de extracción no utiliza ácidos ni alcalinos, y el agente liberador solución de  $Na_2CO_3$  se dirige a obtener  $Li_2CO_3$  en solución en un mayor volumen de agua que es necesario evaporar para insolubilizar el carbonato obtenido y la desventaja de tener que recuperar el (LI) que escapa a la fase acuosa.

Siguiendo la línea de investigación utilizando (LI) en la extracción de litio en presencia mayoritaria de Mg. (R. Bai, J. Wang, D. Wang, J. Cui, Y. Zhang, 2022) [46], publicaron los resultados de una reciente investigación, relacionada con el uso del extractante TBP asociado con el (LI) y ácido de Lewis<sup>62</sup>  $NaNTf_2 \rightarrow [F_3CO_2SNSO_2CF_3]^{-} Na^{+}$  sodio bis trifluoruro metil sulfonil imida.

Buscando por una parte, disminuir el impacto económico y ambiental que pueden ocasionar los líquidos iónicos (LI) en su recuperación desde las fases acuosas del sistema que contiene TBP- (LI); y por otra, reutilizar efectivamente el (LI) del sistema de extracción sin reducir la capacidad de separación del litio.

Encontrando los siguientes resultados:

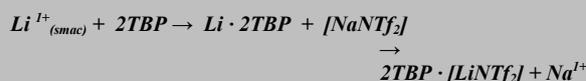
Escala de selectividad del TBP  $PO_4(C_4H_9)_3$  asociado con  $[NaNTf_2]$ :



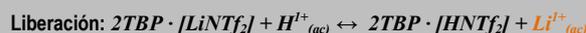
Eficiencia de extracción en contracorriente de  $Li^{+}$  98 por ciento (tres etapas),  $Mg^{2+}$  alrededor del uno por ciento. Buena estabilidad de la mezcla después de seis ciclos.

**Mezcla y extracción:** Concentración de TBP del 60 por ciento en volumen para la fase orgánica. Agente asociado  $[NaNTf_2]$  relación molar  $Na^{+}$  a  $Li^{+}$   $R_{Na/Li} = 1,25$ .

Relación volumétrica de fases: FO/FA = 2:1, temperatura y presión para la extracción 25 °C y presión = 1 atm.



Al introducir una especie catiónica de intercambio ( $Na^{+}$ ) a la fase orgánica se reduce la pérdida del (LI). Este catión de intercambio del (LI) no tiene selectividad significativa para el extractante (TBP) y por ser más hidrofílico que el catión del (LI) protege a éste y es separado al lavar la fase orgánica con agua.



Solución liberadora 0,2 M HCl, Relación volumétrica: FO/FA = 1/2

Equilibrio de extracción 4 minutos. Proceso de extracción aproximado 20 minutos, condiciones: FO/FA = 2:1, temperatura y presión para la extracción 25 °C y presión = 1 atm. Estabilidad de la mezcla extractante sin cambios después de seis ciclos.

<sup>61</sup> Propiedades fundamentales, (baja) volatilidad, punto de fusión y presión de vapor. Estabilidad química y térmica (alta). Algunas propiedades como la estabilidad térmica y miscibilidad dependen principalmente del anión poliatómico inorgánico, mientras que otras propiedades como la viscosidad, tensión superficial y densidad dependen de la longitud del grupo del catión de composición orgánica y/o su forma y simetría [40]

<sup>62</sup> Especie química que puede aceptar un par de electrones proveniente de una base de Lewis para formar un aducto.

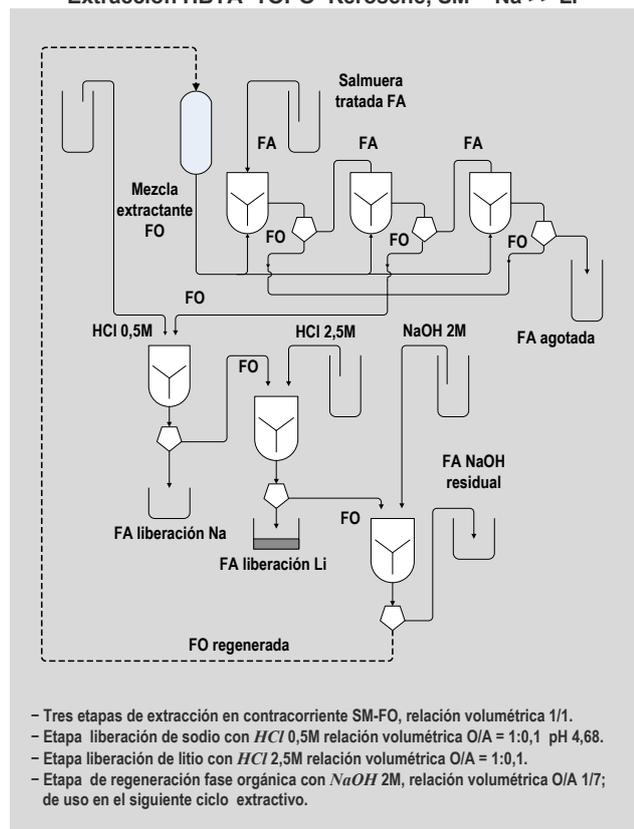
Alternativa que reduce el impacto de recuperación del (Li), incorporando un catión metálico de sacrificio que tiene mayor afinidad con el agua y protege el complejo *TBP-LiNTf<sub>2</sub>* hasta llegar a la etapa de liberación, evitando de esta manera que una proporción importante de (Li) escape hacia la fase acuosa; y además reduciendo la concentración de la solución liberadora *HCl* de 6 M a 0,2 M. todo esto sin afectar significativamente el rendimiento extractivo de litio en presencia mayoritaria de magnesio.

El otro factor que se debe considerar está referido al gran contenido de sodio que presentan las salmueras naturales. Al respecto y aplicando la extracción por disolventes (Licheng Zhang<sup>63</sup>, Lijuan Li, Dong Shi, Jinfeng Li, Xiaowu Peng, Feng Nie, 2017) [47], publicaron resultados investigativos sobre de un sistema extractivo conformado por una mezcla de (*HBTA*) benzoil-trifluoro-acetona  $F_3C-C=O-C=O-C-H_2(C_6H_5)$  444 trifluoro, 1 fenil, 1,3 butanodiona y (*TOPO*) óxido de tri-n-octilfosfina  $(C_8H_{19})_3PO$  diluida en kerosene; para extracción de  $Li^{I+}$  desde salmueras con elevada cantidad de  $Na^{I+}$  ( $R_{Li/Na} = 1$  a 25 respectivamente).

Resultados obtenidos:

Dos ciclos con seis operaciones para lograr 95,5 por ciento de rendimiento en la extracción del litio. Ver cuadro 15:

**Cuadro 15**  
Extracción HBTA-TOPO-Kerosene, SM = Na >> Li

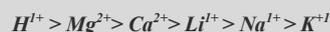


Fuente: Elaboración propia sobre información [47]

<sup>63</sup> (Zhang, L., Lib, J., Ji, L., Ji, L., Li, L., 2021) en la publicación del trabajo experimental: Separación de litio de soluciones alcalinas con solventes eutécticos profundos hidrofóbicos basados el beta-dicetona. Utilizando un sistema de extracción HBTA (donante de electrones) y óxidos de fosfina TRPO con radical alifático R en función al número de carbonos (aceptor de electrones), confirmaron la selectividad de este sistema por el litio sobre el sodio y potasio. Además del aumento de hidrofobicidad de las cadenas de carbono más largas que evitan el escape del elemento y de la mezcla disolvente hacia la fase acuosa. [48]

RECUADRO EXPLICATIVO:

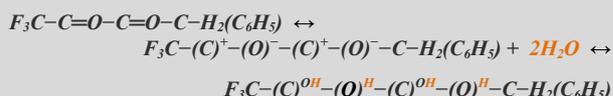
De acuerdo con la escala de selectividad presentada por (L. Zhang, et al., 2017):



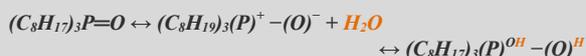
El sistema extractante *HBTA* más *TOPO*, presenta en sus estructuras el doble enlace carbono-oxígeno y carbono fósforo respectivamente, que son muy reactivos y permiten adicionar en su entorno otras especies.

Bajo esta perspectiva ambos compuestos pueden adicionar la pequeña ionización del agua:  $H_2O \leftrightarrow H^{I+} + OH^{I-}$  y establecer estructuras que en mínima proporción pero rápidamente pueden intercambiar selectivamente el hidrógeno por los iones  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Li^{I+}$ ,  $Na^{I+}$ ,  $K^{I+}$  de la salmuera ha ser tratada por la mezcla extractante.

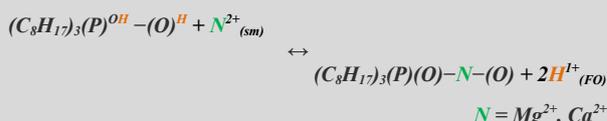
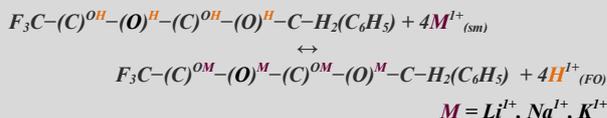
*HBTA* (extractante principal)



*TOPO*: extractante asociado que aumenta la hidrofobicidad (mayor número de carbonos en la cadena alifática R = 8) de la mezcla que permiten retener el elemento y evita que la mezcla extractante escape hacia la fases acuosa.



De acuerdo con la escala de selectividad, para lograr una efectiva separación de litio y sodio, las cantidades principalmente de Mg, Ca, en la salmuera deben ser mínimas o no estar presentes, disminuyendo así su efecto competitivo sobre los hidrógenos de los grupos oxidrilo formados en las estructuras de los componentes de la mezcla extractante.



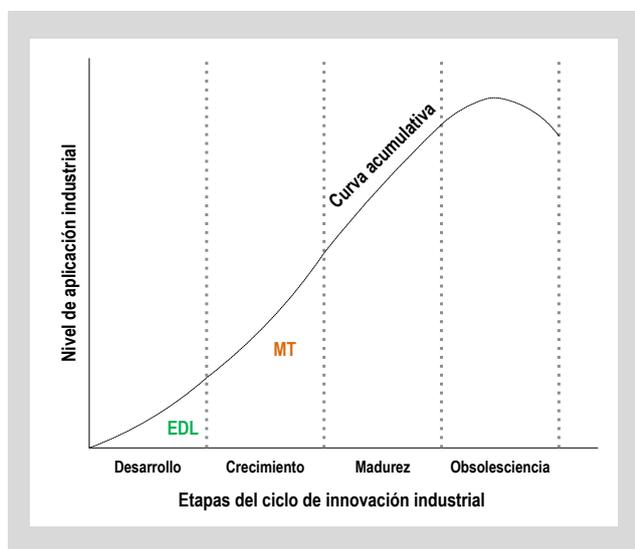
En consecuencia, su aplicación en un proceso extractivo por disolventes para recuperar litio a partir de salmueras naturales donde el sodio es uno de los componentes mayoritarios, necesitaría que las cantidades de elementos bivalentes (Mg, Ca) sean muy pequeñas. Situación que no se presenta en las salmueras naturales de reciente explotación de los salares.

Por lo tanto, un potencial uso de este sistema serviría para salmueras previamente tratadas como es el caso de las salmueras concentradas por evaporación solar de SQM-Atacama u otras instalaciones similares; que reducen principalmente calcio, sodio, potasio y magnesio para obtener una salmuera donde este último elemento minimice sus efectos competitivos al ser tratado por este procedimiento para una eventual recuperación de litio. También se puede aplicar en salmueras en etapa de refinación donde se requiere insolubilizar el litio en combinación química carbonato, evitando así, la presencia competitiva del magnesio.

**CONCLUSIONES**

La descripción efectuada sobre aspectos fisicoquímicos, ventajas y desventajas, de los métodos: tradicional y separativos de innovación tecnológica para la Extracción Directa del Litio (EDL), a partir de salmueras freáticas, permite establecer lo siguiente:

**Ciclo de innovación:** El método tradicional (MT) adecuando sus operaciones y el producto final a un mercado centralizado en la comercialización del carbonato de litio  $Li_2CO_3$  (95 por ciento de pureza) y en algunos casos elevando esta pureza hasta el 99,9 por ciento (grado pellet battery), tomando como referencia a las primeras instalaciones de (Silver Peak Nevada USA) y de SQM (Sociedad Química Minera de Chile) replicadas en sud América en el triángulo del litio e instalaciones de China se mantienen en la etapa de crecimiento<sup>64</sup>. A diferencia de los otros métodos separativos de innovación tecnológica EDL que están iniciando la etapa de desarrollo debido a que hasta el momento no se ha logrado conformar proyectos económico-industriales aplicativos a diseño final.



**Coherencia del proceso:** El (MT) comienza procesando la salmuera desde la extracción hasta llegar al producto final; no obstante, el tiempo requerido para completar el proceso es el más largo.

En el caso de los EDL; éstos intervienen tratando inicialmente la salmuera hasta determinada dilución, aislamiento de especies competitivas, o incluyendo procesos adicionales, restando tiempo de producción especialmente en la etapa de evaporación natural:

**1) MÉTODO TRADICIONAL (MT)**

Tratamiento previo SM natural	Tratamiento intermedio	Refinación
Evaporación Natural 4,3 por ciento Li	Concentrado 6 por ciento Li Aislamiento de Mg, Ca competitivos	Precipitación selectiva $Li_2CO_3$ Extracción $B(OH)_3$

**2) ADSORCIÓN SOBRE ALÚMINA HIDRATADA**

Tratamiento previo SM natural	Tratamiento intermedio	Refinación
Dilución	Tecnologías de membrana NF, OI, OD	Intercambio iónico ION IRC, IRA, Dowex

**3) ADSORCIÓN QUÍMICA, INTERCAMBIO IÓNICO**

Tratamiento previo SM natural	Tratamiento intermedio	Refinación
Dilución	Extracción líquido-sólido estructuras sólidas hidrogenadas	Evaporación mecánica, Tecnologías de membrana, ION

**4) EXTRACCIÓN POR SOLVENTES**

Tratamiento previo SM natural	Tratamiento intermedio	Refinación
Evaporación natural	Extracción líquido-líquido Compuestos orgánicos de síntesis especial	Evaporación mecánica, Precipitación selectiva $Li_2CO_3$ Extracción $B(OH)_3$

**Evaluación insumos industriales:**

	1 MT	2 Alúmina	3 Ads. ION	4 Ex.DIS
Materia prima principal SM	GV	GV	GV	GV
Agua	CMR	CA	CA	CA
Energía	CMR	CA	CMR	CMR
Tiempo de proceso	Mayor	Menor	Menor	Menor
Compuestos químicos comunes	Si CM	Si CMd	Si CMd	Si CMd
Compuestos químicos especiales	No	Si CA	Si CA	Si CA
Equipamiento industrial	Existente	Nuevo y especial	Nuevo y especial	Nuevo y especial
Reciclado SM y otros	NR CAM-ESi	NR CAM-ESi	NR CAM-ESi	RCAM

**Referencias:**

GV = Gran volumen, CMR = consumo menor fase de refinación, CA = Consumo alto, CM = Consumo mayor, CMd = Consumo moderado, NRCAM-ESi = En general no requiere el control ambiental, específicamente si, RCAM = Requiere riguroso control ambiental.

**Despliegue Tecnológico:** El método que incorpora mayor cantidad de recursos tecnológicos para eliminar por completo la etapa de evaporación natural, es el de adsorción sobre alúmina hidratada que incluye tecnologías de membrana e intercambio iónico selectivo. En relación con los otros métodos, la innovación más significativa está centralizada en fenómenos de superficie: líquido-sólido y líquido-líquido que utilizan como factor

<sup>64</sup> Etapas del ciclo de innovación: desarrollo, crecimiento, madurez, obsolescencia. [49]

tecnológico para separar el litio del resto de la salmuera, alcanzando cada método un porcentaje de recuperación, limitado por el tratamiento previo de la salmuera, el efecto competitivo principalmente del  $Mg^{2+}$ , además de  $B(OH)_3$ , que aun en mínima proporción acompañan al litio, y hacen que cada método necesite inevitablemente para llegar al carbonato de litio pellet battery ( $Li_2CO_3$ , 99,9 por ciento de pureza) de una etapa final muy bien controlada de refinación.

- La descripción fisicoquímica desarrollada al respecto permite establecer que: ninguno de los métodos EDL propuestos, busca mejorar el rendimiento de la salmuera natural SM, por lo tanto, en todos los casos el volumen de explotación de SM es muy grande (se deben procesar cantidades significativas de SM para almacenar miligramos), mientras que la demanda actual del elemento litio insolubilizado en combinación química de carbonato es de kilogramos.
- En consecuencia, por más que se descubra un procedimiento nuevo de extracción que recupere totalmente el litio y sea ambientalmente amigable. Bajo esta relación de oferta y demanda actual influenciada principalmente por la industria del móvil eléctrico; el contenido másico muy pequeño de litio de las salmueras es una limitante permanente difícil de cambiar. A menos que la industria del móvil eléctrico encuentre un sustituto a las baterías de litio-ion y así reduzca la demanda por este elemento.
- Finalmente los métodos EDL descritos son aportes efectuados desde el campo de la fisicoquímica y más propiamente de los métodos separativos; que mostrando sus ventajas y desventajas parciales aun no tienen el impacto tecnológico, económico y ambiental conjunto y suficiente, para proponer un proceso industrial novedoso aplicable a corto plazo que recupere litio desde salmueras naturales freáticas, en condiciones competitivas mejores que las planteadas por el método tradicional (MT) en vigencia.

#### Referencias bibliográficas:

- [1] [www.saltworkstech.com](http://www.saltworkstech.com), 2018, Lithium brine extraction technology and approaches, Consulta: 12/10/2022,
- [2] <https://patents.google.com/WO2013049952A1>, 2012, Extracción de Litio para la obtención de carbonato de litio desde salmuera, mineral o arcilla previamente tratada para estar libre de boro,
- [3] González-Bonorino, F., 1972, Introducción a la geoquímica, Capítulo 10, pp. 65 - 67, Monografía 9, Programa regional de desarrollo científico y tecnológico Departamento de asuntos Científicos OEA, Washington-USA,
- [4] Howard, B. D., 1988, Los recursos evaporíticos del sudoeste de Bolivia, pp:19 -39, Revista Universitaria de Investigación Científica CIENCIA los recursos evaporíticos en Bolivia, CEUB-UMSA, La Paz-Bolivia,
- [5] <http://usuarios.geofisica.unam.mx> < escala del tiempo geológico, PDF, Consulta: 20/10/2022,
- [6] <https://www.cedib.org/wp-content/uploads/2021/08/litio-y-carbonato-de-litio-en-Bolivia>, Montenegro, B. J.C., Consulta: 20/10/2022,
- [7] Johnson, D.A., 1971, Aspectos termodinámicos de la química inorgánica, Capítulo 5, Solubilidad de sales iónicas, pp: 114-126 Editorial Alhambra, primera edición española, Madrid-España,
- [8] Cardozo, R. N., 1988, Industrialización del litio, mercado y proyecciones, p. 163, Revista Universitaria de Investigación Científica CIENCIA los recursos evaporíticos en Bolivia, CEUB-UMSA, La Paz-Bolivia,
- [9] <https://condorchem.com> Proceso de tratamiento de las salmueras ricas en Li en Atacama (Chile), Consulta:29/10/2022,

- [10] Gutiérrez, P. GE., 2018, Alternativas de extracción de litio para salmueras de SQM salar, p:4, Tesis de grado, Universidad de Concepción-Facultad de Ingeniería-Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Ciudad de Concepción-Chile,
- [11] SQM sustainability reports, pp: <https://www.sgm.com/en/sustentabilidad/reporte-de-sustentabilidad> Consulta: 03/11/2022,
- [12] <https://www.minerachile.cl/2016/09/22/con-construccion-de-nueva-planta-sqm-espera-duplicar-su-produccion/> Planta el Carmen SQM Atacama. JPG, Consulta: 03/11/2022.
- [13] Gutiérrez, P. GE., op.cit. p:5,
- [14] <https://tecnologiaminerera.com>>noticia>sqm-presenta-un-proyecto-para-reducir-la-extraccion-de-agua-y-salmuera. 02/2022, Consulta: 15/11/2022,
- [15] Libretexts 11.4 Evaporación y condensación <https://espanol.libretexts.org/@go/page/78344> Consulta: 16/11/2022,
- [16] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbases/Kinetic/watvap.html> Tabla de presión y densidad del vapor de agua saturado a diferente temperatura. Consulta 16/11/2022,
- [17] Humedad relativa y acondicionamiento del aire [https://termodinamica.readthedocs.io/en/latest/vapores\\_acondicionamiento.html](https://termodinamica.readthedocs.io/en/latest/vapores_acondicionamiento.html), Consulta 16/11/2022,
- [18] Carmona, F., Rivas, R., Faramián, A.M.G., Mancino, C., Bayala, M., Perez, W., 2019, Estudio del proceso de evaporación en el Salar Tres Quebradas por medio de medidas in situ y datos de satélite, Revista de teledetección, Asociación Española de Teledetección 54, 1-14, PDF, <https://doi.org/10.4995/raet.2019.12264>
- [19] Grudner, C.C.E., 2009, Investigación teórico-experimental, Proceso industrial alternativo para tratar salmuera proveniente del salar de Uyuni por evaporación natural, intercambio iónico (resina catiónica) y solubilidad diferencial Mg/Li, presentación PP, Expo feria 2009, Facultad de Tecnología-UMSA, La Paz-Bolivia,
- [20] Perry, J., 2000, Manual del Ingeniero químico, sección 3, tablas 3-1 Propiedades físicas de elementos y compuestos inorgánicos, sexta edición, Ed. Mc Graw-Hill, México,
- [21] Grudner, C.C.E., 2012, Perfil de los Proyectos: 1) Carbonato de Litio grado Pellet Battery , 2) Electrodo superficie activa  $Cu_2O$ , litio-ion, IIAT, Facultad de Tecnología-UMSA, La Paz-Bolivia,
- [22] Informe Litio octubre 2021, Secretaría de minería de la Nación, Tabla 1 Evolución mundial del litio, p:19, Ministerio de desarrollo productivo de la nación, Argentina,
- [23] COCHILCO, 2020, Oferta y demanda de litio hacia el 2030, <https://www.cochilco.cl/pdf>,
- [24] Lithium Abundance - World Lithium Reserves-Blogger, <https://lithiumabundance.blogspot.com/2008/03>, Consulta: 23/10/2022,
- [25] Yin Lee, M, 2020, Tecnologías de concentración de litio alternativas a las pozas de evaporación, Tesis de grado, mapa de tecnologías p:12, Pontificia Universidad Católica de Chile, Escuela de Ingeniería, Santiago-Chile,
- [26] Dry, M., 2018, Extraction of Lithium from Brine - Old and New Chemistry, Presented at the Critical Materials Symposium, EXTRACTION/ August 26-29/2018, Ottawa-Canadá,PDF, <https://Artihmetek.com>,
- [27] Treybal, R., 2000, operaciones con transferencia de masa, capítulo once adsorción e intercambio iónico, p: 566-568, segunda edición, Ed. Mc Graw-Hill Interamericana MX, México,
- [28] Bauman, C. W., Burba, L.J., 1995, Recovery of lithium values from brines, United States Patent US005.5995.16A, USA,
- [29] Cheng, Ch. H., Switzer, J. R., Nieman, J., 2017, Processes for recovering lithium values from lithium containing brines,WO2017039724A1, World Intellectual Property Organization WIPO,
- [30] <https://sp.depositphotos.com/352441976/stock-illustration-reverse-osmosis-water-purification-technology.html>,

- [31] Treybal, R., op.cit. p:624,
- [32] [www.lenntech.com](http://www.lenntech.com), pdf Amberlite IRC747,
- [33] <http://www.dowwaterandprocess.com> ,pdf Amberlite IRA743,
- [34] Wolska, J., Bryjak, M., 2013, Methods for boron removal from aqueous solutions – A review, *Desalination* 310 (2013) 18–24, pdf, journal homepage: [www.elsevier.com/locate/desal](http://www.elsevier.com/locate/desal) Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com),
- [35] Bard, A., 1970, Equilibrio químico, capítulo nueve separaciones y otros equilibrios, pp: 158–164, SBN: 06–3100533, Ed. Del Castillo, Madrid-España,
- [36] Chitrakar, R., Makita, Y., Ooib, K., Sonoda, A., 2014, Lithium recovery from salt lake brine by  $H_2TiO_3$ , Dalton transaction pdf, Journal is The Royal Society of Chemistry, [www.rsc.org/dalton](http://www.rsc.org/dalton),
- [37] Reed, J., 2017, Extraction the lithium from brine, WO2017020090A1, World Intellectual Property Organization WIPO,
- [38] Snyder, H. D., Yurievich, G. A., Zarkesh, R.A., 2017, Sistema de intercambio iónico para extracción de litio, United States Patent US10439200B2, USA,
- [39] Wallwork, M.A., 1963, Química física, capítulo seis Propiedades de las disoluciones, distribución entre disolventes inmiscibles, pp:192–197, Ed. Espasa-Calpe, Madrid-España,
- [40] Gabra, G. G., Torma, A. E., 1978. Extracción de cloruro de litio por n-butanol, *Hidrometalurgia*, Vol.3, pp:23–33, Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com),
- [41] Salas, C. A., Huanca, T. M., 1988, Alternativas tecnológicas para el tratamiento de salmueras que contienen litio, p: 74–90, Revista Universitaria de Investigación Científica CIENCIA los recursos evaporíticos en Bolivia, CEUB–UMSA, La Paz–Bolivia,
- [42] Ixiang, W., Liang, S., Zhou, Z., Fei, W., 2017, Recuperación de Litio a partir de salmuera de lago salado mediante extracción a contracorriente utilizando fosfato de tributilo (TBP)/ $FeCl_3$  en metilisobuticetona (MIBK), *Hidrometalurgia* Vol. 171, pp: 17–32, Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com),
- [43] Castillo, B. F., 2015, Líquidos Iónicos: Métodos de síntesis y aplicaciones, *Conciencia Tecnológica* N° 49, <https://dialnet.uniriola.es/articulo>,
- [44] Shi, Ch., Jia, Y., Zhang, Ch., Liu, H., Jing, Y., 2015, Extracción de Litio salmuera lago salado usando líquido iónico (LI) a temperatura ambiente en fosfato de terbutilo TBP, *Ingeniería y diseño de fusión*, Vol. 19, pp. 1–6, Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com),
- [45] Li, R., Wang, W., Wang, YYW., Wei, X., Cai, Z., Zhou, Z., 2021, Nuevo líquido iónicos como co-extracto para la extracción selectiva de iones litio de salmueras de lagos salados con alta relación de Mg/Li, *Tecnología de separación y purificación*, Vol. 277, artículo 119771, Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com),
- [46] Bai, R., Wang, J., Wang, D., Cui, J., Shang, Y., 2022, Recuperación de Litio a partir de salmueras del lago salado con una relación alta de Mg/Li mediante intercambio iónico con  $NaNH_2$  y TBP, *Hidrometalurgia* Vol. 213, artículo 105914, Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com),
- [47] Zhang, L., Li, L., Shi, D., Li, J., Peng, X., Nie, F., 2017, Extracción selectiva de litio a partir de salmuera alcalina mediante sistema de extracción sinérgica HBTA-TOPO, *Tecnología de separación y purificación*, Vol. 188, pp: 167–173, Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com),
- [48] Zhang, L., Lib, J., Ji, L., Ji, L., Li, L., 2021, Separación de litio de soluciones alcalinas con solventes eutécticos profundos hidrofóbicos basados en beta-dicetona, *Revista líquidos moleculares*, Vol. 344, artículo 117729, Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](https://www.sciencedirect.com),
- [49] Ferré, M. F., 1990, La fábrica flexible, serie productiva n°9, Marcombo Boixaireau Editores, p:18, Barcelona-España.

(\*), Químico Industrial,  
Consultor Productividad, Calidad e Innovación Tecnológica,  
Diplomado Investigación Operativa,  
Editor Revista Tecnológica. Facultad de Tecnología – UMSA.