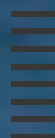
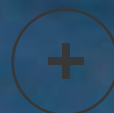
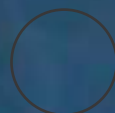




UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

EL LITIO EN LA ARGENTINA: VISIONES Y APORTES MULTIDISCIPLINARIOS DESDE LA UNLP

Francisco Javier Díaz
Coordinador

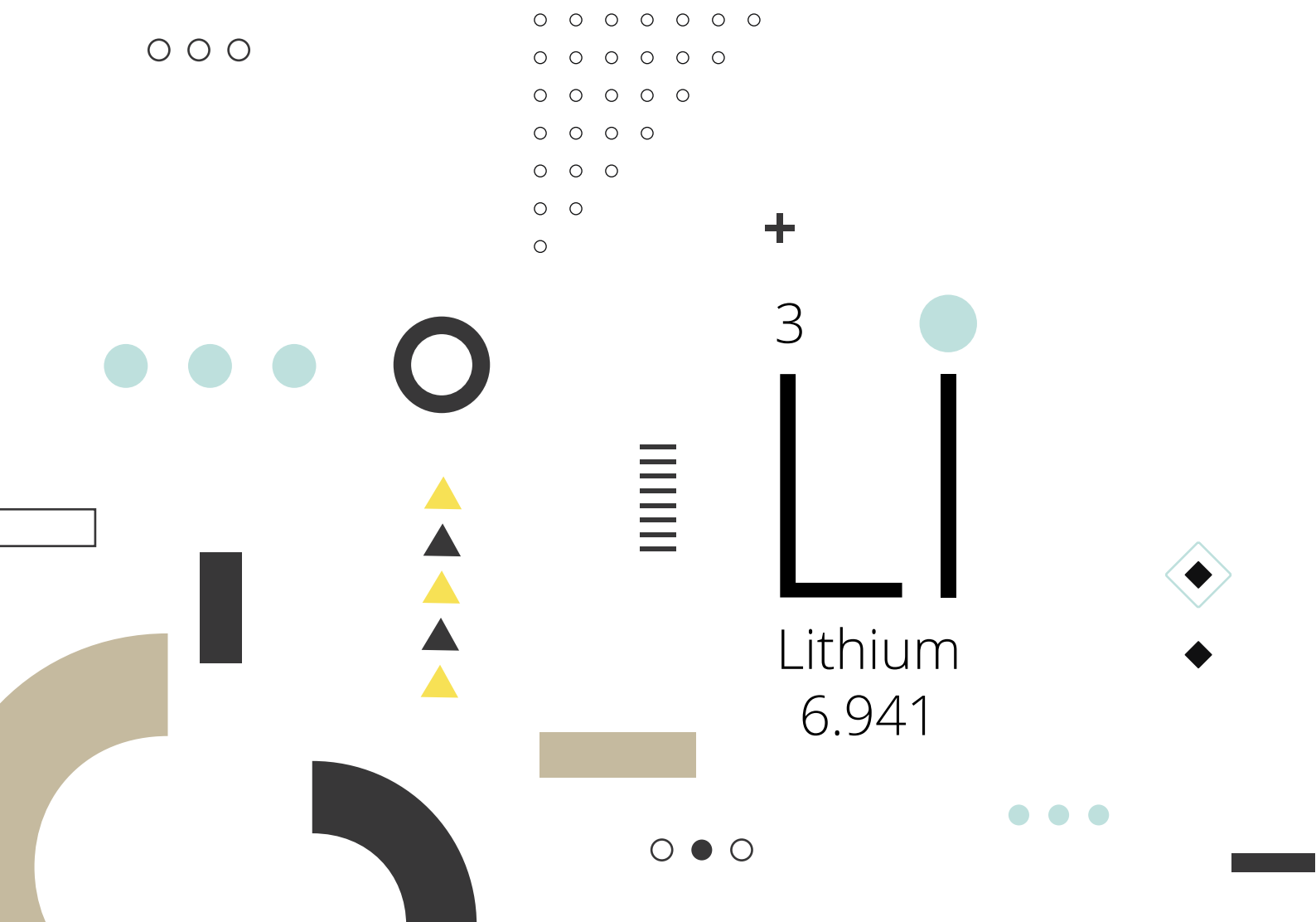


EL LITIO EN LA ARGENTINA: VISIONES Y APORTES MULTIDISCIPLINARIOS DESDE LA UNLP

Francisco Javier Díaz
Coordinador

Comité editorial: Arnaldo Visintin, Ricardo Etcheverry, Nicolás Rendtorff

Coordinadoras de edición: Marina Semper, Claudia Guidone
Derechos de autor: Universidad Nacional de La Plata
ISBN: 978-987-8348-83-4
Fecha: La Plata, noviembre 2020
Contacto: jdiaz@unlp.edu.ar



ÍNDICE

+ + + + + +

Prólogo

La visión de la Universidad Nacional de La Plata en la promoción del desarrollo -----	05
Dr. Arq. Fernando Tauber	

Introducción

Abordaje del litio desde una perspectiva estratégica, conjunta y multidisciplinar -----	12
Lic. Francisco Javier Díaz	

Entrevistas

La piedrecita de la esperanza -----	18
Dr. Carlos Giordano	

Artículos

+ + + + + + + +

Primera Parte

Estudio y obtención de los minerales de litio

Caracterización geológica de las fuentes actuales y potenciales de obtención de Litio en la República Argentina. Panorama acerca del Mercado del Litio -----	33
Ricardo Etcheverry, Mario Tessone, Pilar Moreira, Eduardo Kruse	

Características hidrogeológicas de los salares en la Puna Argentina -----	49
Rodolfo García, Eduardo Kruse, Ricardo Etcheverry, Mario Tessone, Pilar Moreira	

El interés del Estado por el Litio. Su rol en los países que componen el "Triángulo del Litio" -----	60
Mario Tessone, Ricardo Etcheverry, Eduardo Kruse, Pilar Moreira	

Comunidades locales, manejo del medio ambiente y recursos minerales. Contextos etnográficos y la exploración del litio en el noroeste argentino (NOA) -----	70
Laura Susana Teves, Lorena Pasarin	

Importancia de los zirconatos de litio en el advenimiento de nuevos desarrollos tecnológicos -----	82
Nicolás Gabriel Orsetti, Martina Gamba, Sofía Gómez, Gustavo Suárez, Juan Pablo Yasnó Gaviria	

Optimización de la síntesis de zirconato de litio monoclínico (m-Li₂ZrO₃) vía reacción en estado sólido -----	114
Juan Pablo Yasnó Gaviria, Nicolás Orsetti, Martina Gamba, Sofía Gómez, Susana Conconi, Gustavo Suárez	

Extracción de litio de β-espodumeno mediante tratamiento térmico con cloruro de calcio -----	128
Lucía Barbosa, Miguel Sanservino, Vicente Barone, Arnaldo Visintin	

Segunda Parte

Ecología y medio ambiente

El litio, un recurso de valor estratégico para la región. Análisis de las implicancias ambientales. Perspectivas y propuestas -----	141
Atilio Andrés Porta, Roberto Esteban Miguel	

Tercera Parte

Desarrollos tecnológicos del litio

Desarrollos tecnológicos de baterías en base a litio	156
Guillermo Garaventa, Marcos Actis	
Reseña Tecnológica de las Baterías litio/azufre, Estudios en Curso para satisfacer las demandas futuras	166
Nicolás Hoffmann, Mariela Ortiz, Jorge Thomas, Arnaldo Visintin	
Baterías de ion litio: presente y futuro	181
Augusto Rodríguez, Mariela Ortiz, Jorge Thomas	
Caracterización avanzada para superar los nuevos desafíos en el diseño de las baterías de ion-Li	197
Lisandro J. Giovanetti, Joaquín Silveira, Helen Goitía, Félix G. Requejo	
Reciclado de baterías de ion-Li agotadas. Aplicaciones tecnológicas de los metales recuperados	208
Franco Dubois, Jorge E. Sambeth, Miguel A. Peluso	
Proyecto: Instalación de una planta de carbonato de sodio en el noroeste argentino, para la producción de carbonato de litio	221
Vanina L. López de Azarevich, Isidoro B. Schalamuk, Miguel Azarevich	

Cuarta Parte

Economía del litio

Evaluación Ambiental Estratégica. La oportunidad de aplicación a la minería del litio en Argentina	233
Homero M. Bibiloni, Guillermo Piovano	

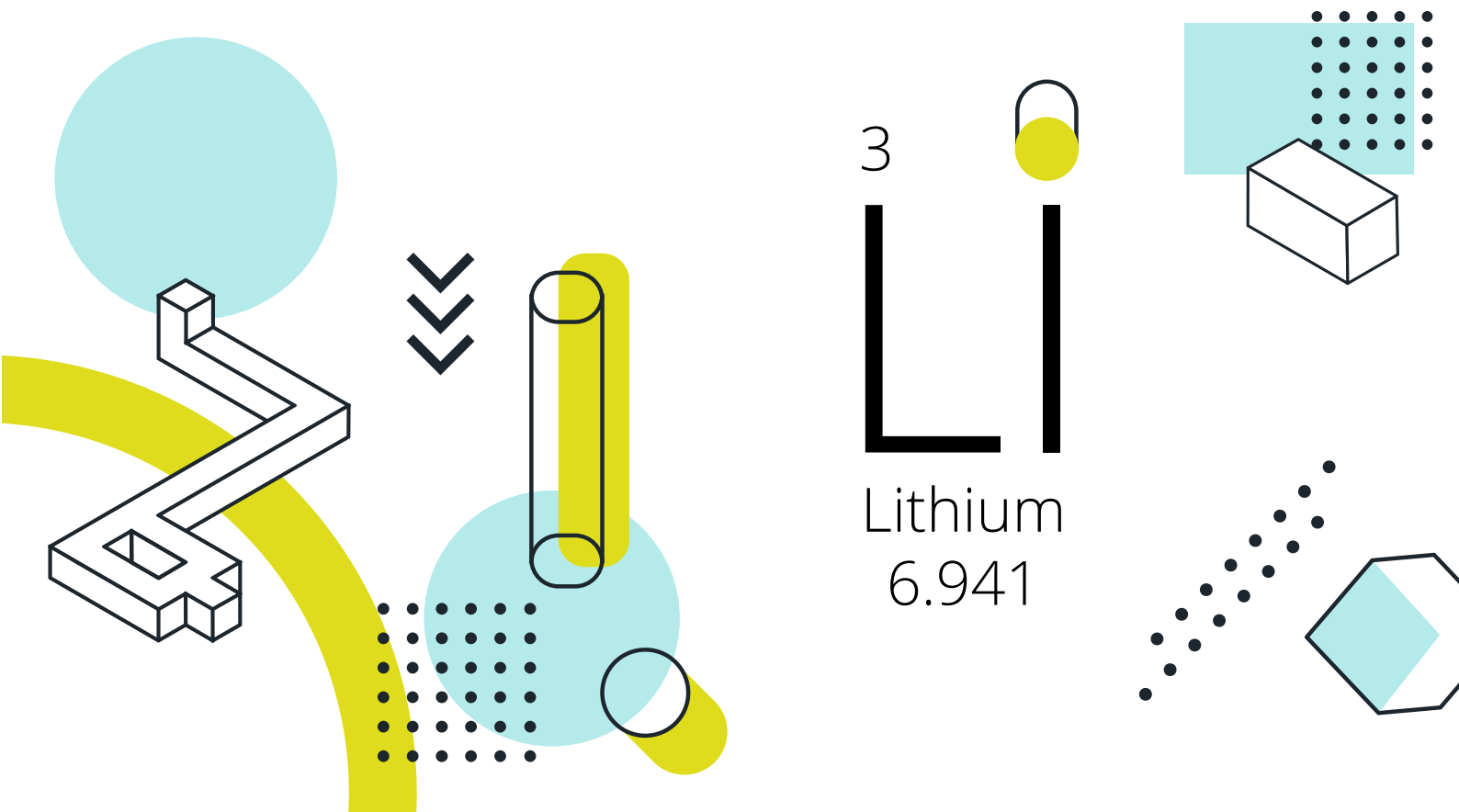
Quinta Parte

Material Bibliográfico para el estudio de las propiedades y aplicaciones de compuestos de litio

Clasificación de material bibliográfico para el estudio de las propiedades y aplicaciones de compuestos de litio	253
Rosana M. Romano, Carlos O. Della Védova	

PRÓLOGO

++++++



La visión de la UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA en la promoción del desarrollo



Dr. Arq. Fernando Tauber

Director del Plan Estratégico de la UNLP (2004-2022)

Director de Asuntos Municipales 1996-1998, Secretario de Extensión
Universitaria 1998-2004, Secretario General de la UNLP 2004-2010,
Presidente de la UNLP 2010-2014, Vicepresidente Institucional de la UNLP
2014-2018, Presidente de la UNLP 2018-2022

Cada vez que das un paso adelante, estás destinado a perturbar algo. Agitas el aire mientras avanzas, levantas polvo, alteras el suelo. Vas atropellando cosas. Cuando una sociedad entera avanza, ese atropello se hace en una escala mucho mayor; y cada cosa que trastornes, los intereses creados que quieras suprimir, todo se convierte en un obstáculo (a vencer, siempre a vencer).

MAHATMA GANDHI

Las universidades de América Latina y el Caribe acordamos hace tiempo que para nosotros la educación superior es un bien público y social, un derecho humano universal y una responsabilidad del Estado. Desde la década del 90 defendimos esa visión en cada debate dado en los foros educativos mundiales contraponiendo este modelo al representado en la mayoría de los países del resto del mundo que entiende el acceso a los conocimientos superiores como un bien selectivo, transable en el mercado.

El modelo nacional, largamente centenario, impone el derecho a la educación de todo el que esté dispuesto a hacer el esfuerzo de superarse, adquiriendo y acreditando más conocimientos.

Por eso, la expectativa de nuestro desarrollo como país y nuestro progreso individual estuvieron "siempre" sustentados en la igualdad universal de oportunidades basada en principios fundamentales de inclusión.

La universidad debe ser un espacio para tener ideas y discutirlos, alejada del pensamiento único, promotora del pensamiento diverso, original y propio; caracterizada por estar llena de inquietudes, rechazos, audacias, escrúpulos y esperanzas que custodian el comportamiento ético, transparente, republicano y democrático de sus miembros y debe tener presente que el conocimiento es sinónimo de oportunidad de justicia social y por lo tanto justifica su valor aún más si es colectivo, social y diverso.

Debe ser firmemente inclusiva y entender a la educación como una línea ininterrumpida e ininterrumpible que no corresponde que se corte por una falla del sistema que frene el proceso de toma de conocimientos de aquel que quiere seguir sumándolos por un fracaso, dificultad o deficiencia circunstancial.

Esto no significa resignar calidad (ni pertinencia, ni la siempre bien defendida búsqueda

de la excelencia), por el contrario, significa agregarle responsabilidades al Sistema. Ese es el verdadero “contrato” que firmamos cuando este modelo fue concebido para desarrollar al país y multiplicar las oportunidades para el progreso colectivo. La calidad y la masividad, asociada al esfuerzo y al compromiso son un conjunto indisoluble. Si existe uno de estos factores, necesariamente deben existir los otros en la universidad pública argentina.

Nuestro modelo institucional a lo largo de toda su historia centenaria se sostiene en la enseñanza, la investigación y la extensión universitaria y busca la inclusión generalizada porque justamente desde ahí multiplicamos las oportunidades de tener conocimientos firmes que permitan una construcción soberana de nuestro desarrollo y por lo tanto de nuestro progreso.

Las tremendas asimetrías sociales en contar con oportunidades de progreso y la permanente y creciente defensa de la construcción de nuestros países a partir de decisiones democráticas y soberanas, imponen sumar a esos postulados básicos a la producción (sostenida en el desarrollo de proyectos científico tecnológicos y su transferencia) y el trabajo (impulsando la innovación, el emprendedorismo y el fortalecimiento de nuestros recursos humanos formados en todos los niveles, incluso el de educación formal alternativa, desde la propia gestión universitaria).

Necesitamos que la Universidad Pública reafirme su condición de herramienta para la transformación positiva de nuestra Patria y de progreso generalizado de sus habitantes, fundamento de las decisiones soberanas y fábrica de oportunidades para el conjunto de nuestra sociedad.

En un mundo donde el conocimiento, la ciencia y la tecnología juegan un papel de primer orden, el desarrollo y el fortalecimiento de la Universidad Pública, tal como la concebimos, constituyen un elemento insustituible para el avance social, la generación colectiva de riqueza, el fortalecimiento de las identidades culturales, la cohesión social, la lucha contra la pobreza y el hambre, la prevención del cambio climático y la crisis energética, así como para la promoción de una cultura de paz, en la convicción de que la búsqueda de la igualdad y la inclusión, a partir de una sociedad con igualdad de oportunidades de acceso al conocimiento, es indispensable para consolidar una Patria soberana.

Para entender la base conceptual que fundamenta la razón de ser de la UNLP y nuestro Modelo, nuestra universidad tiene y confirma como objetivos primordiales:

1- Formar estudiantes en el pregrado, grado y posgrado volviéndolos graduados firmes en sus conocimientos específicos y en sus condiciones y convicciones ciudadanas, comprometidos siempre con su comunidad, buscando el crecimiento constante de la matrícula, la permanencia con avances sostenidos y continuos en sus carreras que permitan su culminación en tiempos acordes y conscientes del esfuerzo social y personal necesario de hacer para alcanzar su graduación.

2- Producir conocimientos útiles para el desarrollo del país y el bienestar de la humanidad, con una agenda científica y tecnológica convergente con las necesidades de nuestra sociedad y las demandas de nuestro país para su desarrollo soberano. Entendemos que nunca habrá soberanía sin conocimiento propio y popular.

El hambre, la pobreza, las enfermedades y plagas que nos aquejan y toda demanda insatisfecha para una mejor calidad de vida, la preservación de los recursos naturales, la producción sustentable y responsable y la colaboración con toda política pública apuntada a la necesidad social y al desarrollo nacional y regional, constituyen las grandes líneas para una investigación orientada, emergente de una sólida investigación básica y promotora de una investigación aplicada transferible y funcional a la concreción de estas metas. Para esto debe proteger y crecer en sus recursos humanos formados que son su mayor capital. La infraestructura y el equipamiento adecuado y los insumos indispensables son fundamentales, pero también cáscaras vacías de contenido si no contamos con un capital humano capacitado y dotado de los valores en los que creemos, creciente y convencido que ese es el camino.

3- Es una responsabilidad y objetivo fundamental interactuar con nuestros graduados emprendedores e innovadores que integren o no formalmente el sistema científico tecnológico pero que invierten esfuerzo y conocimiento en un sistema productivo nacional y regional, siempre constructor de soberanía y de una mayor equidad. Además de actualizar permanentemente sus conocimientos, procuramos igualar oportunidades y protegerlos, entusiasmarlos e incentivarlos ofreciéndoles nuestra infraestructura, nuestro equipamiento sofisticado (que se vuelve obsoleto antes de volverse viejo, muchas veces subutilizado si su único rol es la enseñanza y la investigación), nuestros vínculos, promoción y avances, sin abandonarlos ni tomar distancia una vez concluido el ciclo formativo formal en cualquiera de sus niveles. La Universidad tiene múltiples relaciones con el sistema productivo e institucional regional y nacional, pero el que debe conformar con sus graduados debe ser nítido y contundente. Nuestro país y nuestra región necesita de profesionales, de recursos humanos formados para la ciencia y el desarrollo tecnológico y también para ser capaces de insertarse en el sistema productivo y de servicios indispensables para un país más soberano y para una sociedad más integrada. La Universidad Pública y sus graduados son eslabones de una misma cadena que será robusta e indestructible si comprende que su alianza permanente en la formación, el trabajo y la producción, es desarrollo generalizado, fortaleza en las circunstancias amenazantes y certeza de progreso colectivo.

4- La UNLP se obliga, con vocación infinita, a integrar la red social en todos sus niveles e interactuar naturalmente con la comunidad, intercambiando saberes y miradas, como parte de un proceso formativo recíproco, especialmente con aquellos conciudadanos que tienen menos y sufren más necesidades. La extensión universitaria como parte del proceso formativo de estudiantes y docentes ocupa un lugar de jerarquía que se ensancha con la capacitación formal alternativa de aquellos sectores de la comunidad que precisan adquirir y certificar conocimientos y habilidades que multipliquen sus oportunidades en el mundo del trabajo y formalizar y fortalecer capacidades comunitarias para mejorar sus condiciones de vida. La universidad pública debe saber armonizar en su actividad la educación formal de pregrado, grado y posgrado, la producción científica, tecnológica y artística, la transferencia de sus frutos y su integración académica a la región y al mundo, con la participación en la producción de insumos y productos estratégicos para el desarrollo y la necesaria cercanía a las necesidades coyunturales del pueblo del que proviene.

El aula universitaria, el taller, el laboratorio y la producción social tienen tiempo y espacio disponible para poblarse de ciudadanía con voluntad y entusiasmo por aprender siempre y a toda hora. Esto nos consolidará como una sociedad más fuerte, hábil, sabia, capaz de entender que las oportunidades están hasta en los tiempos más difíciles y debemos saber encontrarlas.

5- Además, nuestra Universidad debe responder a las demandas institucionales crecientes que le hace la sociedad y crecer en diversidad, flexibilidad y articulación. Formar parte de la comunidad académica regional y mundial, intercambiar saberes y experiencias, integrar redes universitarias formativas, científicas y solidarias que nos permita estar a la altura de nuestro tiempo y comprender los escenarios en los que nos toca evolucionar, movilizandolos estudiantes, profesores, investigadores y desarrolladores en un intercambio productivo que suma siempre en la interacción; y además integrar redes de instituciones no universitarias, comunitarias, profesionales –especialmente de nuestros graduados-, siendo rigurosos en la prioridad de la selección, conscientes que pertenecemos y construimos un modelo que tiene como preferencia el esfuerzo de lograr la inclusión social generalizada.

Sobre estas bases asentamos nuestra reacción y nuestras estrategias académicas, pero también científicas y tecnológicas y de compromiso institucional con la producción y el trabajo genuino, basado en el conocimiento. Desde esa concepción es que sumamos nuestros aportes y valoramos la importancia estratégica de esta publicación.

Las prioridades en la UNLP

Una institución educativa de gran complejidad como la Universidad Nacional de La Plata afronta y desarrolla centenares de programas y proyectos emergentes de políticas académicas, científicas y sociales que trazan objetivos acordes con las definiciones expuestas. El Plan Estratégico de la UNLP, instrumento de gestión participativa emergente de un proyecto institucional que comenzó a sistematizarse como herramienta en el año 2004, cuenta hoy con más de 1.200 programas y proyectos que se renuevan con distinta periodicidad.

Todos coadyuvan a consolidar el modelo, los objetivos y las estrategias o caminos expuestos para poder alcanzarlos. La mayoría estuvo siempre presente en el Plan, sin embargo, su concreción o la celeridad y profundidad de los cambios de escenarios en todas las escalas, exigen y definen prioridades. Este es un tiempo para gestionar por prioridades.

En ese proceso se enmarcan los aportes multidisciplinarios e interactivos a un tema específico de producción nacional como lo es la exploración, explotación y valor agregado del litio, objeto de esta publicación.

El crecimiento de los desarrollos científicos y tecnológicos enfocados en las necesidades sociales, el cuidado ambiental y el desarrollo soberano de nuestro país, como lo enunciamos en la definición de nuestro Modelo, ocupan un lugar central en nuestras políticas. Como universidad pública tenemos que ser y demostrar ser una herramienta imprescindible para el progreso colectivo nacional y para eso debemos producir conocimiento útil y transferirlo intensamente a las instituciones de la Sociedad Civil, a la micro, pequeña y mediana empresa y al Estado en todos sus niveles.

Nuestros programas apuntan a garantizar el funcionamiento de nuestras unidades de investigación y transferencia (cercas a las 200 incluyendo 150 laboratorios, Centros e Institutos), en dotarlas de infraestructura y equipamiento adecuado, de asegurarnos que esos equipamientos sean reparados cuando tienen alguna dificultad (y eso significa muchas veces, grandes esfuerzos), pero fundamentalmente se enfocan en nuestros recursos humanos: que cuenten con las becas y subsidios elementales para sostenerse en el sistema y seguir produciendo ciencia, haciendo todo lo posible para brindarles estabilidad y máxima dedicación, protegiéndolos en las épocas en las que otros sectores del Estado los rechazan o expulsan, ayudándolos en sus viajes de estudio en épocas de normalidad, en los eventuales costos para publicar, en la organización, costos y logística de encuentros de intercambio, sean virtuales, presenciales o mixtos.

Insistimos en afirmar que es imprescindible involucrarnos con el sistema productivo y de servicios, sea desde nuestras unidades de investigación, sea a partir de nuestros graduados emprendedores e innovadores, articulando con ellos nuestro inmenso dispositivo de infraestructura, equipamiento y producción de nuevos conocimientos. Poniéndolo a disposición de facilitar y acelerar su creatividad, su cultura emprendedora y su capacidad de asociarse produciendo sinergias mucho más potentes que las posibles desde su esfuerzo aislado e individual, constituyéndonos en núcleos de vinculación complejos y útiles al progreso de quienes formamos.

El paso en esta etapa es la construcción de Centros Logísticos Científico Tecnológicos dotados de equipamiento y fibra óptica potente. Empezamos con un Centro Informático de la Facultad homónima asociado a grandes y hasta micro empresas nacidas en la Universidad –más de 70- y los resultados son muy alentadores. Seguimos con Energía alrededor de YTEC una empresa pública potente, de YPF y el CONICET, que logramos que se asentara en una parcela proporcionada por la UNLP que forma parte de un predio mucho mayor. También en ramas del conocimiento en donde tenemos fortalezas que ofrecer: agua, alimentos, medicamentos y vacunas, industrias culturales, de la madera para vivienda social y muebles, entre otras que se van conformando desde nichos más específicos.

Estamos construyendo un establecimiento complejo de producción de alimentos deshidratados, con capacidad de producir 150.000 raciones diarias para la emergencia social, articulado con nuestro importante corredor hortícola, ayudándolos con la deshidratación de sus excedentes, los que siempre fueron desechados. Una Fábrica Pública de Alimentos Deshidratados que se transformará en el núcleo de un sinnúmero de emprendimientos alimenticios con el valor agregado de nuestros conocimientos: prebióticos, probióticos, kéfir, subproductos de la horticultura regional y tantos otros que conocemos y que aparecerán.

Está en producción el Centro Universitario Tecnológico de la Madera, de ahí salieron las camas para los hospitales de pronta atención y de ahí saldrán muebles y viviendas y núcleos habitacionales de interés social.

Estamos licitando un complejo edilicio de 4.400 m² destinado a alojar desarrollos y producciones de un alto valor agregado de conocimientos. Entre ellas un centro interfacultades para la investigación, desarrollo y producción de vacunas. Que se suma y completa el Polo Científico Tecnológico de diagonal 113 entre 64 y 66 en el que ya funciona el flamante Centro de Innovación y Transferencia Tecnológica de Informática (2.800 m²), se está construyendo el Centro Interdisciplinario de Investigaciones Aplicadas al Agua y al Ambiente (1.609 m²) y FAU-tec (633 m²), una infraestructura para investigación, docencia y transferencia relacionada con tecnologías de la construcción.

Pusimos en marcha un Centro Universitario de Convenciones y Eventos, articulado con actividades de posgrado, para más de 4.000 personas, que se complementa con un Hotel Escuela Universitario de 84 plazas en pleno centro de la Ciudad, contribuyendo con un intenso movimiento al desarrollo urbano, comercial y de servicios del área central de nuestra ciudad.

El Hospital Escuela Odontológico Universitario de esa Facultad es el más importante del país, con 200 sillones en sala y 60 unidades de atención periféricas dotado de tecnología de última generación –totalmente gratuito atiende hasta 2.000 personas diarias– es un ejemplo de solidaridad, pero también de sinergia y articulación con sus graduados.

Cada uno de estos pasos complementan el trabajo contundente de nuestro sistema de investigación y transferencia fuertemente articulado con la Comisión de Investigaciones Científicas de la PBA y con el CONICET, que nos posicionan entre las Universidades más destacadas del país, el continente y el mundo, marcando una vocación que incorpora al proceso de producción y transferencia de conocimientos, la producción propia, administrada y articulada.

El modelo centenario de la Reforma Universitaria tal como la vivimos hoy, promueve un conjunto de principios y condiciones que nos definen como Institución, pero es un proceso en constante evolución acompañando las demandas de una sociedad que también evoluciona vertiginosamente. Cada momento de nuestra historia se configura en un escenario distintivo y cada escenario ordena las prioridades de ese proceso según las circunstancias que ordenan nuestras más profundas convicciones con el tiempo que nos toca vivir. Comprender estas condiciones es nuestra oportunidad de ser realmente útiles al progreso de nuestra sociedad.

Nuestro Proyecto Institucional reafirma nuestros principios y consolida con fundamentos sólidos su defensa, dándole al debate general el respaldo necesario para poder afrontar un presente desafiante y crítico e imaginar responsablemente un futuro deseado, con la certeza que estamos respaldados por la mirada atenta y lúcida de nuestra sociedad y nuestros pares, que nos alerta sobre cada intento de desvirtuar nuestra esencia y fundamenta las aristas más sutiles que nos permiten avanzar en la construcción de una universidad comprometida con su historia y con una Comunidad que la reclama.

Esta Publicación, que apunta a difundir los aportes de nuestros investigadores desde distintas disciplinas a un tema de importancia estratégica como el litio para agregarle valor preservando la sustentabilidad ambiental y la identidad de los territorios, es un aporte al creci-

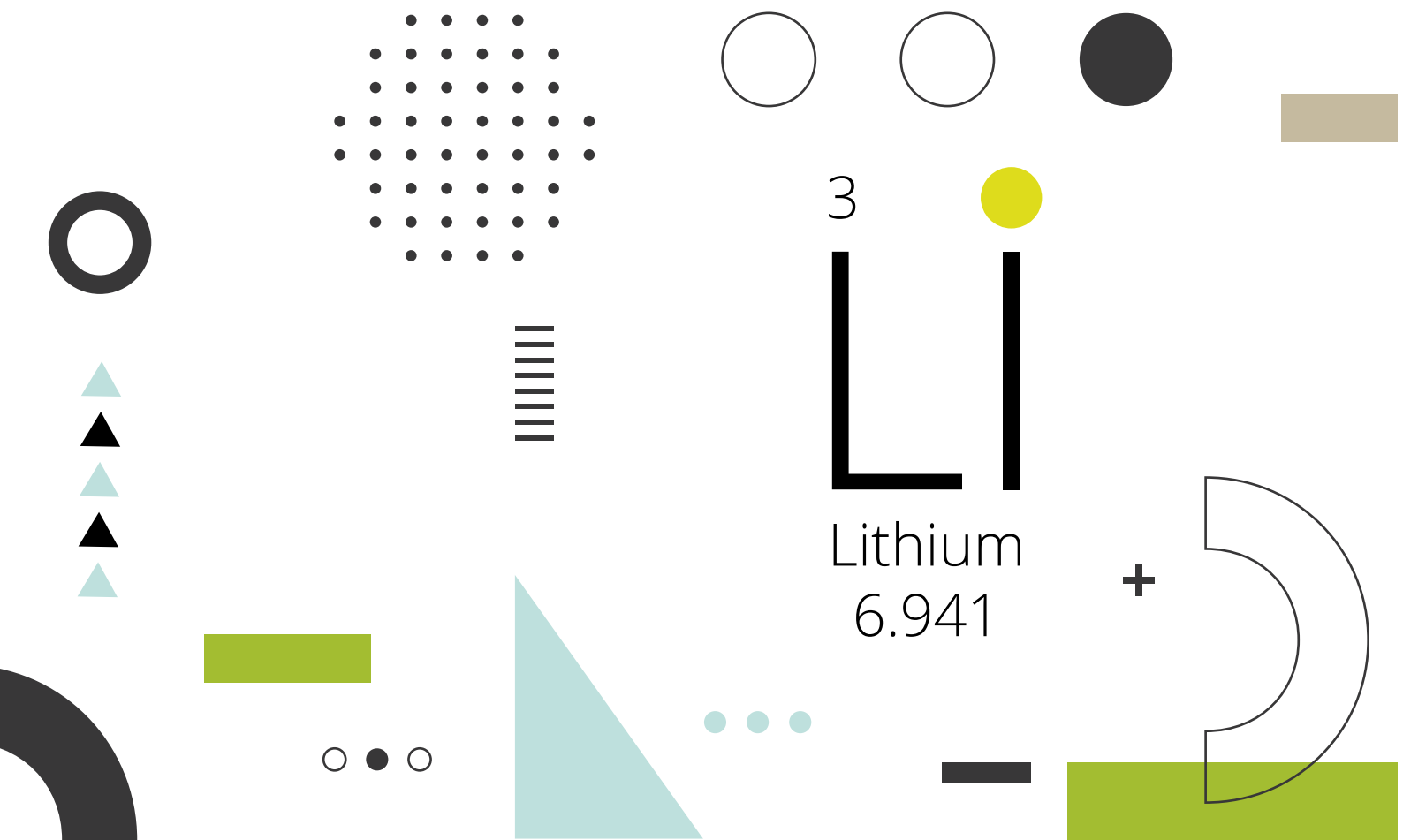
miento nacional pero también un reflejo de la importancia que tiene la Universidad Pública y la capacidad y vocación de su Comunidad, como herramienta para facilitar el avance de políticas públicas indispensables para el desarrollo de nuestra Sociedad.

BIBLIOGRAFÍA

Antecedentes del Plan Estratégico de la UNLP

- 1.-Tauber, F. (2006). Plan Estratégico de la Universidad Nacional de La Plata (2006)
- 2.-Tauber, F. (2007). Plan Estratégico de la Universidad Nacional de La Plata 2007-2010
- 3.-TaUBeR, F. (2010). Pensar la Universidad nacional de la Plata
- 4.-Tauber, F. (2010). Plan Estratégico de la Universidad Nacional de La Plata 2010-2014
- 5.-Tauber, F. (2011). Pensar la Universidad Nacional de La Plata 1 (2010-2014). Universidad Nacional de La Plata (UNLP)
- 6.-Tauber, F. (2013). Pensar la universidad 1 (2013)
- 7.-Tauber, F. (2014). Plan Estratégico de la Universidad Nacional de La Plata 2014 – 2018. (Director)
- 8.-Tauber, F. (2014). Compromiso: Gestión 2010-2014
- 9.-Tauber, F. (2015). Hacia el segundo manifiesto: los estudiantes universitarios y el reformismo hoy. Editorial de la Universidad Nacional de La Plata (EDULP)
- 10.-Tauber, F. (2016). Proyecto Institucional de la Universidad Nacional de La Plata (2018-2022). Pensar la Universidad.
- 11.-Tauber, F. (2016). Pensar la universidad 2. Proyecto institucional de la Universidad Nacional de La Plata 2018-2022
- 12.-Tauber, F. (2016). Pensar la universidad 2 (2016)
- 13.-Tauber, F. (2018). Pensar la universidad 3 (2018)
- 14.-Tauber, F. (2019). UNLP Un Modelo de Universidad Pública Argentina. Revista Universidades
- 15.-Tauber, F. (2020). UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA 2020. Avances y desafíos de un modelo de universidad pública.

+



Abordaje del litio desde una perspectiva estratégica, conjunta y multidisciplinar



Lic. Francisco Javier Díaz

Secretario de Vinculación e Innovación Tecnológica de la UNLP

En el mes de julio de 2019 la UNLP, que desde hace varios años y desde múltiples disciplinas lleva adelante trabajos de investigación sobre el litio y su potencial como fuente de energía limpia y sustentable, decidió conformar un espacio de trabajo para abordar la temática del litio desde una perspectiva estratégica, conjunta y multidisciplinar.

La iniciativa se denominó Mesa de trabajo del litio y está encabezada por el Dr. Arq. Fernando Tauber, presidente de la UNLP, y coordinada por la Secretaría de Vinculación e Innovación Tecnológica con la colaboración de la Secretaría Privada y de la Prosecretaría de Políticas en Ciencia y Técnica. Participan, asimismo, expertos investigadores de los centros, laboratorios e institutos de investigación que cuentan con una extensa trayectoria en investigación y transferencia en temáticas de litio y/o afines en la universidad.

La creación de la Mesa aunó varios objetivos, en principio posicionar al litio como uno de los ejes estratégicos de la política científica de la UNLP, luego integrar el trabajo de las diversas áreas para definir una estrategia conjunta y multidisciplinar del abordaje del litio con el fin de propiciar oportunidades en inversión y desarrollo y, finalmente, reconvertir el trabajo de investigación y aplicación a partir de la detección de necesidades y potencialidades de las cadenas de valor del litio.

La Mesa, durante más de un año de trabajo, generó un espacio de intenso intercambio de saberes e información que dio lugar, entre otras cuestiones, a la propuesta de llevar a cabo una publicación para dar cuenta del trabajo que está realizando la UNLP en torno la importancia estratégica que asume el litio en Argentina.

Las páginas que siguen son el resultado de esa propuesta y ofrecen al lector interesado, en primer término, un recorrido por las historias académicas de dos investigadores de la UNLP pioneros en la investigación sobre el litio. Luego una serie de dieciséis artículos vinculados a cinco áreas temáticas: el estudio y obtención de los minerales de litio, la ecología y el medio ambiente, los desarrollos tecnológicos del litio, la economía del litio y el material bibliográfico para el estudio de las propiedades y aplicaciones de compuestos de litio.

A continuación, también brindamos un breve resumen del contenido de este libro:

Entrevistas

+ + + + + + + +

La piedrecita de la esperanza

Carlos J. Giordano

El Dr. Carlos Giordano, Jefe de Gabinete de la UNLP, realiza dos entrevistas: a la Dra. Irma Lia Botto y al Dr. Isidoro Bernardo Schalamuk, dos destacados investigadores argentinos contemporáneos que se ocupan de investigar, desde hace 50 años, entre otros temas, aspectos vinculados al litio. Las entrevistas indagan en las historias de la Dra. Botto y del Dr. Schalamuk y de sus relatos surgen numerosos puntos en común, el mutuo reconocimiento y el carácter pionero en la investigación sobre litio. En este sentido, transitar las entrevistas da cuenta de los esfuerzos y la dedicación de estos profesores e investigadores de la UNLP en la producción de conocimiento en general y sobre el litio en particular con todas sus dificultades y complejidades.

Artículos

+ + + + + + + +

Primera Parte

Estudio y obtención de los minerales de litio

Caracterización geológica de las fuentes actuales y potenciales de obtención de Litio en la República Argentina. Panorama acerca del Mercado del Litio

Ricardo Etcheverry, Mario Tessone, Pilar Moreira, Eduardo Kruse

Los autores de este trabajo, pioneros en los estudios de esta naturaleza en Argentina, describen y analizan las características geoquímicas y mineralógicas del litio y sus principales tipos de depósitos conocidos, los yacimientos en producción y otras fuentes alternativas de obtención. Asimismo, presentan un análisis general acerca del mercado regional e internacional y de las perspectivas para el país en función de los depósitos minerales identificados. Es necesario destacar que el litio es un elemento estratégico y Argentina cuenta con importantes depósitos vinculados a las salmueras de salares continentales en la región de la Puna, conformando el denominado "Triángulo del Litio".

Características hidrogeológicas de los salares en la Puna Argentina

Rodolfo García, Eduardo Kruse, Ricardo Etcheverry, Mario Tessone, Pilar Moreira

Cuando se inicia un proyecto de exploración de litio en la Puna, es necesario evaluar la disponibilidad de agua dulce que requiere el proceso productivo y otras necesidades derivadas de la actividad. Asimismo, se necesita contar con trabajos detallados en la exploración y monitoreo hidrogeológico que permitan evaluar los recursos disponibles, las reservas a explotar y su seguimiento durante la etapa de explotación. En este sentido, este artículo profundiza la hidrología de la explotación de salmueras y sus consecuencias.

El interés del Estado por el Litio.

Su rol en los países que componen el "Triángulo del Litio"

Mario Tessone, Ricardo Etcheverry, Eduardo Kruse, Pilar Moreira

En este trabajo se presentan las diferentes posturas de los países que conforman el "Triángulo del Litio" integrado por Argentina, Chile y Bolivia, desde el punto de vista de la pose-

si3n de las minas de litio, de la cadena de valor y de la relaci3n con las comunidades pr3ximas a la localizaci3n del recurso. Cabe se1alar que el sector extractivo es un pilar fundamental para el crecimiento y desarrollo econ3mico. En los pa3ses de la regi3n representa el 5% del PBI, adem1s, es una de las principales fuentes de inversi3n extranjera directa, de divisas y de ingreso fiscal. En los 3ltimos a1os, el litio se convirti3 en el elemento esencial para almacenar energ3a en bater3as y se constituir1 como un sistema de gran impacto en el futuro.

Comunidades locales, manejo del medio ambiente y recursos minerales.

Contextos etnogr1ficos y la exploraci3n del litio en el noroeste argentino (NOA)

Laura Susana Teves, Lorena Pasarin

En esta contribuci3n se posiciona a las salinas del Nordeste Argentino desde la perspectiva del intercambio y como medio simb3lico para el establecimiento de relaciones sociales entre la Puna y la Quebrada. Da cuenta de la historia del comercio andino y de la convivencia del antiguo transporte de llamas, burros y mulas con las modernas carreteras. En esta convivencia, de acceso a los recursos como la sal y el uso del agua, es necesario considerar el papel de las comunidades locales en la producci3n y los recursos econ3micos que la actividad genera.

Importancia de los zirconatos de litio en el advenimiento de nuevos desarrollos tecnol3gicos

Nicol1s Gabriel Orsetti, Martina Gamba, Sof3a G3mez, Gustavo Su1rez, Juan Pablo Yasn3 Gaviria

En este trabajo los autores llevan a cabo una detallada descripci3n de algunos materiales que se destacan por sus propiedades de inter3s tecnol3gico debido a su estabilidad termo-mec1nica y a su alto coeficiente de generaci3n y liberaci3n de tritio. Tambi3n han sido investigados como materiales cer1micos productores de combustibles nucleares de fusi3n y algunas de sus propiedades podr3an emplearse para minimizar la emisi3n de gases de efecto invernadero.

Optimizaci3n de la s3ntesis de zirconato de litio monocl3nico ($m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$) v3a reacci3n en estado s3lido

Juan Pablo Yasn3 Gaviria, Nicol1s Orsetti, Martina Gamba, Sof3a G3mez, Susana Conconi, Gustavo Su1rez

En el art3culo se describe un m3todo de s3ntesis y caracterizaci3n de un material cer1mico con propiedades de inter3s tecnol3gico que lo convierten en un recurso clave en la construcci3n de bater3as de litio, abordado en el cap3tulo anterior.

Extracci3n de litio de β -espodumeno mediante tratamiento t3rmico con cloruro de calcio

Luc3a Barbosa, Miguel Sanservino, Vicente Barone, Arnaldo Visintin

Si bien los salares aparentan ser la principal fuente de Litio, la presencia de litio en roca constituye una alternativa. Los autores de este trabajo dan cuenta de un m3todo espec3fico de extracci3n de litio de petalitas que puede producir un precursor adecuado para fabricar un material activo destinado a las celdas de ion litio.

Segunda Parte

Ecolog3a y medio ambiente

El litio, un recurso de valor estrat3gico para la regi3n.

An1lisis de las implicancias ambientales. Perspectivas y propuestas

Atilio Andr3s Porta, Roberto Esteban Miguel

El n3cleo central de este art3culo es el an1lisis de las posibles repercusiones ambientales

de una explotación minera del litio en el contexto de los frágiles ecosistemas que componen la Puna Argentina. Estos impactos incluyen: elevado consumo de agua, pérdidas de reservas de agua dulce, alteración del delicado equilibrio entre agua dulce y salada y, consecuentemente, una potencial contaminación. Todo ello, requiere la realización de estudios climáticos, hidrológicos e hidrogeológicos integrales así como la modelización para toda la cuenca.

Tercera Parte

Desarrollos tecnológicos del litio

Desarrollos tecnológicos de baterías en base a litio

Guillermo Garaventa, Marcos Actis

La construcción de baterías de litio ha superado las anteriores tecnologías para la acumulación de energía. En este trabajo se describe la experiencia de muchos años de la UNLP en el desarrollo y la construcción de baterías donde el Battery Management Systems (BMS) juega un papel clave.

Reseña Tecnológica de las Baterías litio/azufre, Estudios en Curso para satisfacer las demandas futuras

Nicolás Hoffmann, Mariela Ortiz, Jorge Thomas, Arnaldo Visintin

Este apartado refleja el uso de Li para sistemas de Almacenamiento de Energía, tecnología en desarrollo: Li/S. El progreso en baterías de ion-litio está cerca de alcanzar sus límites físicos, por lo que para obtener densidades de energía más altas se deben utilizar sistemas químicos distintos. Entre los sistemas actualmente en investigación y desarrollo, el sistema basado en la reacción entre litio y azufre es el más prometedor para tecnologías futuras, habiendo ya pruebas con prototipos que demuestran su utilidad.

Baterías de ion litio: presente y futuro

Augusto Rodríguez, Mariela Ortiz, Jorge Thomas

Las baterías de ion litio se convirtieron en los dispositivos de almacenamiento de energía más populares de las últimas décadas puesto que han respondido satisfactoriamente a los requerimientos energéticos de celulares, laptops y hasta de vehículos eléctricos. En este trabajo se ponen en común los detalles de la aplicación de litio para sistemas de almacenamiento de energía en tecnologías actuales y se analizan, asimismo, las perspectivas futuras.

Caracterización avanzada para superar los nuevos desafíos en el diseño de las baterías de ion-Li

Lisandro J. Giovanetti, Joaquín Silveira, Helen Goitía, Félix G. Requejo

En este artículo se describen las ventajas y potencialidades de las nano y microsondas basadas en radiación sincrotrón para la caracterización de electrodos utilizados en baterías de ion Li⁺, con el objetivo de generar una comprensión más profunda de los mecanismos que gobiernan las actuales limitaciones de este tipo de tecnología para el almacenamiento de energía.

Reciclado de baterías de ion-Li agotadas. Aplicaciones tecnológicas de los metales recuperados

Franco Dubois, Jorge E. Sambeth, Miguel A. Peluso

En esta contribución los autores dan cuenta de un método de recuperación de metales a partir de baterías de ion-litio agotadas. Uno de los sólidos recuperados se utilizó para producir un material original que podría usarse como cátodo para nuevas baterías de litio.

Proyecto: Instalación de una planta de carbonato de sodio en el noroeste argentino, para la producción de carbonato de litio
Vanina L. López de Azarevich, Isidoro B. Schalamuk, Miguel Azarevich

La idea-proyecto que se expone en este trabajo es sobre la producción de carbonato de sodio insumo necesario para la última etapa de producción del carbonato de litio. Poner en marcha la producción de carbonato de sodio tiene sentido puesto que existe un mercado asegurado en la región del NOA y además, el remanente de la producción puede destinarse a otras industrias que lo requieran y/o exportar a Bolivia para el desarrollo de los proyectos litíferos localizados en el Salar de Uyuni. Nuestro país cuenta con un sistema científico-técnico calificado para concretar las investigaciones y las tecnologías necesarias para desarrollar la planta industrial de referencia.

Cuarta Parte

Economía del litio

Evaluación Ambiental Estratégica.
La oportunidad de aplicación a la minería del litio en Argentina
Homero M. Bibiloni, Guillermo Piovano

Los autores plantean que Argentina tiene un gran potencial en la producción de litio. En la actualidad dicha producción, localizada geográficamente en tres provincias del NOA, aún es incipiente en cuanto a la cantidad de proyectos que se están llevando a cabo. Esta situación resulta propicia para proponer la realización de una planificación regional de la actividad y para para incorporar la variable ambiental a través de la Evaluación Ambiental Estratégica (EAE).

Quinta Parte

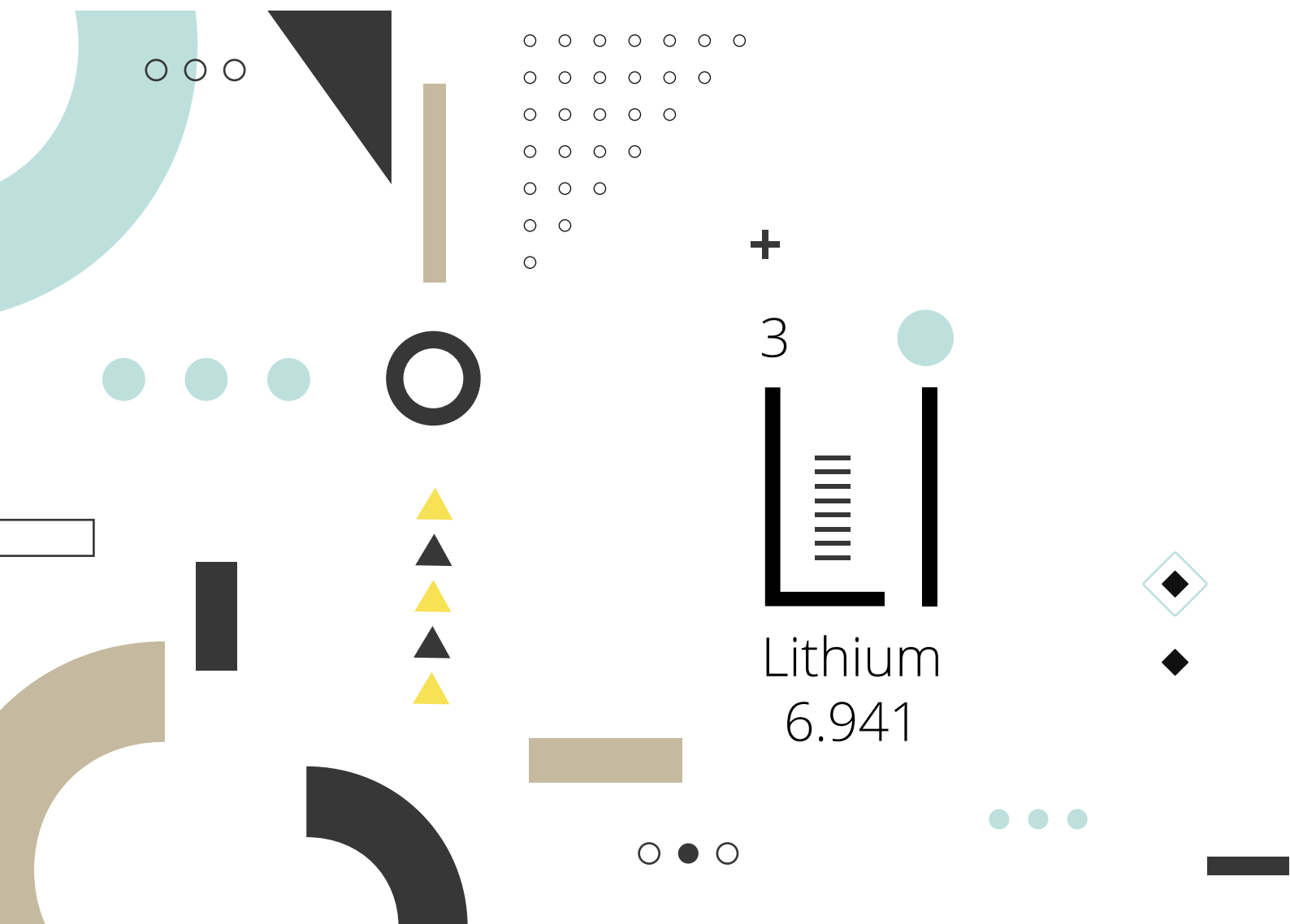
Material Bibliográfico para el estudio de las propiedades y aplicaciones de compuestos de litio

Clasificación de material bibliográfico para el estudio de las propiedades y aplicaciones de compuestos de litio
Rosana M. Romano, Carlos O. Della Védova

El presente capítulo tiene como objetivo reseñar los avances científicos de la temática que involucra al elemento litio, y en menor medida al sodio, fundamentalmente en referencia al diseño y elaboración de celdas de combustible amalgamando conocimientos existentes en disciplinas arbitrariamente definidas. Cabe señalar que la literatura científica que involucra compuestos formados por el elemento litio y sus aplicaciones alcanza a más de doscientas mil publicaciones. Por esa razón se lleva adelante la clasificación de material bibliográfico para el estudio de las propiedades y aplicaciones de compuestos de litio.

ENTREVISTAS

+++++



La piedrecita de la esperanza



Dr. Carlos J. Giordano
Jefe de gabinete de la UNLP

La piedrecita de la esperanza

El litio (Li) es el metal más liviano de la tabla periódica. De color blanco plateado y con una densidad aproximadamente la mitad de la correspondiente al agua, resulta ser un metal muy reactivo en contacto directo con el aire y el agua, razón por la que no se encuentra libre en la naturaleza. Usualmente forma parte de la composición química de minerales pegmatíticos y se presenta también como especie iónica en salinas de origen geotermal.

El litio fue descubierto por el químico sueco Johan August Arfvedson (1792-1841) en 1817 mientras estudiaba muestras minerales provenientes de un depósito localizado en la isla Utö (Suecia). Se lo halló en rocas silicáticas como minerales espodumeno y lepidolita de fórmulas $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ y $\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3[(\text{F},\text{OH})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}]$ respectivamente. Es por ello que etimológicamente la palabra litio deriva del griego (λίθος lithos = piedra (o "piedrecita").

En las salinas naturales el elemento se encuentra soluble como ion $\text{Li}(\text{I})$, conjuntamente con otras especies iónicas (Na, K, Mg y B), conformando un reducido número de depósitos a nivel mundial. En Sud-América, los salares del Altiplano-Puna se asocian al levantamiento de la cadena montañosa de los Andes.

Ya sea como roca pegmatítica o formando parte de las salmueras naturales, se observan asociaciones minerales propias que dan lugar a diferentes tipos de explotación.

Más allá de su origen y ocurrencia hoy representa la "piedrecita" que da esperanza a vastos sectores de la Argentina. Científicos, tecnólogos, empresarios, industriales, funcionarios, emprendedores, comunicadores, hablamos del Li con una familiaridad que, contradictoriamente, aleja y extraña.

Algunos paseantes hablan de haber estado en el "triángulo" que componen los salares de Uyuni (Bolivia), Atacama (Chile) y del Hombre Muerto (Argentina), mirando la inmensidad espejismática de alguna de las salinas donde el litio se almacena naturalmente-, otros empezamos a relacionar el nombre que hemos visto en alguna etiqueta de algún componente de nuestros teléfonos celulares con alguna noticia incipientemente publicada cada vez con más frecuencia.

Desde el punto de vista netamente químico el Li es un elemento alcalino que pertenece al Grupo I - Período 2 de la tabla periódica, siendo caracterizado por el número atómico 3, masa atómica relativa 6,941 y una configuración electrónica $[\text{He}] 2s^1$ que le confiere una gran reactividad.

En las últimas décadas las propiedades químicas del litio advierten, alertan, alientan, postulan, una potencialidad aplicativa extraordinaria (destacándolo entre tantos materiales que fluctúan entre sus “rindes” financieros, sus disponibilidades propietarias, sus desarrollos tecnológicos y los intereses de todo junto y algo, mucho, más). Por eso titulamos este aporte con aquello que fue origen, agregándole lo que siempre queda para el Futuro cuando destapamos las cajas de Pandora y dejamos escapar todos los males y desgracias, aún los producidos y más los heredados.

El vínculo

La Universidad Nacional de La Plata ha emprendido el camino de congeniar a quienes trabajan en relación con este metal, dando lugar a una publicación que dé cuenta de lo hecho, de lo planificado y de lo potencial de la agregación multi e interdisciplinaria.

Ya llegarán a los aportes/capítulos donde el mundo se ordena sincrónicamente, donde los autores describen los procesos que han desarrollado o desarrollan, los resultados obtenidos y hasta las posibles proyecciones en algunos sentidos: científicos, tecnológicos y hasta, quizás, soberanos.

Aquí nos vamos a dedicar a la Memoria y al Homenaje, esos dos componentes inequívocos con que la Historia trata a las historias cuando lo merecen.

Irma Lia Botto e Isidoro Bernardo Schalamuk son dos investigadores argentinos, contemporáneos, muy destacados en toda su trayectoria y que -además- se ocuparon de estudiar cuestiones sobre esta nueva “esperanza blanca (plateada)” desde hace 50 años, con mayor o menor intensidad pero con la inteligencia prospectiva de este futuro.

El mejor aporte que podemos hacer desde la UNLP para el conocimiento público masivo y también el especializado, sobre el litio, sólo está completo en su complejidad, en su riqueza y en la elegancia de su contundencia global, si ponemos en común las historias pertinentes de la Doctora Botto y del Doctor Schalamuk.

Estas dos historias tienen muchos puntos en común, algunos encuentros efectivos y un mutuo reconocimiento en la capacidad “pionera”. Por eso es que vamos a presentarlos separados tanto en sus hojas de vida como en el testimonio recogido para esta publicación, pero ustedes podrán apreciar la coherencia significativa con que representan unos de los principales modelos de intelectuales orgánicos de la Ciencia Argentina, de profesionales universitarios que le dan sentido a la “fama” productora de conocimientos originales que sigue enorgulleciéndonos a los que amamos la UNLP.

Tesis y partidas

(Irma) Lía Botto, una vez obtenido su título de Licenciada en Química, orientación tecnológica de la Universidad Nacional de La Plata, decidió realizar la tesis doctoral en el Departamento de Tecnología Química de la Facultad Ciencias Exactas. Para ello obtuvo una beca de la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires (CICPBA). Corría el año 1970. Como sucede actualmente, conversó con los profesores que eventualmente podrían dirigirla, particularmente con los Dres. Teodoro Krenkel y Jorge Ronco, "dos excelentes profesores y con amplia visión de futuro" para que la orienten en el abordaje de su tesis doctoral en temas de interés tecnológico. Le pareció interesante la propuesta de trabajo del Dr. Krenkel, dirigida al estudio del aprovechamiento de minerales argentinos de litio, dado que

desde su descubrimiento en 1817 el litio se venía perfilando de importancia en diferentes campos de la Ciencia y según palabras del propio Krenkel "de imprevisible potencialidad a futuro", frase con la que inició la redacción de su tesis doctoral hace 50 años...

"T. Krenkel y J. Ronco , junto con el doctor E. Pereyra, eran las figuras más notables del Departamento de Tecnología, donde se desempeñaban como Profesores Titulares. Pero, además de su rol de Maestros de la Química y la Tecnología, eran personas que conocían claramente cómo se perfilaban a futuro esas Áreas de la Ciencia. Para las personas que nos iniciábamos, esto significaba un atrayente panorama, dado que nos despertaba la posibilidad de trabajar en temas que se presentaban con un futuro prometedor y de insospechado éxito, bajo la dirección de Profesores de acreditada experiencia y trayectoria (...)

El Dr. Krenkel era una persona que venía de la industria. Esto le permitía tener una visión concreta de lo que hacía falta, de aquello que la industria argentina requería, de la necesidad de impulsar el desarrollo de nuevos materiales, de la importancia de prescindir de productos químicos importados si podían desarrollarse en el país, agilizando así el crecimiento de la industria nacional. Era gente que tenía una mente preclara, ideas maravillosas y objetivos precisos. Conversar con ellos era un placer, con la convicción de que las sugerencias que pudieran darnos eran realmente las justas, aunque no fueran de gran suceso en lo inmediato. En efecto, con el tiempo se corroboró que la propuesta del Dr. Krenkel significó un avance en el ámbito de la Ciencia de los Materiales estratégicos, dado que el crecimiento en la demanda de litio se plasmó muchos años después. Hoy me siento encantada con la carrera universitaria que elegí, además de orgullosa y agradecida por el aporte y empuje recibido de esos Maestros, marcándome el sentido que posteriormente le imprimí a toda mi actividad científica."

En aquel momento, además de su empleo en la industria farmacéutica, el litio se aplicaba en la producción de cerámicas y vidrios, en la fabricación de grasas y lubricantes, en procesos nucleares, en sistemas de aire acondicionado, si bien ya se hacía referencia, aunque en forma incipiente, a su potencialidad en el desarrollo de fuentes no convencionales de energía.

Cabe mencionar que si bien el contenido de litio en la corteza terrestre es bajo, del orden de las partes por millón (ppm), silicatos minerales portadores de litio, como el espodumeno, presentan un contenido teórico del 8,1 % en Li_2O . El mineral es hallado en depósitos argentinos, pudiendo competir con los registrados en otros países como Australia, Canadá, Estados Unidos y Brasil. Para su comercialización el contenido en Li_2O es del orden del 5 % debido a la presencia de otras especies minerales asociadas. En aquel momento, el mineral se exportaba en cantidades relativamente pequeñas, importándose los productos químicos de litio que requería la industria nacional.

En ese contexto, la Dra. Botto consideró interesante el trabajo a desarrollar, porque

además le permitía interaccionar con investigadores en geología de la FCNyM, pudiendo así interiorizarse en aspectos que propiciaban un trabajo efectivo y complementario de la química. En esas circunstancias conoció al Ing. Victorio Angelelli y al Dr. Isidoro Schalamuk, reconocidos científicos de la UNLP, quienes le facilitaron el material y demás información geológica para su trabajo de tesis.

"En el ámbito de la geología - y el Doctor Schalamuk puede dar cuenta de esto- el Ingeniero Angelelli fue también una persona visionaria. En el momento en el que yo los conocí, el doctor Schalamuk se iniciaba en la investigación, trabajando en CNEA y en la FCNyM-UNLP con el Ing. Angelelli. Desde entonces y en su larga y fructífera trayectoria viene realizando importantes aportes en relación al hallazgo de depósitos minerales. Siguiendo los pasos de quien fuera su Maestro, hoy el Dr Schalamuk es un prestigioso investigador de esta Universidad, de excepcional capacidad conceptual y experimental y de destacada trayectoria dentro y fuera del país. Afortunadamente y desde hace muchos años he tenido la oportunidad de abordar, en forma conjunta, el desarrollo de algunas temáticas en las que confluyen la química, la geología y la tecnología, posibilitando la atención de problemáticas vigentes en el país a través del desarrollo de estrategias innovativas ".

Con el valioso aporte de la geología, fue entonces que la Dra. Botto pudo acceder al conocimiento de las características de depósitos de minerales de litio así como de otros aspectos de interés. De esta forma, conjuntamente con el Dr. Krenkel planificó las actividades químicas y de interés tecnológico que facilitaron el abordaje del tratamiento del mineral espodumeno para la extracción del litio, siendo ésta la etapa inicial para la elaboración de compuestos químicos de interés en el ámbito de la industria nacional.

En su testimonio, la Dra. Botto, clarifica que estructuralmente el espodumeno presenta dos formas cristalinas: el mineral original (α), perteneciente al sistema monoclínico, caracterizado por una disposición oxidica condensada de sus elementos constituyentes pero de mínima reactividad química; y una segunda fase cristalina tetragonal (β), generada por efecto térmico, en la que el litio ocupa una posición accesible para agentes externos, aspecto que facilita la tecnología extractiva. El conocimiento exhaustivo de la transformación térmica que conduce a la fase reactiva es indispensable para el diseño tanto de un tratamiento químico extractivo como del proceso térmico a utilizar en la industrialización. De éste modo, los cambios estructurales y la energía requerida para movilizar al litio, fueron los primeros aspectos que abordó Lia Botto en su tesis doctoral. Para ello realizó ensayos de laboratorio y estudios de caracterización fisico-química así como diversos análisis de tipo termodinámico y cinético que permitieron fijar los parámetros operativos del proceso extractivo. En sus palabras, es bien conocido el efecto de variables como tamaño de partícula y presencia de impurezas para poder optimizar temperaturas de trabajo, tiempos de residencia y la selección del tipo mas adecuado de tratamiento. Las actividades desarrolladas permitieron establecer el mecanismo de la transformación mineral conducente a la obtención de la fase tecnológicamente útil. Se trabajó con mineral de 99% de pureza, obtenido por separación de los minerales asociados (particularmente cuarzo y feldespato). Los estudios con mineral puro y comercial permitieron analizar el efecto de la presencia de las especies accesorias. La temperatura de la transformación irreversible de fase resultó del orden de los 900-1000°C, implicando un

reordenamiento de los poliedros de Al y Si que pasan a formar una estructura típica de zeolita o intercambiador iónico. El proceso por el que las especies litio pasan a sitios accesibles resulta esencial para la solubilización del litio con ácido sulfúrico, dejando un residuo de aluminosilicato que fue denominado “espodumeno ácido” y cuya estructura, estudiada con posterioridad a la tesis, proporciona valor agregado al material residual o secundario del proceso de reemplazo del litio por hidrógeno (H_3O^+). Así, se analizó la potencialidad de ese nuevo material en la retención de otros iones por intercambio iónico, en forma similar al comportamiento de una zeolita. Se probó exitosamente en la retención del cesio (Cs), proceso de interés cuando ese elemento se halla como especie radiactiva contaminante. Por otra parte, la solución ácida del tratamiento fue analizada químicamente para determinar la presencia de otras especies iónicas y abordar la etapa de precipitación del litio en forma de carbonato, producto a partir del cual se produce la comercialización del litio para uso industrial. El proceso de precipitación se llevó a cabo utilizando soda Solvay y/o carbonato de sodio, con ajuste del pH. Cabe recordar que el Li es el único elemento alcalino capaz de precipitar como carbonato, comportándose en forma análoga al Mg con quien guarda un potencial iónico similar.

"Si bien el litio presentaba entonces variadas aplicaciones y ya se perfilaba su empleo como fuente de energía (...), estaba aun lejos del desarrollo de baterías o algo similar. Era sólo una posibilidad de uso..... El tema se abordó posteriormente desde la investigación electroquímica y así fueron desarrollándose otros aspectos relativos al diseño de baterías.

Mi aporte, mi modesto aporte de entonces, estuvo dirigido al estudio y optimización del proceso extractivo del estratégico elemento, para llegar a la obtención de carbonato de litio como materia prima, proceso sin el cual es imposible lograr el metal. Si bien el tratamiento de extracción del litio desde la pegmatita es más complejo que su separación de las salinas, estrategia más difundida en la actualidad por una serie de razones, particularmente su costo, el contenido del elemento en las salinas es marcadamente inferior al que presenta en las pegmatitas.

Es importante recalcar que en el 70 el recurso mineral no se estaba aprovechando como correspondía....., Entonces, la idea del doctor Krenkel fué ¿disponiendo el país de mineral, por qué razón no podemos nosotros encarar la extracción del litio, precipitarlo como carbonato y ofrecer una estrategia para el proceso que lo requiera?

¿Por qué no lo hacíamos nosotros? ¿Cuán lejos estaban, en ese momento, de poder potenciarlo y tomar ese camino? ¿Era impensable o, en realidad, se trataba de otras cosas? Es decir, ¿no era la incapacidad o la capacidad que uno tenía como investigador o el equipamiento que tenía, sino que implicaba una asociación con algunas empresas o con el Estado para hacerlo?.

"Por supuesto que la idea que predominaba en el ámbito universitario era pensar en el progreso del país y mejor si se hacía en forma interdisciplinaria. Mas que razonable.... Desde la geología reconociendo la existencia de nuestros recursos minerales, su localización y potencialidad y desde la química analizando la

composición, propiedades físicas y químicas, comportamiento del mineral en diferentes medios y condiciones térmicas así como evaluando sus posibilidades tecnológicas". La finalidad: colaborar desde la Universidad con el desarrollo de estrategias de aprovechamiento de recursos para favorecer la producción nacional. Sin embargo, todo esto estaba bastante restringido, por decirlo de alguna forma. No se olvide que era la década de los 70, tiempos en los que no se hacía mucho por favorecer el crecimiento de la industria nacional. Si bien la investigación era posible y se obtenían resultados interesantes, era difícil avanzar mas allá en el desarrollo. Por esa razón, finalizada la tesis y convencida que el aprovechamiento tecnológico de muchos de nuestros vastos recursos naturales se beneficiaba, sin duda, a través del conocimiento profundo de sus propiedades físicas y químicas, decidí dejar el Departamento de Tecnología para continuar trabajado en el Área de Química Inorgánica de la FCE (actualmente CEQUINOR). En ese marco realicé actividades de pos-grado en Centros especializados del exterior (principalmente Italia y España), perfeccionándome en el estudio de especies minerales y compuestos inorgánicos así como la aplicación de diferentes materiales en procesos de importancia industrial"

Cabe destacar que, desde entonces, casi 50 años atrás y particularmente en los últimos años en los que el litio ha adquirido gran interés por su empleo en baterías, todos los aspectos comentados han sido re-evaluados y exhaustivamente estudiados existiendo numerosos trabajos y patentes al respecto. En ese contexto, la literatura da cuenta de variaciones y/o modificaciones del proceso originalmente estudiado, así como de nuevas estrategias de remoción del litio. Sin embargo resulta interesante mencionar que aun hoy el procedimiento ácido se utiliza en muchas partes del mundo, por ejemplo en Australia, procediendo a la purificación final en China para llegar al carbonato de litio de grado de pureza necesaria para baterías (99,6 %). Vale también hacer referencia al hecho que la precipitación como carbonato es un paso taxativo en la recuperación de litio ya sea a partir de minerales o del tratamiento de las salinas, por lo que es extensamente analizado, enfatizando la importancia del conocimiento de la composición química de la solución portadora de litio (por ej. presencia de elementos como B o Mg entre otros) la que puede afectar la pureza del producto final.

Si bien se ha reportado mucha actualización, lo cierto es que la fase cristalina generada por efecto térmico todavía hoy es requerida para facilitar el procesamiento ... era el camino correcto.....

"Si, sí. El trabajo de tesis dio lugar a muchas publicaciones en revistas internacionales y presentaciones en Congresos nacionales y del exterior. Lo cierto es que el trabajo original constituyó una base del procedimiento empleado para obtener litio en países con recursos minerales en los que el elemento se encuentra como silicato. Es así que el procedimiento ácido actualmente en uso no es muy diferente al estudiado en la UNLP hace cincuenta años. Se han realizado muchos aportes, modificaciones, toda una serie de cuestiones que están relacionadas con la profundización del conocimiento en el tema.

Bueno, pasaron muchos años....."

Respecto a la extracción del litio del espodumeno, cabe mencionar que la Dra. Botto siguió estudiando otras estrategias de tratamiento, diferentes al método convencional con ácido sulfúrico. Así se estudiaron aspectos del proceso denominado alcalino, basado en la reacción del mineral espodumeno con CaO o directamente con CaCO₃. El relato de Lia Botto aclara que el efecto mineralizador de las especies de calcio permite trabajar a temperaturas del orden de 200 grados inferiores a la de transformación de fase. La lixiviación del producto de reacción conduce a la formación de aluminato de calcio e hidróxido de litio, que finalmente es separado por cristalización. La ventaja del método alcalino respecto al ácido reside en la economía y facilidad del tratamiento (efecto térmico sinérgico de disminución de la temperatura de transformación del espodumeno y de descomposición del carbonato de calcio), efecto que, a su vez, puede ser potenciado por la operación de molienda.

La actividad posterior desarrollada por la Dra Botto en el Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR) está referida al estudio de propiedades fisicoquímicas de minerales y especies inorgánicas sintéticas con el objeto de analizar su comportamiento y aplicación en diversos procesos tecnológicos, por ejemplo en el área de la catálisis, en el diseño de nuevos materiales, en la recuperación de elementos estratégicos y más recientemente dirigiendo la atención al empleo de materias primas minerales en tecnologías para el control ambiental, actividades realizadas en colaboración de químicos, geólogos, geoquímicos e ingenieros, muchos de ellos en calidad de investigadores, tesisistas o becarios.

Uno de los últimos temas, desarrollado conjuntamente con el Dr. Schalamuk y otros investigadores de la UNLP, ha estado dirigido a la obtención de adsorbentes a partir de minerales, para el tratamiento de aguas subterráneas contaminadas con arsénico, actividad que se pudo plasmar exitosamente, con la instalación de plantas experimentales de tratamiento en zonas afectadas por el problema y sin acceso al agua de red.

Actualmente, la Dra. Botto está contratada como Investigadora en el Conicet y es Profesora Emérita en la Facultad de Ciencias Exactas, en la que se desempeñó como Profesora Titular de Química General para Ciencias Naturales hasta el momento de su retiro de la docencia (2015).

Llegamos hasta aquí. La continuidad y la coherencia son impactantes. Su historia hace la Historia, de manera contundente. Ha estado y aún está en el lugar/momento de Krenkel, de Ronco, de Pereyra, de Angelelli. Esa situación en la que una joven o un joven doctorando llega con su sueño de doctorarse...

"...a la gente que ha elegido trabajar conmigo, siempre le he formulado un plan de trabajo que tenga como finalidad un potencial empleo o directamente su aplicación. Realmente creo que el éxito de la investigación aplicada debe ser sustentado por la investigación básica, pero ambas deben complementarse y dirigirse a la búsqueda de soluciones de problemas vigentes. Entiendo que ese planteo es necesario, sobre todo en países como el nuestro, que tanto requiere de progreso, y por que no?, de aprovechar adecuadamente sus vastos recursos. Siguiendo así el espíritu de mis Maestros, la idea ha sido y es contribuir, en lo posible, al desarrollo de estrategias tecnológicas que

permitan impulsar el crecimiento de un país en desarrollo y en lo posible mejorar la calidad de vida de sus habitantes"

Beca y trayectoria

Con Isidoro Schalamuk, el Doctor Schalamuk, dialogamos en el mismo tono que con la Dra. Botto. En un marco de extrema amabilidad y claridad expositiva. Poniendo en común el desarrollo de sus pasos como investigador, al mismo tiempo que su constitución como el principal referente en la UNLP en los procesos generales, amplios, científicos del conocimiento sobre nuestra "piedrecita de la esperanza".

Hombre nacido en el territorio profundo de la Patria, relata con mucha paciencia su sapiencia. La específica y también la humana. Les comparto:

Yo ingresé como becario en la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) siendo alumno, hacía 20 horas semanales en Buenos Aires y volvía a La Plata a cursar en la Facultad de Ciencias Naturales y Museo (FCNyM). Estuve durante dos años como becario en la División Mineralogía Especial de minerales nucleares. Al recibirme y permanecer durante tres años como profesional de la CNEA, surgió la posibilidad de que viaje al exterior a especializarme en temas vinculados con la geología y minerales nucleares. La propuesta era permanecer un tiempo en instituciones de España, otro tiempo en Francia y otro en Alemania. Es ahí donde solicito la beca al CONICET, al doctor Houssay¹² y de ahí surge la anécdota donde estuve conversando con él, tuve el gusto, la única vez, ya cuando regresé había fallecido lamentablemente. El CONICET me otorga la beca, pero se demoraba la licencia de la CNEA. Dado que tenía fecha de partida, pero aún sin licencia para viajar, solicito, muy preocupado, una entrevista con el Dr. Houssay. El entonces presidente del CONICET me recibe, me interroga sobre mi programa de trabajo y luego me dice 'en la oficina de pasajes le van a entregar la orden y váyase, si tiene algún problema con su beca, escribame'. Cuando llego a España, que era la primera escala, me encuentro con que a mi director, Antonio Arribas Moreno, lo habían designado Decano de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Salamanca y había dejado su función en la Junta de Energía Nuclear Española. Se había complicado mi programa de trabajo, entonces le escribí al doctor Houssay y solicité un cambio de tema y un subsidio para realizar mi tesis doctoral en los yacimientos polimetálicos del suroeste de la Península Ibérica. No tenía mucha esperanza que se me otorgase el cambio de programa, sin embargo a los pocos días recibí la notificación del CONICET, con la firma del Presidente, otorgándome la autorización y el subsidio solicitado. Cuando regresé y cumplí con mi programa de trabajo, ingresé como investigador del CONICET, con lugar de trabajo en el Museo de La Plata y como docente en la cátedra de Geología de Yacimientos, en la que me desempeñé desde Ayudante Alumno hasta Profesor Titular y luego como Profesor Emérito de la UNLP. Colaboré durante muchos años con el Ingeniero Victorio Angelelli. Quien fue mi profesor de esa materia y fue mi director de beca interna en la CNEA. Cuando desempeñé el cargo de Decano de la Facultad entre los años '86 y '92, tuve la satisfacción de proponerlo por sus propios méritos, como Doctor Honoris Causa de la universidad

La vuelta también fue una época difícil

En la vuelta si efectivamente fue difícil, ingresé a la Carrera (de Investigador del CONICET) en un contexto político muy complicado. Muchos amigos se tuvieron que ir. Yo tuve algunos problemas, pero no tan graves. Necesité hacer trabajos, vincularme con trabajos y para ello vincularme con empresas. En aquel momento no existía la reglamentación de trabajos a terceros por parte de la

UNLP, pero el CONICET lo autorizaba en temas aplicados, con el fin de solventar gastos en los temas de interés científico. Eso fue favorable en definitiva porque pude convocar a alumnos, ex alumnos y formar un equipo de trabajo.

Schalamuk discurre con precisión, ustedes leen... pero mi ansiedad puede más: usted me va a disculpar, yo soy un lego absoluto en este tema, pero recorriendo toda su historia, su propio relato autobiográfico -ver el excelente artículo que publica en "Ciencia e Investigación" Tomo 4 Nro.2. 2016, p.67-86)- y también la bibliografía que usted destaca, no encuentro la palabra litio. Es decir, ha desarrollado toda una amplísima trayectoria, pero ¿dónde aparece el litio por primera vez para usted? Es decir, ¿cuándo lo reconoce como tal? ¿qué vínculos ha desarrollado como para que muchos digan "el" Doctor Schalamuk, cuando se habla -también- sobre el litio?

...claro, sí, es porque algunos trabajos del litio están dentro de otros trabajos. Le comento: siendo alumno y miembro de la CNEA como becario, Angelelli hacía campañas en busca de Litio como mineral de tipo nuclear y publica dos trabajos donde yo lo acompañé en el campo (uno en el '63 y otro en el '66) sobre minerales de litio en las sierras pampeanas. Es decir, en Córdoba, en San Luis y en San Juan. Sobre todo, lo que habrá hablado la doctora Botto, que son las muestras que la Doctora habrá estudiado, es un espodumeno, es decir no es un salar, ella habla de las rocas magmáticas o las pegmatitas que llamamos nosotros. Así que ese fue mi primer inicio con el tema del litio.

Después vinieron los trabajos para empresas (trabajos inéditos), en el año '80, un grupo de ingenieros químicos de muy buena formación (ex profesionales de la CNEA) que por razones políticas se tuvieron que ir, se exiliaron en Italia. Ahí formaron parte del ENI (Ente Nazionale Idrocarburi) y conociendo la importancia del Litio, me convocan y me dicen "por qué no estudiás los yacimientos de Litio de Argentina porque al ENI le interesa como material nuclear". Yo acepté hacer ese trabajo, pedí autorización al CONICET, formé un grupo con un colega, el Lic. Oscar Aluzka, que trabajaba en la CNEA (que vive a dos cuadras de mi casa, somos muy amigos), donde él hizo la parte química. Es por ese estudio que recorrí, por primera vez, casi todos los salares de la Puna. Lo hice personalmente, viajé solo, empleé lugareños de las diferentes zonas y me alojé en varias oportunidades en la casa de la familia Gavenda, que explotaba boratos, en el salar de Caucharí.

En ese viaje seleccioné tres salares, Caucharí y Olaroz (provincia de Jujuy, que en este momento están en plena producción) y también el salar del Hombre Muerto (Catamarca, actualmente también en producción). Hice un muestreo geoquímico, se realizaron análisis químicos y pudimos determinar realmente que eran salares con alto contenido en litio y potasio. Tuvimos que realizar un informe muy completo, tanto de la geología del Altiplano y la caracterización físico-química de las salmueras de litio y potasio (además de los contenidos de boro, magnesio, sodio y calcio). El informe se tradujo al italiano (informe privado). Al ENI le interesó mucho, y entonces enviaron una delegación. Viajé nuevamente a la Puna con el grupo italiano. Lamentablemente los profesionales que viajaron no estaban preparados para la altura. Yo les advertí que debíamos permanecer a una altura considerable sobre el nivel del mar (4000 a 4500 msnm), ellos me decían "nosotros vamos a los Alpes, no tenemos problema". Llegaron allá y a los pocos días tuve que hospitalizar a tres de ellos. Ahí las cosas se paralizaron, pero el informe fue muy bien aceptado. Años más tarde, varias empresas italianas se asociaron y desarrollan actividades en los salares de la Puna.

En el año '83 realizamos un trabajo nuevamente sobre el NOA (Noroeste Argentino) financiado por la Secretaría de Minería de la Nación y un convenio con la Universidad Nacional de La Plata. Ese trabajo fue realizado y publicado conjuntamente con el Doctor Raúl Fernández (actualmente director del INREMI) y por el Doctor Etcheverry (Decano de la FCNyM/UNLP). Estos dos calificados docentes-investigadores fueron ex alumnos y tuve la satisfacción de dirigirlos en sus tesis

doctorales, becas y en la carrera del Investigador. Ese trabajo se llama "Minerales no metalíferos y rocas de aplicación" y fue publicado por la Secretaría de Minería de la Nación. Ahí se incluyen gran parte de los salares de la Puna con información propia y recopilación de trabajos de otros autores. Si bien es un trabajo antiguo aún se utiliza como bibliografía de referencia en temas de minerales no metalíferos y rocas de aplicación.

Después de eso me dediqué a otras cosas, tuve la oportunidad de trabajar con las Naciones Unidas y Cancillería argentina, con tareas técnicas en prospección y exploración minera en Guatemala, Paraguay, Perú, Uruguay y en otros países con la autorización del CONICET. Mi actividad en general en la mayor parte de mi carrera, fue con dedicación simple en la Facultad y con dedicación exclusiva en el CONICET, incluso cuando fui Decano que fui ad honorem y cobraba mi sueldo en el CONICET. Pensaba que si dejaba de investigar durante seis años era difícil luego retomar. Era muy joven, entonces lo pude hacer.

En el año 2006, una empresa, mediante un convenio con la Facultad, me pide evaluar boratos en la Puna. En los salares también se encuentran los grandes yacimientos de boratos. Me solicitaron que investigara el salar de Antofalla (tiene 130 kilómetros de largo en la provincia de Catamarca, pasa la frontera y llega a Salta y 10 kilómetros de ancho). Realicé una campaña geológica acompañado por un técnico minero de la provincia de Catamarca. Luego de un par de semanas regresé, hice un informe chiquitito, y le dije a la empresa "miren déjense de jorobar con boratos, pero dedíquense al litio y potasio porque vienen juntos". Entonces me dicen "sí, pero a nosotros no nos interesan", le digo "bueno, comuníquense con empresas grandes porque es un yacimiento grande" y ahí es cuando se comunican con la empresa Vale Río Doce de Brasil. A ellos les interesaba fundamentalmente el potasio y entonces se hace un convenio por Trabajos a Terceros entre la Universidad y la Vale Río Doce. Durante tres años, con un grupo de trabajo, hicimos todo el rastreo geoquímico en toda la cuenca del Salar. Fue durísimo porque queda bastante alejado, sin caminos, pero la gente lugareña era muy hospitalaria. Se emplearon a varios de los lugareños como ayudantes de campo. En los trabajos de investigación de campo y laboratorio participaron profesionales y técnicos del INREMI y excelentes colaboradores de la Universidad Nacional de Salta. Los resultados de las investigaciones geológicas y geoquímicas fueron muy buenos. Al terminar nuestro convenio, la empresa Vale Río Doce se instaló en el lugar (poblado de Antofalla) y realizó un amplio trabajo de exploración, mediante investigaciones geofísicas y perforaciones que generaron informes de prefactibilidad técnico-económicos y definir recursos de litio y potasio. Esos trabajos se llevaron a cabo entre 2011 y 2014.

En 2014, la "Vale", la empresa que tenía un emprendimiento en Mendoza por potasio, tuvo un problema político-económicos y abandonan el país, a pesar de haber invertido muchos recursos. Abandonan los trabajos en el yacimiento de potasio Río Colorado, al sur de la provincia de Mendoza, que es un proyecto con grandes reservas de potasio. La empresa Vale se retira del país y las propiedades del salar de Antofalla, luego de negociaciones, regresa a la empresa original (Bolland Minera S.A.) y ésta luego acuerda con la empresa Albemarle que retoma la exploración y finalmente adquiere la propiedad, certificando los amplios recursos en Litio y Potasio que se habían definido. La empresa es una de las más importantes en productos químicos y la mayor productora mundial de litio.

Entre los años 2016-2018, la Secretaría de Minería de la Nación me convoca para que forme parte de la Mesa de Litio. Esa Mesa estaba conformada por funcionarios de la Secretaría y de las provincias de Catamarca, Salta y Jujuy, además de expertos y empresarios. El objetivo fue lograr un acuerdo común en la exploración y explotación de los salares del NOA, especialmente en lo relacionado a los aspectos ambientales de las diferentes cuencas, los métodos más apropiados para la explotación de las salmueras. No fue fácil ponerse de acuerdo, dado que en algunos casos existen problemas de límites aún no resueltos, y también dificultades de orden político. Finalmente, luego de

varias reuniones, que se llevaron a cabo en las diferentes provincias, se llegó a un acuerdo.

En los últimos dos años he estado trabajando en la provincia de Catamarca en diferentes salares, cuencas pequeñas, pero algunas con recursos interesantes en litio y potasio. Los trabajos de campo y laboratorio fueron realizados conjuntamente con profesionales de la Universidad de Salta y también de nuestra Universidad. Si bien hemos realizado publicaciones generales sobre los recursos de litio, en su mayor parte son trabajos inéditos, dado que los resultados que se exponen en los informes para empresas deben guardar estricta confidencialidad, salvo acuerdos especiales.

Debo señalar, como caso especial, un acuerdo-convenio firmado entre la UNLP y la empresa FOMICRUZ S.E. (provincia de Santa Cruz) que me permitió dirigir un proyecto de investigación geológica para la prospección y exploración de yacimientos de oro y plata en el Macizo del Deseado. El proyecto se inició a partir de 1994 y perduró durante muchos años. Fue muy exitoso y facilitó la realización de publicaciones conjuntas, formación de recursos humanos en el INREMI y la ejecución de numerosas tesis doctorales. Actualmente se localizan en la provincia siete yacimientos en explotación y aporta la mayor producción de oro y plata del país.

Reconocimiento y antecedentes

Me gustaría hacerle un comentario de quienes son las personas que inicialmente más han trabajado en litio en el país. A uno no lo conocí. Se llamaba Luciano Catalano (era químico de la Universidad de Buenos Aires y se doctoró en 1917). Entre el año 1923 y 1927 prácticamente se instaló en la Puna. Fue uno de los primeros investigadores que estudió los yacimientos de boratos. Él descubrió un gran yacimiento que se llama Tincalayu (Tinca en persa significa blanco y Ayu en quechua, lugar), como los boratos son blancos él los llamó Tincalayu. Ese yacimiento, localizado en la provincia de Salta, en el límite con Catamarca, fue uno de los más grandes del mundo en producción. Argentina figuraba entre los tres primeros productores de borato del mundo. Todavía se sigue explotando (tiene 2000 metros de largo la explotación, 800 metros de ancho y 150 metros de profundidad). Pero el Doctor Luciano Catalano además comenzó a estudiar también las salmueras en aquel entonces y fue uno de los primeros que habló del litio en las salmueras de la Puna y no solamente en la Puna sino en las de Chile y las de Bolivia. Habló del triángulo, no lo llamó así, pero sí de las zonas de litio de la Puna argentina, chilena y boliviana.

En el año '64 escribió un libro, que ya no es muy usado, cuyo título es "Boro, berilio y litio, elementos del futuro en la energía argentina". Se desempeñó como Secretario de Minería de la Nación en el período 1963-1966 (gobierno del Dr. Illia). Ya era un hombre mayor. Era muy nacionalista. Él hablaba de la necesidad de estudiar esos elementos energéticos. Era químico, pero se especializó en geología, y era muy fuertemente un científico práctico. No escribía tanto, sino que desarrollaba las tareas de campo y laboratorio. Trabajó también en los yacimientos de Zapla (yacimiento de hierro, en Jujuy) y también en los primeros hallazgos de uranio en el país.

Otro investigador que quisiera mencionar (porque por ahí se lo olvida) -lamentablemente falleció hace muy pocos días y fue un amigo personal- es Hugo Nicolli. Hugo había recorrido más o menos lo mismo que había hecho yo, pero unos años antes. Se recibió de geólogo en la Universidad Nacional de Córdoba y luego se doctoró en Ciencias Químicas en la Universidad de Salamanca. Fue un gran geoquímico y trabajó en la CNEA, trabajamos juntos un par de años y realizamos conjuntamente un par de trabajos sobre minerales. Era un excelente químico. Además de estudiar minerales de uranio, puso a punto las técnicas de análisis de salmueras, realizó aportes y creo que fue uno de los mejores, de alta precisión en calidad profesional, además de una excelente persona.

Recuerdo mucho a Nicolli, porque él se ocupó del litio y después se ocupó del arsénico estudiando las aguas freáticas de la región Chaco-Pampeana (aguas que se bombean y que toma la

mayoría de la gente). En ese campo, Nicolli también realizó importantes contribuciones. La problemática del arsénico no era mi tema de trabajo y no es mi especialidad. Es un tema hidrogeológico e hidroquímico. Pero ocurrió que una colega del Instituto (INREMI), que es el interior de la provincia de Buenos Aires, me transmitió la preocupación de una amiga suya, médica, que le decía "tenemos problemas de cáncer por el agua ¿qué podemos hacer?". Yo varias veces me negué a evaluar el tema, pero llegó un momento que dijimos vamos a hacer algo. Es ahí que empecé a obtener muestras de agua y con la Doctora Lía Botto -que trabajaba también en el tema hace muchos años- y la Doctora María José González, dijimos vamos a ver cómo se puede eliminar el arsénico del agua para que sea potable y desarrollamos (junto a otros investigadores de la Provincia, los Doctores Thomas y Soto) un sistema de una planta con mineral de hierro, de tal manera que al pasar el agua y con una cierta agitación y con un agregado de un compuesto reducía el arsénico se eliminaba, lo cual era muy económico. Instalamos esas plantas en tres escuelas, pero luego vinieron los temas políticos con algunos intendentes, además de intereses de las propias empresas que abastecen agua a las poblaciones. No se pudo continuar con el proyecto, pero esperamos reiniciarlo en algún momento. Publicamos varios trabajos en libros y en revistas internacionales, con un grupo multidisciplinario del CONICET, donde alertamos sobre el tema. Se considera que existen aproximadamente cinco millones de habitantes afectados por los altos contenidos de arsénico en el agua (Tucumán, Santiago del Estero, Córdoba, la provincia de Buenos Aires, La Pampa, entre otras provincias de la llanura Chaco pampeana).

El arsénico que está en el agua no es un problema de contaminación antrópica, es un problema ambiental provocado por cenizas volcánicas. Las cenizas volcánicas que tiene el arsénico que se han depositado hace algún par de millones de años y que luego al circular el agua absorbe y contaminan el agua. La Organización Mundial de la Salud recomienda que el agua no debería contener más de 10 ppb (diez partes por millón), sin embargo en la región chaco-pampeana se consume agua con altos contenidos de arsénico que suelen superar los 200 y llegan, en casos hasta más de 1000 ppb de As.

Hoy y mañana

¿Qué está sucediendo ahora? ¿cuál es su visión del momento?

Lo que yo quiero subrayar es que el litio y otros componentes de los salares son recursos naturales que no se renuevan o lo hacen a lo largo de mucho tiempo. Lo que es aconsejable es que, además del litio, se recuperen todos los elementos que tienen las salmueras, porque hasta ahora dicen "vamos a sacar el litio" pero no solamente hay litio, hay potasio (fertilizante que lo vamos a necesitar si vamos a seguir sembrando soja u otros cereales. Los suelos ahora en Argentina son suelos que tienen aún potasio, pero se están agotando). Por eso Brasil, que es uno de los consumidores de potasio más importantes del mundo, lo está comprando en estos momentos a Rusia. El potasio es uno de los tres elementos que requieren los suelos como fertilizantes (potasio, nitrógeno y fósforo). Lamentablemente hasta ahora no se han encontrado en el país recursos explorables de fósforo, no tenemos producción, potasio tenemos mucho en los salares y también en cuerpos salinos cordilleranos (sur de Mendoza), pero todavía no lo explotamos, los fertilizantes nitrogenados se elaboran en el país (Bahía Blanca). Yo creo que las universidades y los centros de investigación, tienen que poner de alguna manera el foco en que se pueda recuperar no solamente litio sino también el potasio, el boro, el magnesio ya que son elementos que se utilizan en distintas industrias. En definitiva, las provincias o el Estado nacional tendrían que ocuparse para no perder recursos. Si bien, por ejemplo, el precio internacional del potasio es bajo, igualmente habría que recuperarlo y en todo caso

almacenarlo, dado que nuestro país va a necesitar potasio dentro de pocos años para mejorar los suelos.

Por último, si lo consulta un becario o un joven entrerriano de Colonia Leven¹⁴ ¿qué le diría usted con respecto a la geología? ¿lo entusiasmaría, lo desalentaría y le diría andá por otro lado? ¿Qué le recomendaría?

Yo estoy encantado con la profesión, me ha dado muchas satisfacciones, conocí los rincones del país que no los conocen muchos, conozco todo, también la Antártida. Me faltan las Malvinas, eso sí no conozco como usted, siempre está en mi interés ir a Las Malvinas.

La geología es una disciplina intermedia entre las que se denominan ciencias “duras” y “blandas”, debemos estudiar conceptos de física, química, matemáticas y estadística, pero al mismo tiempo aprender a observar la naturaleza y a convivir con gente de diversas clases sociales, tratar de entenderse de alguna manera en distintos idiomas, adaptarnos a las largas campañas.

La geología me ha permitido no sólo conocer distintos parajes físicos, sino también ver distintos escenarios, convivir con la gente de lugares apartados, en ranchos de adobe, tomar mate, jugar al truco (yo no sé jugar al truco, pero cebaba mate), tomar un vino, ocuparme de muchas falencias que tenían las poblaciones aisladas y tratar de colaborar. Me ha tocado, por ejemplo, ir a la Puna y de pronto observar en algunos poblados que contaban con un enfermero y un pequeño botiquín, pero no tenía cómo moverse porque los pobladores vivían en un radio de diez kilómetros, otros a 20 kilómetros. En una oportunidad compré una moto en San Salvador de Jujuy y se la llevé al enfermero, claro que fue a costo de una empresa, pero se entendió y justificó. Por supuesto cuando voy a esos lugares, me reciben muy bien. Mi relación con las poblaciones campesinas, pobres y aisladas, siempre fue buena, no me costaba, porque viví hasta los 13 años en el campo. Como dije recién, el geólogo suele participar de distintos escenarios, desde vivir semanas en un rancho de adobe y pasar inmediatamente a un hotel cinco estrellas o participar de congresos internacionales, dictar conferencias o cursos o conocer países o regiones que normalmente no están en la línea turística. Hace unos tres años me pidieron que viaje a Armenia a estudiar unos yacimientos de plomo y plata y otros de manganesio. Viajé con una colaboradora, la Dra. Marchionni, excelente geóloga, que fue mi alumna de tesis, actualmente Profesora Titular en la FCNyM. Pudimos recorrer gran parte de su pequeño territorio, conocer a su gente, muy cordial, pero muy sufrida. Recuerdo que tuvimos que ingresar en el límite con Azerbaiyán y nos dio un poco de miedo al observar a las tropas del ejército apuntando con armas de grueso calibre. Por otra parte, la ciudad de Ereván (capital de Armenia) nos encantó, por los coros en sus plazas, sus flores y también por su gastronomía.

En definitiva, recomendaría que los jóvenes se animen a cursar carreras científicas o tecnológicas que ayuden a lograr el desarrollo de nuestro país. Ello no significa menoscabar a las ciencias sociales o ciencias blandas. El país necesita gente capacitada en todos los campos.

Como corolario de esta charla le comento que hace un par de años se organizó en la Facultad de Ciencias Económicas de la UBA una reunión y me solicitaron que hablara sobre mi experiencia como investigador del CONICET, especialmente sobre las publicaciones, categorizaciones (yo me desempeñé a lo largo de mi carrera de investigador científico en diversas comisiones especiales e incluso en la junta de calificaciones del CONICET). En la charla no me referí a las Ciencias de la Tierra. Hablé sobre mis viajes de campo. Conté especialmente sobre algunas experiencias en zonas de las provincias de Jujuy y de Santiago del Estero, donde personas del lugar me contaban sus problemas de salud. Familias que viven en ranchos de adobe me contaban sobre pérdidas familiares. Por ejemplo, le preguntaba a una señora si en su casa había vinchucas, me dice “sí, yo tenía a mi hijo de diez años y estaba muy bien, pero de pronto se murió”. En esas zonas he visto gente con manchas en las manos

y verrugas, originadas por el arsénico en el agua. En esa reunión de la UBA hablé del mal de Chagas-Mazza y del HACRE (hidroarsenicismo crónico endémico) pero especialmente sobre los investigadores que desarrollan esos temas y que no siempre son reconocidos. Señalé que muchos de los artículos científicos elaborados en esos temas no eran bien calificados por sus pares porque eran trabajos “de bajo impacto”, es decir no tenían difusión en revistas internacionales. Eran trabajos de nivel, pero publicados en congresos o revistas nacionales o regionales. Claro está que esas enfermedades no se registran en países de Europa y en Estados Unidos (o raramente), por lo que las publicaciones no siempre son aceptadas. Se trata de enfermedades de poblaciones pobres, por lo tanto tampoco interesan a la industria farmacéutica. Esa charla fue una crítica al mismo tiempo que formó parte, aunque creo que en los últimos tiempos se toman más en cuenta los problemas regionales y ambientales. Ahí mismo me atreví a mencionar que la Junta de Calificaciones no sólo debería considerar el número de trabajos publicados y el nivel de la revista, sino también la importancia del tema y la calidad del trabajo. Mencione, también, como al pasar, que Gregor Mendel, fraile agustino y naturalista, estudió durante años el comportamiento de variedades de arvejas, y publicó sólo dos pequeños trabajos, en los años 1865 y 1866, en reuniones locales de naturalistas. Sin embargo, por sus contribuciones es considerado actualmente como el “padre de la genética”.

Final

Ambos diálogos siguieron, tanto Lia Botto como Isidoro Schalamuk son protagonistas del efectivo y trascendente desarrollo de la producción científica en la Argentina con impacto mundial, y, por lo tanto, como hemos leído hasta aquí, no sólo cuentan fórmulas o describen superficies. Filosofan, es decir aman el conocimiento. Filosofan, aman, es decir piensan el mundo a partir de sus “aldeas”. Filosofan, aman, piensan, es decir comprenden -en sus definiciones- lo infinitesimal mirando a todo lo “otro”. Eso que dicen que es la Patria.

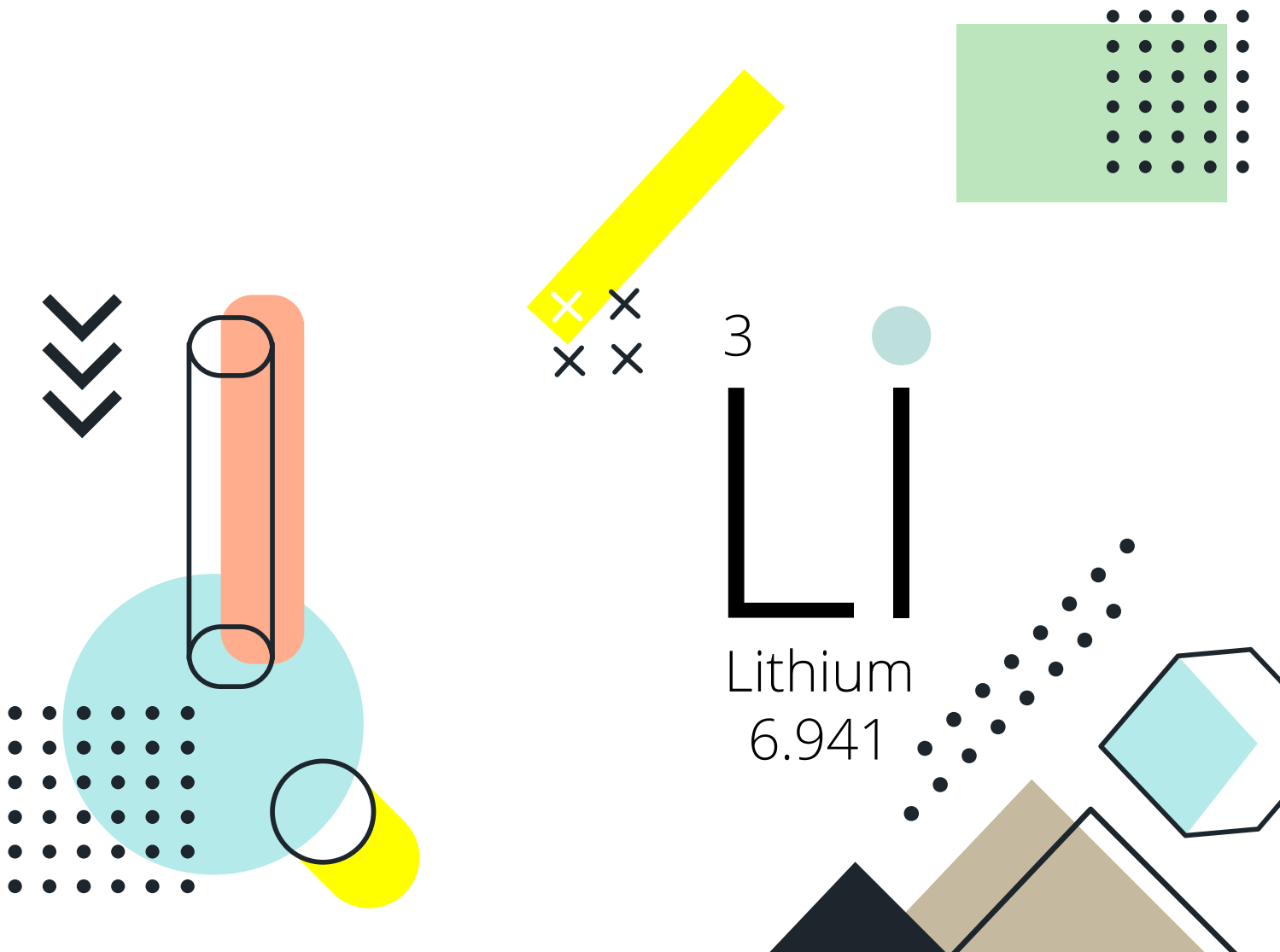
Sus historias siguen, están plenos de vitalidad, de proyectos, de sugerencias potentes. Nosotros los dejamos aquí. Tenemos tanto por repasar, recordar (eso, volver a pasar por el corazón) y reposicionar. Hace más de 50 años que nos lo están diciendo, con humildad y sabiduría. Así como dicen que se hace el conocimiento. En estos casos, son a los “hombros” de ellos desde los que debemos mirar el Futuro (aunque sea sólo a expensas de una piedrecita que nos insume casi toda la Esperanza).

Dr. Carlos J. Giordano, octubre de 2020

PRIMERA PARTE

+++++

Estudio y obtención
de los minerales de litio



Caracterización geológica de las fuentes actuales y potenciales de obtención de Litio en la República Argentina.

Panorama acerca del Mercado del Litio

Ricardo Etcheverry, Mario Tessone, Pilar Moreira y Eduardo Kruse

Resumen

En este trabajo se describen y analizan las características geoquímicas y mineralógicas del litio y sus principales tipos de depósitos reconocidos y yacimientos en producción (salares, pegmatitas y arcillas), así como otras fuentes alternativas de obtención (salmueras geotermales e hidrocarbúricas y agua de mar). Asimismo, se presenta un análisis general acerca del mercado mundial y regional de este elemento químico, cuya demanda es y será creciente, y estará destinada fundamentalmente a la construcción de baterías para la industria automotriz. Además, se presentan las perspectivas para el país en función de los depósitos minerales identificados tales como importantes depósitos en salmueras que integran el "Triángulo del Litio" en la Puna, pegmatitas de tipo LCT con silicatos y fosfatos de litio en la Provincia Pegmatítica Pampeana y potenciales depósitos de arcillas en cuencas formadas durante el Neógeno de los Andes Centrales. Se sugiere realizar estudios que permitan cuantificar los recursos y reservas de estos depósitos, así como también realizar estudios que permitan establecer una línea de base ambiental de estas áreas, llevado a cabo por organismos técnicos específicos del ámbito estatal.

Palabras clave: Fuentes de litio, Mercado del litio, República Argentina.

Abstract

This paper describes and analyzes the geochemical and mineralogical characteristics of lithium and its main types of recognized deposits (brines, pegmatites and clays), as

well as other alternative sources (geothermal and hydrocarbon brines and sea water). Likewise, a general analysis of the Lithium world and regional market is presented. The Lithium demand is and will be growing, and will be mainly destined to the construction of batteries for the automotive industry. In addition, the perspectives for the country are presented based on the mineral deposits identified such as important brine deposits that integrate the "Lithium Triangle" in the Puna, LCT type pegmatites with silicates and lithium phosphates in the Pegmatite Pampeana Province and potential clay deposits in basins formed during the Neogene of the Central Andes. It is suggested to carry out studies by specific technical organisms of the state scope that allow quantifying the resources and reserves of these deposits, as well as to establish an environmental baseline of these areas.

Keywords: Lithium sources, Lithium market, Argentinian Republic.

1.Introducción.

Mineralogía y Geoquímica.

En esta colaboración se describen y analizan las características geoquímicas y mineralógicas del litio y sus principales tipos de depósitos reconocidos y yacimientos en producción, así como otras fuentes alternativas de obtención. Asimismo, se presenta un análisis general acerca del mercado mundial y regional de este elemento químico, como las perspectivas para el país en función de los depósitos minerales identificados.

El litio (Li) fue descubierto por J.A. Arfvedson en 1817, y recibe el nombre de "litio" (significa "roca", en griego) por el químico J.J. Berzelius, debido a haberlo aislado del mineral petalita (aluminio silicato de litio) procedente de una mina de la Isla de Uto, Suecia (de la Hoz et al. 2013). Es un metal alcalino que comparte propiedades con el sodio, potasio, rubidio y cesio. Todos ellos pertenecen al Grupo I de la tabla periódica y tienen un solo electrón en la última capa, lo que los hace muy reactivos. El litio funde a 181°C y tiene un punto de ebullición de 1342°C; a la llama del mechero da un color rojo carmesí característico, que permite identificarlo cualitativamente. Desde el punto de vista del ciclo geoquímico se lo considera entre los elementos litófilos (tienen preferencia por asociarse con oxígeno y silicio). Su concentración promedio en la corteza es de unas 20 partes por millón (ppm), se empobrece en las rocas básicas (15 ppm) y enriquece en las graníticas (40 ppm). El agua de mar contiene un promedio de sólo 0,17 ppm de litio. Si bien los océanos contienen algunos millones de toneladas de litio, su extracción en la actualidad resultaría antieconómica. Se presenta fundamentalmente como iones libres en las salmueras de salares; en ciertos minerales de las pegmatitas (silicatos y fosfatos) y en arcillas del grupo de las esmectitas (hectorita). En menor medida en aguas residuales de pozos petrolíferos y en campos geotermales.

En el cuadro 1 se presentan los minerales más comunes de litio, con su fórmula química y tenor porcentual que contienen.

Nombre del mineral	Li ₂ O (%)	Formula química
Esodumeno	8,03	LiAl(SiO ₃) ₂
Petalita	4,50	LiAlSi ₄ O ₁₀
Montebrasita	7,4	LiAl(PO ₄)OH
Ambligonita	7,40	(Li,Na) AlPO ₄ (F,OH)
Lepidolita	7,70	K(Li,Al) ₃ (Al,Si) ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂
Litiofilita	9,53	LiMnPO ₄
Jadarita	7,3	LiNaSiB ₃ O ₇ (OH)
Hectorita	<1-3	Na _{0,3} (Mg, Li) ₃ Si ₄ O ₁₀ (F,OH) ₂ .nH ₂ O

Cuadro 1. Minerales de litio de interés (Fuente: webmineral.com)

Si bien se conocen más de un centenar de especies minerales que contienen litio en su estructura, fundamentalmente se presentan en rocas pegmatíticas, como: esodumeno, petalita, lepidolita, ambligonita y montebrasita, entre otros. Sin embargo, la presentación más destacable, para la producción, es como ion libre en salmueras (brines) de salares y otras cuencas salinas de ambientes áridos. También se asocia a materiales sedimentarios como

hectorita (arcilla con litio), junto a boratos y zeolitas (jadarita).

2. Tipos de depósitos. Recursos.

Del análisis de diferentes contribuciones acerca de los yacimientos de litio, se puede establecer una evolución acerca de su obtención, con una primera etapa a partir de las pegmatitas, luego desde las salmueras y en los próximos años se completará con los asociados a arcillas. La distribución estimada es la siguiente: salares 58%, pegmatitas 26% y arcillas 7%. Finalmente, en contenidos mucho más bajos que cubren el 9% restante, se presenta en salmueras geotermiales e hidrocarburiíferas y en el agua de mar.

Las pegmatitas con espodumeno son los depósitos de litio más fácilmente explotables, pueden contener hasta 0,5 Mt (Millones de ton) de litio. Mientras que los depósitos emplazados en salares cuentan con mayores reservas y pueden alcanzar hasta 7 Mt de litio. Aquellos proyectos y yacimientos asociados a rocas sedimentarias (arcillas) son de grado medio en cuanto a leyes y tonelajes.

De acuerdo con *Bowell et al. (2020)* existen tres tipos de depósitos económicos de litio: 1) Pegmatitas peraluminosas y sus asociados de rocas metasomáticas; 2) Salar con evaporitas y depósitos geotermiales; y 3) Arcillas (hectorita) derivadas de depósitos volcánicos.

Las pegmatitas ricas en litio son rocas plutónicas formadas por procesos tardimagmáticos y concentraciones de granitos peraluminosos. *Cerný y Ercit (2005)* y *Galliski et al. (2012)* las clasifican como pegmatitas de tipo LCT, debido a su enriquecimiento por elementos incompatibles como el litio, cesio y tantalio. Su mineralogía suele ser compleja, son dominadas por asociaciones de cuarzo + feldespato potásico + albita + moscovita y accesorios. Desde hace unos años, en Australia se emplea la fluorescencia de rayos X (XRF), en modo portátil, para la exploración de estos depósitos. Esta técnica se usa para: 1) Identificar y evaluar la fertilidad de la roca madre granítica con respecto al alojamiento potencial de pegmatitas tipo LCT; 2) Diferenciar pegmatitas ricas en metales raros de otras estériles; y 3) Ofrecer una aproximación del tenor de litio. Estas pegmatitas se localizan en numerosas regiones del mundo, pero los países donde han sido explotadas con éxito económico son Australia (aproximadamente el 26% de la producción total), Estados Unidos, China y Portugal. Otros países que cuentan con estos cuerpos portadores de minerales de litio son Zaire, Namibia, Zimbabwe, Canadá, Rusia, Uzhekistan, Brasil y Argentina. En general todas estas pegmatitas son del tipo Li y Cs-Ta, un ejemplo destacable es la mina Mte. Cattlin (Australia). Más recientemente, se descubrieron y exploraron los proyectos Greenbushes (Australia Occidental) y Tanco (Canadá). Ambos, con un contenido máximo de 2,6-2,8% en peso de Li_2O en roca, longitudes del orden de un kilómetro y espesores de hasta 100 metros. Greenbushes cuenta con una capacidad de producción de alrededor de 100.000 toneladas de LCE/año.

Proyecto Sonora México	Mina I <u>hacker Pass</u> EEUU	Mina <u>Wodgina</u> Australia Occidental	Mina <u>Pilgangoora</u> Australia Occidental	Mina <u>Arcadia</u> , Zimbabwe
Estado Sonora	Condado Humboldt, Nevada	100 km al SE Port Hedland	región de Pilbara	a 38 km de Harare
reservas probadas-probables 243.8Mt	reservas probadas-probables 179.4Mt	reservas 151.94Mt, ley 1.17% de Li_2O	reservas probadas-probables 108.2Mt	reservas probadas-probables 29.8Mt con 1.31% de Li_2O
4.5Mt de LCE	3.1Mt de LCE	Prod. 750,000 t, contenido 6% concentrado/año	1.25% Li_2O , 120 ppm Ta_2O_5 -1.17% Fe_2O_3	Producción 212,000tpa 6% espodumeno - petalita y 188,000lbTa

Cuadro 2. Principales Proyectos de Litio, localizados en el hemisferio Norte, Australia Occidental y Zimbabwe.

Las salmueras de salares y cuencas salinas de ambientes áridos, representan hoy la principal fuente de este elemento, y se ha establecido que se distribuyen entre los Andes Centrales (80%), Tíbet-China (13%), Estados Unidos (3%) y el 4% restante en otros sitios de menor importancia (Mongolia, Canadá, etc.). En los últimos años, las salmueras continentales son la fuente preferida por los inversores. Esto se debe a que la exploración y desarrollo de tales proyectos son más favorables desde perspectivas ambientales, logísticas y de costos que los depósitos de roca dura. Una salmuera es una solución que contiene sales disueltas en concentraciones superiores a las del agua de mar ($> 3,5\%$). Estas salmueras con litio se definen típicamente como hipersalinas, con una salinidad que oscila entre 1,7 y 24 veces la del agua de mar (Munk et al., 2016).

En los Andes Centrales las salmueras portadoras de litio se emplazan en Bolivia, Chile y Argentina, conformando el denominado “Triángulo del Litio”, Benson et al. (2017).

Recientemente, este Triángulo se ha ampliado, pues se ha reconocido en Perú una cuenca que alberga un yacimiento de boratos y sulfato de sodio, que además contiene litio y potasio en la salmuera. También en este país y asociado a rocas volcánicas ácidas se definió el depósito Falchani (ex Macusani, Puno), conformado por arcillas asociadas a riolitas alteradas hidrotermalmente, enriquecidas en U y Li. El litio está adsorbido a arcillas y se vincula con sedimentitas lacustres dispuestas en una caldera, donde se han determinado leyes puntuales de 4000 ppm Li_2O .

Los salares del Tíbet son relativamente ricos en litio, pero tienen el inconveniente de altos contenidos de magnesio en las salmueras (perjudicial para el tratamiento y separación del litio), además de otras cuestiones relacionadas con la inestabilidad política de la región, y su falta de infraestructura básica para su desarrollo. Carbonato de litio natural se forma en el lago Zabuye (Tíbet, China).

En los Estados Unidos se localizan en el Desierto de Mojave (Searles Lake, California) y en el Estado de Nevada; el primero es un tradicional yacimiento de boratos y halita donde también se extraen salmueras con litio desde hace algunos años. Mientras que Silver Peak (Nevada) se explota por minerales estratégicos (Li y K), por la firma Albemarle Corporation Lithium Operation, y es la principal fuente de Li de este país.

Finalmente están los depósitos vinculados a rocas sedimentarias, para estos se podría trazar un paralelismo con la situación de los hidrocarburos y denominarlos como “no convencionales”, allí el litio se presenta como hectorita (arcilla) en los yacimientos de Bigadic (Turquía) y jadarita (zeolita) asociado a boratos de calcio en Jadar (Serbia), se originan por procesos de alteración de rocas integradas por vidrio volcánico en climas áridos. Para Jadar se ha definido un recurso mínimo de 435.000 toneladas de litio. Las potenciales fuentes de litio en estos depósitos de arcilla siguen siendo un tema de debate. Las acumulaciones anómalas de litio tienen relación genética y/o espacial con volcanes de composición riolítica (Evans 2014). Estos depósitos se pueden subdividir en tres subtipos: (1) el litio está como hectorita y en otras arcillas de capa mixta; (2) en los que el litio ocurre como un ion adsorbido a minerales arcillosos (no hectorita); y (3) en depósitos de jadarita. Así, las concentraciones de arcillas con litio se disponen en cuencas sedimentarias de edad neógena (Terciario), donde se registra una fuerte actividad volcánica desarrollada en un clima árido. Hay varios depósitos de interés, los mismos se han explorado y representarían proyectos mineros de importancia internacional, por ejemplo, en el SO de Estados Unidos (Thacker Pass) y en el N de México (Sonora). “Thacker Pass” representa el depósito más importante conocido hasta el momento, se sitúa en el SE de la mega-caldera McDermitt (dimensiones 30 x 40 km), en el norte del Estado de Nevada (USA). Dicha caldera se habría formado hace unos 16.3 millones de años, con posterioridad las aguas se filtraron a través de las rocas volcánicas facilitando la lixiviación de litio de estas. Luego, este elemento se trasladó y depositó en la cuenca central, conformándose un lago y una gruesa secuencia de sedimentitas lacustres asociadas. Perforaciones efectuadas, confirman que la mineralización es extensa. Las arcillas presentan contenidos variables de litio (desde 9000 hasta 4000 ppm) y mineralógicamente se identificó la siguiente variación: horizontes superiores esmectíticos (hectorita) y niveles más profundos illíticos (K), esta diferenciación apoya la hipótesis de la

diagénesis. Se definieron reservas por 3.1 mill/ton de LCE con 2,35 ppm Li. El Proyecto contempla una capacidad de producción inicial de 30.000tpa de Li_2CO_3 grado batería (2022) y luego aumentará a 60.000tpa (2026). Se desarrollará como una operación minera a cielo abierto, el mineral se procesará en un circuito de lixiviación con ácido sulfúrico para liberar el litio de las arcillas. (Lithium Americas, 2019).

La exploración desarrollada en estos últimos años, debido al requerimiento del mercado, ha aumentado sustancialmente los recursos de litio identificados. Como resultado de este accionar se definieron proyectos y minas de litio, que totalizan un valor de reservas combinadas del orden de 475 Mt.

En referencia a salmueras geotérmicas, recientemente se ha investigado el Campo Geotérmico del Mar de Salton (SSGF, Estados Unidos), en el cual se ha estimado un recurso potencial de litio de 15 millones de toneladas métricas. Se trata de un lago poco profundo en el Condado Imperial de California, donde el litio está disuelto en la salmuera y resultaría ser un subproducto de la energía geotérmica. Aunque Estados Unidos no ha sido un jugador destacado en el mercado mundial, esto podría cambiar si se pueden desarrollar tecnologías para extraer lo que se estima es una importante cantidad de litio, la cual estaría en salmueras geotérmicas presentes en los Estados de Arizona, Nevada y California.

De acuerdo con el Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS), se han determinado reservas de litio en 17 países. Los mayores recursos se concentran en Bolivia con 21 millones de toneladas métricas certificadas por USGS en su informe anual 2020; sin embargo, datos del gobierno boliviano, sostienen que estas ascenderían a 100 millones. Le sigue la Argentina con 19 millones de toneladas métricas y luego Chile, que posee 9 millones. El reporte añade que los recursos de litio en Estados Unidos son de 6,8 millones de toneladas, seguido de Australia en el quinto lugar con 6,3 millones y China en el sexto con 4,5 millones.

3. Usos. Producción y Mercados.

El litio es un metal muy liviano, blanco y blando, presenta excelentes condiciones en la conducción del calor y de la electricidad. Este elemento y sus compuestos químicos exhiben un amplio rango de propiedades, entre ellas: el elevado potencial de electro-oxidación; una expansión termal de coeficiente extremadamente alta; condiciones fundentes y catalíticas; modificador de la viscosidad en fundiciones, y en medicina actúa sobre desórdenes bipolares y regula manías. Como resultado de estas características, se utiliza en numerosas aplicaciones: industrias del vidrio y la cerámica (37%); producción de baterías (20%) –es un mercado que crece de manera vertiginosa–; grasas lubricantes (11%), aleaciones livianas con aluminio (7%), aire acondicionado (5%), colada continua (5%), goma y termoplásticos (3%), industria farmacéutica (2%), procesos químicos y otros usos (el resto).

Desde 2017, el mercado mundial del litio ha orientado su interés a la producción de baterías para celulares, computadoras o como almacenamiento de energía para la red eléctrica, sin embargo, los analistas sostienen que lo que crecerá de manera exponencial es la fabricación de baterías de vehículos eléctricos. De hecho, las proyecciones de la Consultora Roskill (en Barria, 2019) apuntan a que el 90% de las baterías en la próxima década serán destinadas a esta industria. En la actualidad, el mercado industrial de baterías está dominado por China, que concentra el 70% de la producción y una parte aún mayor del mercado automotriz. Es importante aclarar que las baterías no se pueden exportar por avión y requieren un largo trayecto marítimo, en el caso de no estar las fábricas próximas a las plantas automotrices. De acuerdo con las empresas productoras de automóviles eléctricos, se requiere mantener la cadena de fabricación de baterías territorialmente cercana a la de vehículos. Pero, además, no están inclinadas a correr riesgos de instalarse en países donde no esté garantizada la estabilidad y la seguridad jurídica.

Una vez realizada la extracción del litio, el paso siguiente es su procesamiento para alcanzar los químicos, como son el carbonato y/o hidróxido de litio. El carbonato de litio es el producto con mayor volumen de transacción comercial, convirtiéndose en el compuesto más importante. En

esta fase están los productores sudamericanos, que procesan el metal después de extraerlo. De ahí en adelante la cadena de producción se torna cada vez más especializada, pues la siguiente meta es producir cátodos, celdas y finalmente baterías.

Recientemente la Revista Panorama Minero (2020) sostiene que tres son los vectores que impulsarán la demanda de estas baterías, ellos son: crecimiento del mercado de vehículos eléctricos, regulaciones medioambientales y el impacto motivado por la diferencia de costos por Km urbano de recorrido para el año 2030; por otra parte, indica que se registra una disminución en el costo de producción de las celdas de batería, así en el período 2014-2018, se pasó de U\$S 280 a 130/KWh, lo cual contribuye positivamente a su desarrollo. Esta situación se visualiza en la figura 1.

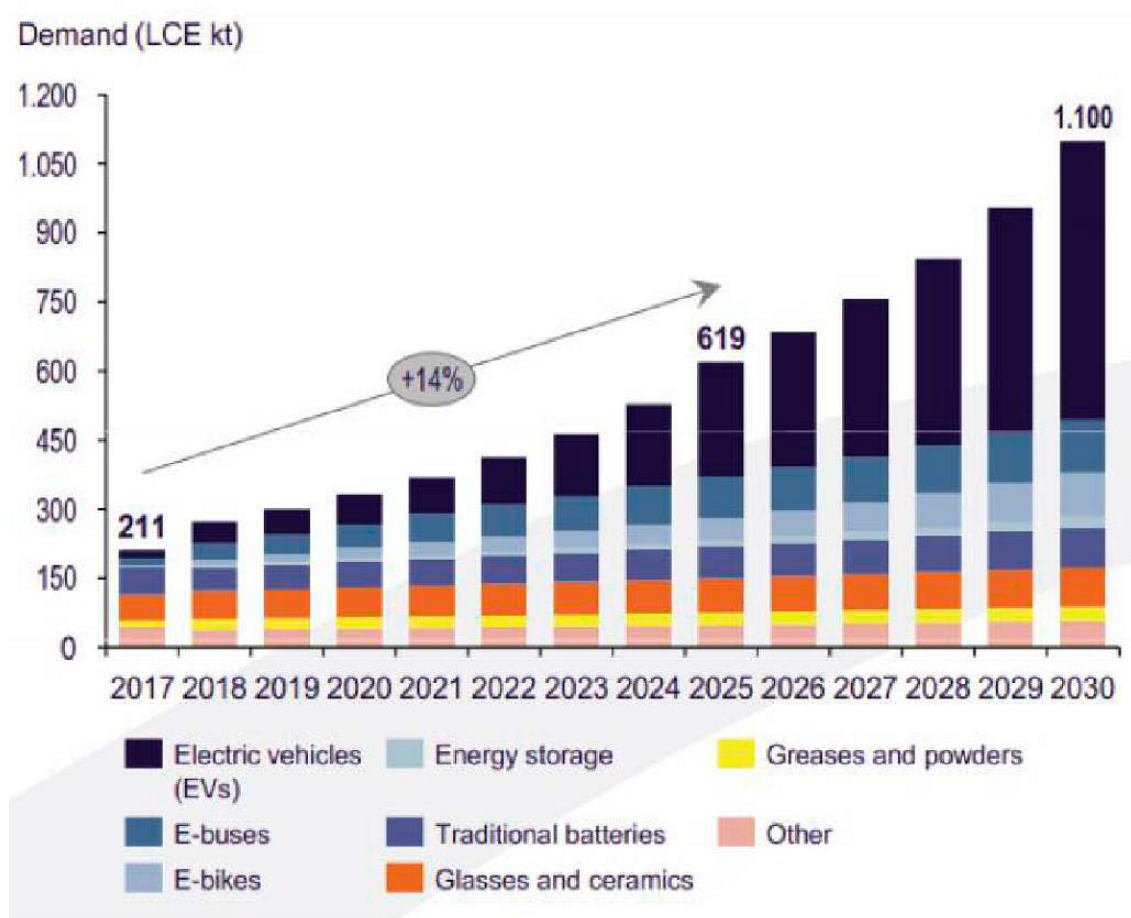


Figura 1. Demanda proyectada de litio (en miles de toneladas de LCE). Simplificado de la Revista Panorama Minero (Presentación Eramet-VII Encuentro Internacional del Litio en Sudamérica, Jujuy).

Según Roskill Services Ltd. (2013), el carbonato de litio representaba aproximadamente un 48% del consumo global total de los productos químicos (25% carbonato de litio de grado técnico y 23% carbonato de litio de grado batería). Mientras que el hidróxido de litio representaba un 16% del consumo global total. Otras formas de consumo incluyen bromuro de litio, cloruro de litio y minerales de litio. El mercado es y será creciente, ya que la demanda aumenta año tras año, esperándose un crecimiento promedio de entre 10-12% en los próximos años. En el marco de la situación geopolítica, el litio tiene un papel estratégico.

De acuerdo con Statista (2020) la producción mundial, en toneladas métricas LCE, en el año 2019, fue liderada en orden decreciente por Australia, Chile, China, Argentina, Zimbabue, EEUU, Brasil, Namibia y Portugal (Fig. 2). Mientras que el consumo estuvo centrado, en particular en

Asia: China 40%, Japón 15% y Corea del Sur 13%. Se estima que la producción alcanzaría para el año 2030 posiblemente un millón de toneladas de LCE en el triángulo de litio.

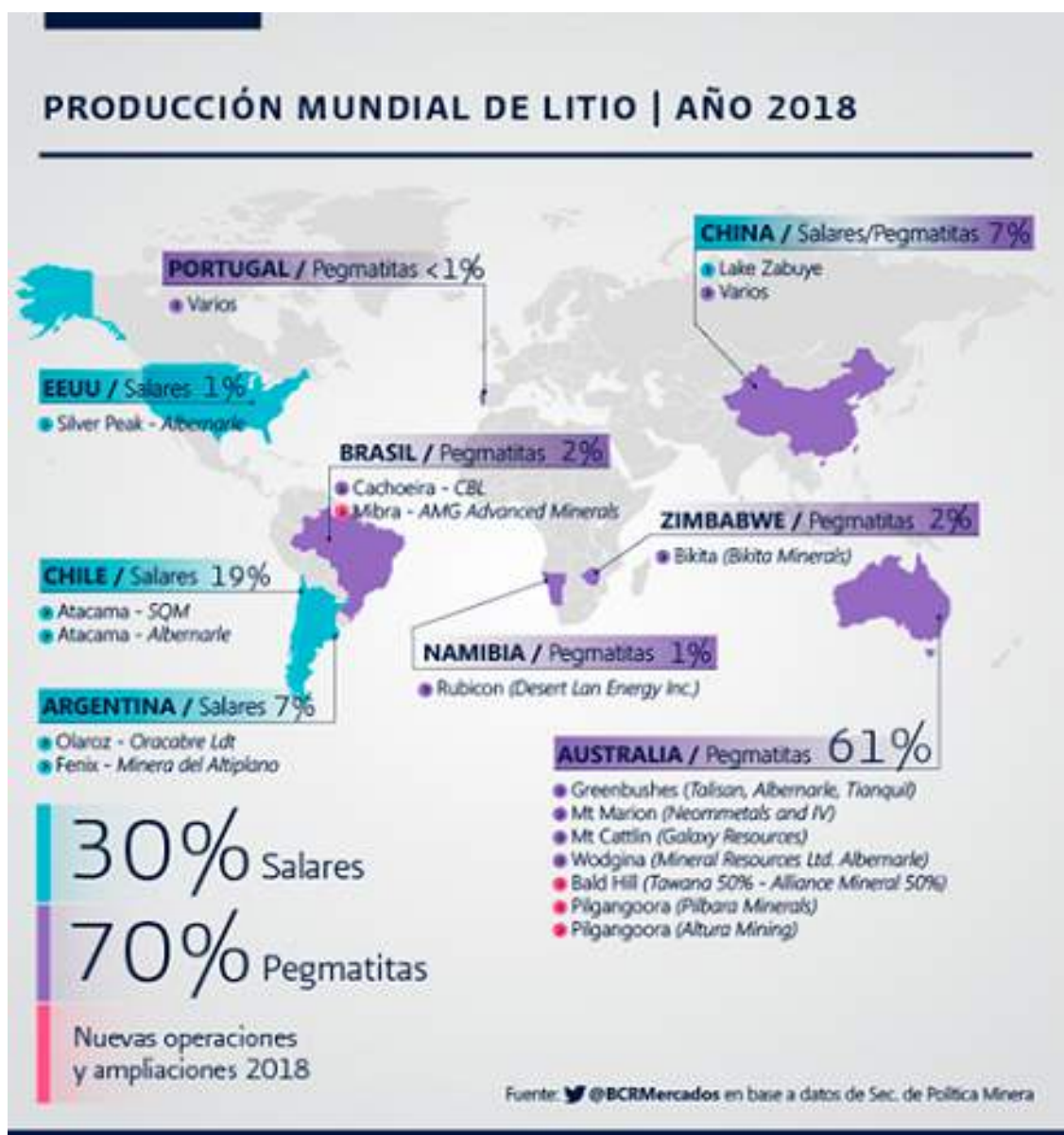


Figura 2. Producción mundial de litio por regiones, operaciones en pegmatitas y salares (simplificado de BCR Mercados).

3.1. Situación en el “Triángulo del Litio”

Bolivia ha planificado una Estrategia Nacional de Industrialización de los recursos evaporíticos, consideró tres fases: a) explotación y obtención de carbonato de litio; b) industrialización; y c) comercialización hasta la producción de baterías. Sin embargo, la empresa Japan Oil, Gas and Metals National Corp. (NUSO, 2013) ha realizado pruebas para la producción piloto de carbonato de litio en el salar de Uyuni e indicó que la obtención de ese elemento es compleja, porque en la salmuera existen otros cinco elementos adicionales y la separación es complicada. En la actualidad, sólo se produce y exporta cloruro de potasio y mínimamente carbonato del litio.

La producción de Chile es mayoritariamente de carbonato de litio, que se obtiene a partir de las salmueras contenidas en el Salar de Atacama, en la II Región. También produce cloruro e hidróxido de litio en menor proporción. Según la Comisión Nacional de Minería de Chile (Cochilco), para el año 2021 la producción debería ser de unas 147.000 toneladas, principalmente por las ampliaciones de las explotaciones de las empresas estadounidense Albemarle y la chilena SQM. Estas salmueras tienen bajo nivel de impurezas y se extrae además potasio como subproducto. De acuerdo con Cochilco, se espera que el 59% del total producido se destine a baterías de automóviles y dispositivos electrónicos.

Argentina tiene potencialidad para convertirse en un importante productor mundial, de acuerdo con la información presentada por el Estado Nacional y el Banco Interamericano de Desarrollo (2019). La mayor parte de este recurso se localiza en los salares de la Puna. Estas salmueras se asocian a cuencas endorreicas vinculadas a climas áridos, las cuales han cobrado singular impulso y generado una actividad importante para la región, ejemplos se manifiestan en los salares del Hombre Muerto, Olaroz y Cauchari, localizados en Catamarca y Jujuy respectivamente. Se considera que, en el corto plazo, el país debe ser un proveedor estratégico de los químicos del litio. En ese contexto, ya existen dos plantas en funcionamiento para elaborar químicos (Sales de Jujuy y Minera del Altiplano, empresas de capitales mayoritarios australiano y estadounidense, respectivamente). Minera del Altiplano (subsidiaria de FMC Lithium Corp.) explota la mina "Fénix", desde 1998 en el Salar del Hombre Muerto (Catamarca). Mientras que Sales de Jujuy, es un joint venture (JV) entre la empresa australiana Orocobre (66,5% del capital), la japonesa Toyota Tsusho Corporation (25%) y el Estado provincial [Jujuy Energía y Minería Sociedad del Estado (JEMSE) – 8,5%], que opera desde 2015 en el Salar de Olaroz. Existe otro emprendimiento en fase de construcción en el Salar de Olaroz-Cauchari, a cargo de Minera Exar, otro JV que conforman en partes iguales la firma chilena Sociedad Química y Minera de Chile S.A. (SQM) y la canadiense Lithium Americas, que cuenta con una participación minoritaria de JEMSE del 8,5%.

La producción de Minera del Altiplano (FMC) y Sales de Jujuy S.A. ha sido para el año 2019, de 22.500 y 17.500 tpa respectivamente. En 2019 JEMSE estableció un acuerdo con la compañía italiana Grupo SERI para la construcción de una planta piloto para fabricar baterías. La sociedad está constituida por JEMSE (60%) y Grupo SERI (40%). Esta planta consumiría 96Mwh/año que representa unas 100 t/año.

El método dominante de extracción de litio en el "Triángulo del Litio" es la evaporación solar de las salmueras en piletas de grandes dimensiones y escasa profundidad. Aunque los costos de procesamiento son bajos, esta técnica tiene una serie de potenciales desventajas: se trata de un proceso lento (hasta 24 meses), depende de las condiciones climáticas (radiación solar, vientos, velocidad de evaporación, régimen de lluvia) y tiene una eficiencia de extracción de sólo el 50-55%. Se obtiene un concentrado de evaporación LiCl, que luego debe ser purificado y al que se adiciona carbonato de sodio para obtener el LCE. Existe otro proceso de concentración, donde se emplean membranas de absorción selectivas de litio, aquí no es tan determinante la composición de la salmuera ni las condiciones meteorológicas, y se generan menos residuos, pero se requieren reactivos químicos y equipos de adsorción sofisticados, es por consiguiente una operación más costosa. Una cuestión adicional, es la potencial discusión con comunidades de la región, ya que algunas empresas utilizan químicos que dejan residuos en el ambiente y además este proceso requiere de grandes cantidades de agua, un recurso escaso en el Altiplano-Puna (FARN, 2019). Esta es una de las razones, por lo que la instalación de estos emprendimientos ha sido polémica, y además algunas comunidades originarias reclaman que se les de participación en las decisiones y se respete su derecho a la consulta previa, libre e informada, tal como figura en la Declaración de Naciones Unidas sobre los Derechos de los Pueblos Indígenas y el Convenio 169 de la Organización Internacional del Trabajo (Lombardi, 2017).

4. Depósitos en la Argentina

A finales de la década del cincuenta del siglo XX ya se observa un interés apreciable por el litio,

tanto en el mundo como en el país, ya que es un insumo necesario en la industria nuclear. Corresponde aclarar que, con anterioridad, existen valiosos trabajos en Argentina, como los realizados por Catalano (1926, 1930, 1964). Entre los años 60 - 70, a través de la Dirección General de Fabricaciones Militares (DGFM) y la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA) se inició el denominado Plan Salares y la investigación de las pegmatitas de Sierras Pampeanas con la finalidad de evaluar el recurso, así tenemos contribuciones como las de Angelelli y Rinaldi (1963) acerca de pegmatitas portadoras de litio en Córdoba y San Luis. A principios de la década del ochenta, la Comisión Nacional de Investigaciones Espaciales inicia una prospección y exploración de los salares de la Puna, con énfasis en determinar la presencia de Li y K (Nicolli et al. 1980 y 1982). Con posterioridad, corresponde aclarar que existen otras contribuciones regionales y puntuales acerca del litio y evaporitas de la región del NOA, entre las que se pueden citar: Schalamuk et al. (1983), Viramonte et al. (1984), Angelelli (1984), Igarzábal y Alonso (1990), Alonso (1999), quienes brindan un panorama general acerca de este recurso en el país.

Sin embargo, a partir de los noventa, se impulsó la actividad minera metalífera a través de la actualización y generación de leyes.



Figura 3. Localización de proyectos en exploración y yacimientos en explotación de litio en la Puna Argentina (simplificado de BCR Mercados).

Esto queda reflejado en el Artículo 124 de la Constitución Nacional (se establece que los recursos pertenecen a las provincias), el Código de Minería y la Ley de Inversiones Mineras. Bajo estas condiciones marco, las empresas mineras vienen desarrollando la exploración y eventual explotación del litio a partir de salmueras fundamentalmente. En la figura 3 se presentan la casi totalidad de los salares de la Puna que han sido o están siendo explorados y algunos han alumbrado depósitos de importancia, que están en preparación y/o en operación (yacimientos de Minera del Altiplano y Sales de Jujuy), que en total cuentan con una capacidad anual de producción de 46.500 toneladas.

Las reservas definidas para la región del NOA son de aproximadamente 5Mt, los recursos medidos e indicados de 32,5 Mt y los inferidos de 11,9 Mt LCE.

Los salares del NOA se localizan en la denominada Provincia Geológica Puna (Alonso y Viramonte, 1987), la cual conforma una altiplanicie sobreelevada (>3700m snm), limitada al occidente por la cordillera Volcánica Central y al oriente por la cordillera Oriental. En esta Unidad, los depósitos evaporíticos se emplazan en cuencas hidrográficas con escurrimiento endorreico y balance hidrológico negativo. Nicolli et al. (1980) y Viramonte et al. (1984) estudian la génesis del litio en estos salares y postulan que las sales solubles adsorbidas en piroclastitas neo-terciarias y cuaternarias, vinculadas a calderas volcánicas, son las que aportan este elemento y otros (B, K, Mg) al circuito hidrogeológico. Plantean un modelo de lago salino somero, que recibió aportes de aguas superficiales y subterráneas, así como contribuciones menores de fuentes termales.

Munk et al (2016) presentan estudios detallados de salmueras ricas en Li, haciendo énfasis en Clayton Valley (Nevada) y Salar de Atacama (Chile), y las comparan con otras 18 cuencas y sus salmueras asociadas, las cuales presentan concentraciones variables de 10 a 7000 mg/L de litio. Como resultado de sus estudios, determinan seis características principales que también sirven como guías de exploración, ellas son: (1) clima árido, (2) cuenca cerrada que contiene un salar (costra de sal) o lago salino o ambos; (3) actividad ígnea y/o geotérmica asociada; (4) hundimiento impulsado tectónicamente; (5) fuentes adecuadas de litio; y (6) tiempo suficiente para concentrar la salmuera. La importancia relativa de cada una de estas características aún no ha sido cuantificada y se representan en la figura 4.

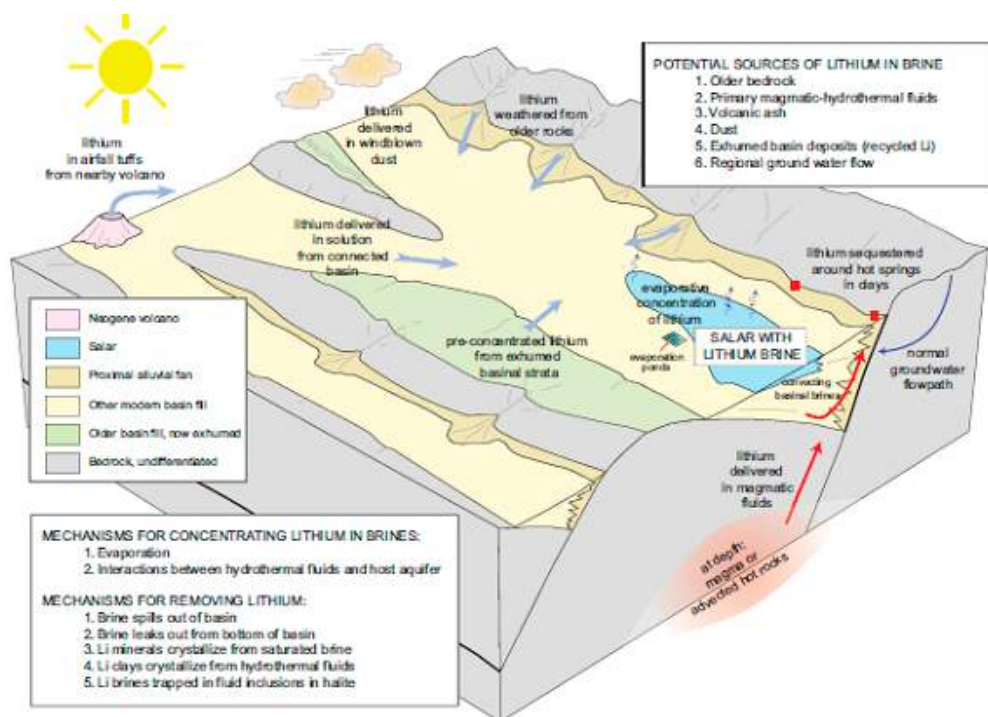


Figura 4. Esquema donde se resumen las características geológicas, geoquímicas e hidrogeológicas de las salmueras (simplificado de Munk et al. 2016).

Los autores de esta contribución diagramaron el cuadro 3, donde se resumen las principales operaciones y proyectos existentes en el ámbito de la Puna argentina.

Proyecto	Empresa	Operado	Salar Provincia	Estado	Reserva (t LCE)	Recursos Med+Ind
Salar de Olaroz	Orocobre SA, ToyotaTsusho, JEMSE	Sales de Jujuy	Olaroz Jujuy	En operac.		6,45M t LCE
Mina Fénix	FMC Lithium Corp	Minera del Altiplano	Hombre Muerto Catamarca	En operac.		
Cauchari Olaroz	Lithium Americas, SQM, JEMSE	Minera EXAR SA	Cauchari Jujuy	En constr.		11,75M t LCE
Salar del Rincón	Enirgi Group	ADY Resour. Ltd.	del Rincón Salta	En constr.		3,5M t LCE
Sal de Vida	Galaxy Resources Limited	Galaxy Resour. Ltd.	Hombre Muerto Catamarca	Factib.	1,2M	5,67M t LCE
Sal de los Ángeles	Lithium X Energy Corp – Aberdeen Int. Inc.	Potasio y Litio Argentín. SA	Diablillos Salta	Anal. Económ Prelimin	1,5M	1,04M t LCE
Tres Quebradas	Neo lithium Ltd –POCML 3 inc.	LIEX SA	Laguna 3 quebradas Catamarca	Anal. Económ Prelimin	1,2M	714.242 t LCE
Cauchari	Advantage Li – Orocobre Limited	South Amer. Salars SA	Cauchari Jujuy	Explor. Avanz.	1,14M	
Salar del Centenario - Ratones	Eramet	Eramine Sudamer. SA	Ratones Salta	Explor. Avanz.		
Mariana I, II, III	JV Intern Lithium –Jiangxi Ganfeng Li	Litio Minera Argent.	Llullaillaco Salta	Explor. Avanz.		1,25M t LCE
Gallego Project	Everlight Resour.	Everlight Resour.	Hombre Muerto Salta	Explor. Avanz.		
Cangrejillos- Salinas Grandes	South Amer. Salars SA	Orocobre Ltd - Toyota Tsusho	Salinas Grandes Jujuy	Explor. Interm.		
Pastos Grandes	Pastos Grandes SA	Millennial- lithium	Pastos Grandes, Salta	Explor. Avanz.		2,13M t LCE

Cuadro 3. Principales operaciones y proyectos de litio existentes en el ámbito de la Puna

Como resulta del análisis de los salares de la Puna, se observa que el boro y el litio son elementos químicos afines, y se presentan conjuntamente en algunos de los depósitos reconocidos en este ambiente, asociados a otras evaporitas. *Bowell et al. (2020)* establecen una división de los salares en “inmaduros y maduros”. Los primeros están dominados por sedimentitas clásticas con intercalaciones de evaporitas (halita, ulexita y yeso), se vinculan con períodos climáticos más húmedos (150 a 200 mm/año) y las salmueras rara vez alcanzan la saturación de halita, son relativamente abundantes en el Altiplano en general (ej: salar de Cauchari, Jujuy). Mientras que en los “maduros” es más importante la halita, con niveles de sedimentitas (limos, arcillas, arenas) interdigitados, y estos son comunes en regiones más secas (ej.: salar del Rincón, Salta), aquí la halita se presenta en niveles superiores (porosa) e inferiores (masiva), asociada a arenas.

A nivel mundial, se tiene otra posibilidad de interés como es el yacimiento de Kirka (Turquía), el cual presenta niveles de boratos separados por arcillas (hectorita) y esta situación podría ser homologable para algunos salares de la región puneña. Así, *Muessig (1958)* halló esmectitas con litio envolviendo a cristales de tincal en el salar de Turi Lari (Jujuy), en función de esta información se sugiere que se debería practicar un estudio sistemático en las diferentes cuencas de la Puna, analizando el tipo y composición de las arcillas formadas durante el Neógeno de los Andes Centrales.

Choubrey et al. (2016) sostienen que un problema crítico en la explotación de estos depósitos de litio son las bajas concentraciones del elemento y la necesidad del uso intensivo de energía para su procesamiento. Otras dificultades posteriores a la extracción consisten en separar el litio de impurezas (Mg y Fe comúnmente) que también se pueden disolver junto con el litio. Así, son varias las cuestiones importantes para la evaluación del recurso, como son: definir la geometría del cuerpo, mezclas con el acuífero, determinar eficazmente la porosidad y rendimientos específicos. Una interesante síntesis acerca del litio, procesos de formación y depósitos presentes en las evaporitas de la región del NOA se exponen en las contribuciones de López Steinmetz et al. (2018) y Alonso (2018).

En Argentina, existen también algunos distritos con pegmatitas portadoras de minerales de litio (como accesorios) que se emplazan fundamentalmente en las Sierras Pampeanas de San Luis, Córdoba y Catamarca. Las pegmatitas son rocas ígneas o metamórficas (de mucha menor importancia), de grano grueso a muy grueso y textura idiomórfica. Los componentes accesorios que se concentran en ellas son minerales portadores de Li, Rb, Cs, Be, W, Ga, REE, Sn, Nb-Ta, U, Th, Zr y Hf, entre otros elementos. De acuerdo con su composición, se clasifican en simples y complejas. En estas últimas, los accesorios son relativamente abundantes y tienen importancia económica. En base a su estructura interna se tipifican como homogéneas y heterogéneas (zonadas).

Según las clasificaciones genéticas desarrolladas por Galliski (1994 a y b; 1999), resultan de interés las denominadas PER (pegmatita con elementos raros – subtipo ricas en Li) o LCT (pegmatita portadora de litio, cesio y tantalio), que contienen: espodumeno, amblygonita-montebrazita, lepidolita y petalita. Estos cuerpos se emplazan entre los 3 y 5 km de profundidad, son ricos en metales raros (de Li, Cs, Ta-Nb) en una proporción variable (entre 5 y 20% según las zonas). Es habitual que los individuos de espodumeno estén más representados, ellos se distribuyan principalmente en las zonas intermedia y central del cuerpo zonado, aumentando su tamaño hacia el núcleo, por lo que para cubicarlos se utilizan métodos volumétricos.

Estas pegmatitas se distribuyen principalmente en depósitos o distritos, los más importantes se localizan entre las sierras de San Luis y el Distrito El Quemado, en Cachi-La Poma, conformando una faja sub-meridional. Así se plantea la denominada “Provincia Pegmatítica Pampeana” y se postula que estos distritos económicos pertenecen a las clases de pegmatitas de muscovita y elementos raros con espodumeno, albita-espodumeno, berilo y complejo. El espodumeno se explota desde 1937 para elaborar esmaltes destinados a la industria cerámica. En general, las pegmatitas se movilizan a cielo abierto y sin mucho destape, pues para este tipo de productos los costos de extracción y flete tienen que ser relativamente bajos para ser rentables. Escasos son los depósitos que se trabajan a través de operaciones mecanizadas y subterráneas. La mayoría de los yacimientos fueron y son explotados a escala familiar y/o de Pymes.

Entre los yacimientos históricos de litio, se deben citar las minas: “Las Tapias” – socavón Arce, en Córdoba (pegmatita explotada por berilo y espodumeno); “Géminis”, sector O de la sierra de San Luis (pegmatita con cristales de espodumeno y en menor medida nódulos de amblygonita-montebrazita, ubicados en el núcleo y zona intermedia); importantes son los recursos calculados para esta mina (en el orden de 25.000 toneladas). Otros depósitos de interés son La Totorá, La Viquita, San Elías, Las Cañas, Las Cuevas, Ipizca II, Reflejos del Mar, entre otros. En el período 1940-1980, la Estadística Minera indica que se obtuvieron 8700 ton con leyes entre 4,5 y 6% de Li_2O , siendo la provincia de San Luis la que proveyó 5000 ton de este total nacional. Si bien existen estudios económicos generales en cuanto a los recursos de litio en pegmatitas, los mismos deberían ser actualizados y cuantificados de manera sistemática, con un detalle al menos distrital. Investigadores de la UN de Cuyo y CONICET (Dres. Mario Rodríguez y Gustavo Rosales) han desarrollado un método de procesamiento hidrometalúrgico de espodumeno, a través de un proceso a escala de planta piloto. El mismo fue adquirido por la empresa australiana Latin Resources, que aplicará esta tecnología en Argentina. El espodumeno se extrajo del yacimiento Las Cuevas (San Luis), donde se obtiene con un 2% de Li_2O y se concentra al 5-6% aproximadamente. La solución que contiene litio se la somete a varias etapas de separación para la obtención de los distintos subproductos y al final se alcanza el grado de

carbonato de litio.

5.Consideraciones Finales

De la información presentada, resulta que:

La distribución global estimada para los recursos de litio es: salares 58%, pegmatitas 26% y arcillas 7%. En contenidos mucho más bajos, se presenta en salmueras geotermiales e hidrocarburíferas y en tenores no económicos en el agua de mar.

El carbonato de litio es el químico comercial más habitual, representa aproximadamente un 48% del consumo global de los productos químicos, mientras que el hidróxido de litio representaba un 16% del consumo global total. Otras formas de consumo incluyen bromuro de litio, cloruro de litio y minerales de litio. El mercado es y será creciente, ya que la demanda aumenta año tras año, esperándose un crecimiento promedio de entre 10-12% para el próximo quinquenio, destinado fundamentalmente a la construcción de baterías para la industria automotriz.

El litio es un elemento estratégico y Argentina cuenta con importantes depósitos vinculados a las salmueras de salares continentales en la región de la Puna, conformando el denominado "Triángulo del Litio", con reservas definidas para nuestro país del orden de 5Mt, recursos medidos e indicados de 32,5Mt e inferidos de 11,9Mt LCE. Estudios de detalle realizados en salmueras con litio de salares de la región del Altiplano, han podido determinar seis características principales que al mismo tiempo sirven como guías de exploración para este tipo de depósitos, ellas son: (1) clima árido, (2) cuenca cerrada que contiene un salar o lago salino o ambos; (3) actividad ígnea y/o geotérmica asociada; (4) hundimiento impulsado tectónicamente; (5) fuentes de Li; y (6) tiempo suficiente para concentrar la salmuera.

En Argentina, los yacimientos en producción son Minera del Altiplano (mina "Fénix", subsidiaria de FMC Lithium Corp, Catamarca) y Sales de Jujuy (JV entre la empresa australiana Orocobre, Toyota Tsusho Corp. y Jujuy [JEMSE-8,5%]), que opera desde 2015 en el Salar de Olaroz. Existe otro emprendimiento, en fase de construcción en el Salar de Olaroz-Cauchari, a cargo de Minera Exar. Los dos yacimientos en producción cuentan con una capacidad anual de producción de 46.500 toneladas.

A nivel global, existen depósitos de litio relacionados a rocas sedimentarias, allí se presenta como hectorita (arcilla) y jadarita (zeolita), asociados a boratos como producto de alteración de rocas integradas por vidrio volcánico en climas áridos. Muessig (1958) definió esmectitas con litio envolviendo a cristales de tincal en el salar de Turi Lari (Jujuy), en función de esta información se sugiere que se debería practicar un estudio sistemático en las diferentes cuencas de la Puna, analizando el tipo y composición de las arcillas formadas durante el intervalo del Neógeno de los Andes Centrales.

El método más habitual de extracción de Li en el país es la evaporación solar de las salmueras en piletas de grandes dimensiones y escasa profundidad. Aunque los costos de procesamiento son bajos, esta técnica tiene potenciales desventajas, ya que es un proceso lento, depende de las condiciones climáticas y tiene una eficiencia de extracción intermedia para obtener un concentrado de evaporación. Existe otro proceso, donde se emplean membranas de absorción selectivas de Li, que generan menos residuos, pero requieren reactivos químicos y equipos específicos, es por consiguiente una operación más costosa.

También, se reconocen silicatos y fosfatos como minerales de litio en pegmatitas del tipo LCT, las cuales se emplazan en una faja sub-meridional conocida como Provincia Pegmatítica Pampeana (desde San Luis-Córdoba hasta Salta), con concentraciones de interés, a nivel distrital, en las sierras de San Luis – La Estanzuela (provincia de San Luis) y Ancasti-Ambato (provincia de Catamarca). Para estos distritos se conocen estimaciones relativas de recursos de litio, con diferente detalle, y sería oportuno y necesario que organismos e instituciones nacionales y provinciales específicas, desarrollen planes tendientes a establecer los recursos y reservas para esta Provincia Pegmatítica. Asimismo, en aquellos sectores más promisorios se

debería acompañar los resultados económicos con una línea de base ambiental de estas áreas. La Estadística Minera R.A., para el intervalo 1940-1980, indica que de las pegmatitas se obtuvieron 8700 ton con leyes entre 4,5 y 6% de Li_2O , siendo la provincia de San Luis la que proveyó 5000 ton de este total nacional.

Estos trabajos de evaluación de impactos ambientales (EIA) se deberían ampliar y extender al ambiente de los salares del NOA, pues en la actualidad son realizados, como fija la legislación, por las distintas empresas privadas que están explorando y/o extrayendo el recurso. Esta situación genera en ocasiones dudas y discusiones acerca de la información resultante. Pensamos que si fuesen realizadas por organismos técnicos específicos del ámbito estatal (incluyendo Universidades) sería una información más aceptada, que redundaría positivamente en la exploración y/o explotación del recurso.

Para este año 2020, se debe considerar la actual caída del PIB global, estimada en el orden del 5,2% según el Banco Mundial, como consecuencia del alto impacto de la Pandemia COVID-19, con efectos aún inciertos. Frente a esta situación, la industria minera deberá ejecutar políticas eficaces para sostener su desarrollo y enfrentar las posibles desvalorizaciones de commodities y la disminución de las operaciones comerciales.

Referencias

- [1] R. N. Alonso, "Los salares de la Puna y sus recursos evaporíticos". Recursos Minerales de la República Argentina (Ed. E. Zappettini). SEGEMAR, Anales 35, 1999, pp. 1907-1921.
- [2] R. N. Alonso, "Litio el metal de los Salares Andinos". Mundo Editorial Distribuidora de Libros de Salta, ISBN 978-987-698-210-8, pp. 120. 2018.
- [3] R. N. Alonso, J. Viramonte, "Geología y Metalogenia de la Puna". Estudios Geológicos, vol. 43, pp. 393-407, 1987.
- [4] V. Angelelli, "Yacimientos Metalíferos de la República Argentina". CIC Provincia de Buenos Aires, tomos I y II, La Plata. 1984. pp. 704.
- [5] V. Angelelli, C. A. Rinaldi, "Yacimientos de Minerales de Litio de las Provincias de San Luis y Córdoba". CNEA, Informe 91, Buenos Aires. 1963. pp. 80.
- [6] Banco Interamericano de Desarrollo (BID), "Litio en la Argentina. Oportunidades y desafíos para el desarrollo de la Cadena de Valor". Por López A., Obaya M., Pascuini P., Ramos A., SCTeIP – BID, pp. 162. 2019.
- [7] C. Barría (2019, junio). "El triángulo del litio: 3 obstáculos que enfrentan Argentina, Bolivia y Chile para escapar de la "maldición de los recursos naturales". BBC News Mundo. [Online].
- [8] T. R. Benson, M. A. Coble, J. Rytuba, G. A. Mahood, "Lithium enrichment in intracontinental rhyolite magmas leads to Li deposits in caldera basins". Nature Communications vol. 8, doi: 10.1038/s41467-017-00234-y. 2017.
- [9] R. J. Howell, L. Lagos, C. de los Hoyos, J. Declercq, "Classification and characteristics of natural Lithium resources". Elements, vol. 16, pp. 259-264, 2020.
- [10] L. R. Catalano, "Geología de los yacimientos de boratos y materiales de las cuencas. Salar de Cauchari. Puna de Atacama". Dirección General de Minas, Geología e Hidrología. Publicación no. 23, Buenos Aires. 1926. 110 pp.
- [11] L. R. Catalano, "Reseña geológica preliminar de la Puna de Atacama, territorio Nacional de Los Andes". Revista Minera vol. 2, (9): pp. 270-286 y (10): pp. 289-305. 1930.
- [12] L. R. Catalano, "Estudio geológico-económico del salar del Hombre Muerto. Secretaría de Minería". Serie argentina no. 4, pp. 1-133. 1964.
- [13] P. Cerný, T. S. Ercit, "The classification of granitic pegmatites revisited". Canadian Mineralogist vol. 43, pp. 2005-2026. 2005.
- [14] P. K. Choubey, M. Kim, R. Srivastava, J. Lee, Y. Lee, Advance review on the exploitation of the prominent energy storage element: lithium". Part I: from mineral and brine resources. Minerals Engineering, vol. 89, pp. 119-137. 2016.
- [15] M. de la Hoz, V. Martínez, J. L. Vedia, "El litio de los salares de la Puna a nuestros celulares". Rev. BGNNoa, no. 66, vol. 3, pp. 58-67. 2013.
- [16] K. Evans, "Lithium". En Gunn G. (ed.), Critical Metals Handbook. American Geophysical Union, pp. 230-260. 2014.
- [17] Fundación Ambiente y Recursos Naturales (FARN),

"Extracción de Litio en Argentina: un estudio de caso sobre los impactos sociales y ambientales". Por P. Marehegiani; J. Höglund Hellgren y L. Gómez, 2019, pp. 53.

[18] M. A. Galliski, "La Provincia Pegmatítica Pampeana: tipología y distribución de sus depósitos económicos". Revista de la Asociación Geológica Argentina, vol. 49 (1-2), pp. 99-112. 1994 a.

[19] M. A. Galliski, "La Provincia Pegmatítica Pampeana: metalogenia de sus depósitos económicos". Revista de la Asociación Geológica Argentina, vol. 49 (1-2), pp.113-122. 1994 b.

[20] M. A. Galliski, "Depósitos Pegmatíticos, Pampia: Proterozoico superior-Cámbrico inferior, Arco Magmático y Pampia-Antofalla-Arequipa: Cámbrico-Silúrico: Arco Magmático Famatiniano". Recursos Minerales de la República Argentina (Ed. E. Zappettini), Instituto de Geología y Recursos Minerales, SEGEMAR, Anales 35, Buenos Aires. 1999. pp. 347-368 y 389-414.

[21] M. A. Galliski, D. London, M. Novák, R. Martin, "Granitic pegmatites and their minerals: a tribute to Petr Cerný". Canadian Mineralogist, vol. 50, pp. 777-780. 2012.

[22] A. P. Igarzábal, R. N. Alonso, "Origen del Boro y Litio". IV Jorn. Argentinas de Ingeniería de Minas, vol.1, pp. 35-55. 1990.

[23] Lithium Nevada a Lithium Americas Company, "Lithium Americas finalizes agreements for mine design, engineering, construction, equipment and reclamation services for Thracker Pass". Newsletter. 2019. [Online].

[24] V. Lombardi (2017, junio), "Por un litio Sustentable". Public. TSS, UN de San Martín. [Online].

[25] R. L. López Steinmetz, S. Salvi, M. G. García, Y. Peralta Arnold, D. Bezial, M. G. Franco, O. Contastini, F. Córdoba, P. J. Caffé, "Northern Puna scale asumed of brine deposits in the Andes of NW Argentina". Journal of Geochemical Exploration, vol. 180, pp. 26-38. 2018.

[26] S. Muessig, "Turi Lari, a borax crystal playa deposit in Argentina". Geol. Soc. of Amer. Bull., vol. 69, pp. 1696-1697. 1958.

[27] L.A. Munk, S. Hyneck, D. Bradley, D. Boutt, K. Labay, H. Jochens, "Lithium brines: a global perspective". Economic. Geology Review, vol. 18, pp. 339-365. 2016.

[28] H. B. Nicolli, J. Suriano, J. Kimsa, A. Brodtkorb, "Características geoquímicas generales en aguas y

salmueras de la Puna Argentina". Academia Nacional de Ciencias, Córdoba, Misceláneas 63, pp. 38. 1980.

[29] H. B. Nicolli, J. Suriano, V. Mendez, M. Gómez, "Salmueras ricas en metales alcalinos del Salar del Hombre Muerto, Catamarca, Argentina". 5to. Congreso Latinoamericano de Geología, Actas 3, Buenos Aires. 1982. pp. 187-204.

[30] Nueva Sociedad (2013, marzo-abril), "El proyecto estatal del litio en Bolivia. Expectativas, desafíos y dilemas". Tema Central, NUSO no. 244. [Online].

[31] Panorama Minero, Enfoques: "Litio: tendencias de Mercado y hacia dónde se dirige la Argentina", Revista Panorama Minero no. 484, pp. 18-27, 2020.

[32] Roskill Information Services Ltd. (2013), "Litio: Perspectiva Comercial hasta 2017", Edición 12. [Online].

[33] I. Schalamuk, R. Fernández, R. Etcheverry, "Los yacimientos de minerales no metalíferos y rocas de aplicación de la región NOA". Anales XX, Subsecretaría de Minería, Ministerio de Economía. Buenos Aires. 1983.

[34] Statista (2020), "Ranking de los principales países productores de litio a nivel mundial en 2019". [Online].

[35] U.S. Geological Survey, "Mineral Commodity Summaries 2019". U.S. Geological Survey, Reston, pp. 98-99. 2020.

[36] J. Viramonte, R. Alonso, R. Gutiérrez, R. Argañaraz, "Génesis del litio en los salares de la Puna argentina". 9º Congreso Geológico Argentino, Actas 3, Bariloche. 1984. pp. 471-481.

+ + + + +

Instituto Recursos Minerales, 64 n°3
La Plata - Argentina
retcheve@fcnym.unlp.edu.ar

Instituto Recursos Minerales, 64 n°3
La Plata-Argentina
moreirapili@gmail.com

Instituto Recursos Minerales, 64 n°3
La Plata-Argentina
mtessone@inremi.unlp.edu.ar

Eduardo Kruse
CEIDE, 64 n°3
La Plata-Argentina
eduardokruse@gmail.com

EL LITIO EN LA ARGENTINA - - - - - 48

Características hidrogeológicas de los salares en la Puna Argentina

Rodolfo García, Eduardo Kruse, Ricardo Etcheverry, Mario Tessone y Pilar Moreira

Resumen

Se definen los factores hidrogeológicos de mayor influencia para la minería del litio en los salares de la Puna. Ello abarca a la extracción del mineral a partir de una salmuera y la demanda de agua dulce. Estos proyectos requieren estudios hidrogeológicos detallados que cuantifiquen las reservas del mineral en el agua subterránea de alta salinidad (salmueras) y las condiciones hidrodinámicas e hidroquímicas del agua dulce para uso industrial y humano. La explotación de salmueras se asocia a una dinámica subterránea que produce variaciones en las concentraciones de litio, modificaciones de la densidad del fluido y la profundización de los niveles piezométricos. La explotación de agua dulce debe contemplar la demanda requerida en cuanto a calidad y cantidad. Para la evaluación son necesarios datos básicos (parámetros hidráulicos) y componentes del balance hidrológico (precipitaciones, evaporación, escurrimiento fluvial e infiltración). Los mecanismos de recarga a los acuíferos son fundamentales ya que se relacionan a las escasas lluvias o a la infiltración a través de los cursos fluviales. Especial atención merecen los efectos ambientales que podría generar la explotación por su posible afectación a los cuerpos de agua que son la fuente de vida de la flora y fauna en la región.

Palabras clave: agua subterránea, salmuera, agua dulce, salares de la Puna

Abstract

The hydrogeological factors that most influence lithium mining in the Puna salt-flats are defined. This includes the extraction of the mineral from the brine and the freshwater demand. These projects require detailed hydrogeological studies that quantify the mineral reserves in high-salinity groundwater (brine) and the hydrodynamic and hydrochemical conditions of freshwater for industrial and human use. Brine exploitation is associated with groundwater dynamics that produce variations in lithium concentrations, fluid density modifications and deepening of piezometric levels. The exploitation of freshwater requires the necessary demand in terms of quality and quantity. Basic data (hydraulic parameters) and components of the water balance (precipitation, evaporation, river runoff and infiltration) are essential for evaluation. The recharge mechanisms to the aquifers are fundamental since these are associated with the scarce rainfall or with the infiltration through the river courses. Special attention should be given to the environmental effects that could be generated by the exploitation due to its possible effect on the water bodies that are the source of flora and fauna of the region.

Keywords: groundwater, brine, freshwater, Puna salt-flats

1. Introducción

La demanda mundial de litio se ha incrementado desde mediados del siglo XX y se prevé que siga aumentando, ya que es un elemento crítico y tecnológicamente importante. Su uso es generalizado, especialmente para las baterías de los automóviles híbridos y los dispositivos electrónicos.

Las principales fuentes de litio se vinculan a pegmatitas, salmueras continentales y arcillas alteradas hidrotermalmente (Etcheverry et al, 2020). Las salmueras continentales proporcionan aproximadamente tres cuartas partes de la producción mundial de Li debido a su costo de producción relativamente bajo. En Argentina, a partir de salmueras existentes en acuíferos de los salares de la Puna se origina la mayor producción de este elemento.

La explotación de Litio, y también de Potasio, dos elementos que se encuentran presentes en muchos salares de la Puna Argentina, se realiza a diferencia de otros minerales (metales o no metales) a partir de la extracción de un fluido (salmuera) que contiene estos elementos. Ello significa que para la explotación son necesarias perforaciones que alcancen a los acuíferos que almacenan agua subterránea de elevada salinidad y densidad.

Por otra parte, el proceso para la obtención del Litio requiere el uso de agua dulce, la cual dadas las particulares condiciones hidrológicas que se presentan en el ambiente de la Puna Argentina, es una tarea difícil ya que está fuertemente condicionada por los aspectos climáticos reinantes y por los mecanismos de la recarga actual que condicionan la cantidad; pero también debido a la calidad del recurso hídrico subterráneo, puesto que en la mayoría de los casos el agua presenta excesos en el contenido de arsénico, boro, sílice, etc., que condicionan el uso (García et al, 2011; García, 2016).

El conocimiento del comportamiento del recurso hídrico subterráneo y su interacción con los otros componentes del medio físico resultan fundamentales para garantizar el manejo y un desarrollo sostenible de cualquier emprendimiento para la explotación de Litio en salmueras.

En este trabajo se resalta la significación que adquiere el estudio del agua subterránea en estos ambientes complejos, lo cual incluye a dos cuestiones aplicadas de la hidrogeología, por un lado, la explotación del mineral a partir de una salmuera y por el otro, al requerimiento de agua dulce que demanda la industria.

2. Los salares como fuente de Litio

El área que se extiende a través del suroeste de Bolivia y el norte de Argentina y Chile (los Andes Centrales de América del Sur) muestra una geografía caracterizada por numerosas cuencas endorreicas desarrolladas en un ambiente de altura media de unos 4000 m s.n.m. Estos ámbitos conocidos como la Puna Argentina, el Altiplano o el Desierto de Atacama presentan salares, lagos y lagunas y actividad volcánica reciente y actual.

Los sistemas de salmueras ricas en Li en la Puna Argentina comparten características comunes que dan lugar a evidencias sobre su origen y que también sirven como indicadores para su exploración.

Estas características muestran que su desarrollo se asocia, principalmente, a: climas áridos (con bajas precipitaciones y muy alta tasa de evaporación); cuencas endorreicas en las cuales la escasa agua superficial y el agua subterránea tienen como nivel de base a una laguna, salina o salar; regiones con actividad volcánica terciaria y/o cuaternaria asociada a sistemas de fallas que pueden haber actuado como vehículo de transporte de sustancias minerales con componentes de Litio y, finalmente, un tiempo geológico suficientemente prolongado con condiciones óptimas para que se produzca la concentración de distintos tipos de sales.

De acuerdo con Munk et al, (2016) en estudios detallados de salmueras ricas en Li a nivel internacional, indican concentraciones variables de 10 a 7000 mg/L de litio.

Los salares, ubicados en zonas de aridez extrema (escasas precipitaciones, vientos intensos, alto índice de evapotranspiración, fuerte insolación, etc.), se desarrollaron en zonas con presencia de vulcanismo póstumo y actual, con presencia de fuentes de aguas termales.

De acuerdo con Seggiaro et al, (2015) el desarrollo durante el Pleistoceno se correspondió con lagos de agua dulce en condiciones climáticas distintas a las actuales. Se salinizaron y desecaron durante el Holoceno, formando depósitos lacustres evaporíticos.

El vulcanismo activo durante esta evolución aportó distintos iones al sistema a través de soluciones emanadas de fuentes de origen volcánico, tanto de la meteorización de las rocas volcánicas como de los fluidos provenientes de sistemas hidrotermales. En la actualidad, se manifiestan como cuerpos compuestos por volúmenes de sales diversas que se intercalan con depósitos pelíticos o arcillosos (Seggiaro et al, 2015). Por lo tanto, los salares son alimentados por aguas subterráneas, cuyas sales precipitan al evaporarse la salmuera (Aranda Álvarez, 2018).

Según Alonso (2017), las aguas mineralizadas, de origen volcánico, confluyen en cuencas cerradas desde donde solo pueden salir del ciclo por el proceso de evaporación. El residuo salino genera las evaporitas, siendo el cloruro de sodio, la sal más abundante. En el interior húmedo se mantiene líquida la salmuera que contiene el resto de los elementos químicos entre los cuales el Litio y el Potasio son los que, actualmente, tienen mayor interés económico.

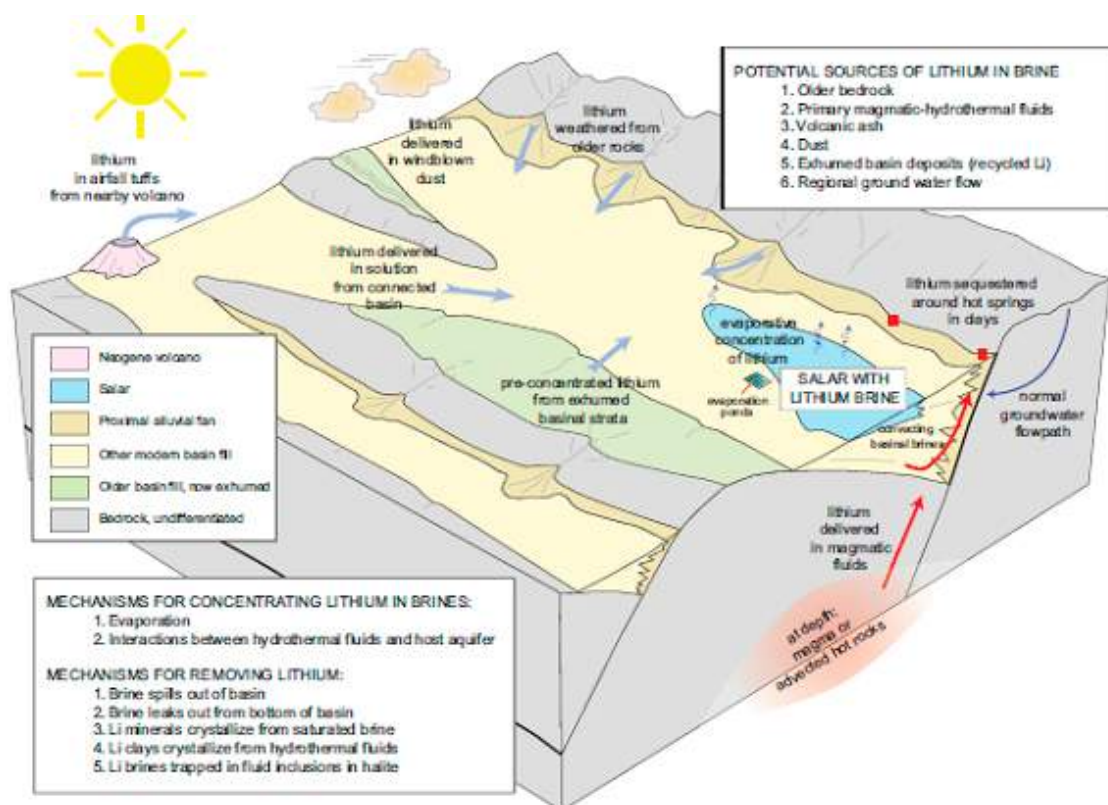


Figura 1. Esquema de las salmueras (simplificado de Munk et al, 2016).

3. Características generales de los salares

La región se caracteriza desde el punto de vista climático por escasas precipitaciones líquidas y sólidas (menos de 150 mm/año), marcada amplitud térmica (20 °C o más) y elevados valores de evapotranspiración (2.000 a 2.500 mm/año) (García et al, 2016).

La mayoría de los salares de la Puna Argentina se comportan actualmente como una cuenca

hidrológica endorreica. Sin embargo, existen evidencias que indican que en el pasado geológico estas depresiones pudieron estar conectadas superficialmente con otras depresiones y aún con otros salares cercanos, y que en esos tiempos el clima era mucho más húmedo que el actual (García et al, 2011; García et al, 2013; García et al, 2016).

La particularidad del ambiente determina que la mayoría de los ríos sean de régimen intermitente siendo su nivel de base una laguna o un salar.

Las diferencias existentes entre los salares en cuanto a su extensión, espesor del relleno sedimentario, concentración de sales, mineralización y facies sedimentarias presentes son indicadores que su evolución se produjo en forma independiente uno del otro (García et al, 2011, García Maurizio, 2013; García et al, 2016).

De esta manera, existen salares con facies sedimentarias casi exclusivamente químicas (halita, carbonatos, boratos) y otros donde dominan las facies terrígenas (gravas, arenas, limos y gran desarrollo de arcillas).

Los suelos de la región, poco evolucionados, no poseen desarrollo y en el caso de tenerlo, responden a condiciones climáticas antiguas (paleosuelos). Son de textura gruesa con baja capacidad de retención de humedad y alta capacidad de infiltración, lo que favorece a los procesos de recarga de los reservorios de agua subterránea, a partir del agua de lluvia y por derretimiento de las nieves y granizo (García et al, 2016).

4. Marco hidrogeológico

Los salares forman parte de una cuenca hidrológica en la cual la única entrada de agua se produce por las precipitaciones (pluvial o nival) siendo la única salida, por evaporación.

Las escasas precipitaciones pueden generar infiltración o escurrimiento superficial. La posibilidad de flujo superficial se ve disminuida por las condiciones de aridez y la alta evaporación. El flujo subterráneo tiene su zona de descarga en el salar, donde el nivel freático se encuentra a escasa profundidad.

Estas características dan lugar a una importante precipitación de minerales, dado que la evaporación se convierte en el proceso atmosférico de mayor significación.

El esquema hidrogeológico postula que las salmueras densas producidas por la evaporación se hunden en el área central del salar, formando parte de celdas de convección, cuyos ramales ascendentes se dirigen a la superficie en los márgenes del salar, donde las salmueras tienen contacto con el agua subterránea dulce que procede de la recarga ocurrida en las márgenes de la cuenca.

Existiría de esta forma una zona de contacto entre estos dos fluidos miscibles, pero de diferentes densidades en la interfaz salina o zona de mezcla. Esta interfaz resulta del equilibrio dinámico entre el agua dulce y salada en movimiento y ha sido conveniente identificada y estudiada en varios salares de la Puna Argentina (Moya Ruiz et al, 2008; García et al, 2011 y 2016).

La zona de mezcla (agua dulce / agua salada) presenta una relación conocida y estudiada en los acuíferos costeros, en cambio en los salares, donde los contrastes de densidad son muchos mayores y la hidrodinámica está sujeta a ciclos de evaporación y de recarga, su posición y geometría son difíciles de predecir. En estado natural, la evaporación ocurre tanto, en el núcleo salado como en la zona marginal, independientemente de si se produce desde una superficie de agua libre (lagunas) o desde la superficie freática que se sitúa a pocos centímetros por debajo del nivel del terreno.

Las salmueras alojadas en salares muestran un aumento típico en la concentración desde sus márgenes hasta la parte central (Houston, et al, 2011). Los gradientes de concentración más altos ocurren cuando la evaporación es más intensa, alcanzando frecuentemente una meseta en la parte central.

HIDROGEOLOGÍA DE AGUA DULCE

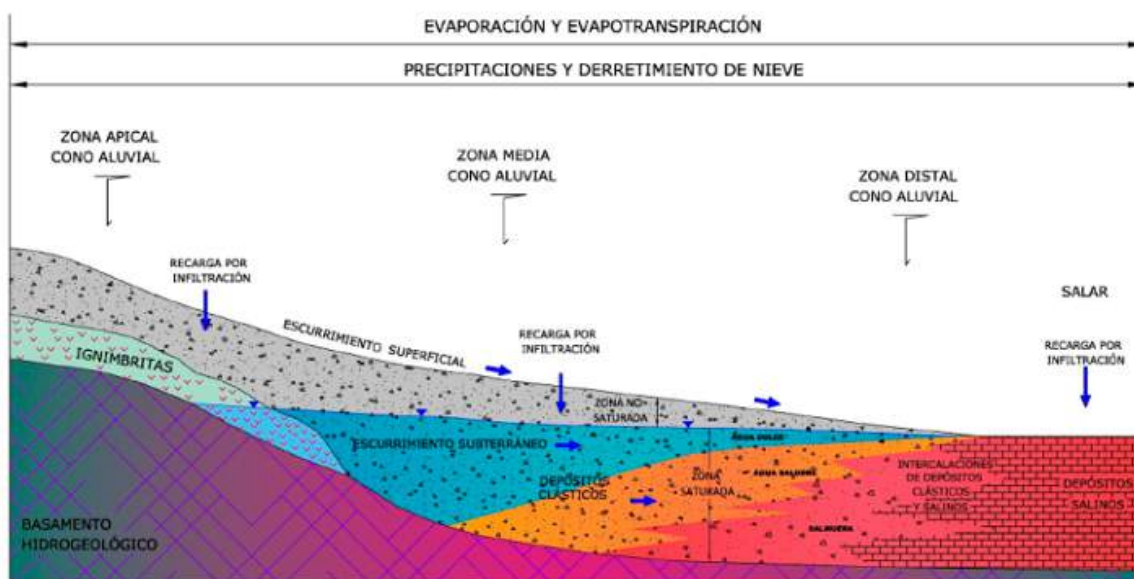


Figura 2. Modelo conceptual de un salar de la Puna Argentina (García, et al, 2016).

5. Salares en la Puna

Para el ambiente de la Puna Argentina, en general es posible diferenciar entre salares húmedos y secos (García et al, 2016, 2018; García Maurizzio, 2013).

Los primeros están localizados al oriente y se sitúan entre las isohietas de 50 a 100 mm/año, pudiéndose mencionar, entre otros: Olaroz (Jujuy), Cauchari (Jujuy y Salta), Pozuelos, Centenario, Ratones, Diablillos (Salta) y Hombre Muerto (Salta y Catamarca).

Los salares secos, ubicados al occidente, se localizan en un ambiente con valores de precipitaciones menor a 50 mm/año, entre ellos se pueden citar al Salar de Jama (Jujuy), Rincón, Pocitos, Tolillar, Arizaro, Incahuasi, Llullaillaco y Río Grande (Salta) y Antofalla (Salta y Catamarca).

Los depósitos de los salares propiamente dichos pueden diferenciarse entre aquellos en donde predominan la facies evaporíticas (Hombre Muerto Occidental, Rincón, Antofalla, Llullaillaco, Arizaro, etc.) y en los que las facies clásticas son dominantes (Hombre Muerto, Oriental, Pozuelos, Cauchari, Ratones, Diablillos, Pocitos, etc.).

En los primeros la facie predominante en halita con algunas intercalaciones de arcillas y pequeñas lentes de arenas. En los segundos, las facies dominantes son arenas y arcillas con pequeños niveles de halita y carbonatos. Los aniones más comunes en las salmueras y depósitos son los cloruros, carbonatos, sulfatos y boratos, mientras que los cationes más abundantes son sodio, potasio y calcio. Otros cationes que se encuentran presentes son litio y magnesio (García et al, 2011, 2016 y 2018).

En estas cuencas, los otros depósitos característicos son los abanicos aluviales y de pie de monte que suelen cubrir amplios sectores y están restringidos a zonas deprimidas y a las laderas de los cordones montañosos. Estos depósitos se extienden hasta las inmediaciones de los bordes de los salares, perdiendo espesor e interdigitándose con los depósitos propios de los cuerpos salinos y, donde la mayoría de las veces, se desarrolla una zona de interfaz de agua dulce / agua salobre / agua salada.

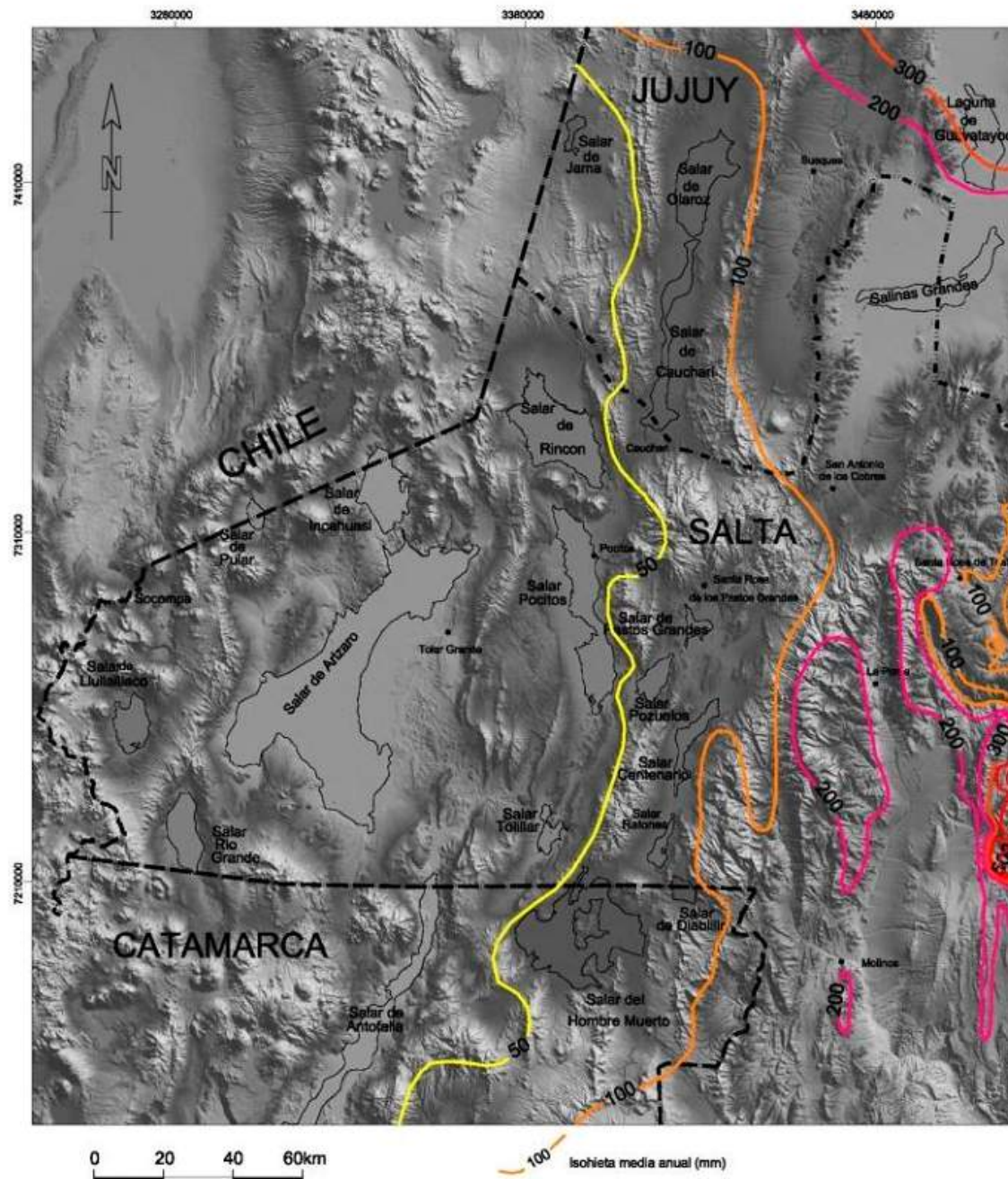


Figura 3. Isoyetas media anual en la Puna Argentina (García et al, 2016).

6. Agua subterránea de alta salinidad (salmueras)

Si bien la demanda de Litio está experimentando un continuo crecimiento, el incremento de la oferta del mineral a partir de salmueras con las condiciones tecnológicas actuales, constituye en muchos lugares un desafío. Por otra parte, aún existen fuertes incógnitas en la mayoría de los proyectos, respecto a la evaluación de los recursos disponibles y las reservas a explotar puesto que aspectos fundamentales como la variación de la recarga y los parámetros hidráulicos no son conocidos con la rigurosidad técnica y científica necesaria.

A diferencia de lo que ocurre con un yacimiento minero tradicional, en el caso de las salmueras se trata de un recurso sujeto a la dinámica impuesta por el flujo subterráneo y la influencia del ciclo hidrológico. Para definir las reservas extraíbles es necesario conocer la incidencia de distintos factores, tales como las variaciones en la transmisividad y coeficiente de almacenamiento del acuífero, la influencia de la heterogeneidad litológica, las variaciones laterales y en profundidad de las concentraciones de Litio, cambios en la densidad de la salmuera, etc.

Todos estos factores deberían ser analizados convenientemente durante la etapa de exploración y continuar luego con un monitoreo completo de las variables en el tiempo y en el espacio. Por otra parte, en este tipo de ambiente también debe evaluarse la respuesta frente a la explotación de la interfase de agua dulce / agua salada ya que, normalmente, existe una zona de equilibrio metaestable que se puede modificar rápidamente, produciendo procesos de mezclas, modificaciones hidrodinámicas e hidroquímicas. A diferencia de lo que ocurre en ambientes costeros, la extracción de salmueras desde un salar, puede producir el ingreso de agua más dulce desde los bordes.

Este fenómeno ha sido observado en algunos lugares de la Puna Argentina como los salares del Hombre Muerto, Rincón y Olaroz, donde en los bordes de los cuerpos salinos y en las típicas bajadas y abanicos aluviales que se comportan como reservorios con agua dulce, se origina una zona de mezcla de agua dulce y agua salada (García et al, 2018). El ingreso de agua dulce puede producir una dilución en la salmuera y así disminuir las concentraciones en la extracción.

En base a una exploración detallada se deberá planificar un plan que debe incluir el número y ubicación de pozos, así como los caudales a extraer para alcanzar el volumen de salmuera necesario para el proyecto.

Debe tenerse en cuenta que se extrae un fluido que contiene en su composición, entre otros elementos, Litio y Potasio. La explotación se realiza a partir de una perforación que alcanza el acuífero que almacena la salmuera con valores de conductividad eléctrica de hasta 250.000 μ S/cm y densidades de 1,21 g/cm³, con concentraciones medias de Litio de 650 mg/l.

Uno de los aspectos más sensibles en la evaluación de los reservorios de salmueras está relacionado directamente a la estimación de los parámetros hidráulicos, ya que en muchos salares de la Puna Argentina es uno de los mayores condicionantes para evaluar las reservas.

El otro aspecto que resulta de cierta incertidumbre en la estimación de las reservas son las variaciones de las concentraciones de la salmuera en sentido horizontal y en profundidad. Para ello se requiere determinaciones de laboratorio en testigos, muestreos selectivos con packer y/o low flow y, durante la etapa de bombeo de los pozos diseñados para pruebas hidráulicas.

El último paso de la etapa de exploración se resuelve a partir de la formulación del modelo hidrogeológico conceptual y con la modelación numérica correspondiente. Si el reservorio tiene concentraciones de interés en el contenido de Litio y/o Potasio y, por otra parte, posee reservas económicamente explotables, es posible que avance a la etapa de explotación.

La modelación numérica como herramienta de predicción tendrá mayor o menor validez en función de los datos de ingreso y las condiciones de borde utilizadas en el modelo. La incertidumbre que genera la estimación de los parámetros hidráulicos y variaciones en las concentraciones en el reservorio que no fueron convenientemente evaluados puede dar lugar a la falta de consistencia y respuestas del acuífero frente a la explotación que no se corresponde con las predicciones.

Para ello se requiere de trabajos detallados en la exploración y monitoreo hidrogeológico que permitan evaluar los recursos disponibles, las reservas a explotar y su seguimiento durante la etapa de explotación.

7. Agua subterránea de baja salinidad (agua dulce)

La potencialidad de los reservorios de agua subterránea en el ambiente de la Puna Argentina

está directamente vinculada con el área de la cuenca drenada por los escasos cursos fluviales existentes (García y Moya Ruiz, 2003; Mota Ruiz, et al. 2008; García et al, 2011).

Se reconoce que los principales reservorios de agua subterránea se desarrollan en sedimentos modernos, actuales y subactuales con facies aptas para el almacenamiento y circulación. A su vez, también es reconocida la presencia de agua subterránea con calidad y cantidad suficiente para el consumo humano e industrial en de rocas aflorantes (metamorfitas y areniscas, principalmente Paleozoicas, altamente fracturadas), vinculada a una porosidad secundaria originada en los ciclos de tectonismo y meteorización que ha sufrido la región durante su evolución e historia geológica (García et al, 2011).

Cuando se inicia un proyecto de exploración de litio en la Puna, es también necesario evaluar la disponibilidad de agua dulce que requiere el proceso productivo y otras necesidades derivadas de la actividad.

La explotación sostenible de los acuíferos en esta región depende de la comprensión del funcionamiento del acuífero, especialmente de los procesos de recarga y las características químicas. La ausencia de conocimientos sobre la magnitud y la frecuencia de la recarga de las aguas subterráneas hace que los recursos hídricos subterráneos sean vulnerables a una extracción excesiva, lo que podría conducir al agotamiento de los recursos de agua dulce.

La presencia de agua subterránea dulce (para los distintos usos) en muchos sectores, está condicionada por los aspectos climáticos reinantes y por la escasa recarga actual que terminan definiendo la disponibilidad, pero también debido a la calidad del recurso hídrico subterráneo, puesto que en la gran mayoría de los casos el agua presenta excesos en el contenido de Arsénico, Boro y otros elementos que condicionan su uso para consumo humano.

Si bien las características físicas y químicas del agua para el proceso productivo no requiere una calidad comparable a la del consumo humano, se debe señalar que la presencia de elementos y compuestos como Boro, Arsénico, Magnesio y Sílice, interfieren en el proceso de obtención de carbonato de Litio, razón por la cual se deben localizar fuentes de agua que presenten bajos contenidos en estos elementos; situación que realmente conforma todo un desafío puesto que en la Puna, las rocas y sedimentos de origen volcánico, son ricos en estos elementos y compuestos.

A pesar de las condiciones de aridez en la Puna, los acuíferos a escala regional permiten sostener la demanda de agua dulce. Sin embargo, el aumento de las presiones antrópicas (bombeo) puede provocar progresivamente la disminución a largo plazo de los niveles de las aguas subterráneas.

La cuantificación de recarga actual y tasa de renovación en los acuíferos de la Puna Argentina resulta estratégica para asegurar la disponibilidad a largo plazo de los recursos de aguas subterráneas, los cuales se deberían ajustar con tasas de explotación acordes a dicha disponibilidad.

8. Consideraciones finales

Las características geológicas y climáticas de la Puna contribuyen a que represente un sitio propicio para la formación de salares.

Los proyectos mineros que se desarrollan en la Puna relacionados con la factibilidad de explotación de salmueras enriquecidas en litio y potasio en los salares requieren de estudios hidrogeológicos de detalle que permitan evaluar el comportamiento y las reservas del mineral en el agua de alta salinidad (salmueras), así como el agua de baja salinidad (agua dulce) para uso industrial y consumo humano.

La explotación de salmueras como actividad minera puede generar la variación de concentraciones, dilución de concentraciones, modificaciones de la densidad, etc., y la profundización de los niveles piezométricos del acuífero sometido a explotación.

La explotación de agua dulce resulta uno de los condicionantes para el desarrollo de un proyecto minero en relación con el Litio, debiendo contemplar de la demanda requerida en cuanto a calidad y cantidad. Conceptualmente, debe considerarse que el agua dulce es un recurso escaso en la Puna.

Con frecuencia, la realización de los estudios hidrogeológicos requiere tiempos prolongados para obtener aquellos los datos básicos que suelen no existir, tales como parámetros hidráulicos y componentes del balance hidrológico (precipitaciones, evaporación, escurrimiento fluvial e infiltración).

Los organismos de control frente a la explotación de agua dulce deben conocer los volúmenes de agua industrial que demandará el proyecto y plantear el concepto de balance hidrológico, es decir la estimación de ingresos que se producen al sistema acuífero y los egresos que ocurren como consecuencia de la explotación.

La estimación del balance hidrológico en los salares es complejo dada la falta del conocimiento de los parámetros que deben aplicarse.

Los mecanismos de recarga a los acuíferos de estos ambientes están relacionado a las escasas lluvias que ocurren en la región o a la infiltración eficaz de los cursos fluviales.

Los estudios tendientes a definir la cantidad y calidad del agua dulce para uso industrial deberían comenzarse en forma simultánea a la exploración y explotación de la salmuera. Estos estudios y análisis se deben continuar a través de monitoreos durante toda la vida del proyecto productivo.

Ello también se debe asociar a los problemas ambientales que pueden generar la explotación y su afectación a los cuerpos de agua y lagunas naturales que son la fuente de vida de la flora y fauna local, que incluso en distintos casos están declaradas como reservas naturales.

Referencias

- [1] R. Alonso "Depósitos de litio en salares de Argentina". En: Baran, E. J., (Ed.). Litio: un recurso natural estratégico desde los depósitos minerales a las aplicaciones tecnológicas (pp. 49 – 68). Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Argentina. Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. ISBN 978-987-4111-19-7. 2017
- [2] M. Aranda Álvarez. "Una minería del agua: Análisis espacio temporal de la región del Salar de Olaroz: Implicancias ambientales, estrategias de sustentabilidad y crecimiento económico local ante la minería del litio". Tesis de grado. Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Humanidades y Ciencias de la Educación. En Memoria Académica. 2018.
- [3] R. Etcheverry, Tessone, M., Moreira, P, Kruse, E. "Caracterización geológica de las fuentes actuales y potenciales de obtención de Litio en la República Argentina. Panorama acerca del Mercado del Litio". Revista Iberoamericana de Tecnología en Educación y Educación en Tecnología. 2020. (en prensa).
- [4] R. García, Rocha Fasola, M. V Y F.A. Moya Ruiz. "Aplicación de los Sondeos Eléctricos Verticales (SEV) a la Exploración en Ambientes de Salares del Altiplano Argentino". El Agua Subterránea: Recurso sin Fronteras: Interacción Agua Superficiales y Agua Subterráneas. Hidrogeología de Salares. Editorial de la Universidad Nacional de Salta. Salta. República Argentina. ISBN. 978-987-633-536-2. Editores. XIV Congreso Latinoamericano de Hidrogeología (ALHSUD), X Congreso Argentino de Hidrogeología y VIII Seminario Hispanolatinoamericano Sobre Temas Actuales de la Hidrología Subterránea. Salta, 2018. República Argentina.
- [5] R. García. El agua subterránea en el Altiplano Argentino: Recurso estratégico para el desarrollo de la región". 3rd International Workshop on Lithium. Industrial Minerals and Energy. 01 a 04 Noviembre. 2016. San Salvador de Jujuy. Argentina
- [6] R. García, V. Rocha Fasola y F. Moya Ruiz. "El Agua Subterránea en la Puna Salteña. Argentina". Recurso Estratégico para el Desarrollo de la Región. Relatorio. Asociación Argentina de Geólogos Economistas. XI Congreso Argentino de Geología Económica. Salta, Argentina. Salta, 2016.
- [7] R. García Maurizzio. "Geología de los Recursos Hídricos Subterráneos". Asociación Internacional de Hidrogeólogos. Grupo Argentino. Universidad Nacional de Salta. ISBN 978-987-27407-2-6. 441 páginas. 2013
- [8] R. García, V. Rocha Fasola, F. A. Moya Ruiz y E. Tálamo. "Exploración y Explotación de Salmueras Enriquecidas en Litio y Potasio en Salares de la Puna Argentina". VIII Congreso Argentino de Hidrogeología y VI Seminario Hispano Latinoamericano Sobre Temas Actuales de la Hidrología Subterránea. La Plata, República Argentina. 2013
- [9] R. García, V. Rocha Fasola, F. A. Moya Ruiz y E. Tálamo. "El Ambiente Hidrogeológico de la Puna Salteña". VII Congreso Argentino de Hidrogeología y V Seminario Hispano Latinoamericano Sobre Temas Actuales de la Hidrología Subterránea. Salta, República Argentina. 2011.
- [10] R. García y F. A. Moya Ruiz. Las posibilidades de explotación de Agua Mineral en la Puna Salteña. Provincia de Salta. República Argentina. Consultora Hidrogeológica. Informe Interno. Inédito. 2003.
- [11] J. Houston, J et al. "The Evaluation of Brine Prospects and the Requirement for Modifications to Filing Standards"- Economic Geology, V. 106, pp 1225-1239. May 30. 2011.
- [12] F. Moya Ruiz; García, R.; Rocha, V.; Ferretti, J.; Massei, G y R. González. "Sistema Acuífero Río Trapiche: Un Modelo de Reservorio de Agua Subterránea en Cuencas Endorreicas de la Puna Argentina". IX Congreso Latinoamericano de Hidrología Subterránea, Quito, Ecuador. 2008.
- [13] L. A. Munk, Hyneck S., Bradley D., Boutt D., Labay K., Jochens H., "Lithium brines: a global perspective". Econom. Geology Rew., v. 18, 339-365. 2016.
- [14] R. Seggiaro, Becchio, R., Bercheñi, V. y Ramallo, L. "Hoja Geológica 2366-III Susques". Boletín 414: provincias de Jujuy y Salta. Instituto de Geología y Recursos Minerales, Servicio Geológico Minero Argentino, Boletín N°414. Buenos Aires. 103 p. 2015.
- [15] E. Tálamo; Rodríguez, M.; Bea, S.; Vives, L.; Mira, A.; R. F., García; F. A. Moya Ruiz, F. Y V. Rocha Fasola. "Modelo Hidrogeológico Conceptual del Salar de Pipanaco, Provincias de Catamarca y La Rioja". En Hidrogeología Regional - IX Congreso Hidrogeológico Argentino. VII Seminario Hispano-Latinoamericano Sobre Temas Actuales de Hidrología Subterránea. San Fernando del Valle de Catamarca. Argentina. 1º Edición. Catamarca: Editorial Científica Universitaria – Secretaría de Ciencia y Tecnología –Universidad Nacional de Catamarca. 8 pg. ISBN 978-987-661-224-1. 2016

+++++

El interés del Estado por el Litio. Su rol en los países que componen el “Triángulo del Litio”

Mario Tessone, Ricardo Etcheverry, Eduardo Kruse y Pilar Moreira

Resumen

En este trabajo se presentan las diferentes posturas de los Estados Nacionales que conforman el “Triángulo del Litio” integrado por Argentina, Chile y Bolivia, desde el punto de vista de la posesión de las minas de litio, de la cadena de valor y de la relación con las comunidades próximas a la localización del recurso. El “Triángulo del litio” está compuesto por los yacimientos de salmueras más importantes de Sudamérica. El litio, en las últimas décadas, ha despertado un especial interés como un recurso estratégico dada su gran capacidad para almacenar energía (en particular en baterías). Las actuales fuentes de obtención son los depósitos de pegmatitas y de salmueras, estos últimos con un menor costo en la explotación. El rol del Estado resulta fundamental para determinar las reglas en la producción y la cadena de valor, de manera de garantizar un desarrollo sustentable que no vulnere los derechos de las comunidades locales. En este sentido, Argentina ha tomado una posición abierta a la inversión de capital extranjero, mientras que Chile y Bolivia llevan a cabo una política en la que el Estado se ocupa del desarrollo del recurso.

Palabras clave: Litio, Triángulo del Litio; Salmueras, Recurso estratégico, Rol del Estado.

Abstract

This contribution deals with the different positions regarding mining properties, the value chain, and the relationship with local community taken by the Nation States of the “Lithium Triangle”, conformed by Argentina, Chile and Bolivia. The “Lithium Triangle” is composed by most important lithium-rich brine deposits in South America. In the past decades, lithium became a strategic mineral commodity due to its high energy store capacity (e.g. batteries). Actually, brine and pegmatite deposits are the main lithium source. The former with less exploitation costs. The role of the National State is fundamental to define the rules of production, value chain regulations, and the social responsibility for a sustainable development. In this sense, Argentina facilitate the foreign investment among Chile and Bolivia carried out an inhouse development.

Keywords: Lithium, Lithium Triangle, Brines, Strategic resource, Role of State.

1. Introducción

El sector extractivo de recursos no renovables, minería e hidrocarburos (petróleo y gas), son pilares fundamentales para el crecimiento y desarrollo económico sostenible de una región. Este sector representa ~5% del PBI y es una de las principales fuentes de inversión extranjera directa en la región considerada, además de ser una importante fuente de divisas e ingreso fiscal para los países. En estos últimos años, el litio es el elemento fundamental para almacenar energía en las baterías que alimentan computadoras y tabletas, automóviles híbridos y eléctricos, teléfonos celulares, múltiples dispositivos electrónicos y sistemas de almacenamiento de energía en general, lo que ha generado el aumento del precio del carbonato de litio (una de las formas de comercializarlo). En efecto, se ha convertido en un elemento químico esencial e indispensable de las sociedades modernas, y esto denota su importancia para la economía moderna que es cada vez más electrónica y digital. Además, nuevas aplicaciones del litio en el mercado global abren inmensas oportunidades de investigación y desarrollo para la región. Los salares del denominado “Triángulo del Litio” concentran gran parte de los recursos mundiales de este metal (Fig. 1), así lo postula el Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS), quienes presentan una cifra equivalente a ~67% de las reservas probadas mundiales disponibles (López et al., 2019). Recientemente, Perú anunció que posee depósitos de litio en minerales con concentraciones varias veces superior a los salares y estiman reservas de aproximadamente 2.5 millones de toneladas en las 8.000 hectáreas que se han explorado (de cateos que totalizan 92.000 Has). De materializarse estos recursos minerales y concretarse definitivamente las expectativas de usos y aplicaciones del litio, esta región de Sudamérica puede convertirse en un epicentro energético para el planeta.

Según el reporte del Citibank (2020), esta demanda irá creciendo anualmente. Se espera que en el año 2020 los precios caigan un 5% hasta septiembre, en función de la Pandemia global, pero que deberán recuperarse para el cuarto trimestre del año. Se estima que para el año 2022 los precios podrían crecer un 42%, a U\$7200 por tonelada, y para el 2030 a U\$9000 por tonelada.

En el presente trabajo se analizan los aspectos más destacados de las legislaciones mineras y ambientales de los tres países que conforman el “Triángulo del Litio” y el desarrollo que han alcanzado en su cadena de valor. Como resultado de este análisis se brinda una postura desde nuestra visión universitaria.



Figura 1. Mapa con la ubicación de los salares de importancia en el Triángulo del Litio.

2. De la posesión de las minas de Litio

2.1. Argentina

El tratamiento de la posesión legal que el Estado Nacional le otorga a los diferentes tipos de depósitos de litio es el de un mineral de Primera Categoría (artículo 3 Código de Minería). En nuestro país rige un sistema Federal que contempla la primacía de las provincias en el manejo de los recursos mineros; consecuentemente cada provincia legisla en lo particular respecto al recurso. No existe hasta el momento un tratamiento diferencial con referencia al litio, y representa un mineral más de los comprendidos en los artículos 2 y 3 del Código de Minería. Aún, no se define una política de estado respecto al posicionamiento de este recurso. Los gobiernos provinciales de Argentina poseen un interés especial en la explotación del litio, habiendo sido declarado de interés público en Salta y mineral estratégico en Jujuy. Catamarca en el artículo 68 de la Constitución Provincial establece que, de los ingresos provenientes de regalías mineras a percibir por la provincia en virtud de las actividades mineras, se asignará una participación al departamento en que se encuentre el yacimiento minero en cuestión. Sin perjuicio de este interés en el mineral, se identifica un gran déficit de parte del Estado en su carácter de mediador y garante del espacio público, que dificulta y oscurece las relaciones entre sectores.

2.2 Chile

La primera normativa legal en Chile referente al Litio se generó en 1976, al ser incluido como sustancia de interés nuclear. En 1982, la Ley Orgánica Constitucional sobre concesiones lo declara una sustancia no susceptible a la concesión minera. Posteriormente, en 2014 fue creada la Comisión Nacional del Litio con el objetivo de generar una política nacional. Esta comisión presentó un documento a la presidenta (Dra. Michele Bachelet Jeria) donde se exponían un conjunto de propuestas para que el país aborde una Política Nacional, que contemple el interés público, el dominio del mineral y de minerales relacionados, que generen beneficios para la sociedad en su conjunto, proteja las áreas ricas en biodiversidad, asegure el resguardo de las áreas de valor ambiental afectadas directa o indirectamente, y vele por el respeto e inclusión social de las comunidades aledañas, especialmente aquellas de pueblos originarios. De esta forma se propuso generar una Política Nacional del Litio que incorporaba la óptica de la sostenibilidad en el desarrollo de la industria, buscando un equilibrio entre lo económico, social y ambiental. Para el aprovechamiento del Litio, de acuerdo al régimen legal vigente, hay que atenerse a las disposiciones establecidas por el artículo 24 de la Constitución política y el artículo 8 del Código de Minería, que establecen que la exploración y/o explotación de sustancias calificadas como susceptibles de concesión minera, podrán ejecutarse directamente por el Estado o por sus Empresas o por medio de concesiones administrativas con contratos especiales de operación, otorgados a privados con los requisitos y bajo las condiciones que el Presidente de la República fije para el caso por decreto supremo.

2.3 Bolivia

Este país en relación con los recursos litíferos, estableció un proceso de nacionalización e industrialización, que se inició en 2008, cuando el Presidente Evo Morales sostuvo que los recursos evaporíticos del Salar Uyuni serían explotados por el Estado. En 2017, mediante la sanción de la Ley N° 928 se crea la Empresa Pública Nacional Estratégica denominada “Yacimientos de Litio Bolivianos” (YLB), en reemplazo de la Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos (GNRE). Esta ley afirma que la empresa “Yacimientos de Litio Bolivianos” es responsable de realizar las actividades de toda la cadena productiva: prospección, exploración, explotación, concentración, instalación, implementación y puesta en marcha, operación y administración de recursos evaporíticos, complejos de química inorgánica, industrialización y comercialización”. Asimismo, en el período mencionado, se crea la Comisión Nacional de Explotación del Litio que tiene por objeto regular y fiscalizar las actividades de exploración, explotación, de proceso, industrialización y comercialización del litio y sus derivados, en coordinación con las autoridades mineras de cada jurisdicción. Esta Comisión es administrada por un Directorio, constituido por un presidente y siete miembros que representan: uno a las provincias que tengan yacimientos comprobados de litio; uno a las universidades nacionales con sede en las provincias con yacimientos de litio; uno al Consejo

Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) o quién en el futuro lo reemplace; uno al organismo de mayor jerarquía del Poder Ejecutivo con competencia en Ciencia, Tecnología e Innovación productiva; uno al organismo de mayor jerarquía del Poder Ejecutivo con competencia en Ambiente y desarrollo sustentable; uno al organismo de mayor jerarquía del Poder Ejecutivo con competencia en Minería; y uno a las comunidades originarias que habiten en las zonas donde se encuentra el mineral motivo de movilización.

3. De la cadena de valor

El término “Cadena de Valor” ha adquirido relevancia desde su utilización por Porter (1985) para describir las actividades que la organización lleva a cabo y su vinculación con proveedores y clientes, generando un entramado de actividades vinculadas aguas arriba y aguas abajo. Por lo tanto, evalúa el valor que cada actividad en particular añade a los productos o servicios de la organización. La cadena de valor en los países que componen el Triángulo del litio difiere por una serie de factores de distinta índole, entre ellos la política macroeconómica y la organización político-institucional y legal de cada país y el liderazgo político de quienes la llevan o llevaron adelante. Chile es actualmente el mayor proveedor (44%) en la región; está en el mercado desde hace más de dos décadas y cuenta con tecnología de punta e infraestructuras relativamente modernas.

3.1 Argentina

En nuestro país, se están realizando actividades de prospección-exploración y explotación. La cadena de valor actual (Cuadro 1), se concentra “aguas arriba” donde se tiene como primer eje al litio, a través de su exploración y extracción, pasando por su transformación en carbonato y su uso industrial hasta su comercialización en productos derivados (López et al. 2019). En la actualidad sólo dos empresas se encuentren en fase operativa: 1) Minera del Altiplano, una subsidiaria de FMC Lithium Corp., que opera desde 1998 en el Salar del Hombre Muerto (Catamarca) y 2) Sales de Jujuy, un joint venture entre la empresa australiana Orocobre (66,5% del capital), la japonesa Toyota Tsusho Corporation (25%) y la firma del Estado provincial Jujuy Energía y Minería Sociedad del Estado (JEMSE) –8,5% del capital–, que opera desde 2015 en el Salar de Olaroz. Existe otro emprendimiento en fase de construcción en el Salar de Olaroz-Cauchari (Jujuy), a cargo de Minera Exar, un joint venture que conforman en partes iguales la firma chilena Sociedad Química y Minera de Chile S.A. (SQM) y la canadiense Lithium Americas; que también cuenta con una participación minoritaria de JEMSE del 8,5%. De acuerdo con los datos del año 2019, la producción de Minera del Altiplano (FMC) y Sales de Jujuy S.A. fue de 22.500 y 17.500 tpa, respectivamente.



Cuadro 1. Cadena de valor del litio en Argentina (modificado de Méndez, 2011).

En el caso de la operación de Minera Exar se prevé, en su fase inicial, una capacidad de producción de 25.000 t al año. La operación regular del salar genera demandas de distintos tipos de servicios entre los que se encuentran actividades de transporte y logística, mantenimiento de planta e infraestructura, alimentación, lavandería y limpieza, entre otros. Si bien se trata de servicios de poca sofisticación, suponen desafíos muy importantes para el entorno local y para quienes ven en esta demanda la oportunidad de iniciar una actividad económica. Esto concierne, en particular, a las comunidades de pueblos originarios, especializadas en actividades primarias que no tienen vinculación con estos servicios y que, en general, no han ingresado al mundo del trabajo formal. Las empresas mineras de litio que operan en el país han creado un grupo industrial, denominado Cámara Argentina del Litio y Afines (CALBAFINA), que tiene como objetivo impulsar el desarrollo de nuevos proyectos y permitir una fijación transparente de los precios del metal de batería en los mercados internacionales. Esta asociación se ha fijado como primer objetivo crear un índice del precio del carbonato de litio para publicar. El "USD INDEX Li" enumeraría la cotización del litio por tonelada en dólares estadounidenses. Recientemente el Senador Nacional Lic. S.N. Leavy presentó el Proyecto de declaración de interés sobre la creación de CALBAFINA, considerado clave para el desarrollo de la Mesa del Litio Local, conformada por las provincias de Jujuy, Salta y Catamarca (Expdte. N° 1595/2020).

3.2 Chile

A partir de 2015 se implementa un programa con el objetivo de impulsar el desarrollo tecnológico, en el cual se identifican prioridades para llevar adelante una política de estado a realizar hasta el año 2035, a través de las siguientes acciones (CNL Chile, 2015): 1) minería subterránea y profunda a gran escala; 2) mejora en la competitividad de fundiciones y refinerías; 3) identificación y minimización del impacto de los diques de cola; 4) mejoras de productividad; 5) desarrollo de proveedores; 6) invertir y promover la exploración minera; 7) minería inteligente y 8) desarrollo de capital humano, como parte de la cadena de valor. De este programa se desprende que la idea del gobierno chileno es dar mayor valor agregado a las industrias, tanto en cuanto a alcanzar el desarrollo de las materias primas como hasta el producto final que se comercializa. Asimismo, considera en ese marco de cadena de valor las potenciales ventajas que pueden alcanzar las economías regionales en la instalación de las industrias de procesamiento, en las cercanías de los sectores donde se obtienen las materias primas. Chile llegó a un acuerdo con las dos principales mineras de litio que operan en el país (Barría, 2019), Albemarle y SQM, para que una parte de su producción sea vendida a un precio preferente a las empresas que instalen en el país fábricas de partes de baterías eléctricas. El objetivo es llegar a la fabricación de cátodos para baterías eléctricas.

3.3 Bolivia

En este Estado Plurinacional, la cadena de valor se configura de otro modo. A raíz de las políticas de “nacionalización” implementadas por el anterior gobierno y al haber identificado a los recursos energéticos (hidrocarburos, energía hidroeléctrica y litio) como ejes centrales del desarrollo y posicionamiento a nivel internacional, se impulsó la construcción de una planta piloto de litio a orillas del salar de Uyuni, en el área del cerro Llapi-Illipi y en las cercanías de la comunidad Río Grande, Departamento Potosí. Se encontraba a cargo de la Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos, dependiente de la Corporación Minera de Bolivia, en la cual existe un Comité Científico responsable de los procesos técnicos (Fundación Ambiente y Recursos Naturales, 2012). En la actualidad administra estos recursos a través de la empresa estatal Yacimientos de Litio Bolivianos (YLB). La Estrategia Nacional de Industrialización de los Recursos Evaporíticos de Bolivia (2010), establece cuatro etapas. La primera etapa consiste en la determinación de Recursos: iniciados los trabajos por parte del Estado en el Salar de Uyuni y basados en las perforaciones realizadas, se estimaron que los recursos alcanzarían a 100 millones de toneladas métricas de litio y 2.000 millones de toneladas métricas de potasio. Sobre esta base el Estado asegura tener la mayor reserva mundial de litio. La segunda contempla la producción en escala piloto de carbonato de litio y en semiindustrial de cloruro de potasio. La tercera etapa consiste en la producción industrial de carbonato de litio y de cloruro de potasio. La cuarta etapa consiste en la producción de Baterías de ión litio. El Servicio

Geológico de Estados Unidos reportó en febrero de 2020 (U.S. Geological Service, 2020), en su informe Mineral Commodity Summaries, que Bolivia es el primer poseedor de litio en la región, con 21 millones de toneladas métricas certificadas. Le siguen Argentina y Chile con 19 millones y 9 millones de toneladas métricas, respectivamente. A lo largo de estos años, Bolivia suscribió diferentes convenios con países de Europa y Asia para explorar alternativas para que la explotación del litio pase a una etapa de gran industria. En abril de 2018, la empresa alemana ACY Systems fue seleccionada por el Estado boliviano por reunir y ofrecer las mejores oportunidades económicas, tecnológicas y de mercado para elaborar baterías, en carácter de socio estratégico de YLB, con el objetivo de realizar lo previsto para la cuarta etapa. Es de destacar que se mantiene la participación mayoritaria estatal del 51%, y asimismo la posición de garantizar mercado para lo producido por esta asociación empresarial en territorio boliviano, en especial las baterías de ion-litio. El acuerdo entre la empresa alemana y el Estado tiene como finalidad la instalación de una planta de producción de materiales catódicos y baterías de ion-litio. Una de las condiciones para llevar adelante esta cuarta etapa, no es sólo el proceso de fabricación de estos materiales con alto nivel tecnológico-científico, sino que esta alianza posibilite la formación y capacitación de profesionales y técnicos bolivianos. En una entrevista de la BBC News Mundo (Miranda, 2020) a J. C. Zuleta (ex presidente de la industria estatal del Litio) señaló que el desafío de industrializar este recurso “corresponde a una rama de minería distinta a la que el país ha desarrollado hasta ahora. Son muy pocos países los que tienen el conocimiento necesario para este tipo de explotación”.

4. De la relación con las comunidades

4.1 Argentina

Si bien en la Argentina se tiene un interés especial en la explotación del litio, en general, se observa una intermitente participación estatal para orientar y actuar como componedor de los conflictos y llevar a cabo una adecuada planificación territorial. Este hecho dificulta las relaciones entre la sociedad, las comunidades originarias, las empresas y el Estado. Hay que considerar que, a los pueblos originarios les resulta muy difícil cambiar sus costumbres, y temen que la extracción del litio afecte su modo de vida. Por estas razones, en la mayoría de los casos, se oponen a la explotación de este mineral. Las empresas por su parte manifiestan interés en entablar y conservar buenas prácticas y relaciones con las comunidades aledañas, utilizando distintas estrategias de acercamiento y de contención de los planteos expuestos por las comunidades, obteniéndose resultados dispares. La legislación ambiental vigente en el país incorpora herramientas de planificación estratégica y participativa de las comunidades con la empresa a través de las Audiencias Públicas. Esta situación es relativamente nueva y posee escasa implementación en los ámbitos locales. Las empresas se insertan en esa realidad, o bien desconociendo el marco legal aplicable o no sabiendo cómo actuar cuando el mismo no se aplica. Cabe aclarar que en los Informes de Impacto Ambiental (IIA) se incluye el impacto socioeconómico que tienen los proyectos y el desarrollo de las minas, en algunos se le da la correspondiente inclusión de los resultados de las Audiencias Públicas.

4.2 Chile

Las relaciones con las comunidades en Chile se consideran en la Evaluación Ambiental Estratégica (EAE), el cual es un instrumento de Gestión Ambiental de carácter preventivo. El objetivo es llevar la evaluación ambiental a un nivel de importancia estratégica, que considere la participación ciudadana y que se incorporen las consideraciones ambientales del desarrollo sustentable. (CNL - Chile, 2015). Cabe aclarar que los resultados de esta nueva concepción de los EAE, en cuanto a la participación de las comunidades fue limitada debido al escaso tiempo de evaluación que tiene. Sin embargo, el uso de estos criterios ha aportado una metodología útil considerando sus diferentes variables y alternativas, no sólo desde el punto de vista económico sino también en lo social y ambiental.

4.3 Bolivia

En este caso se contempla, desde el punto de vista legal, la opinión de las comunidades en los temas mineros, ya que el derecho a la consulta está indicado en las reglamentaciones. El

carácter de libre, previo e informado y la buena fe en la realización de la consulta a los pueblos originarios, ha quedado en el desarrollo legislativo postergado. Esto sucedió ya que estos elementos fundamentales, han sido recogidos en las leyes del nuevo Estado Plurinacional, aunque solamente en términos declarativos. En el caso de la minería del litio, no ha sido realizada ninguna consulta a los pueblos originarios, en razón que la misma no está aún normada, ni por una ley especial ni por leyes sectoriales mineras. La región de los salares de Uyuni y Copaisa, es una de las más pobres del país. Por eso no es casual que el litio haya despertado expectativas y demandas. La estructura social de la región incluye a pobladores de ciudades y de comunidades que dependen fuertemente del ecosistema (explotación de agricultura y ganadería, minería artesanal de sal, boro y potasio). La utilización de estos recursos naturales por grupos con intereses encontrados (minería del litio, campesinos y habitantes de ciudades y turismo), generarán discusiones y consecuencias en los sectores socioeconómicos presentes en la región.

5. Discusión

Del análisis de lo precedente, pueden plantearse los siguientes aspectos:

- 1)** Desde el punto de vista de la posesión de las minas de litio provenientes de salmueras, la problemática es una cuestión técnica. En el actual sistema legal, las concesiones mineras en salares cuyo método de explotación es por bombeo de salmueras ricas en litio y potasio, no sería aplicable, si se pretende hacer una explotación racional. El concesionario al bombear la salmuera genera un comportamiento dinámico de la misma, que en la mayoría de los casos produce un cono de depresión que afecta a las concesiones vecinas y/o cercanas, disminuyendo considerablemente su capacidad productiva. Esta problemática ha sido tratada en otros países, de tal manera que se ha logrado un tratamiento integral de la cuenca desde el punto de vista de la explotación racional por parte de los concesionarios.
- 2)** Con respecto a la Cadena de Valor, cabe mencionar que se ha establecido una cierta competencia si la “Cadena Aguas Arriba” (incluye los ítems prospección, exploración, extracción, concentración y elaboración de carbonato de litio) es más importante que la “Cadena Aguas Abajo” (que involucra purificación del carbonato, elaboración de hidróxido de litio y/o fabricación de diferentes baterías de litio). Es de suma importancia tener en claro la dependencia de las cadenas de valor y tratar la problemática como integrada e invertir en nuevas tecnologías para desarrollar ambas cadenas. Asimismo, considerar las posibilidades de que nuestro país pueda tener depósitos “no convencionales” de litio, como por ejemplo los de Perú, realizando programas de prospección y exploración con la participación de universidades nacionales en proyectos aplicados de investigación.
- 3)** En lo referente a la relación con las comunidades, es una cuestión compleja. En primer lugar, deberemos analizar la cuestión desde el punto de vista ambiental y geográfico, sobre todo con el manejo del recurso agua; es importante sostener que las salmueras ricas en litio y potasio son sistemas de cuencas cerradas, localmente definidas e independientes. Otro factor, es que los salares y salmueras se localizan en sitios de climas áridos, con importantes amplitudes térmicas donde el desarrollo de actividades agrícola-ganaderas es difícil. En este marco, muchos de los salares involucrados en la exploración y/o explotación no tienen poblaciones cercanas. En el caso de tenerlas es importante respetar sus costumbres y actividades, y articular con las comunidades para llegar a establecer acciones que beneficien a todas las partes, tales como generar nuevas fuentes de trabajo hasta información y seguimiento de las metodologías empleadas para evaluar la real afectación que se hace al ambiente. Hay que tener en cuenta que gran parte del agua que se bombea es una salmuera y en principio es inutilizable para cualquier fin agrícola y/o ganadero, y el agua evaporada durante el proceso de obtención de un concentrado con Li, en el denominado ciclo del agua, retorna al medio más purificada y con menos sales.

6. Conclusiones

Las diferentes posturas de los gobiernos que integran el “Triángulo del Litio” presentan aspectos positivos y negativos, posiblemente de la integración de estas se pueda elaborar un documento base para nuestro país, que sirva para establecer una política de estado nacional para implementar de conformidad con los estados Provinciales, empresas y comunidades. Estas políticas conjuntas y acordadas deberán determinar el cuidado responsable de los ambientes. Asimismo, del análisis e interpretación de las legislaciones vigentes y problemáticas que se presentan vinculadas a la explotación de salmueras, por litio y potasio, en el denominado “Triángulo del Litio” se puede sostener que:

1- Nuestro país debería abordar con urgencia una planificación territorial acorde con los tiempos actuales, por parte de los Estados Provinciales respecto a la exploración y explotación de minerales, particularmente de metales y salmueras de litio (potasio) y/u otras fuentes no convencionales que contengan este metal en contenidos comerciales. Definiendo aquellos sectores donde la minería es posible, considerando aspectos geológico-mineros y sociales, de aquellos otros donde no se puede llevar adelante esta actividad, a pesar de que existan indicadores mineros favorables hasta que no se alcance la “Licencia Social” por parte de las comunidades.

2- Los Estados provinciales deben ejecutar un Diagnóstico Ambiental o Línea de base ambiental del área, previo a cualquier iniciativa exploratoria, donde se presente el estado de situación del medio ambiente y se incluyan las opiniones de las comunidades cercanas a la idea proyecto, esto posibilitará un conocimiento del área a intervenir, una mejor planificación y seguramente evitará conflictos sociales.

3- Algunas otras medidas que se podrían adoptar, viendo lo realizado en los otros países son:

En primer lugar, realizar ciertas modificaciones en las legislaciones vigentes en cuanto a la participación del Estado. A partir del análisis de las legislaciones de los países involucrados, los autores de este trabajo opinamos que sería beneficioso para nuestro país contar con una Política Nacional del Litio, basada en considerar a este recurso como una sustancia no susceptible a la concesión minera, y que contemple a este metal como de interés público con sus consecuentes beneficios para la sociedad y que la misma posibilite un desarrollo sostenible del medio ambiente.

Por otra parte, sería deseable que los Estados Provinciales lleven adelante Asociaciones Mixtas con empresas privadas, similar a lo actuado en la Provincia de Jujuy, pero estableciendo el compromiso de completar la cadena de valor, así como la capacitación del personal local, como lo está tratando de realizar Bolivia.

Consecuentemente resulta una prioridad nacional tener en cuenta que, este nuevo recurso energético necesita de una legislación especial. El rol del Estado resulta fundamental ya que no sólo determina las reglas de juego para el desarrollo de la cadena de valor, sino garantiza que en ese desarrollo no se vulneren derechos, en particular de las comunidades.

Referencias

- [1] C. Barría (2019, junio). "El triángulo del litio: 3 obstáculos que enfrentan Argentina, Bolivia y Chile para escapar de la "maldición de los recursos naturales" [Online]. En: BBC News Mundo.
- [2] Citibank (2020). "Banking on 2030: Citi y los objetivos de desarrollo sostenible". [Online]. En: www.citigroup.com.
- [3] Comisión Nacional del Litio. "Litio: Una fuente de energía y una oportunidad para Chile". Ministerio de Minería. Gobierno de Chile, 2015.
- [4] A. López, M. Obaya, P. Pascuini, A. Ramos. "Litio en la Argentina. Oportunidades y Desafíos para el Desarrollo de la Cadena de Valor". Banco Interamericano de Desarrollo (BID), 2019.
- [5] Fundación Ambiente y Recursos Naturales (2012). "Minería: La necesidad de revisar el modelo extractivo". Documento FARN [Online]. En: <http://www.farn.org.ar/newsite/archives/14158>.
- [6] A. Méndez. (2011). "Complejo Minero: litio informe especial". Secretaría de Política Económica y Planificación del Desarrollo, Subsecretaría de Planificación Económica, Ministerio de Economía y Finanzas Públicas de Argentina. [Online]. En: http://www.mecon.gov.ar/peconomica/docs/ficha_litio_dic_2011.pdf
- [7] B. Miranda. (2020, mayo). "Litio en Bolivia: por qué el país con las mayores reservas de este valioso recurso tiene tantos problemas para explotarlo". [Online]. En: BBC News Mundo.
- [8] M.E. Porter. (1985). "Competitive Advantage: Creating and Sustaining Superior Performance". Free Press, New York.
- [9] U.S. Geological Survey. (2020). "Mineral Commodity Summaries" [Online]. En: <http://usgs.gov/centers/nmic/lithium-statistics-and-information>.

+++++

Instituto Recursos Minerales, 64 n°3
La Plata - Argentina
retcheve@fcnym.unlp.edu.ar

Instituto Recursos Minerales, 64 n°3
La Plata-Argentina
moreirapili@gmail.com

Instituto Recursos Minerales, 64 n°3
La Plata-Argentina
mtessone@inremi.unlp.edu.ar

Eduardo Kruse
CEIDE, 64 n°3
La Plata-Argentina
eduardokruse@gmail.com

Licenciado en Geología (1975) y Doctor en Ciencias Naturales (1989) de la UNLP. Profesor Titular de la cátedra de Hidrogeología de la FCN y Museo. Investigador Superior CONICET. Investigación en hidrología ambiental y evaluación de aguas subterráneas.

Comunidades locales, manejo del medio ambiente y recursos minerales. Contextos etnográficos y la exploración del litio en el noroeste argentino (NOA)

Laura Susana Teves y Lorena Pasarin

Resumen

La extracción, circulación e intercambio de recursos naturales y culturales en los salares de la Puna Argentina se encuentran arqueológica y etnohistóricamente asociados a las poblaciones originarias. Desde hace siglos, estas poblaciones se conectan territorialmente a través de circuitos y actores que sostienen el comercio andino. Los estudios etnográficos en el NOA, describen cómo la extracción de sal, como otros recursos naturales, se intercambian a través del comercio de caravanas de burros. Estos viajes y actividad comercial, el caravaneo, debe pensarse como una práctica cultural que articula espacios ecológicos y recursos naturales, en una dinámica de crecimiento y transformación en el tiempo. La circulación de recursos de los salares, vigente en la actualidad, convive con la nueva minería del litio que ha posicionado al área como un sector de importancia estratégica para la región andina. Desde esta nueva perspectiva los salares trascendieron el interés local y captaron la atención global. Localmente, se redimensionan por su potencial económico y productivo, convirtiéndose en un "recurso" en el que conviven viejas y nuevas problemáticas con una diversidad de actores, intereses, normas y valores. En este reciente escenario, aparecen nuevas relaciones sociales, ambientales y económicas -formales e informales- que generan tensiones en relación al conocimiento, manejo y usufructo del patrimonio ambiental y cultural.

Palabras clave: Comunidades Locales ; Salares; Relaciones económicas; Conocimiento y ambiente; Partes Interesadas, Análisis de Redes Sociales, Mapeo participativo.

Abstract

The extraction, circulation and exchange of natural and cultural resources in the salt flats of the Argentine Puna are archaeologically and ethnohistorically associated with native peoples. Since then, these populations have been territorially connected through circuits and actors that have sustained Andean trade for centuries. Ethnographic studies in the NOA describe how salt extraction, like other natural resources, is exchanged through donkey caravans. These trips and commercial activity, the caravanning, should be thought of as a cultural practice that articulates ecological spaces and natural resources, in a dynamic of growth and transformation over time. The circulation of resources in the salt flats, in force today, coexists with the new lithium mining that has positioned the area as a sector of strategic importance for the Andean region. From this new perspective, the salt flats transcended local interest and captured global attention. Locally, they are resized due to their economic and productive potential, becoming a "resource" in which old and new problems coexist with a diversity of actors, interests, norms and values. In this recent scenario, new social, environmental and economic relationships appear -formal and informal- that generate tensions in relation to the knowledge, management and use of environmental and cultural heritage.

Keywords: Local communities; Salt flat; Economic relationship; Knowledge and environment; Stakeholders; Social Network Analysis, Participatory mapping.

1. Introducción

Desde hace relativamente pocos años el Noroeste Argentino integra junto Bolivia y Chile el llamado “triángulo del litio”, espacio que atesora más de la mitad de las reservas globales de carbonato de litio, mineral que se halla concentrado en las salmueras de los salares ubicadas en la Cordillera de los Andes. Este elemento resulta relevante en el contexto actual de la contienda por el cambio climático, debido a que se trata de un metal muy liviano y no contaminante vinculado a la movilidad eléctrica y al mayor almacenamiento energético, acorde con las “estrategias verdes” de tendientes a la reducción de emisiones de carbono [1]. En Argentina, el proceso de explotación comienza hace algo menos de dos décadas en el Salar del Hombre Muerto en Catamarca [2] y actualmente se encuentran en vigencia 53 proyectos de minería del litio [1].

Sin embargo, las salinas no son un objeto de interés reciente ni foráneo: la sal en el Noroeste Argentino debe configurarse como un recurso de intercambio y valor simbólico para el establecimiento de relaciones sociales entre la Puna y la Quebrada, con trascendencia arqueológica y etnohistórica, que comparte un espacio de intercambio dinámico como parte del comercio andino y en convivencia con el caravaneo de llamas, burros y mulas, amalgamado actualmente con las modernas carreteras [3]. En esta convivencia de acceso a los recursos, como la sal y el uso del agua, es de especial importancia considerar el papel de las comunidades locales en la producción y los recursos económicos que la actividad de la explotación del litio pudiera generar [4].

Los antecedentes de estudios antropológicos y sociológicos en el NOA vinculados a la temática del litio son muy recientes y se concentran especialmente en el abordaje de las situaciones de conflicto que se dan entre empresas mineras, los Estados (nacional y provincial) y las poblaciones originarias. Göbel (2013) desarrolla un análisis vinculado a las disputas entre pobladores de los Salares de Olaróz-Cauchari (Provincia de Jujuy) y la cuenca Salinas Grandes/Laguna de Guayatoyoc (Provincia de Jujuy y Provincia de Salta), las empresas mineras y el Estado, considerando estos actores inmersos en una trama de interdependencias transregionales económicas, políticas y jurídicas. En dicho contexto, según plantea la autora, las comunidades indígenas ven reconfigurado su espacio debido a que la minería del litio ha ido desplazando, invisibilizando y poniendo en conflicto otras formas y prácticas de relacionamiento con la naturaleza; especialmente aquellas vinculadas al uso y disponibilidad de agua y de pasturas para la producción pastoril [5]. Schiaffini (2013) argumenta sobre las modalidades de apropiación y el control territorial en salares de Salta y Jujuy, considerando los procesos de instalación de las mineras, con avenencias con el Estado Provincial, como procesos de desarrollo en los que imponen transformaciones a las propias comunidades que implican una merma de su autonomía [6]. Argento y Zicari (2018) plantean el rol activo de las comunidades indígenas en la defensa del territorio y el ambiente en torno a la explotación del litio en la provincia de Salta (Salinas Grandes), considerando el lugar de las políticas públicas y los conflictos en torno a las formas de uso y apropiación del territorio y sus recursos o bienes naturales [7]. Estruch y Ramos (2018) abordan las demandas de comunidades originarias de la Cuenca de Salinas Grandes y Laguna de Guayatayoc que se visibilizan a través de las redes sociales digitales, así como la vigencia de formas de activismo que implican una reivindicación de símbolos tradicionales y permiten su identificación tanto hacia adentro como hacia afuera del grupo, convocando apoyos externos en torno a una postura anti minería de rechazo de proyectos del litio [8]. Deborah Pragier (2019) se propone analizar comparativamente la relación de las comunidades locales con las empresas y el Estado, en los casos del Salar de Olaroz (departamento de Susques, Jujuy) y Salinas Grandes (límite entre Jujuy y Salta), considerando sus demandas y respuestas diferenciales frente a proyectos de explotación de litio [9].

Aún cuando consideramos de valor estratégico abordar los planteos que focalizan en la identificación, observación y análisis de las disputas o conflictos en torno a la explotación minera, no podemos dejar de destacar los aportes al tema desde el campo de la antropología. En particular se advierte que los estudios etnográficos proponen nuevas contextualizaciones al

tema de las actividades en los salares. Fundamentalmente, si se las considera imbuidas en el comercio andino. Desde hace siglos, el conocimiento y el manejo de distintos espacios ecológicos como la explotación de los salares, involucran la organización del caravaneo para comercializar la sal, entre otros recursos naturales [10], [11], [12], [13], [14], [15]. Asimismo, proponemos pensar estos contextos en una dinámica que incorpore, además, las trayectorias comunitarias y sus transformaciones en el tiempo, y acepte la convivencia de actividades ancestrales con la nueva minería del litio, que ha posicionado al área como un sector de importancia estratégica para el país. Desde esta perspectiva, consideramos que los salares, el agua y su gente trascienden el interés local y captan la atención global. En este sentido, se convierten en “recursos” que se redimensionan por su potencial económico y productivo, pero donde coexisten viejas y nuevas problemáticas que involucran una diversidad de actores, intereses, normas, reglamentos y valores. Mientras tanto, aparecen nuevas relaciones sociales, ambientales y económicas -formales e informales- que generan tensiones en relación al conocimiento, manejo y usufructo del patrimonio ambiental y cultural.

A continuación expondremos los lineamientos teóricos que dan un marco conceptual y analítico al tema, desde las investigaciones etnográficas que tomamos en consideración. Finalizaremos con un breve desarrollo de la estrategia metodológica mediante la cual esperamos abordar la temática del litio considerando las dimensiones culturales, sociales, ambientales y económicas.

2. Tradiciones, tecnologías y producción doméstica en las poblaciones locales del NOA.

El enfoque antropológico de las actividades cotidianas productivas, en las poblaciones locales del NOA nos lleva a considerar los desarrollos tecnológicos locales como contextos para explicar el desarrollo cultural, en ambientes particulares. Esta perspectiva será nuestro punto de partida para abordar problemáticas vinculadas con la minería de litio.

En los ´80 surge un concepto que destaca un aspecto de la tecnología que es de interés para los antropólogos, el de las paleotecnologías o tecnologías de origen prehispánico o nativo. Esta noción pone el énfasis en las tecnologías que no son actuales, ni convencionales, sino en aquellas que se caracterizan por la explotación de materias primas locales, obtenidas por intercambios de recursos naturales renovables, no requieren de maquinarias, ni fuentes de energía procesados (carburantes, electricidad, etc), ni de otros factores ajenos a la experiencia autóctona local. El uso de estas tecnologías está orientado a reducir los riesgos de la economía doméstica familiar y fomentar una estabilidad ecológica a largo plazo, más que buscar rentabilidad económica inmediata [16].

En Chile, Bolivia y Perú una línea de trabajos parece tomar esta dirección pero definiendo aspectos sensibles a las ideologías y realidades históricas de los pueblos andinos [17], [18], [19], [20]. Estos enfoques aportan la visión actual de los grupos étnicos con sus concepciones acerca de sí mismos y el entorno, basadas en conceptos etnocéntricos acerca del mundo. De este manera, los Cuadernillos de Investigación del Instituto para el Estudio de la Cultura y Tecnología Andina (IECTA), una colección de estudios realizados en diversos sectores del área andina, postulan la idea de que los análisis antropológicos sobre las tecnologías y el desarrollo deben considerarse desde una racionalidad andina, partiendo de siete principios: (1) Su núcleo principal es el carácter relacional de todo acontecer y ser, el cual se opone a cualquier aislamiento y absolutización del individuo. (2) Desde el punto de vista práctico este sistema de relaciones aparece como una ética cosmológica y una conciencia ecológica, acerca del mundo. Resalta dos formas particulares de relacionamiento: (3) la complementariedad y (4) la reciprocidad. Estos son una garantía de una economía sostenible y una tecnología cuidadosa y benévola de la ecología, para el mundo andino. Los tres principios siguientes apoyan y refuerzan la conciencia ecológica andina; son: (5). El concepto de tiempo que es básicamente cíclico; la pretensión de alterar el ciclo del tiempo, que es el ciclo de la vida, sería torpe, e insano.

(6) El principio de la correspondencia entre el orden cosmológico y humano, en la que se manifiesta la conciencia de la afinidad principal entre todos los seres; la coexistencia y la convivencia ecológica de los Runa con su entorno natural; y (7) la llamada conciencia natural que se manifiesta en una actitud de cuidado y profundo respeto del ser humano hacia la totalidad de la naturaleza [17], [18], [21].

2.1 Etnotecnologías y sistemas ecológicos en los Andes argentinos

Otros enfoques e investigaciones en el NOA, exploran los conceptos de tecnologías apropiadas¹ e introducen la perspectiva de etnodesarrollo en el debate antropológico argentino. Estas nociones muestran, por un lado, que las tecnologías surgen de “la combinación de conocimientos provenientes del sistema mundial de ciencia y tecnología con otros provenientes de tradiciones culturales locales y regionales, aprovechando simultáneamente la capacidad de crear conocimiento y generar innovaciones tecnológicas que poseen las poblaciones aborígenes, campesinas y urbanas pobres” [22].

Por otro lado, los estilos de desarrollo describen cómo los grupos étnicos de los países latinoamericanos resuelven sus necesidades de subsistencia dependiendo de los sistemas productivos y las tecnologías, que diseñadas y desarrolladas durante años, siglos y milenios, son una muestra de la racionalidad en la gestión de los recursos naturales [23].

En definitiva, los complejos tecnológicos locales o sistemas tradicionales de conocimiento y producción permiten establecer interrelaciones con los sistemas ecológicos y los sistemas organizacionales (instituciones sociales mayores y producción), en este sentido los consideramos vinculados también a la exploración y explotación del carbonato de litio. Al mismo tiempo, que se diferencian estas instancias, es posible establecer criterios para el análisis de casos concretos, como los sistemas ecológicos de puna y quebrada o valles de altura, en la provincia de Jujuy. Los cuatro aspectos que deben observarse al momento de analizar problemas y soluciones productivas son: (1) el sistema tradicional de uso de los recursos y sus dificultades actuales; (2) las respuestas institucionales convencionales que intervienen en el marco de una concepción dominante de desarrollo; (3) las respuestas generadas desde el marco del estilo andino de desarrollo popular; (4) los resultados experimentales surgidos de los proyectos propuestos por el antropólogo y las comunidades locales, que combinan el conocimiento popular y el conocimiento científico-tecnológico institucional [24].

Los modelos alternativos de desarrollo son en definitiva la estrategia que a nivel local y regional permiten adaptar a las condiciones externas o factores transnacionales dominantes. Siendo el conocimiento y las prácticas tecnológicas locales aquellas que pueden adecuar y articular los componentes naturales y sociales en la dinámica de desarrollo mundial. Más aún, “el estudio comparado acerca del uso tradicional de los recursos naturales en los ecosistemas de montaña tropical puede convertirse en uno de los casos principales para formular esos criterios generales, a la vez que constituir un insumo fundamental para el diseño y ejecución de modelos de desarrollo ecológicamente sostenibles y socialmente satisfactorios para esas regiones” (pp.11-12) [24].

2.2 Cultura, medio ambiente y economía

Los investigadores en el área de la antropología han realizado estudios de las comunidades rurales campesinas o aborígenes en el NOA, han tomado en consideración la hipótesis de la complementariedad vertical y horizontal, que describe el funcionamiento de articulación territorial y económica entre las poblaciones andinas en el pasado y presente y en y entre diferentes zonas ecológicas, como el cerro, el valle y la yunga [25].

En las investigaciones del NOA esta visión no sólo no pierde vigencia sino que actualmente se amplía y complejiza, mostrando problemáticas nuevas. En este sentido, las manifestaciones culturales y sus relaciones entre pueblos de tierras altas y bajas, a nivel local, regional y transnacional han captado el interés antropológico por su trascendencia con relación a diversas problemáticas actuales. Nos referimos a varias estrategias vinculadas a:

- la diversificación de la economía como mecanismo para la subsistencia y el acceso al dinero,
- la combinación y utilización de las prácticas de salud propias y estatales,
- la incorporación en diferentes labores y roles a mujeres, niños y ancianos,
- la adhesión a los cultos locales y mediáticos,
- la participación y apropiación de los discursos tradicionales y los discursos estandarizados, las relaciones de articulación y/o conflicto expresadas en la narrativa y la historia oral.

Si bien la contextualización social de las actividades en el NOA – la cría de ganado, la movilidad estacional de vivienda; los patrones de poblamiento disperso; los viajes interzonales para obtener productos agrícolas, sal, lana, tejidos; frutos, y celulares, medicamentos, son válidos para poblaciones actuales, se sustentan en una relación establecida entre estas y el entorno rural y urbano, así como en las estructuras de amistad y parentesco de varias generaciones entre los valles y cerros del NOA [10], [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32], [33], [34].

3. Contextos relacionales y modelos de interacción social

3.1 Individuos, grupos y patrones de relación

En antropología los relatos discursivos en ámbitos domésticos, remiten a los espacios donde es posible observar las actividades cotidianas, principalmente aquellas vinculadas a la subsistencia. De este modo, las actividades domésticas se convierten en la primera unidad conceptual y operativa, a partir de la cual identificamos a los actores y sus interacciones en las actividades. El foco pasa de los objetos materiales a los actores y a las relaciones que se entablan con sus parientes, vecinos y amigos. Se vuelven importantes los lazos personales que se constituyen en medios o canales sociales a través de los cuales circulan conocimientos y recursos, se intercambian o comercian bienes y servicios, y se complementan espacios y se diversifican las actividades. En este punto, los contextos son más amplios y de diferente alcance, y por lo general, las relaciones sociales articulan más allá de las situaciones cotidianas e individuales para conectar ámbitos socio-culturales y territoriales que exceden las unidades domésticas y las localidades, integrando una amplia red de grupos y territorios.

Existen varios enfoques generales relativos al estudio de las relaciones sociales y en ellos están implícitas las diferentes formas de conceptualizarlas. El enfoque de las teorías interaccionistas se define tanto en el campo de la antropología como en el de la sociología. Este análisis emerge, en un caso, del trabajo de campo etnográfico en África y pone el foco sobre el concepto de las relaciones sociales como resultado de los intercambios o transacciones más que como parte de una estructura social pre-existente y cuyo significado depende de la cultura de los actores participantes. Desde la perspectiva de la interacción social, son relevantes las acciones individuales, las instituciones y los grupos o esferas de intercambio [35], [36], [37], [38].

Desarrollos paralelos son los que acontecen para la teoría sociológica, intentando explicar cómo las instituciones surgen de patrones de interacción, considerando como supuestos fundamentales la motivación, la cognición y la estructura social [39]. El orden social, el sistema social, emerge de la interacción de los individuos quienes persiguen sus propios intereses, en tanto, las relaciones sociales son generadas por intercambio de bienes [39]. El análisis de la interacción social desde la perspectiva de las estrategias individuales permite abordar el problema de la relación entre individuos y estructura social [40], [41].

Esta orientación teórica ofrece, en un mismo marco, la posibilidad de incorporar y trabajar con ambos conceptos, el de actor y el de estructura. La antropología, la sociología y la psicología no necesariamente han vinculado los niveles de análisis implícitos en esos dos términos, por ejemplo, el cambio social ha sido explicado sólo por fuerzas de la historia o por causas que modifican la estructura; mientras que los actores pueden ser entendidos como individuos fuera de contextos sociales y culturales particulares. Por otra parte, han surgido dudas acerca de la

importancia directa que pueden tener variables tales como la clase social, la educación, la edad y el género sobre los procesos sociales y el cambio de las estructuras. Una última consideración, surge de la necesidad de abordar el abismo conceptual y empírico que existe entre las nociones de “sociedades de masas”, organizaciones y actores individuales, o entre las estructuras sociales formales y las informales [39], [42].

De este modo, las consideraciones expresadas anteriormente, introducen mediante el enfoque de las teorías del intercambio, el problema de la articulación de los niveles micro y macrosociales, atendiendo a uno de los planteos centrales en la discusión antropológica y sociológica de los últimos 30 años.

Las redes como patrones de relaciones no sólo permiten resolver el objetivo de caracterizar la circulación en el NOA, sino también abordar el problema del alcance social y espacial de las actividades locales.

En este sentido, Karen Cook (pp. 481-483) [40] expresa a través de cinco supuestos básicos la posibilidad de articulación entre actores y estructuras²:

- 1. “Los procesos de intercambio son el resultado de los intentos de los actores por realizar y satisfacer sus necesidades”.** Supuesto “motivacional”
- 2. “Los procesos de intercambio conducen a la institucionalización o la formación de pautas de interacción, cuando producen beneficios para los implicados”** (cita de Turner, 1978:201) [40]. Supuesto Institucional.
- 3. “Tales redes institucionalizadas de interacciones no sólo satisfacen las necesidades de los individuos, también constriñen los tipos de estructuras sociales que pueden surgir posteriormente en un sistema social”** (cita de Turner, 1978:201) [40]. Supuesto sobre fuerza de los sistemas de intercambio o patrones “institucionalizados”.
- 4. “Los procesos de intercambio funcionan de modo que diferencian individuos y grupos en “términos de su acceso relativo a los productos valorados, generando diferencias de poder, prestigio y privilegio”** (cita de Turner, 1978:201) [40].
- 5. Las relaciones de intercambio se extienden más allá de las relaciones diádicas directas e incluyen el intercambio “indirecto” y los sistemas o redes complejas de intercambio”. Se amplían las formas de reciprocidad: la reciprocidad generalizada y la unívoca** (cita de Ekeh, 1974) [40].

3.2 El Análisis de Redes sociales (ARS)

Los contextos históricos diversos, el cambio y la identificación de un sistema mundial que incide en los ámbitos locales se vuelven imprescindibles para el encuadre de las hipótesis sobre las actividades económicas. La idea de mapear los actores en una red, la posibilidad de saber quiénes tienen una actuación central o periférica en un grupo, o quiénes ejercen mayor intermediación en una estructura, son nociones claves desde la teoría de redes sociales que permiten conceptualmente avanzar en la comprensión de las redes de actividad.

Desde un aspecto operativo, el ARS guía el análisis hacia el registro de datos sobre las relaciones sociales y sus patrones. A partir de ello se pueden evaluar las posibilidades y restricciones que operan en la toma de decisiones individuales, el alcance en ámbitos y escalas espaciales, y en definitiva, acerca de cómo las redes resultan diferentes en el contexto de cada caso de estudio etnográfico. Como señala Freeman [43]:

“El análisis de redes sociales es una ciencia interdisciplinaria de la conducta. Está basada en la observación de que los actores son independientes y que los vínculos entre ellos tienen importantes consecuencias para cualquier individuo. Por ejemplo, los vínculos entre los actores permiten el flujo de bienes materiales, información, afecto, poder, influencia, soporte social, y control social. Ellos proveen a los individuos de oportunidades y, al mismo tiempo, restricciones potenciales sobre la conducta.” (pp.156) [43].

3.3 Trabajos empíricos en NOA: vislumbrando la perspectiva relacional

Los trabajos empíricos en el NOA introducen la perspectiva relacional como una estrategia para analizar problemas nuevos. Durante la década de los ´90 podemos reconocer dos líneas relevantes en la temática sobre economías locales y comunidades del NOA. Una primera línea vinculada al campo de antropología económica y la ecología cultural, en el marco de un análisis basado en el modelo de toma de decisiones en situaciones de riesgo e incertidumbre. En estos estudios, a las fluctuaciones impredecibles sobre las condiciones ambientales, se suman las situaciones propias de los actores que se supone deben disponer de suficiente información sobre las condiciones socioeconómicas del mercado. Los datos empíricos surgen del trabajo con comunidades de pastores de la puna jujeña [3].

Otra línea surge de los estudios que focalizan sobre la producción local y su valor en la subsistencia de las comunidades de la puna catamarqueña. Las actividades en torno a las actividades domésticas están a cargo fundamentalmente de las mujeres, quienes aportan al sostenimiento de las familias como actividad principal o complementaria. Por otra parte, las relaciones de autogestión y cooperación generan un mecanismo de intercambio basado en los vínculos entre “padres, hijos, hermanos, compadres y comadres” [29].

Ambos estudios etnográficos coinciden en la importancia del análisis de los viajes a lomo de mula o las caravanas de intercambio como estrategia tradicional y actual de comercio entre las comunidades de la puna jujeña y catamarqueña y los valles salteños [3], [29]. Las autoras coinciden en que las transformaciones sociales en el mundo contemporáneo impactan en las economías regionales de los agricultores y pastores de puna y valles del NOA. Desde la perspectiva de las relaciones de intercambio y las redes de comercio sostienen que los actores sociales “tratan de aprovechar las oportunidades que les brinda el mercado”, y que “la organización de las caravanas como parte de una estrategia general de diversificación de los campesinos, les permite moverse flexiblemente entre la economía capitalista y estructuras de intercambio más tradicionales” (pp.868) [3].

El análisis de los datos arqueológicos, las fuentes documentales y el trabajo de campo etnográfico conducen a García y Rolandi a sostener la hipótesis sobre la existencia de caravanas de llamas que durante los siglos XV y XVI, constituían una red vial. Esta “ruta al Perú” conectaba las zonas de Antofagasta en Catamarca a través de los Valles Calchaquies Salteños. Los documentos de principios del siglo XX muestran vínculos de parentesco entre las familias de arrieros, troperos y las asentadas a la vera de las rutas de comercio, mostrando que es posible reconstruir una red no sólo de caminos sino también de lazos sociales. Por último, en la década de los ´90, los pobladores de la zona siguen intercambiando, al menos dos veces al año, sus productos entre la zona de Puna y de los Valles de altura o Quebradas. Claramente esta estrategia permanece vigente en el presente, pero con un alcance regional reducido en comparación con otras épocas [30], [34], [44].

4. Conclusiones.

Una propuesta de etnografía aplicada a la explotación del litio en el NOA desde un enfoque relacional.

Nuestra propuesta para el abordaje de la temática de litio, generada en el año 2019 en el marco de la Mesa de Litio de la UNLP, supone desarrollar un estudio etnográfico que aporte a una “línea de base” interdisciplinaria para evaluar el impacto social, cultural, sanitario, ambiental y económico asociado a las poblaciones locales y originarias, en contextos de producción de Litio.

El estudio incluye una caracterización que se abordará desde un diseño metodológico mixto o cuali- cuantitativo [45], [46], [47], [48], [49], [50], [51], [52], [53], [54] sobre aspectos sociales y culturales de la población, partiendo de las áreas de actividad de las comunidades, las tecnologías y las modalidades de organización tradicionales, así como de la consideración del conocimiento y las formas de interacción de las poblaciones locales con el ambiente y el territorio.

4.1 Conocimiento local y ARS: ambiente, relaciones sociales y toma de decisión

En dicho encuadre reconocemos un enfoque que contempla tanto la gobernanza de los recursos naturales, como la circulación y el manejo local de los recursos y la transmisión del conocimiento ecológico local, en su contexto relacional y utilizando el ARS, como herramienta flexible que permite el acercamiento a la comprensión de dinámicas sociales complejas en relación con la gestión ambiental [55].

Concebimos la gobernanza, como proceso de deliberación y negociación entre actores vinculados al territorio, que considera tanto las interacciones que ocurren entre los actores como así también con los elementos ambientales utilizados, valorados, construidos; tanto desde sus prácticas como desde sus discursos, para llegar a acuerdos y tomar decisiones sobre su sostenibilidad [56].

4.2 Stakeholders y ARS

Proponemos utilizar una estrategia que incluya la identificación efectiva de los stakeholder (actores, organizaciones, y sectores o partes interesadas) - incluidos los componentes socioeconómicos y biofísicos- que interactúan en cuestiones vinculadas a la gestión de recursos naturales muy controvertidas [57], como la explotación del litio. El análisis de stakeholders resulta de especial útil para la resolución de conflictos, debido a que presta garantías para evitar la marginación de ciertos grupos y permite representar de manera justa los diversos intereses [58].

Consideramos que el análisis de stakeholders en adición a un análisis de redes sociales (ARS) que se combine con estrategias etnográficas, permitirán optimizar la toma de decisiones sobre el territorio vinculado a la explotación del litio, fomentando la inclusión de todos los actores de forma personalizada y adaptada social y culturalmente [58], [59], [60].

4.3 Mapeo participativo: diagnósticos locales y democráticos.

En concordancia con otros procesos similares que se vienen llevando a cabo en el Salar de Atacama en Chile, se propone realizar un mapeo etnográfico y participativo para explorar las experiencias y las memoria local de las comunidades locales vinculadas a la forma en que han experimentado (o no) cambios en la ecología de los salares y zonas asociadas, considerando tanto los aspectos ambientales, como los políticos y sociales, focalizando especialmente en aquellos que podrían estar relacionados con la extracción de minerales y del agua [61].

Este mapeo funciona como “dispositivo metodológico de traducción de cartografía social, que incorpora elementos sociales, culturales, temporales y coyunturales (...)” [62]. Esta estrategia permitirá complementar las instancias anteriormente propuestas dando visibilidad a sus habitantes en el proceso de representación y alcance del territorio y su comprensión de una dinámica espacial que involucra usos, símbolos e historia [63].

Referencias

- [1] F.R. Ruiz Peyré, F.M. Dorn, "Aprovechamiento del litio en el Noroeste argentino realidades, desafíos y perspectivas en un mundo globalizado", *Scripta Nova. Revista Electrónica de Geografía y Ciencias Sociales*, vol.24, no.632.
- [2] R. Alonso (comp), *Minería de Salta. Vol. 1. Prospección, producción, exportaciones*. Salta: Crisol Ediciones, 2007.
- [3] B.Göbel, "Salir de viaje: Producción pastoril e intercambio económico en el noroeste argentino," en 50 años de Estudios americanistas en la Universidad de Bonn. Nuevas contribuciones a la arqueología, etnohistoria, etnolingüística y etnografía de las Américas. 50 Years Americanist Studies at the University of Bonn. New contributions to the archaeology, ethnohistory, ethnolinguistics and ethnography of the Americas. (Bonner Amerikanistische Studien 30), Dedenbach-Salazar Sáenz, Sabine/Arellano Hoffmann, Carmen/König, Eva/Prümers, Heiko, Eds. Markt Schwaben: Verlag Anton Saurwein, 1998, pp. 867-891.
- [4] S. Abeledo, *Pastores de los Andes Meridionales: sistemas tradicionales de intercambio y sus transformaciones en Santa Rosa de los Pastos Grandes (Los Andes, Salta)*. Tesis doctoral. Facultad de Filosofía y Letras-Universidad de Buenos Aires en Antropología, 2013.
- [5] B. Göbel, "La minería del litio en la Puna de Atacama: Interdependencias transregionales y disputas locales," *Iberoamericana* (2001-), Vol. 13, no. 49, pp. 135-149, 2013.
- [6] H. Schiaffini, "Litio, llamas y sal en la Puna argentina. Pueblos originarios y expropiación en torno al control territorial de Salinas Grandes," *Revista de la Carrera de Sociología*, no. 3, pp. 121-136, 2013.
- [7] M. Argento, J. Zícarí, "Políticas públicas y conflictos territoriales en torno a la explotación del litio en Salta: el caso de Salinas Grandes," *Andes, Antropología e Historia*, Vol. 1, no. 29, pp. 1-36, 2018
- [8] D. Estruch, A. Ramos, "Medios digitales y movimientos antiminería en la Puna Argentina", *Cuadernos del Instituto Nacional de Antropología y Pensamiento Latinoamericano*, vol. 27, no. 2, pp. 69-83, 2018.
- [9] D. Pragier, "Comunidades indígenas frente a la explotación de litio en sus territorios: contextos similares, respuestas distintas" *Polis Revista Latinoamericana*, no. 52, pp.1-20, 2019.
- [10] A.E. Nielsen, "Tráfico de caravanas en el sur de Bolivia: Observaciones etnográficas e implicancias arqueológicas". *Relaciones de la Sociedad Argentina de Antropología*, no.22, 1997-1998.
- [11] O. Gabelman, "Caminando con llamas. Caravanas actuales y analogías para el tráfico e intercambio prehispánico en Bolivia," *Estudios Sociales del NOA*, no.15, pp. 33-58, 2015.
- [12] P. B Clarkson et al, "A worldwide network for comparative studies on caravans: past, present and future," *Chungará (Arica)*, vol. 49, no. 3, pp. 297-307, 2017.
- [13] P. Lecoq, F. Sergio, "Algunas reflexiones sobre la composición social y los aspectos rituales de una caravana de llamas, con un enfoque etnoarqueológico al revés," *Chungará (Arica)*, vol.51, no. 1, pp. 27-55, 2019.
- [14] S.P García, D. Rolandi, M. López, P. Valeri, "Viajes comerciales de intercambio en el departamento de Antofagasta de la Sierra, Puna meridional argentina: pasado y presente," *Redes. Revista hispana para el análisis de redes sociales*, no.2, pp.1-24, 2002.
- [15] S. Abeledo, "Territorio, caminos y prácticas culturales de los viajes de intercambio del último siglo (departamento de Los Andes, provincia de Salta)," en: *Espacialidades de las tierras altoandinas. Nuevos aportes desde la Argentina*, A. Benedetti y J. Tomasi (Comps.). Buenos Aires: Facultad de Filosofía y Letras de la Universidad de Buenos Aires, pp. 29-62, 2014.
- [16] J. Vreeland, "Una perspectiva antropológica de la paleotecnología en el desarrollo agrario del norte de Perú," *América Indígena*, vol. 46, no. 2, pp.275-318, 1986.
- [17] J. van Kessel J, *Tecnología aymara: Un enfoque cultural. Cuaderno de Investigación en Cultura y Tecnología Andina*, N° 3, Puno: CIDSa, 1998.
- [18] J. van Kessel J, *El concepto de desarrollo*, Cuaderno de Investigación en Cultura y Tecnología Andina N° 1, IECTA-CIDSa, 2003.
- [19] J. Dávalos, V. Cereceda. G. Martínez. *Textiles Tarabuco. Proyecto Norte Chuquisaca*. CORDECH, ASUR, Fondo Internacional de Desarrollo Agrícola,

Cooperación Andina de Fomento, IICA Biblioteca Venezuela. La Madona, Sucre, Bolivia, 1992.

[20] F. Apffel Marglin, *El Espíritu de las Aguas: Su Olvido y Su Recuerdo*. Lima: Edición Antonio Rengifo Balarezo, 2003.

[21] J. Estermann, A. Peña, *Filosofía andina*. Cuaderno de Investigación en Cultura y Tecnología Andina N° 12, IECTA-CIDSA, 1997.

[22] M. Rabey, M. "Creatividad tecnológica entre los campesinos del Sur de los Andes Centrales". II Congreso Argentino de Antropología Social. Buenos Aires, 1986. Publicado en *Revista de Antropología*, no. 8, 1987, pp. 98-119.

[23] M. Rabey, "Antropología y desarrollo: un análisis de estilos y modelos," *Cuadernos de antropología social*, no. 4, 1990.

[24] M. Rabey "Conocimiento popular, recursos naturales y desarrollo: El caso de los Andes argentinos". En *El uso de los recursos naturales en las montañas: Tradición y transformación*, M. A. Rabey, ed., Montevideo: UNESCO/IUBs, 1994, pp. 201-212.

[25] J.V. Murra, "El control vertical de un máximo de pisos ecológicos en la economía de las sociedades andinas", en *Formaciones económicas y políticas del mundo andino*, J. Murra, Lima: Instituto de Estudios Peruanos, pp. 59-115, 1975.

[26] J.A. Flores Ochoa (comp.), *Pastores de la Puna. Uywamichiq punarunakuna*, Lima: Instituto de Estudios Peruanos, 1977.

[27] R. Merlino, M. Sánchez Proaño, M. Ozcoidi, "Persistencia y transformación del modo de vida andino en el extremo sur de los Andes Centrales", en *Recursos Naturales Andinos*, Shozo Masuda Ed., Tokio, Japón, 1998.

[28] S. García, D. Rolandi, M. López, P. Valeri. "La Pachamama y la preservación de los recursos silvestre y domésticos en la Puna de Catamarca". En: *El espacio cultural de los mitos, ritos, leyendas, celebraciones y devociones*. Temas de Patrimonio 7, Comisión para la Preservación del Patrimonio Histórico Cultural de la CABA, Buenos Aires, 2003.

[29] S. García, D. Rolandi, "Viajes comerciales, intercambio y relaciones sociales en la población de Antofagasta de la Sierra, Puna meridional argentina," *Propuestas para una Antropología Argentina V*, C.E. Berbeglia (coord), Buenos Aires: Biblos, pp. 201-217, 1999.

[30] L. S. Teves, *El Estudio Etnográfico de la Actividad Textil como aporte a la Caracterización del Modo de Vida en el Pueblo de Molinos y zona de influencia*

(Provincia de Salta). Tesis Doctoral, Universidad Nacional de La Plata, 2011.

[31] M. Crivos, M.R. Martinez, L.S. Teves, C. Remorini, "Spaces for Transdisciplinary Dialogues on the Relationship between Local Communities and their Environment: The Case of a Rural Community in the Calchaqui Valley (Salta, Argentina)," en *Communities of Practice in Global Sustainability*, C.C. Maida, S. Beck, Guest Editors, New York: Berghahn journals, 2016.

[32] M. R. Martínez, M. L. Pochetino, *La farmacia casera como fuente de información de elementos terapéuticos vegetales. Un estudio en los valles calchaquíes salteños*, Buenos Aires: Academia de Farmacia y Bioquímica, 1989.

[33] M. R. Martínez, M. L. Pochetino, "Microambientes y recursos vegetales terapéuticos: Conocimiento Local en Molinos, Salta, Argentina," *Zonas Áridas*, no. 8 2003-2004.

[34] L. Teves, J.J Cueto, "El análisis de redes sociales, un puente teórico-metodológico entre la Etnografía y la Arqueología," *Comechingonia. Revista de Arqueología*, 2020.

[35] M. Mauss [1954], *Sociología y Antropología*. Madrid: Editorial Tecnos, 1979.

[36] B. Malinowski, *Los Argonautas del Pacífico Occidental*. Barcelona: Planeta Agostini, 1922.

[37] F. Barth (comp), *Los grupos étnicos y sus fronteras*. México: Fondo de Cultura Económica, 1976.

[39] C. Lévi-Strauss, *Estructuras elementales del parentesco Vol I y II*, Barcelona: Planeta Agostini, 1961.

[40] K. Cook [1990], "La vinculación de actores y estructuras desde la perspectiva de las redes de intercambio" en *Análisis de redes sociales Orígenes, teorías y aplicaciones*, F. Requena Santos (comp). España: Centro de Investigaciones Sociológicas "Monografías" N°198, Siglo XXI, 2003.

[41] P. Blau [1977], "Teoría macrosociológica de la estructura social," en *Análisis de redes sociales Orígenes, teorías y aplicaciones*, F. Requena Santos (comp). España: Centro de Investigaciones Sociológicas "Monografías" N°198, Siglo XXI, 2003.

[42] L. Teves, E. Fischer, "Social Network Analysis in the Context of Andean Local Groups," in *Applications of Social Network Analysis INSNA 2005. Conference Contributions*, Serdült, Uwe y Volker Täube (Eds.), Zurich, October 20-21, 2005.

[43] L.Freeman 2004. *The development of Social Network Analysis. A study in the Sociology of Science*. Vancouver: Empirical Press, 2004.

[44] L. Nuñez Atencio, A.E. Nielsen, *En ruta:*

arqueología, historia y etnografía del tráfico surandino. Edición literaria a cargo de Lautaro Nuñez Atencio y Axel E. Nielsen, Córdoba : Encuentro Grupo Editor, 2011

[45] C. Teddlie, A. Tashakkori, "A general typology of research designs featuring mixed methods," *Research in the Schools*, vol.3, no. 1, pp. 12-28, 2006.

[46] A.Tashakkori, C. Teddlie, "Integrating qualitative and quantitative approaches to research," in *The SAGE Handbook of Applied Social Research Methods*, L. Bickmand y D. J. Rog (eds), Los Angeles: Sage, pp. 283-317, 2009

[47] A.J. Onwuegbuzie, R. B. Johnson, K.y K. M. T. Coluns, "Call for Mixed Analysis: A Philosophical Framework for Combining Qualitative and Quantitative Approaches," *International Journal of Multiple Research Approaches*, vol. 3, no. 2, pp. 114-136, 2009.

[48] M.L Small, "How to conduct a mixed methods study: Recent trends in a rapidly growing literatura," *Annual Review of Sociology*, vol. 37, pp. 57-86, 2011.

[49] J. W. Creswell, *Research design: Qualitative, quantitative, and mixed methods approaches*, Thousand Oaks, CA: Sage publications, 2013.

[50] V.L Plano-Clark, J. W. Creswell, *Understanding research: A consumer's guide*, Freehold, NJ: Pearson Ed, 2014.

[51] J.J. Schensul, M. D. LeCompte (eds), *Specialized Ethnographic Methods: A Mixed Methods Approach*, Lanham, MD: AltaMira Press, 2013.

[52] D.M Schiazza, *A Case Study of a Mixed Methods Study Engaged in Integrated Data Analysis (Doctoral Dissertations)*. Loyola University Chicago, 2013.

[53] S. Domínguez, B Hollstein (eds), *Mixed Methods Social Networks Research: Design and Applications*, Nueva York, NY: Cambridge University Press, 2014.

[54] L. Pasarin, L.S Teves, L. S. "Vínculos que potencian: la relación entre el análisis de redes sociales (ARS) y la Etnografía," *Encontros Bibli: revista eletrônica de biblioteconomia e ciência da informação*, vol. 19, no. 40, pp.145-156, 2014.

[55] M. Salpeteur, L. Calvet-Mir, I. Díaz-Reviriego, V. Reyes-García, "Networking the Environment: Social Network Analysis in Environmental Management and Local Ecological Knowledge Studies." *Ecology and Society*, vol 22, no. 1, 2017.

[56] D.C. Palacio, M. C. Van der Hammen, A. De Urbina(ed) *Fuentes vivas en el borde: investigación y experiencias colaborativas para la gobernanza de un sur sostenible en Bogotá*, Bogotá: Universidad Externado de Colombia. Centro de Educación Virtual, 2018.

[57] M. Krupa, M. Cenek, J. Powell, E. J. Trammell, "Mapping the Stakeholders: Using Social Network Analysis to Increase the Legitimacy and Transparency of Participatory Scenario Planning," *Society & Natural Resources*, 2017.

[58] C. Prell, K. Hubacek, M. Reed, "Stakeholder Analysis and Social Network Analysis in Natural Resource Management," *Society & Natural Resources: An International Journal*, vol. 22, no. 6, pp. 501-518, 2009.

[59] L.S. dos Muchangos, A. Toka, A. Hanashima, "Stakeholder analysis and social network analysis to evaluate the stakeholders of a MSWM system-A pilot study of Maputo City," *Environmental Development*, vol 24, pp. 124-135, 2017.

[60] A.Wutich, M. Beresford, J.C. Bausch, W. Eaton, K.J. Brasier, C.F. Williams, S. Porter, "Identifying Stakeholder Groups in Natural Resource Management: Comparing Quantitative and Qualitative Social Network Approaches," *Society & Natural Resources*, vol 33, no. 7, pp. 941-948, 2020.

[61] S. Babidge, F. Kalazich, M. Prieto, K. Yager, "That's the problem with that lake; it changes sides': mapping extraction and ecological exhaustion in the Atacama," *Journal of Political Ecology*, vol. 26, no. 1, pp. 738-760, 2019.

[62] J.M Tetamanti, E. Rocha, G. Munsberg, J.E Peixoto Castro, A. dos Santos Neutzling, S.F. Jaime, L.J. Schuler, "Desarrollo de un sistema georreferenciado para la gestión, movilidad y monitoreo de atención primaria de la salud comunitaria," *Salud Colectiva*, vol. 14, no. 1, pp. 121-137, 2018.

[63] L.Teves, C. Remorini, L. Pasarín, J.J. Cueto, L. Palermo, "Articulaciones y desafíos en el trabajo colaborativo entre etnógrafos y agentes de salud pública (Salta, Argentina)," en *Conclusiones de las VI Jornadas de Extensión de MERCOSUR. I Coloquio Regional de la Reforma Universitaria*, D. E Herrero (Comp). Tandil : Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires, 2018.

+

122 y 60-Anexo Museo FCNyM (1900)
La Plata-Argentina
Iteves@fcnym.unlp.edu.ar
<http://www.linea.unlp.edu.ar>

122 y 60-Anexo Museo FCNyM (1900)
La Plata-Argentina
lopasarin@fcnym.unlp.edu.ar
<http://www.linea.unlp.edu.ar>

EL LITIO EN LA ARGENTINA ----- 81

Importancia de los zirconatos de litio en el advenimiento de nuevos desarrollos tecnológicos

Nicolás Gabriel Orsetti, Martina Gamba, Sofía Gómez,
Gustavo Suárez y Juan Pablo Yasnó Gaviria

Resumen

Desde hace 300 años, la humanidad basa su desarrollo en la utilización de combustibles fósiles, acarreando grandes problemáticas ambientales, muy notables en la actualidad. Esto, sumado a que se ha alcanzado el pico del petróleo, provocó el advenimiento de un nuevo paradigma energético, donde los materiales del sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ (LZO) poseen gran interés tecnológico. Debido a su estabilidad termo-mecánica y a su gran coeficiente de generación y liberación de tritio, los LZO han sido investigados como materiales cerámicos productores de combustibles nucleares de fusión. Por otra parte, dada la destacable propiedad de los LZO de absorber selectiva y reversiblemente CO_2 a temperaturas altas podrían emplearse en la captura y reutilización industrial de este gas, contribuyendo a minimizar la emisión de gases de efecto invernadero. En adición, los LZO podrían ser aplicados como compositos anódicos y como recubrimientos delgados estabilizadores de electrodos y electrolitos sólidos ya que pueden suprimir la formación de interfaces con baja conductividad iónica y frenar la evolución de dendritas, tanto en baterías de ion-litio como de estado sólido. Finalmente, el uso de los LZO podría contribuir en el desarrollo de catalizadores para la producción de biodiesel, de celdas de combustible y de materiales luminiscentes con aplicación fotovoltaica. En este capítulo se resumen las principales aplicaciones de los LZO y se describen los últimos avances en las tecnologías antes descriptas.

Palabras clave: Litio; Zirconatos; Energía; Renovable; Fusión; Absorción; Catalizadores; Baterías.

Abstract

For 300 years, humanity has based its development on the use of fossil fuels, causing great environmental problems, very notable today. This, added to the fact that peak oil has been reached, led to the advent of a new energy paradigm, where the materials of the $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ system (LZO) have great technological interest. Due to their thermo-mechanical stability and their high tritium generation and release coefficient, LZO have been investigated as ceramic materials that produce nuclear fusion fuels. On the other hand, given the remarkable property of LZO to selectively and reversibly absorb CO_2 at high temperatures, they could be used in the capture and industrial reuse of this gas, helping to minimize the emission of greenhouse gases. In addition, LZO could be applied as anodic composites and as thin stabilizing coatings for electrodes and solid electrolytes since they can suppress the formation of interfaces with low ionic conductivity and slow down the evolution of dendrites, both in lithium-ion batteries and solid state batteries. Finally, the use of LZO could contribute to the development of catalysts for the production of biodiesel, fuel cells and luminescent materials with photovoltaic application. This chapter summarizes the main applications of LZO and describes the latest advances in the technologies described above.

Keywords: Lithium; Zirconates; Energy; Renewable; Fusion; Absorption; Catalysts; Batteries.

1. Introducción

1.1. El camino hacia la transición energética renovable

Desde el comienzo de la revolución industrial a mediados del siglo XVIII, el uso de combustibles se tornó esencial para el desarrollo de la humanidad. Actualmente, el 85 % de la energía total consumida globalmente, tanto en procesos industriales como en la vida cotidiana, proviene de combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) [1]–[3]. El petróleo genera el 34 % de la energía consumida, la cual es empleada casi en su totalidad para impulsar los sistemas de transporte, mientras que el gas natural y el carbón producen el 23 y 28 % de la energía consumida en el mundo, respectivamente, y se utilizan mayoritariamente para generar electricidad y calor [2], [4]. Debido a su amplia abundancia y distribución global, bajo costo de extracción y al desarrollo de tecnologías eficientes de combustión, el 41 % de la electricidad utilizada cotidianamente se genera en plantas termo-eléctricas de quema de carbón, mientras que el 22 y 5 % de la misma se produce en plantas termoeléctricas de gas natural y refinados de petróleo, respectivamente [2], [5]. En contraste, el 15 % de la electricidad se genera en turbinas hidroeléctricas, un 12 % en instalaciones nucleares y menos del 5 % proviene de otras fuentes renovables como la energía solar, eólica y geotérmica [1], [5]. Sin embargo, la extracción de combustibles fósiles se encuentran en un pico actualmente e inevitablemente se agotarán en las próximas décadas. De hecho, la humanidad ha consumido en 300 años la energía almacenada por el planeta en fuentes fósiles durante millones de años. Adicionalmente, la quema de estos vectores energéticos emite CO_2 , junto a algunos gases nitrogenados y azufrados. La presencia de CO_2 en la atmósfera actúa como una manta que envuelve al planeta, reteniendo el calor mediante el denominado efecto invernadero y generando un clima favorable para la proliferación de la vida en la Tierra. No obstante, el aumento de la concentración de CO_2 en la atmósfera año tras año debido a la quema indiscriminada de combustibles fósiles, ha intensificado el efecto invernadero, ocasionando el sobrecalentamiento del planeta y alterando el balance natural del clima mundial. Por este motivo, se considera que el cambio climático es uno de los mayores riesgos que enfrenta la humanidad y todo el planeta [6] y que torna imprescindible la transformación de la matriz energética mundial hacia fuentes renovables de bajo impacto ambiental.

Grandes proyectos e investigaciones se han realizado, y se continúan realizando, para desarrollar fuentes de energías renovables y de menor emisión. Las centrales nucleares ofrecen una alternativa para suplir la demanda eléctrica global creciente que no emite contaminantes gaseosos a la atmósfera, aunque requieren del transporte, manipulación y almacenamiento de materiales radiactivos muy peligrosos durante el armado y mantenimiento del reactor [7]. En cambio, las energías renovables y ecológicas, como la solar, eólica, hídrica y geotérmica, junto con la producción de biocombustibles, tienen su origen en procesos naturales que se reestablecen constantemente y que provienen directamente del sol, viento, flujos de agua, actividad volcánica y biomasa.

Otro aspecto a considerar es el sistema de transporte de personas, que emite globalmente un cuarto de las emisiones de gases de efecto invernadero. Esta realidad sumada a la disminución de las reservas de petróleo crudo convencional a nivel mundial [4] promovió que en los últimos años avance la industria automotriz eléctrica basada en baterías, y que al mismo tiempo se investigue el uso de biocombustibles obtenidos a partir de aceites vegetales y grasas animales [8], [9] y la innovación de vehículos eléctricos impulsados por celdas de combustibles de aire-hidrógeno (aire- H_2) [10].

En este cambio de paradigma, las baterías recargables de ion-litio juegan un rol muy importante ya que permiten almacenar energía de fuentes renovables intermitentes, hacen posible la electromovilidad y permiten suministrar de energía a gran cantidad de dispositivos portátiles de uso cotidiano, como celulares y computadoras. Sin embargo, este tipo de baterías presentan solventes orgánicos en su interior lo cual las puede tornar explosivas. Además ya se alcanzó el límite de su densidad energética, por lo que se están realizando grandes esfuerzos para desarrollar una nueva generación de baterías de litio. En particular se están investigando y

diseñando baterías de litio de estado sólido, más seguras, compactas, resistentes y con mayor densidad energética, para su implementación en todas las escalas, desde dispositivos portátiles, hasta automóviles eléctricos y almacenamiento energético hogareño.

Habiendo introducido la estructura de la matriz energética actual, a continuación se comentarán, de forma resumida, las potenciales aplicaciones de los zirconatos de litio (LZO) en el desarrollo de tecnologías energéticas renovables, como se conceptualiza en la figura 1. Inicialmente se describirán las distintas fases que componen la familia de los LZO y sus estructuras, y se proseguirá con la recapitulación de los últimos avances tecnológicos sobre la aplicación de estos materiales cerámicos en el desarrollo de la fusión nuclear a gran escala, en la captura reversible de CO_2 en procesos industriales, en la fabricación de baterías de litio modernas, y en las demás aplicaciones vinculadas (producción catalítica de biodiesel, fabricación de materiales catalíticos para celdas de combustible aire- H_2 y material luminiscente en celdas fotovoltaicas).



Figura 1. Importancia de los LZO en la transformación de la matriz energética actual y en el desarrollo de tecnologías sustentables: fusión nuclear, baterías, absorbentes de CO_2 , biocombustibles, celdas fotovoltaicas y celdas de H_2 .

1.2. Estructuras y fases presentes en el sistema $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$

Los LZO son óxidos de zirconio (Zr) y litio (Li) que resultan atractivos para el conformado de materiales cerámicos con alto contenido de Li y excelentes propiedades mecánicas, térmicas y químicas. Tres son los compuestos que forman la familia de los LZO y cinco son las fases sólidas que pueden hallarse en el sistema de fases $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ [11]. Estas cinco fases son: dos polimorfos de zirconato de di-litio, uno monoclinico ($\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$) y otro tetragonal ($\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$); una fase monoclinica de zirconato de hexa-litio ($\text{m-Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$) y una fase triclinica meta-estable de la misma composición ($\text{tri-Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$) y, por último, el zirconato de octa-litio (Li_8ZrO_6) con estructura hexagonal. Adicionalmente, diversas publicaciones mencionan el zirconato de tetra-litio (Li_4ZrO_4), pero en 1984 se concluyó que este compuesto se trataba de un error de interpretación de la estructura cristalina del $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, ya que sus patrones de difracción son idénticos, por lo que el Li_4ZrO_4 fue reemplazado por este último [11]–[14]. A su vez, el pentaóxido-zirconato de litio

($\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{O}_5$) fue reportado por Schenck [15] en 1952, aunque al no poder hallarse esta fase en estudios posteriores, su existencia fue cuestionada y se concluyó que Schenck pudo haber malinterpretado los patrones de difracción de una muestra muy impura de Li_4ZrO_4 (actualmente $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$) [11], [14], [16].

El Li_2ZrO_3 funde de manera congruente a los 1690-1695 °C y, previamente, presenta una transformación estructural reversible desde la fase monoclinica a la tetragonal en el rango de temperaturas de 1100-1190 °C [11], [14], [17]. Luego, el t- Li_2ZrO_3 no se descompone, ni experimenta transformaciones, cuando se lo calcina hasta su punto de fusión [11]. Por otra parte, el Li_8ZrO_6 funde de manera congruente a los 1345 °C, mientras que el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ lo hace a los 1269-1290 °C, pero de forma no congruente, produciendo una fase líquida rica en litio y m- Li_2ZrO_3 sólido [11], [14]. Además, la fase meta-estable tri- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ recristaliza en la fase monoclinica a los 695 °C [11].

En condiciones ambientales, el Li_2ZrO_3 cristaliza con simetría monoclinica (figura 2-a), perteneciente al grupo espacial C2/c, que es isomórfica con el Li_2HfO_3 , Li_2TiO_3 y el Li_2SnO_3 [18], [19]. La celda unidad del Li_2ZrO_3 tiene una estructura de empaquetamiento compacto centrado en las caras del tipo NaCl, con un total de 4 moléculas por celda ($Z=4$), en la que los átomos de Li y Zr se encuentran en entornos hexa-coordinados (octaédricos) de oxígenos. Por otra parte, a partir de los 1100 °C, hasta los 1450 °C, el Li_2ZrO_3 cristaliza con simetría tetragonal y se lo clasifica dentro del grupo espacial $\text{I4}_1/\text{amd}$ [20]. Al igual que la fase monoclinica, el t- Li_2ZrO_3 tiene una estructura del tipo NaCl, pero distorsionada. En ella, la mitad de los huecos octaédricos se encuentran ocupados por Li, mientras que la mitad restante está ocupada por una mezcla desordenada de átomos de Li y Zr. Por otra parte, por extrapolación del comportamiento del Li_2TiO_3 , se piensa que por encima de los 1450 °C el Li_2ZrO_3 cristaliza con simetría cúbica y que tendría todos sus huecos octaédricos ocupados por átomos de Li y Zr de manera desordenada. De esta forma, el ordenamiento de la estructura cúbica mediante el enfriamiento permitiría la cristalización de la fase tetragonal, que a su vez podría ordenarse aún más para formar el m- Li_2ZrO_3 por debajo de los 1100 °C [20].

El $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ también cristaliza con simetría monoclinica (figura 2-b) en condiciones ambientales, perteneciente al grupo espacial C2/c, con un arreglo de celda del tipo NaCl centrada en las caras, pero la estructura es más desordenada que la del Li_2ZrO_3 debido a que 1/8 de los sitios totales de átomos de O se encuentran vacantes. De esta forma, en el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ los átomos de Li no se encuentran en un entorno octaédrico de oxígenos, sino que adquieren una simetría penta-coordinada, con forma de pirámide de base cuadrada. A su vez, cada átomo de oxígeno se encuentra rodeado por 5 átomos de Li, pero las vacancias de O tienen simetría octaédrica y se encuentra rodeada por 6 átomos Li. A pesar de que la estructura general es distorsionada, el entorno del Zr si es octaédrico [12], [13], [21]. Además, las vacancias de O originan que los átomos se encuentren un poco corridos de la posición ideal, agrandando la celda [21]. En consecuencia, la estructura del $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ es más abierta que la del Li_2ZrO_3 y por eso se cree que los iones Li^+ y O^{2-} tienen mayor movilidad, lo que se refleja en las medidas de conductividad iónica que muestran un orden de magnitud mayor en el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ con respecto al Li_2ZrO_3 [12], [22]. En adición, el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ puede cristalizar con una simetría triclinica meta-estable cuando a una mezcla de Li_2CO_3 y ZrO_2 , en relación molar mayor o igual a 3, se la calienta en el rango de temperaturas de entre 650-800 °C, aunque se transforma en la fase monoclinica a mayores temperaturas. El tri- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ no puede obtenerse si se parte de una mezcla de Li_2O y ZrO_2 [11].

Diversos óxidos ternarios isomórficos con un gran contenido de litio, de fórmula Li_8MO_6 ($M = \text{Sn}, \text{Pb}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Tb}$), se forman en condiciones ambientales [26], [27]. Los mismos tienen una celda unidad romboédrica (figura 2-c), perteneciente al grupo espacial R3. La estructura del Li_8ZrO_6 es un empaquetamiento compacto hexagonal de octaedros de ZrO_6 , con los iones Li^+ ocupando los huecos tetraédricos y octaédricos [26]–[28].

A pesar de que la obtención del Li_2ZrO_3 fue enunciada por primera vez por Ouyard en 1891, no fue hasta 1968 que Scholder et al. [16] publicaron el primer estudio detallado sobre la obtención de los tres LZO puros, junto con sus patrones de difracción de DRX de polvos [16]. Los autores lograron sintetizar Li_2ZrO_3 , Li_4ZrO_4 ($\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ actualmente) y Li_8ZrO_6 puros a partir de

la síntesis en estado sólido entre Li_2O y ZrO_2 , en relaciones molares 1:1, 2:1 y 4:1, respectivamente. Teniendo en cuenta estas relaciones molares, y empleando un 2-3 % molar de Li_2O en exceso para compensar su evaporación a temperaturas elevadas, hallaron que puede obtenerse Li_8ZrO_6 a los 550-600 °C, Li_2ZrO_3 a los 750-800 °C y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ a los 900 °C [16].

Partiendo de una mezcla de $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2$ con mayor o igual contenido molar de Li_2O que de ZrO_2 , la primera fase que se forma siempre es el Li_8ZrO_6 . Luego, al continuar el calentamiento hasta los 650 °C, las mezclas con una relación molar $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2 < 8$ producen t- Li_2ZrO_3 debido a la reacción entre el Li_8ZrO_6 y el ZrO_2 , mientras que por encima de los 700 °C el t- Li_2ZrO_3 se transforma en m- Li_2ZrO_3 . A mayores temperaturas, las mezclas de composición molar $2 < \text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2 < 8$ producen m- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ a partir de la reacción entre Li_8ZrO_6 y ZrO_2 . A su vez, las mezclas con relación molar $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2 \leq 2$ producen m- Li_2ZrO_3 por encima de los 750°C, con la formación de una pequeña cantidad de t- Li_2ZrO_3 antes de alcanzar esa temperatura. Además, por encima de los 700 °C, la calcinación de una mezcla con relación molar $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2 = 4$ da como producto una mezcla de m- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ y Li_8ZrO_6 . Finalmente, las mezclas de composición molar $\text{Li}_2\text{O}/\text{ZrO}_2 \geq 8$ generan Li_8ZrO_6 en todo el rango de temperaturas de trabajo [11].

Por otra parte, las calcinaciones de mezclas de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2$ tienen otro comportamiento al de las mezclas $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$. Para todas las relaciones molares, la primera fase que se forma es t- Li_2ZrO_3 a los 650 °C, que se transforma en m- Li_2ZrO_3 a partir de los 700 °C, obteniéndose una mezcla de ambas fases en el rango 700-750 °C. Además, si la temperatura se eleva a 800 °C y la relación molar $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2$ es ≤ 2 puede obtenerse m- Li_2ZrO_3 puro. No obstante, la calcinación de mezclas con relación molar $3 \leq \text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2 \leq 4$ resultan en la formación de m- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ a partir de los 800 °C, con la formación de una pequeña cantidad de la fase meta-estable tri- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, que desaparece a los 850 °C. Por último, a partir de los 850 °C y partiendo de mezclas de composición molar $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ZrO}_2 \geq 4$ también se forma Li_8ZrO_6 , obteniéndose una mezcla de esta fase junto con m- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Sin embargo, al emplear una relación molar Li_2CO_3 y $\text{ZrO}_2 \geq 3$ el producto siempre resulta impurificado con Li_2CO_3 [11].

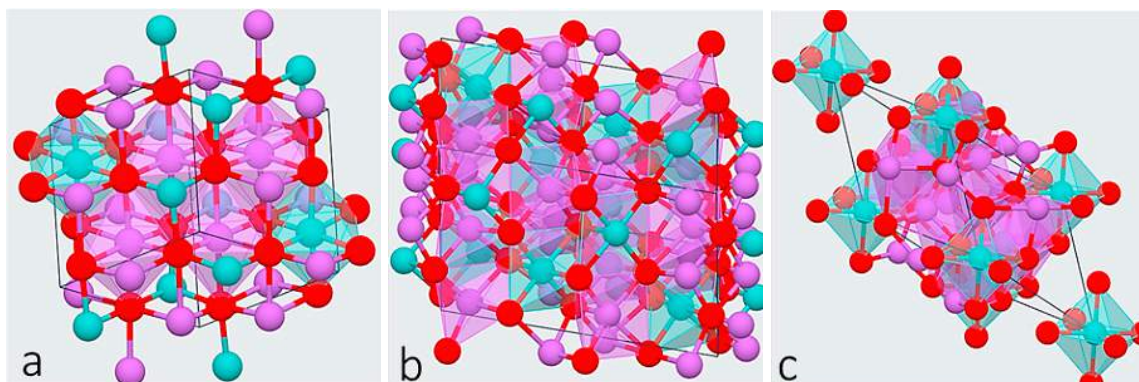


Figura 2. Estructuras cristalinas del **a.** m- Li_2ZrO_3 [23], **b.** m- $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ [24], **c.** m- Li_8ZrO_6 [25] (Li = lila, O = rojo, Zr = verde/celeste).

2. Importancia de los LZO en la búsqueda de la fusión nuclear a gran escala.

2.1. ¿Qué es la fusión nuclear?

La fusión nuclear es la fuente de energía de las estrellas. A presiones y temperaturas extremas, dos núcleos de átomos livianos pueden superar la barrera electroestática que los repele y unirse para formar un núcleo más pesado, liberando gran cantidad de energía. Dentro de un reactor de fusión nuclear, esta energía en forma de calor podría utilizarse para generar vapor y así mover un sistema de turbinas que generen corriente eléctrica [7], [29]. Desde que se logró

exitosamente el primer experimento en 1958 [30], se cree que la energía obtenida en este proceso se convertirá, en un futuro no tan lejano, en una fuente casi ilimitada de energía para la humanidad y que podrá abastecer de electricidad a toda la red de suministro eléctrico [29]. Sin embargo, los requerimientos de temperaturas y presiones sumamente elevadas es un factor limitante a la hora de producir energía eléctrica de manera económica. En consecuencia, actualmente no existen reactores de fusión nuclear controlada que hayan operado durante períodos de tiempo relevantes y que hayan llegado a producir más energía de salida que la de entrada [7], [29].

La reacción nuclear más simple y viable que se conoce para llevar a cabo dentro de un reactor es la fusión de dos isótopos de hidrógeno (H), deuterio (D) y tritio (T), que forma átomos de helio (He) y neutrones (n) (reacción 1). Mientras el D se encuentra naturalmente en la tierra y puede obtenerse fácilmente a partir de agua de mar (35 g de D cada 1 m³ de agua, aproximadamente), no ocurre lo mismo con el T, que debe producirse dentro del reactor.



Se deben alcanzar 100 millones de grados centígrados para lograr esta fusión. A estas temperaturas extremas la materia se convierte en una sustancia ionizada y eléctricamente conductora llamada plasma, un estado de la materia en el que los electrones se separan completamente del núcleo. Para evitar que el plasma toque las paredes del reactor, y al mismo tiempo evitar que las partículas cargadas salgan disparadas al exterior, debe confinarse dentro de un campo magnético potente de geometría toroidal [7], [29], [31]. Sin embargo, los neutrones generados tienen carga neutra y pueden traspasar el campo magnético impactando sobre la envoltura que lo rodea. Este recubrimiento está compuesto de materiales cerámicos enriquecidos en litio-6 (⁶Li) y al ser impactados por un neutrón producen T y He (reacción 2) [32].



Finalmente, el T generado in operando puede ser reciclado hacia la cámara de combustible para que reaccione con el D y se produzca la fusión nuclear [7], [29], [31].

Un factor limitante para llevar a cabo la fusión nuclear es la disponibilidad del isótopo ⁶Li. Al igual que el litio-7 (⁷Li), se encuentra naturalmente en la Tierra, aunque representa sólo el 7,5%, frente al 92,5% de ⁷Li. En consecuencia, se requieren de procesos de separación isotópica a escala industrial optimizados para obtener el combustible de los reactores nucleares del futuro [33].

2.2. Importancia del recubrimiento cerámico

Los neutrones generados durante la fusión son muy reactivos y, por lo tanto, es imprescindible seleccionar una composición correcta de la envoltura cerámica para proteger el resto de los componentes del reactor [7] y, al mismo tiempo, maximizar la producción de T [32]. Además, es propicio que la transformación de Li a T (reacción 2) no impacte negativamente sobre el material y que este conserve su comportamiento aun cuando se hayan consumido grandes cantidades de este elemento [34], [35].

Las propiedades que debe reunir el recubrimiento cerámico son: gran tolerancia a la radiación neutrónica, elevado punto de fusión y resistencia térmica, buenas propiedades mecánicas y estructurales, inercia química en el rango de temperatura de trabajo, compatibilidad con los cerámicos de ⁹Be y los aceros estructurales con los que se construya el reactor y un alto rendimiento en la producción y liberación de tritio.

Además, es esencial que la envoltura cerámica posea gran conductividad térmica. Esto se debe a que el T se produce en una reacción fuertemente exotérmica (reacción 2) y se debe refrigerar mediante una corriente de He gaseoso, de manera de evitar que el calor generado por la reacción reduzca la producción de T. De hecho se busca que las tasas de generación y liberación de T sean iguales durante la operación del reactor. Desafortunadamente, todos los cerámicos de Li poseen conductividades térmicas relativamente bajas [34]–[37].

Actualmente, el diseño óptimo de la estructura que rodea al plasma y que formará parte del primer reactor internacional termonuclear experimental de fusión (ITER, por sus siglas en inglés, figura 3), consiste en segmentos de módulo único que alojan tuberías intercambiadoras de calor, donde circula He gaseoso, y tuberías hexagonales rellenas con pellets esféricos compuestos de 65 % molar de Li_4SiO_4 y 35 % molar de Li_2TiO_3 , enriquecidos en 60 % de ^6Li , junto con bloques prismáticos de Be_{12}Ti que actúan como multiplicadores neutrónicos [38]. Para llegar a este diseño, que es el óptimo en cuanto a producción de T, consumo energético y comportamiento termo-hidráulico y termo-mecánico, diversos materiales cerámicos de Li han sido estudiados en los últimos 50 años. Los cinco principales candidatos fueron: Li_2O , Li_4SiO_4 , LiAlO_2 , Li_2TiO_3 y Li_2ZrO_3 . Todos ellos poseen alto punto de fusión, buenas propiedades mecánicas y elevada estabilidad térmica con respecto a otros candidatos [34]–[37].

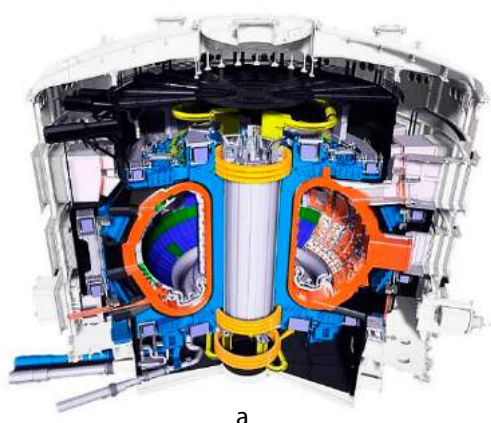


Figura 3. a. Esquema del reactor termonuclear experimental de fusión (ITER).

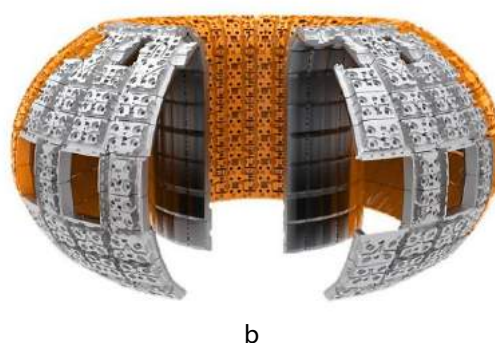


Figura 3. b. Esquema de la envoltura que rodea y contiene al plasma. Imágenes obtenidas de iter.org.

Desde hace 40 años, los LZO fueron considerados como posibles candidatos para ser aplicados como materiales generadores de T en reactores nucleares de fusión [37]. Diversas series de experimentos de irradiación neutrónica, entre ellos FUBR [34], EXOTIC [39], [40], Sibelius [41]–[43], ALICE [44], CRITIC [45], [46] y BEATRIX [46], [47], se llevaron a cabo sobre los LZO para evaluar sus tasas de producción y liberación de T y ensayar su comportamiento, térmico, químico y mecánico frente a la irradiación prolongada a elevadas temperaturas. En estos experimentos, se destacó el rol del Li_2ZrO_3 sobre otros cerámicos debido a que poseen moderada densidad en átomos de litio, buenos coeficientes de producción y liberación de T y He, muy buena estabilidad química, térmica y mecánica, un punto de fusión extremadamente alto ($\sim 1700^\circ\text{C}$) y gran resistencia frente a la radiación neutrónica [34]–[37], [39], [40]. En adición, el Zr también actúa como multiplicador neutrónico, aunque su actividad es más moderada que la del Be [32].

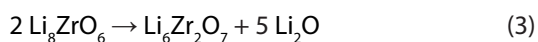
Tanto el LiAlO_2 como el Li_2ZrO_3 resultaron atractivos porque poseen baja presión de vapor, y no presentan signos de sinterización, ni cambios significativos en sus dimensiones, microestructura, propiedades mecánicas y composición durante la irradiación neutrónica prolongada a temperaturas de hasta 900°C (la máxima temperatura a la que se realizaron los ensayos en el ITER) [34]–[36], [39], [44]. Ambos materiales presentan propiedades mecánicas semejantes, sumado a que funden a temperaturas mayores que el Li_2O y el Li_4SiO_4 y que presentan mínimos signos de dilatación volumétrica debido a la rápida y casi total liberación de He. Tanto el Li_2ZrO_3 , como el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ y el Li_8ZrO_6 mostraron mejor rendimiento en la liberación

de T que los óxidos ternarios de Si y Al [40]. Más aún, el LiAlO_2 requiere de mayores temperaturas de operación que el Li_2ZrO_3 para igualar su tasa de liberación de T y mantener un stock adecuado de este combustible [34]–[36], [39], [44].

Los óxidos ternarios (Li_4SiO_4 , LiAlO_2 , Li_2TiO_3 y Li_2ZrO_3) no muestran signos significantes de reactividad química con los compuestos de Be, ni con los aceros que se utilizan como materiales estructurales del reactor, cuando son irradiados a temperaturas de hasta 700 °C [35], [43], [48]. Sin embargo, entre los 650-700 °C el Li_4SiO_4 muestra reactividad mínima con el Be, formándose una interfase de 25 μm bien definida en la superficie de contacto de ambos materiales, y por encima de esa temperatura comienza a formarse una fase líquida rica en Li y Si, que es muy corrosiva y penetrante dentro del cerámico [48]. En contraste, no se evidencian problemas de compatibilidad, ni cambios micro-estructurales, al hacer íntimo contacto entre Be y los óxidos ternarios LiAlO_2 y Li_2ZrO_3 , aunque se requieren temperaturas superiores a los 650 °C para que parte del T producido no permanezca retenido dentro de la estructura del Be [42]. Además, se observa la formación de una capa de 10 μm de BeO , junto con la presencia de cavitaciones, en la interfase Be/cerámico. Este último efecto es más apreciable en el Li_2ZrO_3 que en el LiAlO_2 [43].

A pesar de que los materiales Li_2ZrO_3 y LiAlO_2 no muestran niveles elevados de T residual durante la irradiación neutrónica prolongada, debe evitarse la activación mediante rayos gamma de los núcleos de Al y Zr para prevenir la formación de los isótopos radiactivos aluminio-26 (^{26}Al) y el niobio-94 (^{94}Nb), cuyos tiempos de vida son de miles de años y que podrían acarrear graves problemas a la hora de almacenar los residuos de fusión [36]. Por suerte, la activación de estos núcleos podría eludirse empleando un material moderador de rayos gamma que recubre a los óxidos ternarios de Zr y Al durante la operación del reactor. Frente a esta inquietud, gran interés se ha puesto en el Li_2TiO_3 , un óxido ternario isomórfico con el Li_2ZrO_3 y que se comporta de manera muy semejante a éste, pero sin el peligro de su activación por radiación gamma [36]. En adición, debido a que los radios atómicos del Ti y Zr son similares, se ha propuesto la implementación de soluciones sólidas de ambos óxidos (LTZO), de composición $\text{Li}_2\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, (con $0 < x < 1$), como posible material generador de T de avanzada tecnología. Actualmente, aun no se registran suficientes ensayos sobre el comportamiento de los LTZO frente a la irradiación neutrónica a elevadas temperaturas, aunque presentan todas las ventajas de los titanatos y zirconatos, presentando un comportamiento termo-mecánico superior que los óxidos ternarios de Si y Al [49], [50]. Algunos estudios infieren que los titanatos y zirconatos, en donde los cationes tienen coordinación octaédrica, tienen menores energías de difusión y de liberación de T que los silicatos y aluminatos, los cuales tienen coordinación tetraédrica [49].

Actualmente, debido a su gran densidad de átomos de Li, el Li_8ZrO_6 también es considerado como un candidato para formar parte de la envoltura cerámica dentro de los reactores nucleares de fusión [51]. El Li_8ZrO_6 presenta tasas de producción y liberación de T mayores que el Li_4SiO_4 , LiAlO_2 , Li_2TiO_3 , Li_2ZrO_3 , buenas propiedades mecánicas y térmicas, sumado a un punto de fusión razonablemente elevado. En adición, el Li_8ZrO_6 es más estable a la descomposición térmica y menos reactivo frente al H_2O y CO_2 que el Li_2O [51], [52]. A pesar de que su presión de vapor de Li a las temperaturas de irradiación es muy elevada, el Li_8ZrO_6 muestra auto-estabilización debido a la formación de una capa externa superfina cuando se lo trata térmicamente a 900 °C durante 100 horas. Esta película delgada está compuesta de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ y se forma como producto de la evaporación de Li_2O (reacción 3). Como el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ tiene menor presión de vapor que el Li_8ZrO_6 , se observa una disminución considerable en la pérdida de masa a través de la formación de esta capa protectora y, teniendo en cuenta que el Li_8ZrO_6 casi duplica la densidad en átomos de Li del Li_2ZrO_3 , se estima que este material podría mantener un mayor stock de Li en su estructura que el Li_2ZrO_3 y el Li_2TiO_3 durante 25 días a 900 °C y hasta por 2 años de operación del reactor a 800 °C [53]. No obstante, como ya se mencionó previamente, el único inconveniente realmente preocupante del Li_8ZrO_6 es la generación de isótopos radiactivos de muy largo tiempo de vida debido a la activación gamma de los núcleos de Zr [36], [51].



En la tabla 1 se muestran las tasas de producción de T (TPT), calculadas a partir de simulaciones computacionales de irradiación neutrónica, de algunos materiales cerámicos (enriquecidos en 60 % de ^6Li) actualmente considerados como potenciales generadores de T dentro un reactor nuclear de fusión [51]. Se observa que los hexa-óxidos metálicos de octa-litio (Li_8MO_6), logran el máximo rendimiento en producción de T, aunque el Li_8ZrO_6 tiene el mayor punto de fusión y estabilidad térmica. En la tabla 2 se muestran algunos datos de interés de otros materiales cerámicos, con $\text{TPT} < 1$, que fueron considerados en el pasado [52].

Compuesto	Densidad en átomos de Li (10^{22} At/cm^3)	Densidad a temp. ambiente (g/cm^3)	Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)	TPT (adimensional)
Li_8PbO_6	5,75	4,28	> 800	1,21
Li_8SnO_6	5,90	2,20	830	1,20
			(descomposición)	
Li_8ZrO_6	5,91	2,98	1336	1,20
Li_5AlO_4	5,39	2,25	1047	1,19
Li_4TiO_4	4,44	2,57	> 1000	1,17
Li_4SiO_4	4,82	2,40	1258	1,15
$\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$	3,83	3,56	1267	1,15
Li_2TiO_3	3,76	3,43	1533	1,12

Tabla 1. Rendimiento en la producción de T de algunos potenciales candidatos para formar parte de la envoltura cerámica del ITER. Tabla obtenida de Hernández y Pereslavitsev[51].

Compuesto	Densidad en átomos de Li (10^{22} At/cm^3)	Densidad a temp. ambiente (g/cm^3)	Punto de fusión ($^{\circ}\text{C}$)
Li_2O	8,16	2,02	1438
Li_2ZrO_3	3,27	4,15	1690
LiAlO_2	2,33	2,55	1610

Tabla 2. Datos de interés de otros posibles candidatos para formar parte envoltura cerámica. Tabla obtenida de Ortmán y Larsen [52]. Los puntos de fusión fueron corregidos a partir de Skokan [14].

2.3. Importancia de la microestructura

La integridad de un material al ser sometido a stress mecano-térmico, depende de sus propiedades mecánicas, elásticas y térmicas, que a su vez dependen en gran medida de la microestructura: forma, tamaño medio y distribución de granos y de poros. Para ser aplicados como generadores de T, es deseable que los materiales cerámicos presenten densidades por debajo del 75% con respecto a la densidad teórica (DT) ya que de superar este valor, disminuye la tasa de liberación de T y He. No obstante, esto representa una relación de compromiso con las propiedades mecánicas e integridad física de las piezas ya que si su densidad es baja, se corre peligro de que las mismas se fisuren o fracturen durante la operación del reactor. Materiales con tamaño medio de grano más pequeño muestran mejor comportamiento mecánico y mejores tasas de generación y liberación de T [54], [55]. Mientras más grandes sean los granos, la difusión dentro de los mismos limitarán el proceso de liberación de T. Caso contrario, cuando el tamaño del grano es muy pequeño, la difusión en su interior es muy rápida y los procesos que ocurren en la superficie adquieren suma importancia [56].

A su vez, es deseable trabajar con un mayor número de pellets de menor tamaño y más densos para mantener la integridad física y mecánica del material, evitando su fractura durante la

irradiación prolongada a altas temperaturas e incrementando su conductividad térmica, al mismo tiempo que las tasas de producción y liberación de T y He no se ven afectadas por el incremento en la densidad del material [54], [55]. Teniendo en cuenta estos factores, se llevaron a cabo exitosamente la serie de experimentos CRITIC y BEATRIX, en los cuales se irradiaron lechos de pequeñas esferas compactas de Li_2ZrO_3 y de Li_2TiO_3 , de aproximadamente 1.2 mm de diámetro, con una densidad mayor al 80 % con respecto a la DT y manteniendo un tamaño medio de grano homogéneo menor a 20 μm . Los paquetes de esferas mostraron buena estabilidad y lograron la liberación rápida de T a sólo 330 °C [45]–[47], [55]. Luego de 200 días de irradiación continua a 1100 °C, los rendimientos en producción y liberación de T de ambos cerámicos continuaron siendo excelentes, no se observaron fracturas, ni formación de otras fases, y soportaron bien el gradiente de temperaturas de 900 °C desde el centro del material hasta su capa externa. De manera sobresaliente, ambos materiales mostraron buena liberación de T a temperaturas tan bajas como 225 °C [56].

Distintos ensayos sobre pastillas de Li_2ZrO_3 y de Li_2TiO_3 , con un diámetro de 0.9-1.2 mm, tamaño medio de grano entre 1-2 μm y densidades mayores al 85 % a la DT, demostraron que ambos materiales muestran excelentes cualidades termo-mecánicas para soportar las condiciones extremas dentro del reactor nuclear de fusión. Luego de ser sometidos a 300 ciclos térmicos en los rangos de temperatura de entre 170-600 °C y 350-800 °C, ambos óxidos ternarios no evidenciaron cambios en su microestructura, ni signos de fisura ni de fragmentación. Los ensayos de choques térmicos mostraron que sólo unos pocos pellets se quebraron al ser sometidos a 500 ciclos térmicos de entre los 250-600 °C con rampas de enfriamiento con He de 70 °C/seg. Además, al ser sometidos a un tratamiento térmico prolongado a 1000 °C durante 3 meses, los pellets de ambos materiales no presentaron cambios en su microestructura, sólo un despreciable crecimiento de grano, más notorio en el Li_2TiO_3 , aunque el Li_2ZrO_3 presentó una mínima pérdida de Li por evaporación. En ambos casos, no ocurrió la aglomeración de los pellets esféricos debido a las temperaturas elevadas [57].

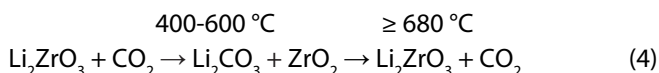
3. Desarrollo de materiales de captura de CO_2

Distintos sistemas de absorción, separación y almacenamiento de CO_2 están siendo diseñados para reducir su emisión a la atmósfera [3], [58]. En las actuales tecnologías de combustión, los gases de emisión se encuentran formados principalmente por CO_2 y N_2 y se emiten a 450-550 °C. Por este motivo, los materiales a utilizarse como absorbentes deben tener alta capacidad y selectividad de captura de CO_2 a temperaturas elevadas, presentar una cinética rápida de absorción-desorción de CO_2 , ser regenerables para que puedan emplearse en múltiples ciclos, y poseer buenas propiedades termo-mecánicas e hidro-térmicas [58].

Gran cantidad de sistemas de absorción de CO_2 fueron evaluados, entre ellos zeolitas, polímeros orgánicos y óxidos e hidróxidos inorgánicos (LiOH , NaOH , Ca(OH)_2 , MgO , CaO), pero todos presentan grandes desventajas. Las zeolitas son estables a temperaturas relativamente altas, aunque poseen baja capacidad de captura y se requiere de presiones elevadas durante la absorción. En contraste, las membranas orgánicas poliméricas poseen alta capacidad de captura, pero el gas debe ser enfriado por debajo de los 200 °C para evitar la descomposición de la membrana. Por otra parte, la absorción química en óxidos e hidróxidos generalmente es irreversible, además de que éstos sufren gran expansión térmica durante la absorción [58]. Tratando de eludir estos inconvenientes, distintos cerámicos de metales alcalinos, como silicatos, aluminatos, titanatos y zirconatos, han mostrado buenas propiedades termo-mecánicas y baja expansión volumétrica durante la absorción, siendo los zirconatos y silicatos los más estudiados [58].

Desde 1998 se conoce que el Li_2ZrO_3 puede absorber selectivamente CO_2 en el rango de temperaturas de 400-600 °C, y que el proceso es reversible por encima de los 680 °C. Es decir que implementando Li_2ZrO_3 como material absorbente en plantas termoeléctricas no serían necesarios realizar los pasos de pre-enfriamiento de la mezcla gaseosa y de pre-separación del N_2 para capturar el CO_2 [59].

Durante la absorción, el Li_2ZrO_3 reacciona con CO_2 para formar Li_2CO_3 y ZrO_2 , los cuales reaccionan nuevamente entre sí a mayores temperaturas para regenerar el material de partida, liberando CO_2 en el proceso (reacción 4). Los primeros estudios encontraron que al exponer al m- Li_2ZrO_3 frente a una corriente de gas (80% H_2 , 20% CO_2) con un caudal de 100 mL/min a 500 °C, su masa se incrementa en un 22% p/p luego de 180 minutos, y que elevando la temperatura por encima de los 680 °C se recupera el 91% p/p de su masa original. Además, el Li_2ZrO_3 resultó interesante porque exhibe una variación volumétrica del 134% entre los pasos de absorción y desorción, un valor muy bajo si se la compara con el MgO , un material sumamente estudiado como adsorbente, el cual experimenta una variación volumétrica del 250% durante el proceso [60].



Posteriormente, se encontró que incorporando K^+ en la estructura cristalina del m- Li_2ZrO_3 (m- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-K}$), a partir de la reacción en estado sólido de Li_2CO_3 , ZrO_2 y K_2CO_3 (en relación molar 1.1:1.0:0.2) a 850 °C, logra incrementarse 40 veces la velocidad de absorción de CO_2 , aunque se disminuye en 1,3 veces la capacidad de absorción máxima del gas, es decir, de 29% p/p en el m- Li_2ZrO_3 a 22% p/p en el m- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-K}$. Mientras que el m- Li_2ZrO_3 tarda cerca de 166 horas en absorber 20% p/p de CO_2 , bajo un caudal de 150 mL/min de CO_2 puro a 500 °C (con una presión parcial de CO_2 de 1 atm), el m- $\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-K}$ logra el mismo porcentaje de absorción en 250 minutos, bajo las mismas condiciones experimentales [61], [62].

Este resultado puede explicarse entendiendo el mecanismo propuesto para este proceso, comúnmente conocido como mecanismo de la doble capa [61], [62] (figura 4). En un comienzo las moléculas del gas CO_2 entran en contacto con la superficie de los granos de Li_2ZrO_3 , donde reaccionan y se forma una capa externa sólida y amorfa de Li_2CO_3 , y una capa intermedia cristalina de m- ZrO_2 (figura 4-a). Inicialmente este proceso es muy rápido, pero una vez que el grano de m- Li_2ZrO_3 se recubre en su totalidad, la velocidad de absorción disminuye abruptamente debido a que el CO_2 debe difundir a través de la capa sólida de Li_2CO_3 . A su vez, la reacción ya no se produce a partir del contacto directo entre este gas y el m- Li_2ZrO_3 , sino que los iones Li^+ y O^{2-} escapan de su estructura y migran a través de la capa de m- ZrO_2 hasta llegar a la capa de Li_2CO_3 , en donde se produce la reacción interfacial entre los mismos y el CO_2 . En consecuencia, la absorción va tornándose cada vez más lenta a medida que la capa externa de Li_2CO_3 y la capa intermedia de m- ZrO_2 se van engrosando, hasta que se logra el estado de equilibrio. La difusión del CO_2 a través del Li_2CO_3 determina la velocidad global de absorción del gas, por ser el proceso más lento. Luego, una vez que los iones Li^+ y O^{2-} se encuentran con el CO_2 en la interfase $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$, la reacción se produce extremadamente rápido [61], [62].

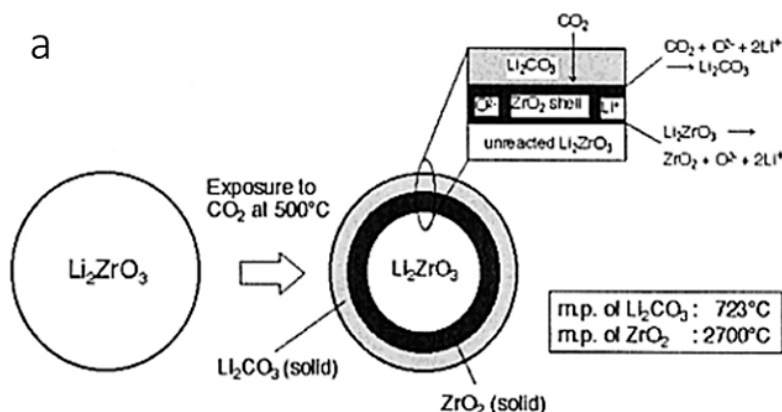


Figura 4. a. Mecanismo de absorción de CO_2 dentro del Li_2ZrO_3 .

Este mecanismo es reversible a mayores temperaturas, por lo que durante la desorción del CO_2 ocurren los transportes inversos entre las capas (figura 4-b), regenerándose completamente el m- Li_2ZrO_3 y permitiendo su uso durante múltiples ciclos de absorción-desorción. En la figura 5 se muestran los difractogramas de rayos X del m- Li_2ZrO_3 previo a la absorción de CO_2 , luego de la misma y luego de la desorción de este gas. El Li_2CO_3 es amorfo y no puede evidenciarse en los difractogramas, mientras que el m- Li_2ZrO_3 se regenera completamente, aunque pierde cristalinidad [61], [62].

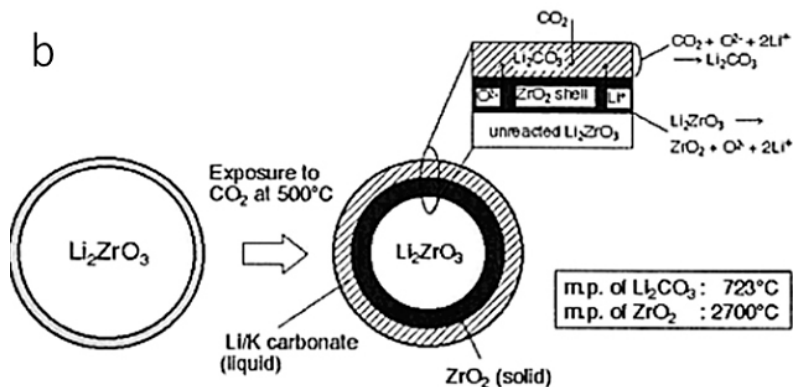


Figura 4. b. Mecanismo de desorción de CO_2 fuera del Li_2ZrO_3 . Imagen obtenida de Ida y Lin (2003) [61].

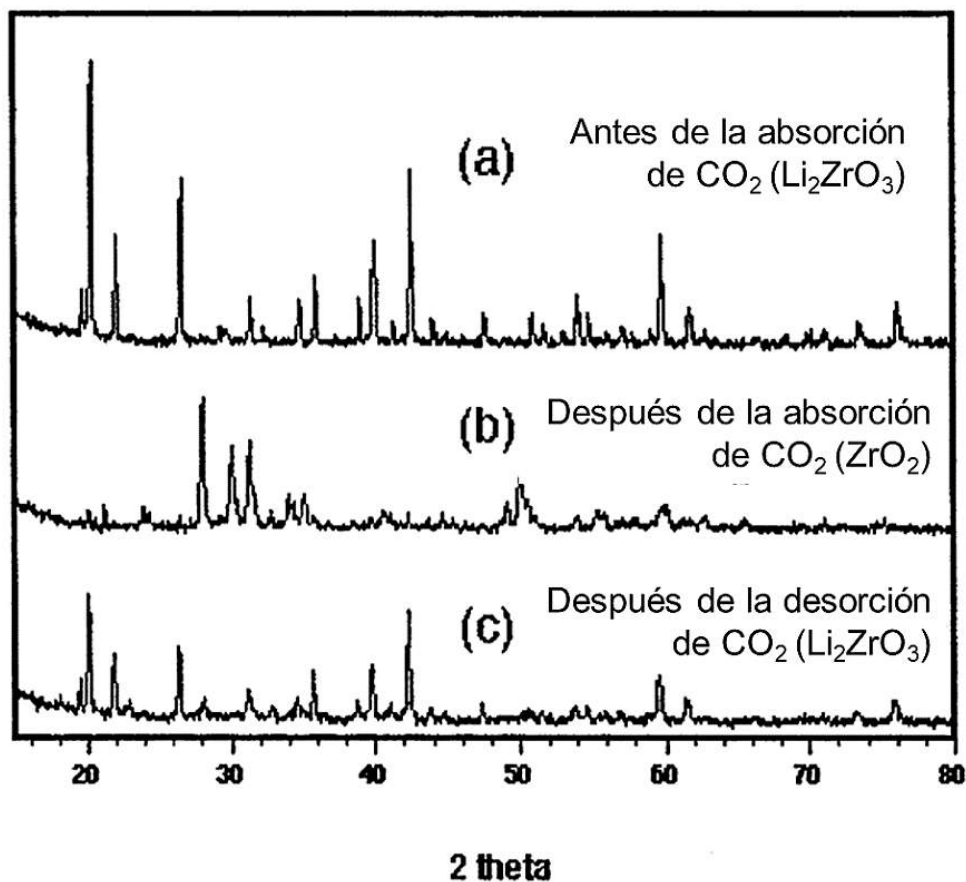


Figura 5. Difractogramas de rayos X antes **a.** y después **b.** de la absorción de CO_2 dentro del m- Li_2ZrO_3 , y luego **c.** de la desorción del gas fuera del m- Li_2ZrO_3 . Imagen obtenida de Ida y Lin (2003) [61].

Por otra parte, se observa que la desorción de CO_2 se torna muy rápida a partir de los 720°C debido a que el Li_2CO_3 funde, permitiendo que el CO_2 pueda difundir velozmente a través de esta capa líquida. A partir de este fenómeno, puede comprenderse por qué el agregado de K^+ incrementa intensamente la velocidad de absorción del gas. Entre el Li_2CO_3 y el K_2CO_3 existe una composición (eutéctica) de mínima temperatura de fusión de 498°C (figura 6). En consecuencia, realizando la absorción de CO_2 a una temperatura de 500°C o superior, alrededor del grano de $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3\text{-K}$ se forma una capa líquida de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ por la que el CO_2 puede difundir velozmente para alcanzar la capa de ZrO_2 y reaccionar con los iones Li^+ y O^{2-} . De hecho, la constante de difusión del CO_2 en la capa sólida de Li_2CO_3 es del orden $10^{-16} \text{ m}^2/\text{seg}$ a 400°C y $10^{-15} \text{ m}^2/\text{seg}$ a 600°C , mientras que al agregar K_2CO_3 y formarse la capa líquida la constante de difusión aumenta a $10^{-7} \text{ m}^2/\text{seg}$ a $500\text{-}600^\circ\text{C}$. Por lo tanto, adicionando K^+ en la estructura del $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$, la velocidad de absorción de CO_2 se acelera enormemente y el proceso puede llevarse a cabo en un tiempo 40 veces menor que al emplear $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$ puro [61], [62].

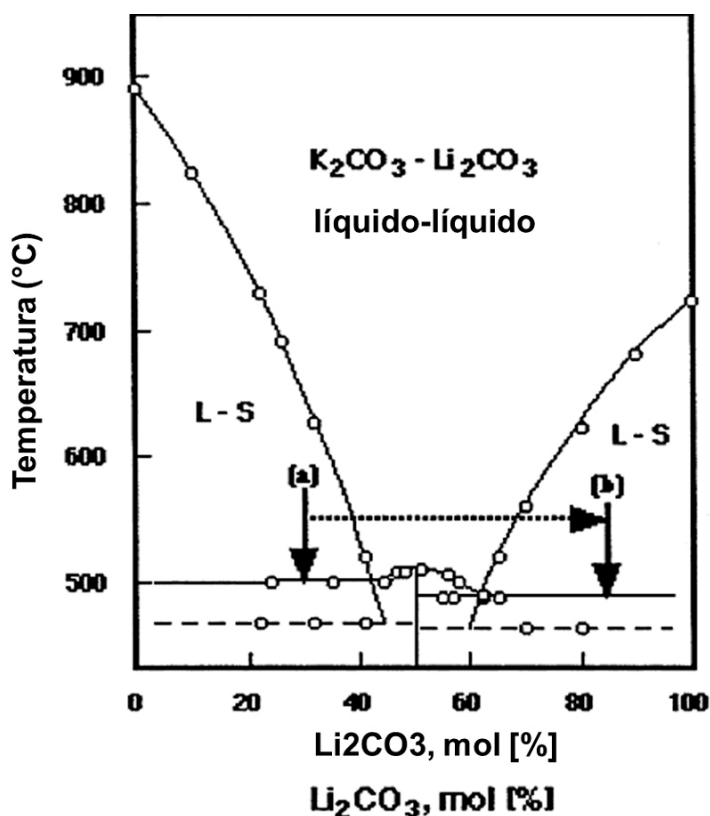


Figura 6. Diagrama de fases $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$. Imagen obtenida de Ida y Lin (2003) [61].

Tamaños de partícula del orden de los nanómetros favorecen la absorción del gas, ya que de esta forma se reducen los espesores de la capa externa de Li_2CO_3 y de la capa media de ZrO_2 , que se forman durante la absorción, reduciéndose así las distancias por la que el CO_2 y los iones Li^+ y O^{2-} deben recorrer para encontrarse en la interfase y reaccionar [62].

Por otro lado, se descubrió que la fase $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ posee mayor velocidad de absorción de CO_2 que la fase $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$, aunque ambas poseen la misma capacidad máxima de absorción [63]–[66]. Ochoa-Fernández et al. [63] reportaron la síntesis de $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ nanocristalino (tamaño medio de grano de $13\text{-}20 \text{ nm}$), a partir de un vía de síntesis química suave, empleando una solución acuosa de acetato de litio (CH_3COOLi) y de nitrato de zirconilo [$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$] y aplicando bajas temperaturas (600°C). Bajo un caudal de 100 mL/min de CO_2 puro (presión parcial de CO_2 de 1 atm) a 600°C , lograron un incremento de masa del 22% p/p en un tiempo de tan sólo 10 minutos, sin recurrir a la adición de K^+ para acelerar la absorción del gas [63].

El mismo grupo de investigación realizó otros ensayos de absorción de CO_2 sobre $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ nanocrystalino, sometiéndolo a múltiples ciclos de absorción a 575°C y desorción a 650°C , con resultados aún mejores. La etapa de absorción se realizó utilizando una corriente de CO_2 puro (presión parcial de CO_2 de 1 atm), con un caudal de 100 mL/min, mientras que cada etapa de desorción duró 20 minutos y se llevó a cabo bajo corriente de argón (Ar) puro en las mismas condiciones. En dichos ensayos, el $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ presentó un incremento de masa del 24-27 % p/p luego de 5-10 minutos (figura 7-a). Se demostró que el $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ también se regenera completamente luego de realizar la desorción de CO_2 (figura 7-b) y que el material conserva excelentes propiedades de captura durante 100 ciclos, reteniendo el 90% de su capacidad de absorción sin que se vea afectada la cinética de absorción-desorción (figura 8). Esta mínima pérdida de capacidad de absorción pudo deberse al crecimiento de grano y a la evaporación parcial de Li_2O . Además, la diferencia de temperatura entre ambas etapas ($575\text{-}650^\circ\text{C}$) es de sólo 75°C , haciendo que el $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ sea un material muy conveniente para el manejo del calor a escala industrial[64], [65].

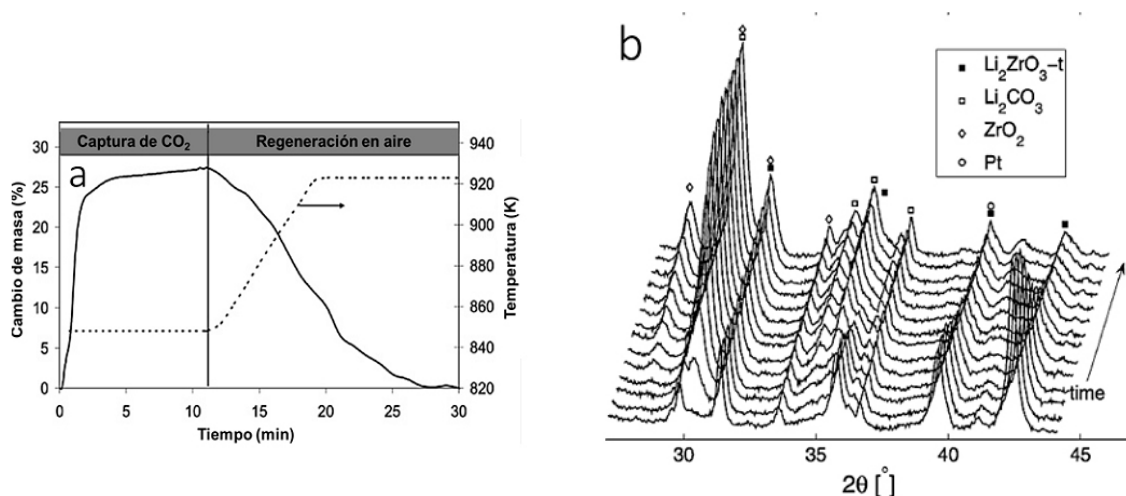


Figura 7. a. Curva de absorción-desorción de CO_2 de $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ (presión parcial de CO_2 de 1 atm, 575°C , caudal = 100 mL/min.

Figura 7. b. Difractogramas de $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ luego de múltiples ciclos de absorción-desorción de CO_2 a 575°C y 650°C , respectivamente. Imágenes obtenidas de Ochoa-Fernández et al. [64], [65]

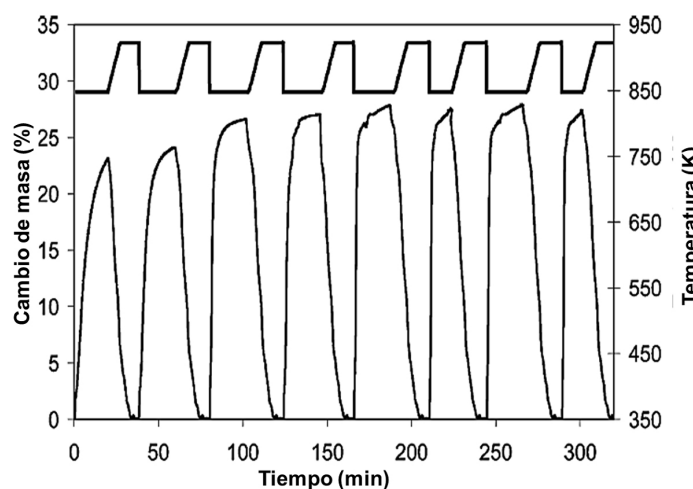


Figura 8. Estabilidad del $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ durante 8 ciclos de absorción-desorción de CO_2 a 575°C y 650°C , respectivamente. Imágenes obtenidas de Ochoa-Fernández et al. [64]

Finalmente, Ochoa-Fernández et al. [66] reportaron un estudio sobre la adición de K⁺ en la estructura del t-Li₂ZrO₃ nanocrystalino (t-Li₂ZrO₃-K), determinando que la adición de este metal alcalino nuevamente perfecciona la cinética de captura de CO₂, mientras que los tamaños medios de grano y de poro no resultan alterados. Los ensayos de absorción de CO₂, empleando muestras de t-Li₂ZrO₃ puro y de t-Li₂ZrO₃-K como absorbentes, se llevaron a cabo bajo un caudal de 100 mL/min, con presiones parciales de CO₂ de 0,3; 0,5 y 1 bar, a 575 °C, mientras que la etapa de desorción se realizó con una corriente de Ar puro a 630 °C.

Durante la etapa de absorción, el t-Li₂ZrO₃ mostró un aumento de entre 19-24 % p/p luego de 7 minutos a una presión parcial de CO₂ de 1 bar, mientras que al reducir la presión parcial de CO₂ a 0,5 bar se alcanzó un incremento de 14-18 % p/p luego de 15 minutos (y hasta 22 % p/p luego de 40 minutos), mientras que al reducir la presión a 0,3 bar se tardó 40 minutos en alcanzar 8-14 % p/p. Todas las muestras de t-Li₂ZrO₃ retuvieron el 90% de su capacidad luego de 100 ciclos de absorción-desorción [66]. Por otra parte, a pesar de que las muestras de t-Li₂ZrO₃-K (dopadas con 10-12,5 % molar de K⁺) mostraron menor capacidad de absorción bajo una presión parcial de CO₂ de 1 bar (19 % p/p luego de 5 minutos), al disminuir la presión a 0,3 bar el incremento de masa fue del 16-17 % p/p luego de 20-25 minutos, indicando una enorme mejora en la cinética de absorción de CO₂ [66].

Resulta de suma importancia controlar la cantidad de K⁺ porque aunque se acelere la cinética del proceso de absorción de CO₂, la capacidad máxima se reduce, al igual que la estabilidad estructural del material durante el ciclado. Ambos fenómenos ocurren debido a que la formación de fase líquida activa el crecimiento de grano durante la desorción a 630-650 °C, generando granos con un tamaño medio mayor a 100 µm y menor superficie específica. Estos efectos se vuelven muy notorios cuando se reemplaza el Li en un 25%. En contraste, incorporando una pequeña cantidad de ZrO₂ en exceso se favorece la estabilidad estructural del Li₂ZrO₃, ya que posiblemente el ZrO₂ podría actuar como moderador del crecimiento de grano durante la desorción. A partir de estas consideraciones, la composición K_{0,2}Li_{1,66}ZrO_{2,9}, lograda por una vía de síntesis química suave, a partir de una composición molar inicial K:Li:Zr de 0,12:1,8:1,0 y calcinando a 600 °C, muestra excelentes capacidad y cinética de absorción-desorción, sumado a su gran estabilidad estructural y ciclabilidad [66].

Finalmente, un estudio llevado a cabo mediante análisis termogravimétrico y térmico diferencial y difracción de rayos X, complementado con simulaciones computacionales, demostró que a pesar de que el Li₈ZrO₇ y el Li₆ZrO₇ absorben mayores porcentajes de CO₂ que el Li₂ZrO₃, se requieren de mayores temperaturas (tabla 3), y los mismos no se regeneran completamente durante la desorción del gas. En ambos casos se produce la formación parcial de Li₂ZrO₃ durante la desorción, consiguiendo que luego de múltiples ciclos de absorción-desorción el Li₂ZrO₃ sea el único LZO presente en el material. En consecuencia, las fases Li₈ZrO₇ y Li₆ZrO₇ no son materiales aplicables a gran escala, convirtiendo al Li₂ZrO₃ en el único LZO con potencial utilización como material de captura industrial de CO₂ [67].

Reacción	Absorción CO ₂ (% p/p)	T (°C) (P _{CO2} = 0,1 bar)	ΔH (KJ/mol)	ΔG (KJ/mol)
$\frac{1}{4} \text{Li}_8\text{ZrO}_6 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{4} \text{ZrO}_2$	72,50	817	-200,76	-151,60
$\frac{2}{5} \text{Li}_8\text{ZrO}_6 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \frac{1}{5} \text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$	45,31	977	-220,04	-172,55
$\frac{1}{3} \text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \frac{2}{3} \text{ZrO}_2$	39,28	607	-169,50	-117,56
$\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + 2 \text{Li}_2\text{ZrO}_3$	13,09	837	-191,37	-145,00
$\text{Li}_2\text{ZrO}_3 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_2$	28,75	507	-158,56	-103,85

Tabla 3. Capacidades máximas teóricas de absorción de CO₂, para las fases indicadas, junto a las temperaturas requeridas para que la captura de este gas sea espontánea cuando la presión parcial de CO₂ es de 0,1 bar y valores de ΔH y ΔG a 25 °C. Tabla obtenida de Duan y Lekse [67].

4. Importancia de los LZO en la innovación tecnológica de baterías

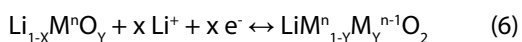
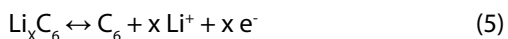
Todas las baterías están constituidas por dos electrodos, de composición y potencial electroquímico diferente, cuyas superficies no se encuentran en contacto directo sino que se conectan entre sí a través de un medio conductor de iones, denominado electrolito. Cuando ambos electrodos son conectados a un dispositivo eléctrico por medio de un circuito externo, los electrones fluyen espontáneamente a través de éste desde el electrodo negativo o ánodo, el cual se oxida, hacia el electrodo positivo o cátodo, el cual se reduce. Al mismo tiempo, iones de cargas opuestas son transportados a través del electrolito para mantener constante el balance de carga entre ambos electrodos. En el proceso, las baterías suministran una determinada cantidad de energía eléctrica que depende de su voltaje y capacidad, que a su vez dependen de la composición química de los electrodos y electrolito. La energía almacenada dentro de la batería puede incrementarse mediante el aumento de la diferencia de potencial entre ambos electrodos, que se consigue modificando sus composiciones químicas, disminuyendo la masa y/o el volumen de todos los componentes de la misma, incrementando así la densidad de energía, y evitando que los electrones se consuman en reacciones secundarias dentro de la batería [68].

En las baterías secundarias o recargables, cuando se aplica una diferencia de potencial (voltaje) opuesta y más elevada que el valor de voltaje entre ambos electrodos, la misma se recarga. En las baterías recargables más utilizadas, de níquel/hidruro metálico (Ni-MH) y de ion-litio (BIL), es el mismo ion que se intercambia reversiblemente entre los electrodos a través del electrolito, con el consecuente intercambio de electrones entre los electrodos, a través de un circuito externo conectado a un dispositivo eléctrico.

En la actualidad, las baterías de Ni-MH están siendo reemplazadas por las BIL casi en su totalidad. Miles de millones de BIL se emplean hoy en dispositivos electrónicos portátiles, como celulares, tablets, computadoras, etc, y en el mercado automotor [68].

Las BIL están constituidas por materiales de intercalación en sus electrodos. El cátodo por lo general presenta como material activo un óxido o fosfato mixto de Li y otro metal (LiM_xO_y y LiMPO_4), como LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 y LiFePO_4 , y un ánodo generalmente compuesto de carbono, como el grafito. El electrolito consta de una sal de Li^+ (LiPF_6 , LiBF_4 y LiClO_4) disuelta en una mezcla de solventes orgánicos, como carbonatos de etileno (CE), propileno (CP) y dimetilo (CDM). Entre los electrodos se inserta un separador polimérico, generalmente polipropileno, que está embebido en el electrolito líquido y su función es impedir el contacto físico entre los electrodos (y así evitar que la batería entre en estado de cortocircuito) y, simultáneamente, permitir que los iones Li^+ migren entre los electrodos en los ciclos de carga-descarga. El separador debe ser plano, fino y con permeabilidad uniforme, para asegurar buena conductividad iónica y uniformidad en la distribución de cargas. Estas dos condiciones evitan que en la interfase entre el ánodo y el electrolito cristalicen estructuras de Li metálico en forma de aguja, denominadas dendritas. Un sinnúmero de investigaciones se han destinado para impedir la formación de dendritas en el ánodo ya que pueden perforar el separador polimérico y generar el estado de cortocircuito interno de la batería, representando una potencial fuente de peligro [69].

En la figura 9 se muestra un esquema de una batería de ion-Li convencional. Durante la descarga de una BIL, el Li^+ alojado entre las láminas del ánodo de grafito se desintercalan de la estructura, suministrando al mismo tiempo un electrón al circuito externo (reacción 5). Los iones Li^+ difunden a través de la solución electrolítica hacia el cátodo, en donde se combinan con el LiMO_2 durante la reducción del mismo, aceptando el electrón del circuito externo (reacción 6). En el proceso total, los iones Li^+ se desintercalan del ánodo y se incorporan en el cátodo, generando corriente eléctrica [69].



Algunas de las principales desventajas de las actuales BIL es la utilización de solventes orgánicos en el electrolito y el separador plástico. Durante el ciclado, en el interior de las BIL se pueden formar gases (CO y CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , entre otros) debido a la descomposición del electrolito [71], [72]. La evolución de todos estos gases incrementa la presión interna de la batería y causa que la misma se hinche y que se fisure su envoltura externa, filtrando al exterior los solventes tóxicos. Además, como las reacciones de formación de los mismos son exotérmicas, sumado a que los dispositivos electrónicos producen calor durante su funcionamiento, el incremento excesivo de la temperatura y presión interna puede terminar en incendios y explosiones. Ambos incidentes fueron observados en dispositivos en los que falló el sistema de corte de carga y descarga de la batería o en dispositivos con disipación de calor ineficiente [71]. A su vez, cuando el calor interno de la batería alcanza los 120-130 °C, el separador se rompe y las interfases electrodo-electrolito se descomponen, provocando el contacto directo entre ambos electrodos, ocasionando la óxido-reducción directa y descontrolada de los mismos y generando la liberación excesiva de calor. La ruptura del separador también puede ser inducida por un fuerte golpe y por la formación de dendritas en la interfase ánodo-electrolito durante el ciclado [72].

Desde su introducción en el mercado en 1991, múltiples estrategias se investigan para aumentar la capacidad, voltaje de funcionamiento y ciclabilidad de las BIL y reemplazar los electrolitos líquidos para dar respuesta a las nuevas demandas de baterías que genera la transición energética a nivel mundial.

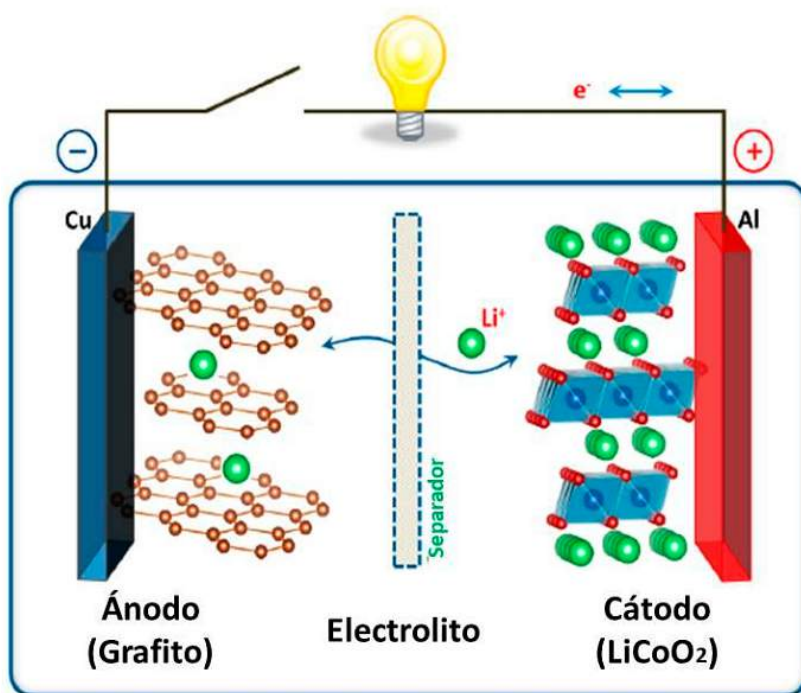


Figura 9. Diagrama de una batería de ion-Li convencional. Imagen obtenida de Goodenough y Park (2013)[70].

4.1. Utilización de los LZO en ánodos con mayor rendimiento electroquímico

En la última década, el Li_2ZrO_3 ha cobrado interés como material anódico ya que muestra gran estabilidad estructural y experimenta mínima variación de volumen, (cerca al 0,3 %, durante el ciclado), es estable frente a los electrolitos líquidos que contienen sales de flúor disueltas en solventes orgánicos, posee un alto coeficiente de difusión de Li^+ ($3,165 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{S}$ durante la reducción y $3,919 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{S}$ durante la oxidación) y su capacidad teórica es de 348 A.h.Kg^{-1} , valor muy cercano al del grafito (372 A.h.Kg^{-1}). A su vez, el Li_2ZrO_3 podría prevenir la formación de dendritas de Li en el ánodo [73]. A partir de estas cualidades, se ha estudiado la formación de compositos de Li_2ZrO_3 y grafito ($\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-C}$) [73] y silicio ($\text{Li}_2\text{ZrO}_3\text{-Si}$) [74], además de su aplicación como recubrimientos de ánodos de óxidos metálicos, como el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [75].

Se ha observado la merma de la capacidad de carga e incremento de la resistencia interna de las baterías luego de su utilización durante múltiples ciclos de carga-descarga. Los fenómenos que originan esta pérdida de rendimiento es la formación de interfases sólidas poco conductoras entre el electrolito líquido y el ánodo de grafito, junto con la deposición irreversible de Li metálico y otros metales en este último. Para suprimir o retrasar ambos fenómenos, un estudio comparó la estabilidad electroquímica entre una batería constituida por un ánodo de grafito y otra por un ánodo de grafito y Li_2ZrO_3 . En ambos casos se utilizó un cátodo de LiFePO_4 y un electrolito líquido de LiPF_6 disuelto en carbonatos. Ambas baterías se sometieron a 50 ciclos de carga-descarga, en el rango de voltaje de 2,5-3,65 V, a una velocidad de 1 C. En dicho estudio se comprobó que, en las condiciones ensayadas, el ánodo de grafito presentó un valor de capacidad inicial de 124 A.h.Kg⁻¹ y retuvo el 57,7 % de ese valor (72 A.h.Kg⁻¹) luego del ciclado, mientras que por medio del conformado de un compuesto de grafito con 20 % p/p de Li_2ZrO_3 la capacidad inicial fue de 116 A.h.Kg⁻¹ y la retención del 62,1 % (72 A.h.Kg⁻¹). Aunque estos valores finales resultaron iguales, debido a que la capacidad inicial del grafito es mayor, el ánodo de Li_2ZrO_3 -C retiene mayor capacidad, indicando la estabilización del grafito. A su vez, el cambio de volumen que experimentó el ánodo durante el ciclado fue 3 % menor cuando se incorporó 20 % p/p Li_2ZrO_3 [73].

Existe un gran interés en emplear ánodos de Si puro debido a que posee una capacidad teórica a temperatura ambiente de 3579 A.h.Kg⁻¹. Sin embargo, el electrodo de Si puro presenta una caída rápida de este valor durante el ciclado debido a la gran variación volumétrica que experimenta y a la descomposición irreversible del electrolito líquido cuando se encuentra en contacto con este ánodo. En consecuencia, se ha estudiado la estabilización del Si mediante la conformación de composites Si-grafito (Si-C), aunque no resultó suficiente. Realizando el ciclado en el rango de voltaje de 0,02-1,5 V, a una velocidad de 5 C, el ánodo de Si-C muestra una capacidad inicial de 825 A.h.Kg⁻¹, que cae bruscamente a 610 A.h.Kg⁻¹ luego del primer ciclo y que continúa disminuyendo a menos de 400 A.h.Kg⁻¹ luego de 70 ciclos. Esto se debe a que el compo Si-C es reactivo frente a los electrolitos líquidos y a que sufre de gran variación volumétrica durante el ciclado, promoviendo la formación irreversible de interfases porosas y micro-agrietadas, con alto contenido de F y P en su composición atómica, y de gran resistividad iónica [74]. Positivamente, al realizar un fino recubrimiento de Li_2ZrO_3 sobre este ánodo (Li_2ZrO_3 -Si-C) se ha observado un rendimiento electroquímico superior y mayor reversibilidad química durante el ciclado. En las mismas condiciones de ciclado que para el ánodo de Si-C, el ánodo de Li_2ZrO_3 -Si-C mostró menor capacidad inicial (544 A.h.Kg⁻¹), pero retuvo hasta el 97,4% de ese valor (530 A.h.Kg⁻¹) luego de 70 ciclos de carga-descarga. Esto se debe a que el Li_2ZrO_3 es menos reactivo químicamente frente a los electrolitos líquidos convencionales, a que otorga estabilidad estructural, a que impide la variación volumétrica del Si-C que origina micro-fisuras, y a que promueve la formación de una película de SiO_x que otorga aún mayor estabilidad durante el ciclado [74].

Se ha reportado la fabricación de un ánodo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ recubierto con una fina capa de Li_2ZrO_3 , de 5-10 nm de espesor. Dicho ánodo no presenta variación volumétrica ni exhibe crecimiento dendrítico durante el ciclado, además de que es resistente químicamente a los electrolitos de sales de flúor disueltas en solventes orgánicos, comúnmente empleados en las BIL. Su comportamiento electroquímico fue evaluado durante 100 ciclos de carga-descarga, en el rango de voltaje de 1,0-2,5 V, a una velocidad de 0,1 C, mostrando una capacidad inicial de 168 A.h.Kg⁻¹, que es superior a la del ánodo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ puro (150 A.h.Kg⁻¹) y una retención porcentual de la capacidad del 96,4%. El rendimiento electroquímico mejorado se debe a que el Li_2ZrO_3 provee de canales de migración rápida de iones Li^+ , a su vez que la interfase generada entre el ánodo y el electrolito líquido posee menor resistividad iónica [75].

4.2. Utilización de los LZO en cátodo con mayor rendimiento electroquímico

El material catódico más empleado en la actualidad es el LiCoO_2 , que provee más de 500 ciclos de carga-descarga reteniendo entre el 80-90 % de su capacidad inicial (~140 A.h.Kg⁻¹) [69]. En paralelo, existe una búsqueda continua para encontrar un cátodo con mayor potencial electroquímico (vs Li^+/Li), que sea menos reactivo frente a los electrolitos líquidos, que presente mayor capacidad inicial y luego de múltiples ciclos de carga-descarga (mayor retención), y que posea un menor contenido de cobalto, debido a que es un metal escaso y tóxico. Hoy por hoy,

los materiales más apropiados se engloban dentro de la familia de los óxidos no estequiométricos de litio, níquel, cobalto y manganeso, de fórmula $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (LNCMO) [71]. No obstante, a pesar de presentar valores elevados de potencial electroquímico, capacidad de carga y densidad energética, los LNCMO son materiales catódicos muy activos químicamente y, durante el ciclado de la batería, son propensos a descomponerse irreversiblemente en contacto con los electrolitos convencionales, liberando metales de transición en el medio electrolítico, al mismo tiempo que se genera HF y que se forman interfases sólidas poco conductoras entre el cátodo y el medio electrolítico. En adición, los metales disueltos pueden difundir por el electrolito líquido y depositarse en el ánodo, disminuyendo su actividad electroquímica. En consecuencia, estos procesos son responsables de la caída de la capacidad de carga y aumento de la resistencia interna de la batería luego de su utilización durante múltiples ciclos de carga y descarga, y se potencian cuando la batería opera a mayores voltajes y temperaturas [76]–[79].

Cátodo	Ciclos/rango de voltaje	Capacidad catódica inicial (25 °C)	Retención luego del ciclado
LiCoO_2	500/3.0-4.2 V	140 A.h.Kg ⁻¹ (teórico)	80-90 %
LiMn_2O_4 -3% Li_2ZrO_3	100/3.0-4.4 V	129.5 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (55 °C)	90.2 %
LiMn_2O_4		125.2 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (55 °C)	58.0 %
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ - Li_2ZrO_3	100/2.5-4.4 V	104.8 A.h.Kg ⁻¹ a 50 C	89.3 %
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$		70 A.h.Kg ⁻¹ a 50 C	20.7 %
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ - Li_2ZrO_3		156.8 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C	91 %
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$		139.8 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C	75.5 %
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ - Li_2ZrO_3		83.6 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C	73.8 %
		(-25 °C)	
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$		29.3 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C	9.9 %
		(-25 °C)	
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ - Li_2ZrO_3		176.7 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (60 °C)	91 %
$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$		162.9 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (60 °C)	90 %
$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ -1% Li_2ZrO_3	50/3.0-4.5 V	155 A.h.Kg ⁻¹ a 0.8 C (50 °C)	96 %
$\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$		115 A.h.Kg ⁻¹ a 0.8 C (50 °C)	74 %
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ -2% Li_2ZrO_3	1000/3.5-4.95 V	123.2 A.h.Kg ⁻¹ a 5 C	82.4 %
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$		121.8 A.h.Kg ⁻¹ a 5 C	66.1 %
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ -5% Li_2ZrO_3	100/3.0-4.4 V	174 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C	97 %
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$		163 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C	88 %
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ -5% Li_2ZrO_3		180 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (55 °C)	78 %
$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$		181 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C (55 °C)	44 %
$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ -0.5%LZO	100/3.0-4.5 V	193 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C	91 %
$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$		184 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C	89 %
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ -5%LZTO	150/2.75-4.40 V	181.4 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C	83.0 %
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ -5% Li_2ZrO_3		174.5 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C	80.9 %
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$		179.8 A.h.Kg ⁻¹ a 1 C	68.9 %
Y- Li_8ZrO_6 -C	100/1.30-4.50 V	200 A.h.Kg ⁻¹ a 0.2 C	50 %

Tabla 4. Parámetros electroquímicos de algunos cátodos de LZO- $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (LZO-LNCMO) reportados en bibliografía [69], [76]–[83].

Para suprimir o apaciguar las reacciones entre los LNCMO y el electrolito líquido, se ha propuesto la deposición de recubrimientos ultra-delgados y homogéneos de Li_2ZrO_3 sobre los LNCMO para mejorar su rendimiento electroquímico durante el ciclado de la batería. Debido a que el Li_2ZrO_3 es un material que presenta gran inercia química y estabilidad mecánica, sumado a que no experimenta variación volumétrica durante el ciclado, este cerámico actúa como una coraza que le otorga estabilidad química, micro-estructural, volumétrica y térmica al cátodo

[76]–[82]. A su vez, el Li_2ZrO_3 mejora el transporte iónico entre el electrolito y el cátodo ya que le facilita canales de migración de Li^+ , aunque la masa depositada en el electrodo debe ser de hasta el 5 % p/p y el recubrimiento formado debe tener un espesor de 5-50 nm para no ralentizar los mecanismos de transferencia de carga durante la óxido-reducción del electrodo [76]. Como se detalla en la tabla 4, los cátodos protegidos con Li_2ZrO_3 presentan valores de capacidad de carga más elevados y retienen mayores porcentajes de este valor durante el ciclado que los LNCMO no recubiertos [76]–[82]. El efecto protector del Li_2ZrO_3 ha demostrado ser efectivo en el rango de temperaturas desde -20 hasta los 60 °C, y a velocidades de ciclado de ciclado desde 0,1 hasta 50 C [80].

Además de la utilización de Li_2ZrO_3 como recubrimiento de cátodos, el Li_8ZrO_6 dopado con Ytrio (Y) fue planteado como posible material para la fabricación de cátodos debido a que dispone de una estructura adecuada para que ocurran los procesos reversibles de extracción e intercalación de iones Li^+ durante la carga y descarga de la batería [83]. A su vez, el Li_8ZrO_6 posee una capacidad teórica elevada (220 A.h.Kg⁻¹) debido a su gran densidad de átomos de Li (5,91x10²² At/cm³). Por otra parte, la conductividad iónica del Li_8ZrO_6 a temperatura ambiente es sumamente baja (10⁻¹¹ S/cm), pero puede acrecentarse disminuyendo el tamaño de grano, mediante el dopado con Y, y constituyendo compositos nano-estructurados a través de su mezclado con carbones conductores. El dopado con Y mejora el rendimiento electroquímico del Li_8ZrO_6 debido a que la sustitución de iones Zr^{+4} por iones Y^{+3} genera vacancias de O^{2-} dentro de la estructura, que constituyen los canales de migración del Li^+ , facilitando el transporte de este ion. Luego, el mezclado del Y- Li_8ZrO_6 con carbón conductor (*Super P*) permite la fabricación de compositos (Y- Li_8ZrO_6 -C) de alta conductividad iónica que pueden emplearse como cátodos. Es fundamental que el composito posea una estructura homogénea nano-estructurada que le otorgue una elevada relación superficie/volumen de grano para lograr el íntimo contacto entre el Li_8ZrO_6 y el carbón y así reducir las distancias de los canales de migración de Li^+ dentro del material [83].

Empleando simulaciones computacionales se ha demostrado que durante la carga de la batería, el Li_8ZrO_6 experimenta la pérdida de iones Li^+ y adquiere composición no estequiométrica, de fórmula $\text{Li}_{8-x}\text{ZrO}_6$ ($0 < x < 1$), como resultado de la formación de fases con menor contenido de Li (Li_7ZrO_6 y Li_6ZrO_6) dentro de la estructura. El cambio de volumen del proceso es mínimo y el voltaje de carga calculado se encuentra en el rango de 4,0-4,2 V (vs Li/Li^+). Luego, durante la descarga de la batería el Li_8ZrO_6 vuelve a regenerarse alrededor de los 2,6 V (vs Li/Li^+) [83].

4.3. Baterías de Li de estado sólido: nueva generación de baterías

Las baterías de Li de estado sólido (BLES, por sus siglas en inglés) se postulan como solución a las limitaciones de las BIL antes mencionadas [84]–[86]. El funcionamiento de ambas baterías es semejante [85], [87], pero en las BLES el electrolito líquido es reemplazado por uno sólido, convirtiéndose en la pieza fundamental ya que funciona como separador de los electrodos y como conductor de iones entre ellos [85], [87]. Al emplear un electrolito sólido, la batería resulta más compacta, por lo que se eleva su densidad energética, se torna más estable mecánica y térmicamente, soportando vibraciones, golpes y temperaturas superiores a los 200 °C. Además, se vuelve sumamente segura debido a la ausencia de solventes orgánicos, tóxicos e inflamables [87] y no requiere el sellado hermético que impide el escape de líquidos, reduciéndose así su costo de fabricación.

Más aún, la incorporación de un electrolito sólido permite la implementación de Li metálico como ánodo [86], [87]. El Li metálico tiene una capacidad teórica de 3860 A.h.Kg⁻¹, que es 10 veces superior a la del grafito (372 A.h.Kg⁻¹), y tiene el potencial electroquímico estándar más negativo (-3,040 V Vs H^+/H_2), por lo que se podrían fabricar baterías de mayor voltaje y densidad energética. Sin embargo, aún no pudo hallarse una composición de electrolito sólido que no reaccione con este ánodo o que evite la generación de dendritas [86], [87]. Otro desafío es encontrar una composición de electrolito sólido cuya conductividad iónica a temperatura ambiente (actualmente de 10⁻⁵-10⁻³ S/cm) sea comparable a la de los electrolitos líquidos convencionales (10⁻² S/cm), y que al mismo tiempo, permita evitar la formación de interfases de alta resistencia eléctrica en la zona de contacto entre los electrodos y el electrolito sólido [85].

Los LZO cobraron interés como electrolitos sólidos debido a que presentan excelente

Compuesto	ΔT (° C)	E_a (KJ/mol)
Li_2ZrO_3	300-440	99.3
	460-600	13.2
	$T < 430$	98.4
	$T > 430$	13.8
	400	95.5
$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$	400	88.3
$\text{Li}_{0.5}\text{Ca}_{0.75}\text{ZrO}_3$	300-600	83
$\text{Li}_{0.5}\text{Zn}_{0.75}\text{ZrO}_3$	300-600	85
$\text{Li}_{1.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$	300-600	116
$\text{Li}_{2.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Y}_{0.5}\text{O}_3$	300-600	119
$\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$	300	120.6
	320-600	83.8
	400-600	79.4
$\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ (nanofibras)	200-400	63.9
$\text{Li}_{5.85}\text{Zr}_{1.85}\text{Ta}_{0.15}\text{O}_7$	300	91.7
$\text{Li}_{5.85}\text{Zr}_{1.85}\text{Nb}_{0.15}\text{O}_7$	300	95.5
Li_8ZrO_6	300-400	109.6
	$T < 400$	109.6
	$T > 430$	78
	$T < 400$	99
	$T > 430$	80
$\text{Li}_{7.86}\text{Mg}_{0.07}\text{ZrO}_6$	400-600	65
$\text{Li}_{7.9}\text{Sr}_{0.05}\text{ZrO}_6$	400-600	68
$\text{Li}_8\text{Zr}_{0.93}\text{Ce}_{0.07}\text{O}_6$	400-600	72
$\text{Li}_{7.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_6$	400-600	52
$\text{Li}_{7.98}\text{Zr}_{0.98}\text{V}_{0.02}\text{O}_6$	$T < 400$	75
	$T > 430$	50

Tabla 5. Valores de energías de activación (E_a) para el transporte de Li^+ de los LZO en distintos rangos de temperatura, recopilados de bibliografía [89]–[100].

comportamiento mecánico, son estables frente a los óxidos empleados como cátodos y son inertes termodinámicamente frente al Li metálico por encima de los 300 °C [88], sumado a que presentan gran contenido de Li^+ en sus estructuras. Sin embargo, los LZO en estado puro son pobres conductores de iones Li^+ a temperatura ambiente ya que sus valores de energía de activación (E_a) para la difusión de Li^+ a temperaturas menores a los 400 °C son relativamente elevados (90-120 KJ/mol) (tabla 5).

A temperatura ambiente, la conductividad iónica (σ_{ionic}) del Li_8ZrO_6 es de 1×10^{-11} S/cm [101], mientras que el Li_2ZrO_3 y el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_6$ poseen valores de σ_{ionic} del orden de 10^{-9} y 10^{-8} S/cm a 100 °C, respectivamente [22]. Estos valores resultan sumamente bajos en comparación de uno de los electrolitos sólidos más prometedores actualmente para la fabricación de BLEs, el zirconato de litio y lantano o LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$). Este compuesto fue reportado por primera vez en el 2011 y pertenece al sistema ternario $\text{Li}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$, posee una estructura del tipo granate (en inglés, *garnet*) y tiene un valor de σ_{ionic} a temperatura ambiente del orden de 10^{-4} S/cm, sumado

a que también es estable frente al ánodo de Li metálico. El LLZO no será reseñado en este manuscrito, aunque puede encontrarse un gran número de publicaciones del mismo en bibliografía [102], [103].

Retomando con los LZO, a temperaturas más elevadas pueden alcanzarse valores de $\sigma_{\text{iónic}}$ del orden de 10^{-4} S/cm, aunque se requiere de temperaturas de entre 300-400 °C en el caso del Li_8ZrO_6 [89], mientras que el Li_2ZrO_3 y el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_6$ son menos conductores y requieren temperaturas de entre 400-500 °C [90], [104]. A través del dopado de estos compuestos con metales alcalinotérreos y de transición interna y tierras raras puede disminuirse la E_a y reducirse la temperatura necesaria para activar el proceso de transporte de Li^+ . De esta forma, mediante el dopado del $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_6$ con Y^{+3} , In^{+3} , Zn^{+2} , Nb^{+5} y Ta^{+5} pueden alcanzarse valores de $\sigma_{\text{iónic}}$ del orden de 10^{-4} S/cm a 300 °C [91], [105], mientras que dopando al Li_8ZrO_6 con Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ce^{+4} , Nb^{+5} y V^{+5} puede lograrse el mismo efecto [89], [90], [92]–[94]. Otros estudios doparon al Li_2ZrO_3 con iones Ca^{+2} , Zn^{+2} , Y^{+3} , Ti^{+4} y Nb^{+5} , aunque los incrementos en la $\sigma_{\text{iónic}}$ no resultaron significativos [95], [106]. A partir de estos resultados es importante destacar que los LZO sólo podrán ser empleados como electrolitos sólidos a temperatura ambiente si se los combina con otros cerámicos para formar composites.

Por otro lado, los LZO podrían tener potencial aplicación como recubrimientos cerámicos estabilizadores de electrolitos sólidos. Se ha reportado la fabricación de una BLES empleando un cátodo de composición $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ y un electrolito sólido de $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ (80:20 molar), el cual posee elevada conductividad iónica ($\sim 10^{-3}$ S/cm a 20 °C) y nula resistencia eléctrica en los bordes de grano a temperatura ambiente. Como este mismo es sumamente reactivo y forma interfases de gran resistencia iónica en contacto con los cátodos del tipo LNCMO, se depositó un recubrimiento delgado (6-8 nm de espesor) de Li_2ZrO_3 sobre el cátodo y el electrolito sólido. La celda se completó con un cátodo convencional de grafito y se la evaluó durante 100 ciclos de carga y descarga a temperatura ambiente (25 °C), a voltajes de entre 2,5-4,0 V y a una velocidad de ciclado de 0,1 C. Bajo estas condiciones, la capacidad de carga inicial del cátodo resultó de 120 A.h.Kg⁻¹ y luego de 100 ciclos el cátodo retuvo el 91,7% de ese valor. Además, a 25 y 60 °C, la batería completa mostró valores iniciales de capacidad de carga de 110 y 125 A.h.Kg⁻¹, respectivamente, sumado a que estos valores se redujeron en un 20 y 15% luego del ciclado [107].

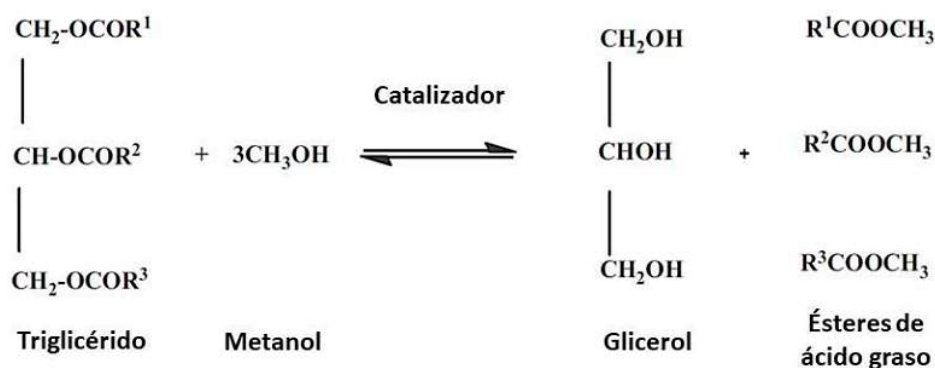
Estos resultados evidencian que los revestimientos ultra-delgados de LZO podrían estabilizar a los electrolitos sólidos, representando una contribución necesaria para el desarrollo de las BLES. Por otra parte, los electrodos recubiertos de LZO, mencionados en las secciones anteriores, también pueden emplearse como constituyentes de estas baterías ya que el recubrimiento les otorga estabilidad química frente a los electrolitos sólidos. A modo de ejemplo, en un estudio publicado muy recientemente se detalló la fabricación de una BLES compuesta por un ánodo de aleación de $\text{Li}_{0.5}\text{In}$, un electrolito sólido de $\text{Li}_7\text{P}_2\text{S}_8\text{I}$ ($\sigma_{\text{iónic}} = 1,28 \times 10^{-3}$ S/cm a 25 °C) y un cátodo de $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (LNCMO) recubierto con 3% p/p de Li_2ZrO_3 en forma de película delgada. La batería fue ensayada a temperatura ambiente en el rango de voltaje de 2,38-3,68 V, durante 20 ciclos de carga y descarga, a una velocidad de 0,1 C. Además, se comparó el desempeño electroquímico entre el cátodo de LNCMO puro y el recubierto con Li_2ZrO_3 . Luego del ciclado, el LNCMO puro sólo retuvo el 19,5 % de su capacidad inicial (127,0 A.h.Kg⁻¹ a 0,1C), mientras que el LNCMO recubierto con 3% p/p de Li_2ZrO_3 retuvo el 71,8% del valor inicial (136,3 A.h.Kg⁻¹ a 0,1 C), indicando que el Li_2ZrO_3 continúa suprimiendo la generación de interfases de gran resistencia iónica sobre el cátodo, aún en contacto con electrolitos sólidos [108].

5. Otras aplicaciones de los LZO

5.1 Producción catalítica de biocombustibles

En el actual contexto de agotamiento de fuentes fósiles, la búsqueda de combustibles renovables alternativos a partir de biomasa ha llamado la atención. Los triglicéridos presentes en aceites y grasas son compuestos derivados del glicerol que contienen entre 12 y 24 átomos de carbono [8]. A pesar de que almacenan gran cantidad de energía en sus enlaces, no pueden utilizarse directamente en un motor debido a su elevada viscosidad y baja volatilidad, y deben

ser transformados de manera catalítica previamente a su utilización como combustibles. De esta forma, el biocombustible o biodiésel se obtiene a través de la reacción de transesterificación catalítica de los triglicéridos presentes en aceites y grasas con un alcohol simple, como metanol o etanol (reacción 7) [9], [109], [110].



(7)

Los catalizadores que se utilizan en la industria de los biocombustibles se clasifican en homogéneos, enzimáticos y heterogéneos [109]. Los primeros no son reutilizables y se requiere de subsecuentes pasos de neutralización, separación y purificación del producto obtenido, implicando grandes pérdidas de tiempo y de enormes gastos de agua [109], [111]. En ese sentido, los biocatalizadores o enzimas presentan importantes ventajas, sin embargo, son sistemas muy costosos y requieren de tiempos de reacción de uno o varios días para lograr conversiones superiores al 95%. A su vez, son difíciles de recuperar y reutilizar, por lo que los vuelven ineficientes a escala industrial [109], [112]. Ante estas dificultades los sistemas catalíticos heterogéneos se presentan como alternativas viables. En la catálisis heterogénea, el material catalizador y el medio de reacción se encuentran en distintas fases y la reacción ocurre sobre la superficie del catalizador. Los catalizadores heterogéneos son generalmente sólidos y fáciles de filtrar por lo que se evita el post-procesamiento del producto de reacción una vez finalizado el proceso. Además, los catalizadores heterogéneos son seguros de usar, fáciles de almacenar y transportar, y se pueden reciclar y reutilizar de manera simple, al mismo tiempo que no producen productos secundarios por reacción con los ácidos grasos libres que contaminan el biocombustible. Por lo tanto, mediante su implementación es posible reducir los tiempos y costos de producción, al mismo tiempo que el proceso se vuelve más ecológico debido a la reducción de efluentes [109], [110].

En la última década, se han publicado varios estudios sobre la utilización de LZO como catalizadores heterogéneos, mostrando gran interés como sustitutos de los catalizadores homogéneos convencionales. Empleando Li_2ZrO_3 como catalizador en la transesterificación de los aceites de soja, algodón y canola se alcanzaron porcentajes de conversión de triglicéridos en ésteres de ácidos grasos mayores al 95% en tiempos cortos, cercanos a 1 hora, y a temperaturas bajas de entre 60-70 °C, sumado a que pudo ser reutilizado durante 9 ciclos catalíticos sin que la conversión caiga por debajo del 90% [111], [113]–[116].

La fase monoclinica resultó ser más activa que la fase tetragonal y, a su vez, ambas fases resultaron ser más activas que el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ [113]. En cambio, el m-ZrO₂ utilizado como soporte no logró acelerar la reacción de transesterificación de triglicérido sin la adición de iones Li⁺ u otros metales alcalinos en sus sitios activos [111], [114], [115].

Por otra parte, grandes cantidades de glicerol de alta pureza pueden obtenerse directamente como producto secundario de la transesterificación de grasas y aceites. No obstante, no es un producto económicamente apreciado. Recientemente, se logró producir carbonato de glicerol (GLC) de manera directa y no tóxica por medio de la reacción de transesterificación del glicerol

con carbonato de dimetilo (CDM) catalizada por Li_2ZrO_3 a 95 °C, lográndose valores de conversión de hasta el 95% y sin la formación de productos secundarios [116]. Como el CGL es un compuesto relativamente nuevo que tiene potencial aplicación en la fabricación de polímeros [117], esta reacción podría resultar de suma importancia para otorgarle valor agregado al glicerol y lograr amortiguar los costos de producción del biodiesel [116].

5.2 Celdas de combustible

Una celda de combustible aire- H_2 es un dispositivo electroquímico que genera energía eléctrica a través de la reacción de formación de H_2O a partir de H_2 y O_2 . Como su funcionamiento no involucra procesos térmicos ni mecánicos, además de contribuir a la disminución de emisiones de CO_2 , logra eficiencias mayores a las máquinas térmicas, las cuales están limitadas por la eficiencia del ciclo de Carnot. A diferencia de una pila o batería en donde los reactivos se encuentran en su interior, las celdas de combustible son abastecidas externamente con los combustibles y oxidantes que se consumen durante la reacción electroquímica para generar corriente eléctrica y así impulsar eléctricamente un vehículo de manera ininterrumpida [10].

Tsuchiya et al. [118] reportaron que es posible utilizar un compuesto de Li_2ZrO_3 recubierto en platino (Pt) como sistema almacenador de H_2 , es decir, generar H *in situ* a partir de la adsorción y disociación catalítica de H_2O del aire y almacenarlo en su estructura, sin necesidad de contar con un suministro externo de H . La gran ventaja que presenta este material es que la adsorción de agua ocurre a presión y temperatura ambiente, mientras que el H y H_2O pueden ser desorbidos a temperaturas menores a 60 °C. Se cree que la formación de óxidos complejos de Pt-Li-Zr-O en la interface Pt/ Li_2ZrO_3 asociados a vacancias de oxígeno en la misma interface, podrían ser responsable de la disociación catalítica del H_2O y la consecuente acumulación de H dentro de la estructura. No obstante, aún son requeridos diversos estudios espectroscópicos y simulaciones computacionales para corroborar si la especie formada es H atómico, H_2 molecular o iones OH^- y para comprender el mecanismo de formación, absorción y liberación de la especie generada dentro del material [118].

5.3 Celdas solares sensibilizadas por colorante

Las celdas solares son dispositivos fotovoltaicos que transforman a los fotones de cierta longitud de onda provenientes del sol en electricidad. A diferencia de los paneles solares tradicionales fabricados a partir de semiconductores inorgánicos, las celdas solares sensibilizadas por colorante (CSSC) más modernas tienen la ventaja de no ser tan costosas, aunque su eficiencia energética es sumamente menor [119].

Una CSSC se compone de 5 componentes: un fotoelectrodo transparente a la luz visible, una lámina semiconductor inorgánica, un colorante orgánico sensibilizador, un electrolito (mediador redox) y el contraelectrodo o catalizador. Todos estos componentes se ensamblan formando un apilamiento laminar delgado compuesto de vidrio/semiconductor/colorante/electrolito/ contraelectrodo. Diversas investigaciones se están llevando a cabo para incrementar la eficiencia energética de las CSSC. Una estrategia es aplicar una lámina fluorescente y transparente sobre el fotoelectrodo. Los compuestos fluorescentes tienen la propiedad de absorber luz de determinada longitud de onda y luego emitirla parcialmente como luz de otra longitud de onda. Esta capa adicional podría absorber luz que no se encuentra en el rango de absorción primario del colorante y luego transferírsela parcialmente por medio de resonancia fluorescente (transferencia de Forster). Se ha reportado la fabricación de láminas transparentes y delgadas, de 0,10-0,13 mm de espesor, que contienen nanopartículas de Li_2ZrO_3 soportadas en una matriz de alcohol polivinílico (LZO-PVA), que emiten fluorescencia en la región de 320-440 nm [120]. El PVA es un polímero dieléctrico que estabiliza nanopartículas en su matriz e impide su aglomeración, y presenta buena estabilidad química, térmica y mecánica, por lo que se lo utiliza para fabricar láminas delgadas, flexibles y transparentes con aplicaciones optoelectrónicas. Además, el PVA es biodegradable, no-tóxico y soluble en agua, por lo que las láminas de LZO-PVA pueden fabricarse a partir del secado de suspensiones acuosas de Li_2ZrO_3 y PVA, evitando el uso de solventes tóxicos. El espectro de transmitancia de la lámina de LZO-PVA sólo muestra señales en el rango de 220-300 nm, por lo

que resulta transparente en la región del visible (400-700 nm). A su vez, la misma presenta absorción en la región del UV entre los 220-300 nm, que se incrementa con la concentración de las nanopartículas de Li_2ZrO_3 , mientras que emite fluorescencia en el rango 320-440 nm, cuya intensidad también se incrementa con la concentración del zirconato. De esta forma, el espectro de absorción de la lámina de LZO-PVA no se solapa con los espectros de absorción de los colorantes (300-900 nm), mientras que este espectro si se solapa con la emisión fluorescente de la lámina, sumado a que la misma es transparente y no afecta la penetración de luz en el fotoelectrodo. En consecuencia, las láminas de LZO-PVA tienen potencial aplicación como recubrimiento delgado fluorescente en CSSC para incrementar su eficiencia energética [120].

Conclusiones

En el presente artículo se hizo una revisión de cómo los LZO cobraron relevancia en la transición de la matriz energética hacia fuentes de energía renovables, desde la fusión nuclear hasta la fabricación de baterías de estado sólido, celdas de combustible de H_2 , paneles solares, catalizadores y materiales destinados a la absorción industrial del CO_2 .

Durante más de dos décadas el Li_2ZrO_3 fue considerado como posible candidato para ser aplicado como cerámico generador de T en reactores nucleares de fusión debido a su gran desempeño en la producción y liberación de T, a su excelente comportamiento termo-mecánico frente a la irradiación neutrónica prolongada a elevadas temperaturas, a su sumamente elevado punto de fusión ($\sim 1700^\circ\text{C}$), y a su inercia química frente a los cerámicos de Be multiplicadores de neutrones y aceros estructurales del reactor. A su vez, ha cobrado gran relevancia el Li_8ZrO_6 por su mayor densidad en átomos de Li y extremadamente alto rendimiento en la producción de T, sumado a sus muy buenas propiedades mecánicas, térmicas y químicas y su punto de fusión mayor a 1300°C . No obstante, el potencial riesgo de la activación gamma de los átomos de Zr, que puede producir isotopos radiactivos con tiempos de vida de miles de años, cuestiona la implementación de ambos cerámicos en el desarrollo de la fusión nuclear.

Por otra parte, el Li_2ZrO_3 podría emplearse como material absorbente selectivo de CO_2 a temperaturas relativamente elevadas en plantas termoeléctricas y en plantas de generación de H_2 . Debido a que la absorción de CO_2 ocurre entre los $400\text{-}600^\circ\text{C}$, no serían necesarios realizar los pasos de pre-enfriamiento de la mezcla gaseosa y de pre-separación del N_2 para capturar este gas, además de que el Li_2ZrO_3 es completamente regenerable entre los $650\text{-}700^\circ\text{C}$ y podría utilizarse durante múltiples ciclos de absorción-desorción. La fase tetragonal posee mayor velocidad de absorción que la fase monoclinica y, en ambos casos, la incorporación de 10-12,5% molar de K^+ en sus estructuras logra incrementar hasta 40 veces la velocidad de absorción de CO_2 . Además, tanto el Li_8ZrO_6 , como el Li_6ZrO_7 absorben mayores porcentajes de este gas con respecto al Li_2ZrO_3 , aunque requieren de mayores temperaturas y no son regenerables, por lo que no resultarían aplicables a gran escala.

Tanto en baterías de ion litio (BIL) como en baterías de litio de estado sólido (BLES) se ha implementado la deposición de recubrimientos ultra-delgados y homogéneos de LZO sobre cátodos de $\text{LNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ con el objetivo de suprimir o apaciguar su reactividad frente a los electrolitos, mejorando su rendimiento electroquímico durante el ciclado de la batería. Debido a que el Li_2ZrO_3 es un material que presenta gran inercia química y estabilidad mecánica, sumado a que no experimenta variación volumétrica durante el ciclado, este cerámico actúa como una coraza que le otorga estabilidad química, micro-estructural, volumétrica y térmica al cátodo, mejorando también el transporte iónico entre éste y el electrolito. A su vez, los LZO podrían tener potencial aplicación como recubrimientos cerámicos estabilizadores de electrolitos sólidos para anular la formación de interfases de alta resistencia eléctrica en la zona de contacto entre los electrodos y el electrolito sólido. Este es el mayor reto a superar si se quieren desarrollar BLES comerciales que sobrepasen la eficiencia electroquímica de las BIL convencionales.

En la última década se ha estudiado la implementación de los LZO en la producción de biocombustibles. Empleando Li_2ZrO_3 como catalizador en la transesterificación de los aceites de

soja, algodón y canola se alcanzaron porcentajes de conversión de triglicéridos en ésteres de ácidos grasos mayores al 95 % en tiempos cercanos a 1 hora y a temperaturas de entre 60-70 °C. Además, el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ también resultó catalíticamente activo, aunque no de manera tan eficiente como el Li_2ZrO_3 . A su vez, el Li_2ZrO_3 logra catalizar la reacción de conversión del glicerol en su respectivo carbonato, dándole gran valor agregado a este compuesto y amortiguando los costos de producción del biodiesel.

Por último, el Li_2ZrO_3 podría aplicarse en sistemas energéticos de emisión cero. Por una parte, el composito $\text{Li}_2\text{ZrO}_3/\text{Pt}$ tiene la propiedad de generar H_2 *in situ* a partir de la adsorción y disociación catalítica del H_2O del aire y almacenarlo en su estructura, por lo que podría tener potencial aplicación en la fabricación de celdas de combustible aire- H_2 . Por otra parte, el composito Li_2ZrO_3 -PVA podría aplicarse como recubrimiento transparente y fluorescente para incrementar la eficiencia energética de las CSSC.

Agradecimientos

El grupo de trabajo quiere agradecer al CONICET por financiar nuestros estudios doctorales y postdoctorales, al CETMIC y al INIFTA por brindarnos el espacio, insumos y compañerismo requeridos para nuestra formación y especialmente al Dr. Visintin por sus valiosos aportes y apoyo.

Referencias

- [1] J. Mohtasham, «Review Article-Renewable Energies», *Energy Procedia*, vol. 74, pp. 1289-1297, ago. 2015, doi: 10.1016/j.egypro.2015.07.774.
- [2] J. Morales Pedraza, «General Overview of the Energy Sector in the North America Region», en *Conventional Energy in North America*, Elsevier, 2019, pp. 1-87.
- [3] D. Y. C. Leung, G. Caramanna, y M. M. Maroto-Valer, «An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 39, pp. 426-443, nov. 2014, doi: 10.1016/j.rser.2014.07.093.
- [4] D. L. Greene, J. L. Hopson, y J. Li, «Have we run out of oil yet? Oil peaking analysis from an optimist's perspective», *Energy Policy*, vol. 34, n.º 5, pp. 515-531, mar. 2006, doi: 10.1016/j.enpol.2005.11.025.
- [5] P. Grammelis, N. Margaritis, y E. Karampinis, «Solid fuel types for energy generation», en *Fuel Flexible Energy Generation*, Elsevier, 2016, pp. 29-58.
- [6] T. R. Anderson, E. Hawkins, y P. D. Jones, «CO₂, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models», *Endeavour*, vol. 40, n.º 3, pp. 178-187, sep. 2016, doi: 10.1016/j.endeavour.2016.07.002.
- [7] European Commission y Directorate General for Research, *Fusion research an energy option for Europe's future*. Luxembourg: Publications Office, 2005.
- [8] A. Srivastava y R. Prasad, «Triglycerides-based diesel fuels», *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 4, n.º 2, pp. 111-133, jun. 2000, doi: 10.1016/S1364-0321(99)00013-1.
- [9] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, y N. M. N. Sulaiman, «The effects of catalysts in biodiesel production: A review», *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 19, n.º 1, pp. 14-26, ene. 2013, doi: 10.1016/j.jiec.2012.07.009.
- [10] A. Adnan Rashad *et al.*, «Hydrogen in fuel cells: An overview of promotions and demotions», *Interdiscip. J. Chem.*, vol. 2, n.º 2, 2017, doi: 10.15761/IJC.1000119.
- [11] G. P. Wyers y E. H. P. Cordfunke, «Phase relations in the system Li₂O-ZrO₂», *J. Nucl. Mater.*, vol. 168, n.º 1-2, pp. 24-30, oct. 1989, doi: 10.1016/0022-3115(89)90560-6.
- [12] M. Zocchi, I. N. Sora, L. E. Depero, y R. S. Roth, «A Single-Crystal X-Ray Diffraction Study of Lithium Zirconate, Li₆Zr₂O₇, a Solid-State Ionic Conductor», *J. Solid State Chem.*, vol. 104, n.º 2, pp. 391-396, jun. 1993, doi: 10.1006/jssc.1993.1174.
- [13] I. Abrahams, P. Lightfoot, y P. G. Bruce, «Li₆Zr₂O₇, a New Anion Vacancy ccp Based Structure, Determined by ab initio Powder Diffraction Methods», *J. Solid State Chem.*, vol. 104, n.º 2, pp. 397-403, jun. 1993, doi: 10.1006/jssc.1993.1175.
- [14] A. Skokan, «PHASE STABILITY INVESTIGATIONS IN THE CERAMIC BREEDER SYSTEMS Li₂O-Al₂O₃ and Li₂O-ZrO₂», en *Fusion Technology* 1990, Elsevier, 1991, pp. 772-776.
- [15] J. Schenck, «Neutron-Detecting Phosphors», *Nucleonics*, vol. 10, n.º 8, pp. 54-56, 1952.
- [16] R. Scholder, D. Rade, y H. Schwarz, «Über Zirkonate, Hafnate und Thorate von Barium, Strontium, Lithium und Natrium», *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 362, n.º 3-4, pp. 149-168, oct. 1968, doi: 10.1002/zaac.19683620306.
- [17] D. J. Suiter, «Lithium-based oxide ceramics for tritium-breeding applications», MDC-E-2677, 5781793, jun. 1983. doi: 10.2172/5781793.
- [18] G. Dittich y R. Hoppe, «Die Kristallstruktur von Li₂ZrO₃ und Li₂HfO₃», *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 371, n.º 5-6, pp. 306-317, dic. 1969, doi: 10.1002/zaac.19693710513.
- [19] J. L. Hodeau, M. Marezio, A. Santoro, y R. S. Roth, «Neutron profile refinement of the structures of Li₂SnO₃ and Li₂ZrO₃», *J. Solid State Chem.*, vol. 45, n.º 2, pp. 170-179, nov. 1982, doi: 10.1016/0022-4596(82)90273-0.
- [20] P. Quintana, J. Leal, R. A. Howie, y A. R. West, «Li₂ZrO₃: A new polymorph with the α-LiFeO₂ structure», *Mater. Res. Bull.*, vol. 24, n.º 11, pp. 1385-1389, nov. 1989, doi: 10.1016/0025-5408(89)90144-X.
- [21] R. Czekalla y W. Jeitschko, «Preparation and crystal structure of Li₆Zr₂O₇ and Li₆Hf₂O₇», *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 619, n.º 12, pp. 2038-2042, dic. 1993, doi: 10.1002/zaac.19936191212.
- [22] E. Hellstrom y W. Vangool, «Li ion conduction in Li₂ZrO₃, Li₄ZrO₄, and LiScO₂», *Solid State Ion.*, vol. 2, n.º 1, pp. 59-64, feb. 1981, doi: 10.1016/0167-2738(81)90021-7.
- [23] K. Persson, «Materials Data on Li₂ZrO₃ (SG:15) by Materials Project». LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), 2014, doi: 10.17188/1207897.
- [24] K. Persson, «Materials Data on Li₆Zr₂O₇ (SG:15) by Materials Project». LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), 2014, doi: 10.17188/1266097.
- [25] K. Persson, «Materials Data on Li₈ZrO₆ (SG:148) by Materials Project». LBNL Materials Project; Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL), Berkeley, CA (United States), 2016, doi: 10.17188/1289839.
- [26] J. Hauck, «Notizen: Über Lithiumhexaoxometallate», *Z. Für Naturforschung B*, vol. 24, n.º 8, pp. 1067-1068, ago. 1969, doi: 10.1515/znB-1969-0831.
- [27] R. Scholder y H. Glaser, «Über Lithium- und Natriumuranate(V) und Über strukturelle Beziehungen zwischen den Verbindungstypen Li₇AO₆ und Li₈AO₆», *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 327, n.º 1-2, pp. 15-27, feb. 1964, doi: 10.1002/zaac.19643270104.
- [28] C. Mühle, R. E. Dinnebier, L. van Wüllen, G.

Schwering, y M. Jansen, «New Insights into the Structural and Dynamical Features of Lithium Hexaoxometalates Li_2MO_6 (M = Nb, Ta, Sb, Bi)», *Inorg. Chem.*, vol. 43, n.º 3, pp. 874-881, feb. 2004, doi: 10.1021/ic030208w.

[29] S. Takeda y R. Pearson, «Nuclear Fusion Power Plants», en *Power Plants in the Industry*, T. Taner, Ed. IntechOpen, 2019.

[30] J. L. Tuck, «REVIEW OF CONTROLLED THERMONUCLEAR RESEARCH AT LOS ALAMOS 1965», 1965, [En línea]. Disponible en: <https://fas.org/sgp/othergov/doe/lanl/lib-www/la-pubs/00403632.pdf>.

[31] S. C. Cowley, «The quest for fusion power», *Nat. Phys.*, vol. 12, n.º 5, pp. 384-386, may 2016, doi: 10.1038/nphys3719.

[32] G. W. Hollenberg, C. E. Johnson, y M. Abdou, «Tritium breeding materials», International Nuclear Information System (INIS), Estados Unidos, Conferencia CONF-8404137--1, 1984. [En línea]. Disponible en: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/15/071/15071170.pdf?r=1.

[33] T. Giegerich, K. Battes, J. C. Schwenzer, y C. Day, «Development of a viable route for lithium-6 supply of DEMO and future fusion power plants», *Fusion Eng. Des.*, vol. 149, p. 111339, dic. 2019, doi: 10.1016/j.fusengdes.2019.111339.

[34] C. E. Johnson, «Ceramic breeder materials», *Ceram. Int.*, vol. 17, n.º 4, pp. 253-258, ene. 1991, doi: 10.1016/0272-8842(91)90019-V.

[35] N. Roux, C. Johnson, y K. Noda, «Properties and performance of tritium breeding ceramics», *J. Nucl. Mater.*, vol. 191-194, pp. 15-22, sep. 1992, doi: 10.1016/S0022-3115(92)80005-6.

[36] N. Roux, G. Hollenberg, C. Johnson, K. Noda, y R. Verrall, «Summary of experimental results for ceramic breeder materials», *Fusion Eng. Des.*, vol. 27, pp. 154-166, mar. 1995, doi: 10.1016/0920-3796(95)90123-X.

[37] C. E. Johnson, R. G. Clemmer, y G. W. Hollenberg, «Solid breeder materials», *J. Nucl. Mater.*, vol. 103, pp. 547-553, ene. 1981, doi: 10.1016/0022-3115(82)90656-0.

[38] F. A. Hernández *et al.*, «Consolidated design of the HCPB Breeding Blanket for the pre-Conceptual Design Phase of the EU DEMO and harmonization with the ITER HCPB TBM program», *Fusion Eng. Des.*, vol. 157, p. 111614, ago. 2020, doi: 10.1016/j.fusengdes.2020.111614.

[39] H. Kwast, R. Conrad, L. Debarberis, A. J. Flipot, P. Kennedy, y J. D. Elen, «Tritium release from the various solid breeder materials irradiated in exotic experiments 1, 2 and 3», *J. Nucl. Mater.*, vol. 155-157, pp. 558-562, jul. 1988, doi: 10.1016/0022-3115(88)90310-8.

[40] H. Kwast *et al.*, «COMPARISON OF THE TRITIUM RESIDENCE TIMES OF VARIOUS CERAMIC BREEDER MATERIALS IRRADIATED IN EXOTIC EXPERIMENTS 4 AND 5», en *Fusion Technology 1990*, Elsevier, 1991, pp. 847-851.

[41] N. Roux *et al.*, «The Sibelius experiment: Study of the irradiation behaviour of beryllium/ceramic and beryllium/steel compacts», *J. Nucl. Mater.*, vol. 179-181, pp. 827-830, mar. 1991, doi: 10.1016/0022-3115(91)90216-T.

[42] C. E. Johnson, D. L. Baldwin, y J. P. Kopasz, «Tritium release from beryllium discs and lithium ceramics irradiated in the SIBELIUS experiment», *J. Nucl. Mater.*, vol. 212-215, pp. 966-970, sep. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90978-4.

[43] N. Roux, J. J. Abassin, M. Bricc, D. Cruz, T. Flament, y I. Schuster, «Compatibility behavior of beryllium with LiAlO_2 and Li_2ZrO_3 ceramics, with 316 L and 1.4914 steels in SIBELIUS», *J. Nucl. Mater.*, vol. 191-194, pp. 168-172, sep. 1992, doi: 10.1016/S0022-3115(92)80026-3.

[44] B. Rasneur, G. Thevenot, y Y. Bouilloux, «Irradiation behavior of LiAlO_2 and Li_2ZrO_3 ceramics in the ALICE 3 experiment», *J. Nucl. Mater.*, vol. 191-194, pp. 243-247, sep. 1992, doi: 10.1016/S0022-3115(92)80043-3.

[45] J. M. Miller y R. A. Verrall, «Performance of a Li_2ZrO_3 sphere-pac assembly in the CRITIC-II irradiation experiment», *J. Nucl. Mater.*, vol. 212-215, pp. 897-901, sep. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90965-2.

[46] P. Gierszewski *et al.*, «Canadian ceramic breeder technology: recent results», *Fusion Eng. Des.*, vol. 27, pp. 297-306, mar. 1995, doi: 10.1016/0920-3796(95)90142-6.

[47] R. A. Verrall, O. D. Slagle, G. W. Hollenberg, T. Kurasawa, y J. D. Sullivan, «Irradiation of lithium zirconate pebble-bed in BEATRIX-II Phase II», *J. Nucl. Mater.*, vol. 212-215, pp. 902-907, sep. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90966-0.

[48] P. Hofmann y W. Dienst, «Chemical interactions of beryllium with lithium-based oxides and stainless steel», *J. Nucl. Mater.*, vol. 171, n.º 2-3, pp. 203-214, may 1990, doi: 10.1016/0022-3115(90)90367-V.

[49] O. Renoult, J.-P. Boilot, J.-P. Korb, y M. Boncoeur, «Lithium sol-gel ceramics for tritium breeding applications», *J. Nucl. Mater.*, vol. 223, n.º 2, pp. 126-134, may 1995, doi: 10.1016/0022-3115(95)00018-6.

[50] T. Hoshino, «Pebble fabrication of super advanced tritium breeders using a solid solution of $\text{Li}_2\text{xTiO}_3\text{y}$ with Li_2ZrO_3 », *Nucl. Mater. Energy*, vol. 9, pp. 221-226, dic. 2016, doi: 10.1016/j.nme.2016.05.004.

[51] F. A. Hernández y P. Pereslavtsev, «First principles review of options for tritium breeder and neutron multiplier materials for breeding blankets in fusion reactors», *Fusion Eng. Des.*, vol. 137, pp. 243-256, dic. 2018, doi: 10.1016/j.fusengdes.2018.09.014.

[52] M. S. Ortman y E. M. Larsen, «Preparation and Melting Point of Octalithium Zirconate», *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, n.º 8, p. C-142-C-144, ago. 1983, doi: 10.1111/j.1151-2916.1983.tb10114.x.

[53] K. Shin-mura, S. Honda, T. Hoshino, y K. Sasaki, «Li vaporization property of Li_8ZrO_6 and Li_5AlO_4 as tritium breeders», *Fusion Eng. Des.*, vol. 136, pp. 869-873, nov. 2018, doi: 10.1016/j.fusengdes.2018.04.025.

- [54] N. Roux, J. Mougin, B. Rasneur, E. Proust, L. Giancarli, y J. F. Salavy, «Current material and design studies for the utilization of Li₂ZrO₃ in the BIT blanket concept», *J. Nucl. Mater.*, vol. 212-215, pp. 862-867, sep. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90958-X.
- [55] B. Rasneur, J. Mougin, y N. Roux, «Study of the thermomechanical and tritium release behaviour of Li₂ZrO₃ as tritium breeding ceramic for the European BIT blanket concept», *J. Nucl. Mater.*, vol. 212-215, pp. 923-926, sep. 1994, doi: 10.1016/0022-3115(94)90970-9.
- [56] N. Roux, S. Tanaka, C. Johnson, y R. Verrall, «Ceramic breeder material development», *Fusion Eng. Des.*, vol. 41, n.º 1-4, pp. 31-38, sep. 1998, doi: 10.1016/S0920-3796(97)00140-3.
- [57] J. D. Lulewicz, N. Roux, G. Piazza, J. Reimann, y J. van der Laan, «Behaviour of Li₂ZrO₃ and Li₂TiO₃ pebbles relevant to their utilization as ceramic breeder for the HCPB blanket», *J. Nucl. Mater.*, vol. 283-287, pp. 1361-1365, dic. 2000, doi: 10.1016/S0022-3115(00)00298-1.
- [58] H. Pfeiffer, «Advances on Alkaline Ceramics as Possible CO₂ Captors», en *Advances in CO₂ Conversion and Utilization*, vol. 1056, Y. H. Hu, Ed. Washington, DC: American Chemical Society, 2010, pp. 233-253.
- [59] H. Pfeiffer y P. Bosch, «Thermal Stability and High-Temperature Carbon Dioxide Sorption on Hexa-lithium Zirconate (Li₆Zr₂O₇)», *Chem. Mater.*, vol. 17, n.º 7, pp. 1704-1710, abr. 2005, doi: 10.1021/cm047897+.
- [60] K. Nakagawa, «A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, n.º 4, p. 1344, 1998, doi: 10.1149/1.1838462.
- [61] J. Ida y Y. S. Lin, «Mechanism of High-Temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate», *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n.º 9, pp. 1999-2004, may 2003, doi: 10.1021/es0259032.
- [62] J. Ida, R. Xiong, y Y. S. Lin, «Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate», *Sep. Purif. Technol.*, vol. 36, n.º 1, pp. 41-51, abr. 2004, doi: 10.1016/S1383-5866(03)00151-5.
- [63] E. Ochoa-Fernández, H. K. Rusten, H. A. Jakobsen, M. Rønning, A. Holmen, y D. Chen, «Sorption enhanced hydrogen production by steam methane reforming using Li₂ZrO₃ as sorbent: Sorption kinetics and reactor simulation», *Catal. Today*, vol. 106, n.º 1-4, pp. 41-46, oct. 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.146.
- [64] E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, T. Grande, y D. Chen, «Nanocrystalline Lithium Zirconate with Improved Kinetics for High-Temperature CO₂ Capture», *Chem. Mater.*, vol. 18, n.º 6, pp. 1383-1385, mar. 2006, doi: 10.1021/cm052075d.
- [65] E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, T. Grande, y D. Chen, «Synthesis and CO₂ Capture Properties of Nanocrystalline Lithium Zirconate», *Chem. Mater.*, vol. 18, n.º 25, pp. 6037-6046, dic. 2006, doi: 10.1021/cm061515d.
- [66] E. Ochoa-Fernández, M. Rønning, X. Yu, T. Grande, y D. Chen, «Compositional Effects of Nanocrystalline Lithium Zirconate on Its CO₂ Capture Properties», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, n.º 2, pp. 434-442, ene. 2008, doi: 10.1021/ie0705150.
- [67] Y. Duan y J. Lekse, «Regeneration mechanisms of high-lithium content zirconates as CO₂ capture sorbents: experimental measurements and theoretical investigations», *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, n.º 35, pp. 22543-22547, 2015, doi: 10.1039/C5CP03968A.
- [68] M. Armand y J.-M. Tarascon, «Building better batteries», *Nature*, vol. 451, n.º 7179, pp. 652-657, feb. 2008, doi: 10.1038/451652a.
- [69] P. Kurzweil y K. Brandt, «Overview of Rechargeable Lithium Battery Systems», en *Electrochemical Power Sources: Fundamentals, Systems, and Applications*, Elsevier, 2019, pp. 47-82.
- [70] J. B. Goodenough y K.-S. Park, «The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n.º 4, pp. 1167-1176, ene. 2013, doi: 10.1021/ja3091438.
- [71] N. E. Galushkin, N. N. Yazvinskaya, y D. N. Galushkin, «Mechanism of Gases Generation during Lithium-Ion Batteries Cycling», *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, n.º 6, pp. A897-A908, 2019, doi: 10.1149/2.0041906jes.
- [72] M. Chen, J. Liu, Y. He, R. Yuen, y J. Wang, «Study of the fire hazards of lithium-ion batteries at different pressures», *Appl. Therm. Eng.*, vol. 125, pp. 1061-1074, oct. 2017, doi: 10.1016/j.applthermaleng.2017.06.131.
- [73] V. Natalia, F. Rahmawati, A. Wulandari, y A. Purwanto, «Graphite/Li₂ZrO₃ anode for a LiFePO₄ battery», *Chem. Pap.*, vol. 73, n.º 3, pp. 757-766, mar. 2019, doi: 10.1007/s11696-018-0626-0.
- [74] M.-Q. Li, M.-Z. Qu, X.-Y. He, y Z.-L. Yu, «Electrochemical properties of Li₂ZrO₃-coated silicon/graphite/carbon composite as anode material for lithium ion batteries», *J. Power Sources*, vol. 188, n.º 2, pp. 546-551, mar. 2009, doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.12.010.
- [75] H. Zhang, Y. Liu, T. Wang, Y. Yang, S. Shi, y G. Yang, «Li₂ZrO₃-coated Li₄Ti₅O₁₂ with nanoscale interface for high performance lithium-ion batteries», *Appl. Surf. Sci.*, vol. 368, pp. 56-62, abr. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.01.244.
- [76] J. Ni, H. Zhou, J. Chen, y X. Zhang, «Improved electrochemical performance of layered LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂ via Li₂ZrO₃ coating», *Electrochimica Acta*, vol. 53, n.º 7, pp. 3075-3083, feb. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2007.11.026.
- [77] X. Yi et al., «Effective enhancement of electrochemical performance for spherical spinel LiMn₂O₄ via Li ion conductive Li₂ZrO₃ coating», *Electrochimica Acta*, vol. 134, pp. 143-149, jul. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.04.148.
- [78] J. Zhang et al., «Boosted electrochemical

- performance of $\text{LiNi}_0.5\text{Mn}_1.5\text{O}_4$ via synergistic modification of Li^+ -Conductive Li_2ZrO_3 coating layer and superficial Zr-doping», *Electrochimica Acta*, vol. 343, p. 136105, may 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136105.
- [79] J. Li, Y. Liu, W. Yao, X. Rao, S. Zhong, y L. Qian, « Li_2TiO_3 and Li_2ZrO_3 co-modification $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.1\text{Mn}_0.1\text{O}_2$ cathode material with improved high-voltage cycling performance for lithium-ion batteries», *Solid State Ion.*, vol. 349, p. 115292, jun. 2020, doi: 10.1016/j.ssi.2020.115292.
- [80] C. Wang et al., « Li_2ZrO_3 coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for high performance cathode material in lithium batteries», *Electrochimica Acta*, vol. 119, pp. 236-242, feb. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.038.
- [81] H. Wu, Z. Wang, S. Liu, L. Zhang, y Y. Zhang, «Fabrication of Li^+ -Conductive Li_2ZrO_3 -Based Shell Encapsulated $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ Microspheres as High-Rate and Long-Life Cathode Materials for Li-Ion Batteries», *ChemElectroChem*, vol. 2, n.º 12, pp. 1921-1928, dic. 2015, doi: 10.1002/celec.201500303.
- [82] Z. Shao, Y. Liu, Y. Chen, Z. Yu, y J. Li, «Significantly improving energy density of cathode for lithium ion batteries: the effect of Li-Zr composite oxides coating on $\text{LiNi}_0.6\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.2\text{O}_2$ », *Ionics*, vol. 26, n.º 3, pp. 1173-1180, mar. 2020, doi: 10.1007/s11581-019-03306-9.
- [83] S. Huang et al., «Y-doped Li_2ZrO_6 : A Li-Ion Battery Cathode Material with High Capacity», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n.º 34, p. 10992-11003, sep. 2015, doi: 10.1021/jacs.5b04690.
- [84] Mauger, Julien, Paoletta, Armand, y Zaghbi, «Building Better Batteries in the Solid State: A Review», *Materials*, vol. 12, n.º 23, p. 3892, nov. 2019, doi: 10.3390/ma12233892.
- [85] C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, y J. Zhang, «Recent advances in all-solid-state rechargeable lithium batteries», *Nano Energy*, vol. 33, pp. 363-386, mar. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.01.028.
- [86] C.-Z. Zhao et al., «Designing solid-state interfaces on lithium-metal anodes: a review», *Sci. China Chem.*, vol. 62, n.º 10, pp. 1286-1299, oct. 2019, doi: 10.1007/s11426-019-9519-9.
- [87] J. G. Kim et al., «A review of lithium and non-lithium based solid state batteries», *J. Power Sources*, vol. 282, pp. 299-322, may 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.02.054.
- [88] G. K. Moiseev y N. A. Vatolin, «Interaction of Lithium Zirconates with Lithium under Equilibrium Conditions», *Dokl. Phys. Chem.*, vol. 388, n.º 4/6, pp. 33-37, 2003, doi: 10.1023/A:1022583230330.
- [89] M. S. Shchelkanova, G. Sh. Shekhtman, A. V. Kalashnova, y O. G. Reznitskikh, «Lithium ion conductivity of solid solutions based on Li_8ZrO_6 », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 22, n.º 9, pp. 2959-2964, sep. 2018, doi: 10.1007/s10008-018-3993-0.
- [90] M. I. Pantyukhina, M. S. Shchelkanova, y S. V. Plaksin, «Synthesis and electrochemical properties of $\text{Li}_8 - x \text{Zr}_1 - x \text{Nb}_x \text{O}_6$ solid solutions», *Phys. Solid State*, vol. 55, n.º 4, pp. 707-709, abr. 2013, doi: 10.1134/S1063783413040227.
- [91] R. P. Rao, M. V. Reddy, S. Adams, y B. V. R. Chowdari, «Preparation and mobile ion transport studies of Ta and Nb doped $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ Li-fast ion conductors», *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 177, n.º 1, pp. 100-105, ene. 2012, doi: 10.1016/j.mseb.2011.09.015.
- [92] M. I. Pantyukhina, M. S. Shchelkanova, y S. V. Plaksin, «Ionic conduction of $\text{Li}_{8-2x}\text{Mg}_x\text{ZrO}_6$ solid solutions», *Russ. J. Electrochem.*, vol. 46, n.º 7, pp. 780-783, jul. 2010, doi: 10.1134/S1023193510070104.
- [93] M. I. Pantyukhina, M. S. Shchelkanova, y S. V. Plaksin, «Ionic conductivity of $\text{Li}_8-2x\text{Sr}_x\text{ZrO}_6$ », *Inorg. Mater.*, vol. 48, n.º 4, pp. 382-385, abr. 2012, doi: 10.1134/S0020168512030119.
- [94] M. I. Pantyukhina, M. S. Shchelkanova, y S. V. Plaksin, «Electrochemical properties of solid solutions in the $\text{Li}_8\text{Zr}_1-x\text{Ce}_x\text{O}_6$ system», *Russ. J. Electrochem.*, vol. 49, n.º 2, pp. 144-148, feb. 2013, doi: 10.1134/S1023193513020146.
- [95] A. V. Kalashnova, S. V. Plaksin, y G. Sh. Shekhtman, «Effect of Dopants on the Lithium Metazirconate Conductivity», *Russ. J. Electrochem.*, vol. 56, n.º 6, pp. 467-476, jun. 2020, doi: 10.1134/S1023193520060075.
- [96] M. I. Pantyukhina, V. P. Obrosova, A. P. Stepanov, V. I. Voronin, y N. N. Batalov, «Study of ion transport in Li_2ZrO_3 solid electrolytes with different lithium isotope ratios», *Crystallogr. Rep.*, vol. 49, n.º 4, pp. 676-679, jul. 2004, doi: 10.1134/1.1780636.
- [97] O. L. Andreev, «Synthesis and Electrical Properties of Lithium Metazirconate», *Russ. J. Electrochem.*, vol. 36, n.º 12, pp. 1335-1337, 2000, doi: 10.1023/A:1026672202194.
- [98] Y. Zou y A. Petric, «Thermodynamic stability of the lithium zirconates and lithium yttrate», *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 55, n.º 6, pp. 493-499, jun. 1994, doi: 10.1016/0022-3697(94)90154-6.
- [99] M. I. Pantyukhina, M. S. Shchelkanova, A. P. Stepanov, y A. L. Buzlukov, «Investigation of ion transport in Li_8ZrO_6 and $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ solid electrolytes», *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, vol. 74, n.º 5, pp. 653-655, may 2010, doi: 10.3103/S1062873810050199.
- [100] Y. Liu y X. Hua, «Preparation of $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ Nanofibers with High Li-Ion Conductivity by Electrospinning», *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 13, n.º 3, pp. 579-583, may 2016, doi: 10.1111/ijac.12529.
- [101] C. Delmas, A. Maazaz, F. Guillen, C. Fouassier, J. M. Réau, y P. Hagenmuller, «Des conducteurs ioniques pseudo-bidimensionnels: Li_8MO_6 ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Sn}$), Li_7LO_6 ($\text{L} = \text{Nb}, \text{Ta}$) et $\text{Li}_6\text{In}_2\text{O}_6$ », *Mater. Res. Bull.*, vol. 14, n.º 5, pp. 619-625, may 1979, doi: 10.1016/0025-5408(79)90044-8.
- [102] S. Cao et al., «Modeling, Preparation, and Elemental Doping of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Garnet-Type Solid Electrolytes: A Review», *J. Korean Ceram. Soc.*, vol. 56, n.º

2, pp. 111-129, mar. 2019, doi: 10.4191/kcers.2019.56.2.01.

[103] A. J. Samson, K. Hofstetter, S. Bag, y V. Thangadurai, «A bird's-eye view of Li-stuffed garnet-type $\text{Li}_x\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ceramic electrolytes for advanced all-solid-state Li batteries», *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, n.º 10, pp. 2957-2975, 2019, doi: 10.1039/C9EE01548E.

[104] A. V. Kalashnova, S. V. Plaksin, E. G. Vovkotrub, y G. Sh. Shekhtman, «Electric Conductivity of Lithium Metazirconate», *Russ. J. Electrochem.*, vol. 54, n.º 9, pp. 709-713, sep. 2018, doi: 10.1134/S1023193518090033.

[105] Y. Liao, P. Singh, K.-S. Park, W. Li, y J. B. Goodenough, « $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ interstitial lithium-ion solid electrolyte», *Electrochimica Acta*, vol. 102, pp. 446-450, jul. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.04.029.

[106] Ya. V. Baklanova et al., «Synthesis and physicochemical properties of $\text{Li}_2\text{MxZr}_{1-x}\text{O}_3$ - δ (M = Nb, Ti; x = 0.05, 0.1) solid solutions», *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.*, vol. 78, n.º 4, pp. 320-322, abr. 2014, doi: 10.3103/S1062873814040054.

[107] S. Ito et al., «A rocking chair type all-solid-state lithium ion battery adopting Li_2O - ZrO_2 coated $\text{LiNi}_0.8\text{Co}_0.15\text{Al}_0.05\text{O}_2$ and a sulfide based electrolyte», *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 943-950, feb. 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.10.005.

[108] Y.-J. Kim, R. Rajagopal, S. Kang, y K.-S. Ryu, «Novel dry deposition of LiNbO_3 or Li_2ZrO_3 on $\text{LiNi}_0.6\text{Co}_0.2\text{Mn}_0.2\text{O}_2$ for high performance all-solid-state lithium batteries», *Chem. Eng. J.*, vol. 386, p. 123975, abr. 2020, doi: 10.1016/j.cej.2019.123975.

[109] A. Bohlouli y L. Mahdavian, «Catalysts used in biodiesel production: a review», *Biofuels*, pp. 1-14, feb. 2019, doi: 10.1080/17597269.2018.1558836.

[110] G. Sahu et al., «A Review on Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis Route», *ChemBioEng Rev.*, vol. 5, n.º 4, pp. 231-252, ago. 2018, doi: 10.1002/cben.201700014.

[111] Y. Ding, H. Sun, J. Duan, P. Chen, H. Lou, y X. Zheng, «Mesoporous Li/ZrO_2 as a solid base catalyst for biodiesel production from transesterification of soybean oil with methanol», *Catal. Commun.*, vol. 12, n.º 7, pp. 606-610, mar. 2011, doi: 10.1016/j.catcom.2010.12.019.

[112] S. Al-Zuhair, «Production of biodiesel: possibilities and challenges», *Biofuels Bioprod. Biorefining*, vol. 1, n.º 1, pp. 57-66, sep. 2007, doi: 10.1002/bbb.2.

[113] N. Kaur y A. Ali, «Lithium zirconate as solid catalyst for simultaneous esterification and transesterification of low quality triglycerides», *Appl. Catal. Gen.*, vol. 489, pp. 193-202, ene. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2014.10.013.

[114] K. Narasimharao y T. T. Ali, «Effect of preparation conditions on structural and catalytic properties of lithium zirconate», *Ceram. Int.*, vol. 42, n.º 1, pp. 1318-1331, ene. 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.09.068.

[115] G. Aguila, D. Salinas, R. Jiménez, S. Guerrero, y P. Araya, « ZrO_2 -SUPPORTED ALKALI METAL (Li, Na, K) CATALYSTS FOR BIODIESEL PRODUCTION», *J. Chil. Chem.*

Soc., vol. 61, n.º 4, pp. 3233-3238, dic. 2016, doi: 10.4067/S0717-97072016000400017.

[116] A. Kaur y A. Ali, «Lithium Zirconate as a Selective and Cost-Effective Mixed Metal Oxide Catalyst for Glycerol Carbonate Production», *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 59, n.º 7, pp. 2667-2679, feb. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b05747.

[117] J. C. J. Bart, N. Palmeri, y S. Cavallaro, «Valorisation of the glycerol by-product from biodiesel production», en *Biodiesel Science and Technology*, Elsevier, 2010, pp. 571-624.

[118] B. Tsuchiya, S. Bandow, S. Nagata, K. Saito, K. Tokunaga, y K. Morita, «The Effect of Platinum-coatings on Hydrogen- and Water-absorption and Desorption Characteristics of Lithium Zirconate», *Phys. Procedia*, vol. 66, pp. 287-291, 2015, doi: 10.1016/j.phpro.2015.05.036.

[119] K. Ebrahim, «Dye Sensitized Solar Cells - Working Principles, Challenges and Opportunities», en *Solar Cells - Dye-Sensitized Devices*, L. A. Kosyachenko, Ed. InTech, 2011.

[120] H. N. Chandrakala, B. Ramaraj, Shivakumaraiah, G. M. Madhu, y Siddaramaiah, «Preparation of Polyvinyl Alcohol-Lithium Zirconate Nanocomposite Films and Analysis of Transmission, Absorption, Emission Features, and Electrical Properties.», *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n.º 9, pp. 4771-4781, mar. 2013, doi: 10.1021/jp311828n.

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Nicolás G. Orsetti

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
norsetti@quimica.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Licenciado en Química de la UNLP. Actualmente se encuentra realizando su doctorado sobre la síntesis, procesamiento y caracterización de láminas delgadas de zirconato de litio. Tiene experiencia en asfaltenos presentes en petróleos nacionales.

Sofía Gómez

Diag. 113 y 64
La Plata 1900 - Argentina
sofia.gomez@ing.unlp.edu.ar
<http://www.inifta.unlp.edu.ar>

Ingeniera Química, Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas, y docente de la UNLP. Actualmente se desempeña como becaria posdoctoral de CONICET en el Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas INIFTA.

Juan Pablo Yasnó

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
jpyasno@cetmic.unlp.edu.ar; jpyasno@hotmail.com
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Ingeniero Físico, Magíster y Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Actualmente es Investigador Postdoctoral en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica CETMIC. Tiene experiencia en materiales cerámicos avanzados.

Martina Gamba

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
martina.gamba@cetmic.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Docente de la UNLP e Investigadora de CONICET. Investiga materiales para baterías de litio e integra el Grupo de Estudios en Geopolítica y Bienes Comunes de la UBA. Forma parte del Foro Interuniversitario de Especialistas en Litio de la Argentina.

Gustavo Suárez

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
gsuarez@cetmic.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Investigador independiente de CONICET y profesor adjunto en la UNLP. Autor de más de 50 trabajos publicados en revistas internacionales. Tiene experiencia en el procesamiento de materiales basados en zirconia y compuestos de NTC.

Optimización de la síntesis de zirconato de litio monoclinico ($m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$) vía reacción en estado sólido

Juan Pablo Yasnó, Nicolás Orsetti, Martina Gamba, Sofía Gómez,
Susana Conconi y Gustavo Suárez

Resumen

El zirconato de litio monoclinico fue sintetizado exitosamente mediante la reacción en estado sólido a partir de carbonato de litio y zirconia. Este trabajo se enfoca en la optimización de la síntesis a través de la variación de las condiciones experimentales (relación estequiométrica, tiempo de molienda, temperatura, y tiempo de reacción). Los precursores fueron caracterizados mediante espectroscopía de difracción láser, dilatometría óptica, y análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG). Luego del tratamiento térmico, los polvos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), y microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados muestran que la reacción está compuesta por etapas intermediarias que involucran la formación de dióxido de carbono, óxido de litio, zirconato de hexa-litio, y zirconato de litio tetragonal. Las condiciones óptimas encontradas para la síntesis de zirconato de litio monoclinico de alta pureza fueron 20 h de molienda seguida de un tratamiento térmico a 900°C/6h o 1000°C/12h, dependiendo de la ausencia o presencia de 5% de carbonato de litio en el precursor. El tamaño medio de partícula finalmente obtenido fue 0.75 y 0.5 μm , respectivamente. En general, esta ruta optimizada puede llegar a ser una reseña de la preparación de zirconato de litio monoclinico submicrométrico vía reacción en estado sólido.

Palabras clave: Zirconato de litio monoclinico; Reacción en estado sólido; Partículas submicrométricas; Optimización.

Abstract

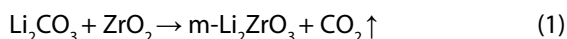
Monoclinic lithium zirconate was successfully synthesized by solid-state reaction from lithium carbonate and zirconia. This paper focuses on the optimization of the synthesis process by varying the preparation conditions (stoichiometric ratio, ball-milling time, temperature, and reaction time). Precursors were characterized by laser diffraction spectroscopy, optical dilatometry, and differential thermal analysis and thermogravimetry (DTA-TG). After heat treatment, the obtained powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The results show that the overall reaction is composed of intermediate stages that involve the formation of carbon dioxide, lithium oxide, hexa-lithium zirconate, and tetragonal lithium zirconate. The optimum conditions for the synthesis of purer monoclinic lithium zirconate were found to be 20 h of ball-milling time followed by heating at 900°C/6h or 1000°C/12h depending on whether the precursor was without or with 5% of extra lithium zirconate. Its final mean particle size was 0.75 and 0.5 μm , respectively. Overall, this optimized synthesis route can become a systematic overview on the preparation of submicron monoclinic lithium zirconate by solid-state reaction.

Keywords: Monoclinic lithium zirconate; Solid-state reaction; Submicron particles; Optimization.

1. Introducción

El zirconato de litio monoclinico ($m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$) es el polimorfo estable del Li_2ZrO_3 , un material cerámico que exhibe propiedades de interés tecnológico: un coeficiente de difusión de litio alto, buen desempeño electroquímico, excelente liberación de tritio a temperaturas bajas ($<350^\circ\text{C}$), capacidad de adsorción de CO_2 notable, estabilidad térmica, buenas propiedades mecánicas, entre otras [1]–[4]. Estas cualidades convierten al $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ en un material adecuado para su uso como electrolito sólido en baterías de litio, recubrimiento de electrodos en baterías de ion-litio [1]–[3], [5]–[7], material generador de tritio en reactores nucleares de fusión [1]–[3], [7]–[9], y adsorbente sólido para la captura reversible de CO_2 a elevadas temperaturas [1]–[4], [7].

El $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ ha sido sintetizado mediante diferentes métodos tales como precipitación [10], combustión [11], [12], sol-gel [13], [14], y reacción en estado sólido [3]–[6], [15]–[26]. Sin embargo, la reacción en estado sólido entre carbonato de litio (Li_2CO_3) y óxido de zirconio (ZrO_2) es el método de síntesis más utilizado debido a su simplicidad, bajo costo y fácil aplicación industrial. Esta reacción puede ser representada por la siguiente ecuación estequiométrica:



Infortunadamente, las condiciones de preparación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ vía reacción en estado sólido, hasta ahora reportadas, muestran discrepancias significativas con respecto a los valores de los parámetros de síntesis. A su vez, en la mayoría de los casos la pureza de los productos obtenidos es cuestionable. En este contexto, es necesario un estudio sistemático de los parámetros de la síntesis en estado sólido para determinar las condiciones óptimas de preparación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ puro. Por lo tanto, el presente trabajo se enfoca en la optimización de la síntesis de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ por reacción en estado sólido a partir de Li_2CO_3 y ZrO_2 . Con este propósito, diferentes condiciones de preparación, tales como: tiempo de molienda, relación molar de reactivos, tiempo de reacción y temperatura fueron investigados. De manera adicional, el mecanismo de formación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ fue también discutido.

2. Procedimiento Experimental

Los materiales de partida utilizados fueron Li_2CO_3 (99%, Cicarelli) y ZrO_2 (TZ-0, Tosoh). Estos reactivos se mezclaron en una relación molar estequiométrica (1:1) y con la presencia de 5% de exceso de Li_2CO_3 (1.05:1). Los precursores obtenidos se nombraron M0 y M1, respectivamente. Para determinar el tiempo óptimo de molienda, cada mezcla se molió con etanol comercial y bolas de ZrO_2 (5 mm de diámetro) durante diferentes tiempos entre 0 y 96 horas. Después de determinados períodos de tiempo, el material se retiró del molino y una fracción se caracterizó por difracción láser utilizando un analizador de tamaño de partículas (Malvern, Mastersizer2000) para determinar la distribución del tamaño de partículas a partir de los valores característicos: d_{10} , d_{50} , d_{90} (diámetro mínimo equivalente al 10, 50 y 90% en volumen de las partículas, respectivamente). Basados en los resultados que serán discutidos en la sección 3, se determinó que 20 horas es un tiempo óptimo de molienda. Posteriormente, las mezclas molidas se calentaron en un horno de mufla a varias temperaturas (700, 800, 900 y 1000 $^\circ\text{C}$) durante diferentes tiempos (3, 6, 9 y 12 horas) en atmósfera de aire. En todos los casos, se utilizó una rampa de calentamiento de 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$.

Los análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD-TG) se llevaron a cabo en un analizador termogravimétrico (Rigaku, Evo2) desde temperatura ambiente hasta 1000 $^\circ\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire. El cambio de volumen durante la reacción en estado sólido se evaluó utilizando un microscopio de alta temperatura (Linseis, L74) en condiciones similares a los experimentos DTA/TGA. Los patrones de difracción de rayos X en polvo se registraron en un difractómetro (Philips, PW3710) con radiación $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), operando a 35 kV y 40 mA, en el rango 2θ de 15–65 $^\circ$ con un ancho de paso de 0.04 $^\circ$. Para el análisis semi-cuantitativo de fases cristalinas, el porcentaje de cada una de ellas se estimó utilizando la relación entre áreas integradas relativas del pico más intenso de cada fase.

Para el análisis cuantitativo de fases, se utilizó el software Fullprof para realizar refinamientos por el método de Rietveld. Además, se calcularon los parámetros de red del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ obtenido. Las observaciones morfológicas se realizaron en un microscopio electrónico de barrido (FEI ESEM, Quanta200).

3. Resultados y Discusión

La *Figura 1* muestra los tamaños de partícula característicos d_{10} , d_{50} y d_{90} del precursor M0 después de diferentes tiempos de molienda. Como se puede observar, el valor de d_{90} disminuyó significativamente durante las primeras 20 horas de molienda debido a la ruptura de las partículas más grandes o de los agregados del precursor $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ debido a su colisión con las bolas de ZrO_2 . A su vez, también se observa una pequeña disminución del parámetro de tamaño medio de partícula (d_{50}) del precursor en este período de tiempo. Posteriormente, se observan cambios mínimos en el tamaño de partícula. Por lo tanto, se determinó que 20 horas es un tiempo de molienda apropiado para preparar el precursor $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$, considerando que las partículas con menor tamaño son más reactivas que las partículas más grandes debido a que presentan una mayor área superficial. La distribución del tamaño de partícula del precursor M1 con el tiempo de molienda fue muy similar al resultado que se muestra en la *Figura 1*. Por lo tanto, todas las muestras se molieron bajo esta condición.

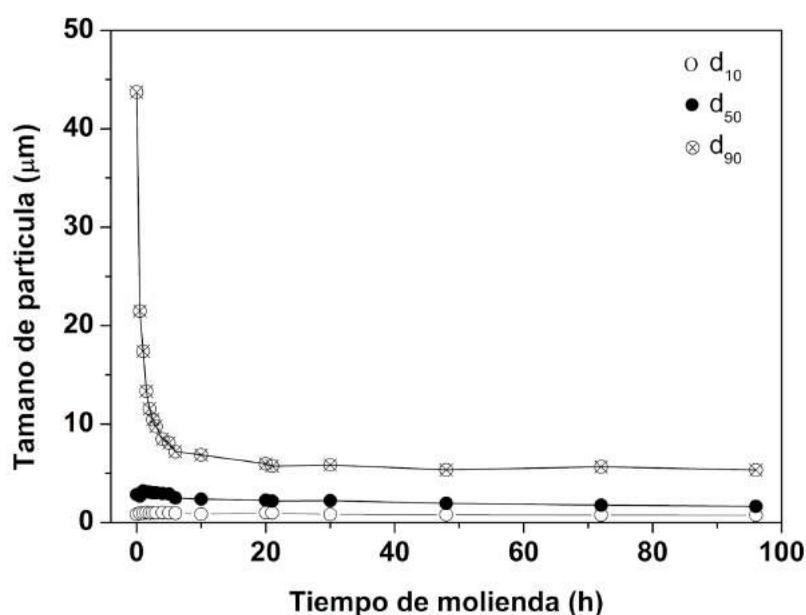


Figura 1. Efecto de la molienda en la distribución de tamaño del precursor M0.

Los precursores M0 y M1, y el Li_2CO_3 puro fueron caracterizados por ATD y TG, y los resultados obtenidos se muestran en las *Figuras 2(a)* y *(b)*, respectivamente. Las curvas térmicas del precursor M0 muestran una pérdida de masa de aproximadamente 20% entre 600 °C y 800 °C en el TG (*Fig. 2(a)*) y un pico endotérmico a aproximadamente 718 °C en el ATD (*Figura 2(b)*). Para comprender lo que sucede en este rango de temperatura, es importante considerar los siguientes aspectos. Teniendo en cuenta cada reactivo por separado, se espera que durante el proceso de calentamiento, el ZrO_2 puro se mantenga estable y sólido debido a su elevado punto de fusión (2700 °C) [4]. Por otro lado, el Li_2CO_3 puro funde aproximadamente a 727 °C, como se muestra en la *Figura 2(b)*. Este resultado es correspondiente a los valores reportados en la literatura [4], [27]–[29]. Posteriormente, la descomposición de Li_2CO_3 puro comienza inmediatamente después de la fusión (*Figura 2(a)*), y esta reacción puede ser representada por

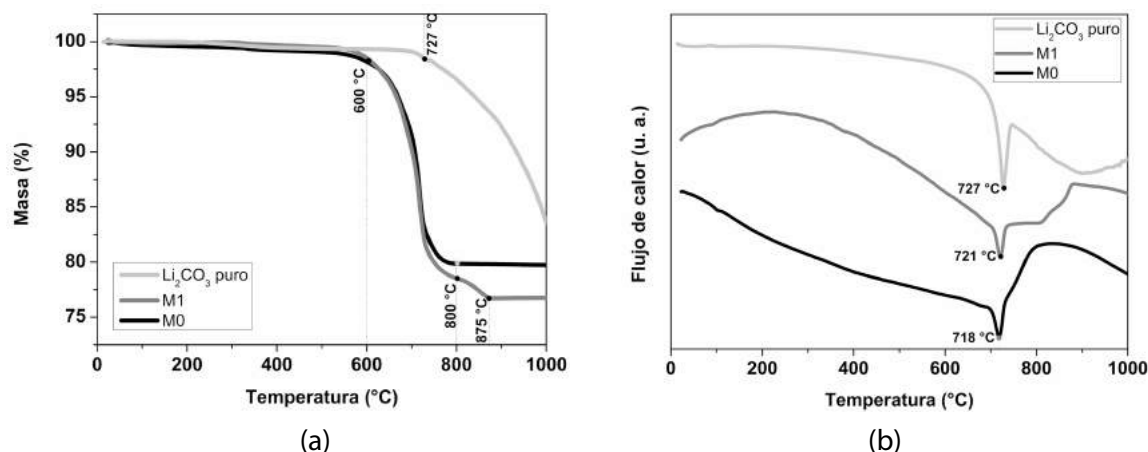


Figura 2. (a) TG y (b) ATD de los precursores M0 y M1, y del Li_2CO_3 puro.

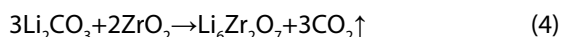
la Ecuación (2). Esto implica que el pico endotérmico situado aproximadamente a 718 °C en el ATD del precursor M0 (Figura 2(b)) está relacionado con la fusión de Li_2CO_3 , y que su descomposición parcial contribuye a la pérdida de masa del precursor a temperaturas superiores a 718 °C debido a la liberación de CO_2 .



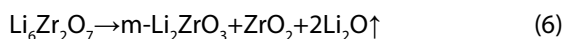
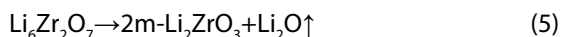
A medida que el precursor M0 comienza a perder masa a temperaturas inferiores a la temperatura de descomposición del Li_2CO_3 puro (Figura 2(a)), se cree que una porción de Li_2CO_3 reacciona directamente con ZrO_2 antes de su descomposición, de manera similar como ocurre en la reacción de estado sólido entre Li_2CO_3 y TiO_2 [29]. De este modo, el otro factor que contribuye a la pérdida de masa del precursor corresponde a la pérdida de CO_2 a través de la reacción descrita por la Ecuación (1), implicando la formación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$. La formación de este compuesto también puede ocurrir por la reacción entre Li_2O (producido por la descomposición de Li_2CO_3) y ZrO_2 sin reaccionar, de acuerdo con la Ecuación (3), la cual no involucra una pérdida de masa. Por lo tanto, la pérdida global de masa del precursor M0 se puede atribuir a la pérdida de CO_2 tanto por la descomposición de Li_2CO_3 como por la reacción entre Li_2CO_3 y ZrO_2 . La curva TG del precursor M0, que se muestra en la Figura 2(a), está de acuerdo con las curvas TG de polvos de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ reportados por Pfeiffer et al. [19] y Woo et al. [28].



En el caso del precursor M1, las curvas térmicas muestran un comportamiento similar al del precursor M0 en el rango de temperatura entre temperatura ambiente y 800 °C, con una pérdida de masa aproximada de 22% acompañada de un pico endotérmico a 721 °C. Esta pequeña diferencia en la pérdida de masa entre los precursores en este rango de temperatura puede estar asociada con la descomposición de la porción extra de Li_2CO_3 que fue agregada a la mezcla inicial y a su reacción con ZrO_2 . Sin embargo, entre 800 °C y 875 °C se puede observar una pérdida de masa adicional de aproximadamente 2% (Figura 2(a)). En este punto, es importante mencionar que el Li_2CO_3 adicional puede reaccionar con ZrO_2 y dar lugar a la formación de zirconato de hexa-litio ($\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$) [19], [30]. Esta reacción puede ser representada por la Ecuación (4).



A su vez, durante el proceso de calcinación, el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ puede descomponerse a través de tres reacciones:



En este contexto, esa pérdida de masa adicional del precursor M1 puede estar relacionada con las pérdidas de CO_2 y Li_2O debido a la formación y posterior descomposición de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Es esperado que la cantidad de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ formado sea baja debido a la pequeña cantidad de Li_2CO_3 adicional. Los resultados de ATD-TG del precursor $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ con un 5% de exceso de Li_2CO_3 son resultados muy interesantes debido a que, según nuestro conocimiento, es la primera vez que se muestran.

El cambio de volumen relativo de los precursores M0 y M1 durante el proceso de calentamiento es presentado en las Figuras 3(a) y (b), respectivamente. En el caso del precursor M0, se puede observar un aumento significativo en el volumen entre 700 °C y 800 °C (Figura 3(a)) correspondiente tanto a la fusión del Li_2CO_3 sólido como a la formación de Li_2ZrO_3 . Esto puede ser explicado de la siguiente manera: alrededor de 700 °C, las partículas de Li_2CO_3 adquieren energía cinética y vibran más rápido, expandiendo un poco su estructura sólida. Luego, alrededor de 718 °C, la energía proporcionada es suficiente para superar la atracción entre estas partículas y el Li_2CO_3 funde, convirtiéndose en fase líquida. Esta transición de fase implica un aumento de volumen ya que el líquido ocupa un volumen mayor. Además, la reacción completa entre Li_2CO_3 y ZrO_2 implica un cambio de volumen teórico de aproximadamente 134% [4], [31], que es muy cercano al cambio de volumen de 137 % observado a 800 °C (Figura 3(a)), confirmando la formación de m- Li_2ZrO_3 . Después, el volumen permanece casi constante hasta 900 °C. Por encima de 900 °C se puede observar una ligera disminución en el volumen, que puede estar relacionado principalmente al inicio del proceso de densificación del m- Li_2ZrO_3 , debido a la alta temperatura.

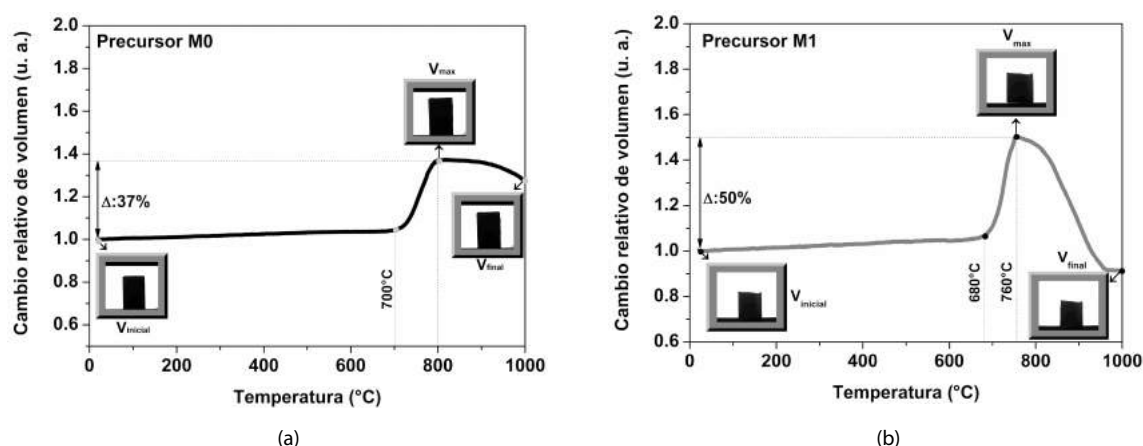


Figura 3. Cambio de volumen relativo de los precursores (a) M0 y (b) M1 durante el proceso de calentamiento.

Por otro lado, el precursor M1 muestra un aumento considerable de volumen entre 680 °C y 760 °C (Figura 3(b)) correspondiente tanto a la fusión de Li_2CO_3 sólido como a la formación de m- Li_2ZrO_3 , en un mecanismo similar al descrito para el precursor M0 entre 700 °C y 800 °C (Figura 3(a)). No obstante, se observan dos diferencias principales: un mayor cambio de volumen (150%) y un rango de temperatura más estrecho. Esto se puede atribuir al hecho de que el precursor M1 contiene una cantidad adicional de Li_2CO_3 disponible para fundir y reaccionar con ZrO_2 en comparación con el precursor M0. Además, durante el proceso de calentamiento, es posible que una porción de ese Li_2CO_3 fundido facilite la reorganización de las partículas en el precursor, aumentando los puntos de contacto entre sus partículas y, por lo tanto, su reactividad. Esto puede estar relacionado con la disminución significativa en el volumen del precursor M1 entre 760 °C y 970 °C, como se muestra en la Figura 3(b). En temperaturas superiores a 970 °C el volumen se mantiene constante. De acuerdo a estos resultados, se eligió como el rango de estudio de la síntesis las temperaturas entre 700 °C y 1000 °C.

Los patrones de difracción de los precursores M0 y M1 obtenidos luego del tratamiento térmico a 700 °C durante diferentes horas se muestran en las Figuras 4(a) y (b), respectivamente. Para

efectos de comparación, en cada caso se incluyó el patrón de difracción del precursor a temperatura ambiente. Se puede observar en la *Figura 4(a)* que el precursor M0 a temperatura ambiente muestra los picos característicos de las materias primas, es decir, Li_2CO_3 (JCPDS 87-728) y ZrO_2 (JCPDS 83-944). Luego del tratamiento térmico a 700 °C durante 3 horas, en el difractograma no se detecta la fase Li_2CO_3 (0%), sin embargo, la intensidad de los picos de ZrO_2 disminuye significativamente (11%). A su vez, se evidenció la formación de las siguientes fases: $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ (8%, JCPDS 36-122), $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$ (4%, JCPDS 76-1150), y Li_2ZrO_3 tetragonal, asociada a dos cartas cristalográficas designadas como $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ (55%, JCPDS 20-647) y $\text{t'-Li}_2\text{ZrO}_3$ (22%, JCPDS 41-324)). Estos porcentajes de fases se estimaron utilizando sólo el análisis semi-cuantitativo, ya que la información incompleta reportada en bibliografía sobre la celda y simetría de algunas fases dificultaron la cuantificación por el método de refinamiento de Rietveld. Este resultado implica que después de 3 horas, el Li_2CO_3 se consumió principalmente en la reacción con ZrO_2 para formar zirconato de litio con la fórmula general $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$, donde X, Y y Z son números enteros positivos. Otros autores también informaron la obtención de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ a 700 °C a partir de mezclas estequiométricas de Li_2CO_3 - ZrO_2 [17], [19].

La formación de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, que fue explicada anteriormente para el precursor con exceso de Li_2CO_3 , también puede ocurrir en el precursor sin exceso de Li_2CO_3 debido a una distribución heterogénea de Li en su estructura, como se muestra en la *Figura 4(b)*, resultando en algunas regiones del precursor localmente más ricas en litio que otras, lo que conduce a la formación de una pequeña cantidad de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ de acuerdo a la *Ecuación (4)*. La formación de una pequeña cantidad de $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$ indica que la reacción en estado sólido entre Li_2CO_3 y ZrO_2 ha iniciado. Sin embargo, la presencia de $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{t'-Li}_2\text{ZrO}_3$ implica que, además de la estructura monoclinica estable, la reacción entre las materias primas puede dar lugar a la formación de una estructura tetragonal meta-estable, ya que esta forma polimórfica puede existir a temperaturas inferiores a 900 °C [32]. Además, el hecho de que la cantidad de $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$ es mayor que la de $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$ indica que la simetría tetragonal es el polimorfo predominante de la muestra tratada térmicamente a 700 °C durante 3 horas. Incrementos adicionales en el tiempo de reacción, hasta 12 horas, no modifican significativamente el patrón de difracción con respecto al del precursor M0 sintetizado a 700 °C durante 3 horas (*Figura 4(a)*).

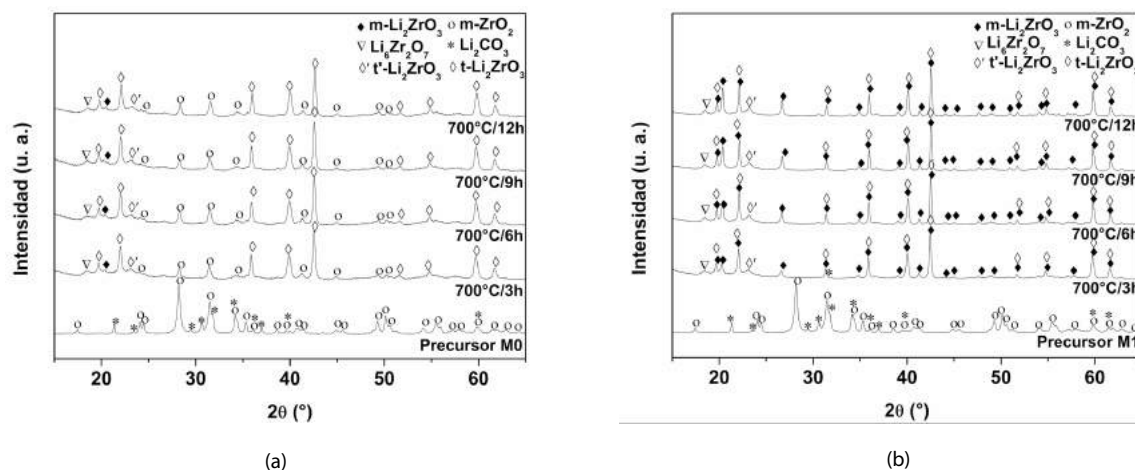


Figura 4. Patrones de DRX de los precursores (a) M0 y (b) M1 tratados térmicamente a 700 °C durante diferentes tiempos.

Por otro lado, la *Figura 4(b)* muestra que el patrón XRD del precursor M1 a temperatura ambiente es muy similar al del precursor M0 en la misma condición, ya que la diferencia en el contenido de Li_2CO_3 entre ellos es relativamente baja para modificar significativamente la intensidad de sus picos de difracción. En el difractograma del precursor M1 tratado térmicamente a 700 °C durante 3 horas no se detecta la fase ZrO_2 y la cantidad de Li_2CO_3 se reduce a trazas, mientras que se evidencia la formación de las fases $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{m-Li}_2\text{ZrO}_3$, $\text{t-Li}_2\text{ZrO}_3$

y $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$. Esto implica que durante la formación de compuestos del tipo $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$, el ZrO_2 se consume por completo en la reacción con gran parte del Li_2CO_3 , lo que cual favorece la formación de estos zirconatos (*Figura 4(b)*), incluyendo el $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, el cual aumenta ligeramente la intensidad de sus picos de difracción, en comparación con el precursor M0 sintetizado en la misma condición (*Figura 4(a)*). Sin embargo, la simetría tetragonal sigue siendo el polimorfo predominante del Li_2ZrO_3 . En este caso, la presencia de trazas de Li_2CO_3 en el patrón de DRX está asociada con el Li_2CO_3 sin reaccionar, considerando su porción extra añadida en la mezcla inicial. El análisis cuantitativo de fases en el precursor M1 sintetizado a 700 °C durante 3 horas se vio obstaculizado por dificultades similares a las descritas anteriormente para el análisis cuantitativo del precursor M0 sintetizado en igual condición. Además, en este caso, el hecho de que el pico de difracción ubicado en $2\theta = 42.58^\circ$ no sólo está asociado con el pico más intenso del $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, correspondiente al plano cristalográfico (3 3 0), sino también con un pico correspondiente al plano cristalográfico (1 3 1) del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, lo cual también dificultó su análisis semi-cuantitativo. Por lo tanto, será omitido el análisis semi-cuantitativo y cuantitativo de las muestras que contienen simultáneamente las fases $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$. Cuando el tiempo de reacción se incrementó para 6 horas, las trazas de Li_2CO_3 desaparecieron, mientras que la intensidad de los picos de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ se incrementó ligeramente, debido a la descomposición completa del Li_2CO_3 y a su reacción completa con ZrO_2 . Como se puede observar en la *Figura 4(b)*, el incremento del tiempo de reacción a 700 °C da como resultado un aumento en la intensidad de los picos de difracción de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, asociado a su formación e incremento de cristalinidad. Por lo tanto, puede ser concluido que la presencia de Li_2CO_3 adicional contribuye a la formación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ cuando el precursor se calienta a 700 °C. Si bien esa formación también se ve favorecida por el incremento del tiempo de reacción, especialmente en el precursor M1, la reacción es incompleta; por lo tanto, valores más altos de temperatura de reacción pueden ser requeridos.

Con el fin de aumentar la formación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, los precursores M0 y M1 se calcinaron a 800 °C durante diferentes horas, como se muestra en las *Figuras 5(a)* y *(b)*, respectivamente. Luego de 3 horas, el patrón de DRX del precursor M0 presenta las fases $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, $t'\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ y trazas de ZrO_2 , lo cual implica que la reacción aún está incompleta. Puede ser observado que el $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ aparece como la fase cristalina principal. Sin embargo, en comparación con el resultado obtenido anteriormente a 700 °C durante 3 horas, esta muestra presenta un ligero aumento en la cantidad de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ formado, lo que confirma que su formación se ve favorecida al incrementar la temperatura de reacción. Los aumentos posteriores del tiempo de reacción no modifican significativamente los difractogramas.

Por otro lado, cuando el precursor M1 se calentó a 800 °C durante 3 horas, sólo se detectaron las fases $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ en su patrón de DRX (*Figura 5(b)*). En este caso, el $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ aparece como la fase cristalina principal (93%), mientras que el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ aparece en una pequeña proporción (7%). Dichas fracciones fueron calculadas mediante el análisis de fases semi-cuantitativo. Este resultado implica que los reactivos Li_2CO_3 y ZrO_2 se consumieron en su totalidad durante la reacción para formar $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Además, el hecho de que no se detectó ninguna fase tetragonal de Li_2ZrO_3 indica que las fases $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $t'\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, formadas a temperaturas más bajas (*Figura 4(b)*), se transformaron completamente en $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, ya que la presencia de Li_2CO_3 adicional aumenta la reactividad del precursor, resultando en la formación de partículas finas de Li_2ZrO_3 termodinámicamente estables en fase monoclinica debido a su tamaño crítico. Otra posibilidad es que luego de la descomposición del Li_2CO_3 , el Li_2O producido actúa rápidamente como un aditivo estabilizador de la fase monoclinica. También se debe tener en cuenta que esta muestra presenta un pico de difracción ubicado a $2\theta=60.92^\circ$ (símbolo "?" en la *Figura 5(b)*), que no corresponde con ninguno de los picos de difracción del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ (JCPDS 76-1150), ni de los picos de difracción del $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ informados en la carta cristalográfica JCPDS 36-122. Sin embargo, es importante tener en cuenta que esta última carta solo muestra la información cristalográfica hasta $2\theta = 60^\circ$. Por lo tanto, es posible que dicho pico corresponda al $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Esta suposición puede ser respaldada por los resultados publicados por Balek et al. [13], quienes obtuvieron una muestra calentando un precursor amorfo de $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ (preparado a través de sol-gel), que después de 800 °C presentó un patrón de DRX con un pico de difracción en aproximadamente a $2\theta = 60.92^\circ$. Estos autores afirmaron que en esta

muestra sólo se detectaron las fases $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, por lo tanto, se intuye que este pico de difracción corresponde al $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. Al incrementar el tiempo de reacción a 12 horas, no se encontraron diferencias significativas en el difractograma, el cual presenta una composición de 95% de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y 5% de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$.

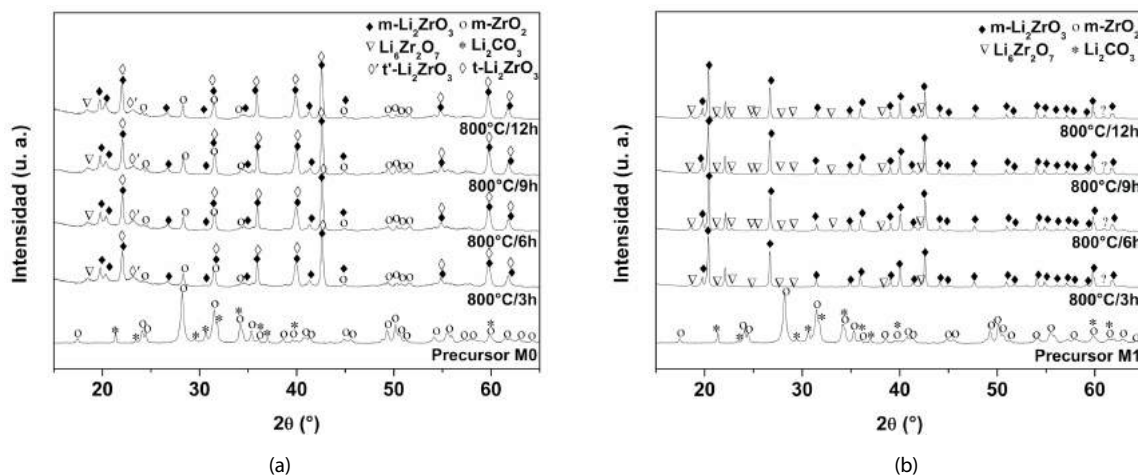


Figura 5. Patrones de DRX de los precursores (a) M0 y (b) M1 tratados térmicamente a 800 °C durante diferentes tiempos.

Cuando la temperatura de reacción se incrementó a 900 °C y se mantuvo durante 3 horas, el patrón de DRX del precursor M0 obtenido presenta un aumento notable en la formación de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ (Figura 6(a)) en comparación con el precursor tratado a 800 °C (Figura 5(a)), siendo en este caso la fase cristalina principal. Sin embargo, la presencia de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, $t\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ y $t'\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ indica que se requiere un tiempo de reacción más largo tanto para la descomposición del $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ecuación (5)) como para la transformación de la fase tetragonal a monoclinica, considerando que 900 °C es una temperatura relativamente alta. De hecho, cuando el tiempo de reacción se incrementó a 6 horas, se obtuvo $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ casi puro (aproximadamente 100 %), lo cual indica que la síntesis fue exitosa. Luego de 9 horas, aunque el $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ permanece como la fase cristalina principal, su cantidad disminuye de aproximadamente 100 % a 82 % (calculado por análisis semi-cuantitativo). En este caso, fue posible llevar a cabo el análisis cuantitativo, que resultó en 81.4 % de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, mostrando una estrecha correspondencia entre ambos valores. En este caso, en el difractograma no se evidencia la presencia de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ cristalino. No obstante, se puede observar la presencia de otros picos de difracción, correspondientes a ZrO_2 . La cantidad de ZrO_2 se calculó mediante análisis de fases semi-cuantitativo y cuantitativo, lo que resultó en 18% y 18,6%, respectivamente. La presencia de ZrO_2 puede atribuirse a la descomposición de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$, según las Ecuaciones (6) y (7). Además, el $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizado también puede descomponerse en ZrO_2 de acuerdo con la Ecuación (8), debido a la alta temperatura [19], [33].

Luego de 12 horas a 900 °C, se puede observar que no hay diferencia significativa con la muestra obtenida por la calcinación del precursor M0 durante 9 horas. Las fracciones calculadas por análisis semi-cuantitativo (81% $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ /19% ZrO_2) fueron muy próximas a los valores obtenidos por el análisis cuantitativo (80.3% $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ /19.7% ZrO_2). En el caso del precursor M1, los patrones de DRX obtenidos luego del tratamiento térmico a 900 °C (Figura 6(b)) son similares a los del precursor M0 calcinado a 800 °C (Figura 5(b)), con respecto a la presencia de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ como fase cristalina principal, junto con una pequeña cantidad de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. En este caso, sin embargo, el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ parece un poco más cristalino, debido a la temperatura más alta. A pesar de eso, la presencia de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ en la muestra sugiere que es necesario aumentar la temperatura de reacción para descomponer completamente el $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$.



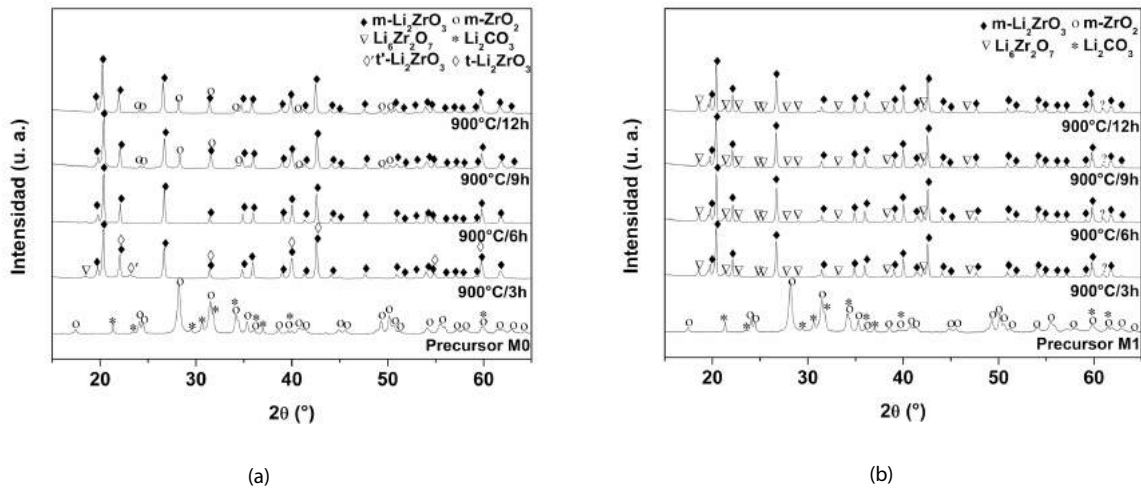


Figura 6. Patrones de DRX de los precursores (a) M0 y (b) M1 tratados térmicamente a 900 °C durante diferentes tiempos.

Los patrones de DRX de los precursores M0 y M1 calcinados a 1000 °C durante diferentes tiempos de reacción se muestran en las *Figuras 7(a) y (b)*, respectivamente. El patrón de DRX del precursor M0 calcinado a 1000 °C durante 3 horas muestra el m-Li₂ZrO₃ como fase cristalina principal (98%), junto con una pequeña cantidad de ZrO₂ (2%). Este resultado, junto con el difractograma del precursor M0 calentado a 900 °C durante 3 horas, sugiere que la presencia de ZrO₂ está relacionada con la descomposición de Li₆Zr₂O₇ y/o m-Li₂ZrO₃, como se explicó anteriormente. Aumentos adicionales en el tiempo de reacción no modificaron significativamente el difractograma, como se puede apreciar en la *Figura 7(a)*. Por otro lado, el patrón de DRX del precursor M1 calcinado a 1000 °C durante 3 horas presenta mayoritariamente m-Li₂ZrO₃ (86%), acompañado de Li₆Zr₂O₇ (14%), como se muestra en la *Figura 7(b)*. No obstante, la cantidad de esta última fase disminuyó gradualmente al aumentar el tiempo de reacción, y finalmente desapareció luego de 12 horas, producto de su descomposición durante el tratamiento térmico, obteniéndose m-Li₂ZrO₃ casi puro

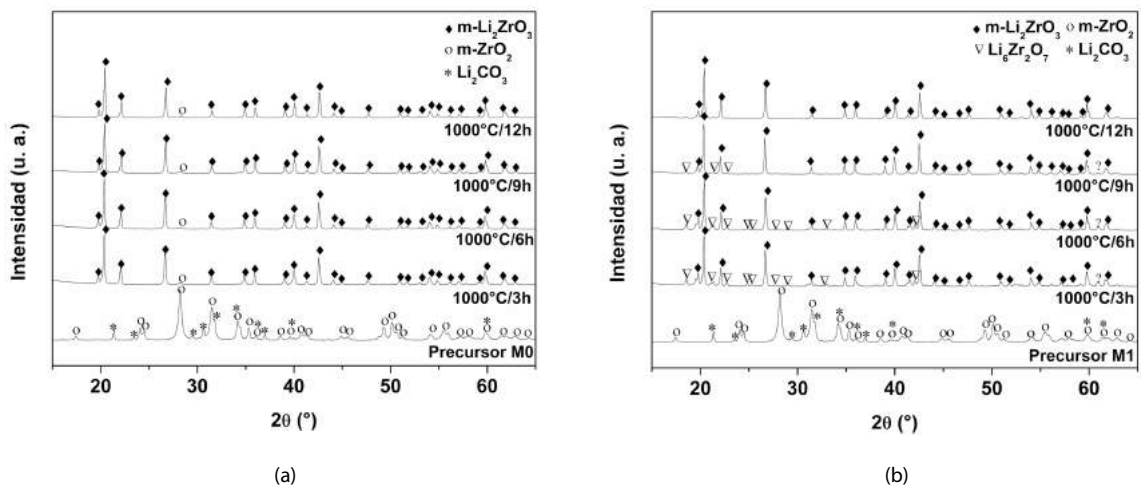


Figura 7. Patrones de DRX de los precursores (a) M0 y (b) M1 tratados térmicamente a 1000 °C durante diferentes tiempos.

Los parámetros de red del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizado mediante la reacción en estado sólido se muestran en la *Tabla 1*. Su refinamiento se llevó a cabo ingresando los datos estándar de la estructura cristalina monoclinica con grupo espacial C2/c ($m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, JCPDS 76-1150). Las muestras analizadas fueron las obtenidas a partir del precursor M0 calcinado a 900 °C durante 6 horas, y del precursor M1 calcinado a 1000 °C durante 12 horas. Las mismas fueron seleccionadas en base a su pureza, es decir, a su alto contenido de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$. Según estos resultados, no hay un cambio significativo de los parámetros de la red entre ambas muestras sintetizadas.

Muestra; Condición de reacción	Rwp	m-Li ₂ ZrO ₃ Monoclínico C2/c (n° 15)				
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	v (Å ³)
M0; 900°C/6h	15.1	5.4233 (8)	9.0269 (1)	5.4189 (2)	112.692 (2)	244.75
M1; 1000°C/12h	17.1	5.4220 (9)	9.0258 (1)	5.4182 (2)	112.692 (3)	244.63

Tabla 1. Parámetros de red del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizado.

Las *Figuras 8(a)* y *(b)* muestran las imágenes MEB de las muestras de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizadas a partir del precursor M0 calcinado a 900 °C durante 6 horas, y del precursor M1 calcinado a 1000 °C durante 12 horas, respectivamente. La *Figura 8(a)* ilustra partículas poligonales de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ con bordes ásperos y un tamaño medio de partícula de 0,75 μm , mientras que la *Figura 8(b)* muestra partículas poligonales de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$, lisas y densas, de aproximadamente 0,5 μm . La diferencia en la morfología indica que el $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizado como se muestra en la *Figura 8(b)* es más cristalino que el de la *Figura 8(a)* debido a que se alcanzó una temperatura más elevadas y al mayor tiempo de reacción. La diferencia en el tamaño de partícula se debe a que durante la reacción, la presencia de Li_2CO_3 adicional en el precursor M1 no sólo ayuda a compensar la pérdida de $\text{Li}_2\text{O}_{(g)}$ a altas temperaturas, sino que también facilita la reorganización de las partículas en el precursor, lo que resulta en una mejor mezcla de los materiales de partida y, por lo tanto, su reactividad para formar $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ más denso y fino. Esto es consistente con los resultados mostrados en la *Figura 3*. Al comparar este resultado con los obtenidos en estudios previos del método de reacción en estado sólido reportados en la literatura [5], [19], [20], [23], el presente protocolo optimizado redujo el tamaño de partícula del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ de escala micrométrica a sub-micrométrica, que puede ser favorable para su posterior etapa de densificación del material.

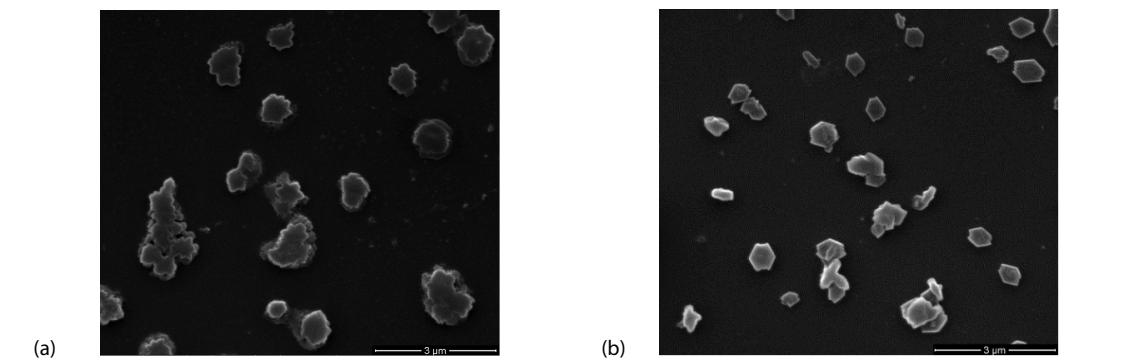


Figura 8. Imágenes MEB de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizado a partir (a) del precursor M0 calcinado a 900 °C durante 6 horas y (b) del precursor M1 calcinado a 1000 °C durante 12 horas.

De acuerdo con los resultados obtenidos en el presente trabajo, se puede concluir que los polvos sub-micrométricos de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ pueden sintetizarse a partir de precursores de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ sin o con la adición de 5% de exceso de Li_2CO_3 , a partir de su molienda durante 20 horas y posterior tratamiento térmico a 900 °C durante 6 horas o a 1000 °C durante 12 horas, respectivamente.

Conclusiones

Polvos cerámicos de zirconato de litio monoclinico ($m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$) fueron sintetizados con éxito vía reacción en estado sólido, y ese proceso fue optimizado variando las siguientes condiciones de preparación: tiempo de molienda (0-96 horas), relación molar $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{: ZrO}_2$ (1:1 o 1.05:1), temperatura (700-1000 °C) y tiempo de reacción (0-12 horas). Se determinó que 20 horas es un tiempo apropiado de molienda para preparar precursores de $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-ZrO}_2$ en un molino de bolas, teniendo en cuenta que las partículas precursoras más pequeñas son más reactivas que las partículas grandes debido a una mayor área superficial. La reacción en estado sólido entre Li_2CO_3 y ZrO_2 consta de etapas intermedias que involucran la volatilización de $\text{CO}_{2(g)}$ y $\text{Li}_2\text{O}_{(g)}$; así como la formación de otros compuestos de Li, tales como: $\text{Li}_2\text{O}_{(s)}$, $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_{7(s)}$ y la fase tetragonal meta-estable de $\text{Li}_2\text{ZrO}_{3(s)}$ que pueden transformarse en $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$. Se encontró que los valores óptimos de temperatura y tiempo de reacción para la síntesis de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ puro y cristalino fue 900 °C durante 6 horas, a partir de un precursor con una relación molar 1:1; o 1000 °C durante 12 horas, para precursores preparados con una relación molar 1.05:1. Un aumento en estos valores óptimos puede dar como resultado una descomposición parcial del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ en $\text{ZrO}_{2(s)}$ y $\text{Li}_2\text{O}_{(g)}$. El tamaño medio de partícula del $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ sintetizado a partir de precursores con y sin la adición adicional de Li_2CO_3 fue de 0.50 y 0.75 μm , respectivamente. La presencia de Li_2CO_3 adicional no solo ayuda a compensar la pérdida de $\text{Li}_2\text{O}_{(g)}$ a altas temperaturas, sino que también facilita la reorganización de las partículas en el precursor, incrementando el mezclado entre los materiales de partida y, por lo tanto, su reactividad para formar polvos más finos de $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$. En general, esta vía de síntesis optimizada puede convertirse en un procedimiento comercial para obtener $m\text{-Li}_2\text{ZrO}_3$ de tamaño sub-micrométrico vía reacción en estado sólido.

Agradecimientos

Este trabajo fue financiado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT; PICT 2016-1193). El grupo de trabajo quiere agradecer al Dr. Visintin por sus valiosos aportes.

Referencias

- [1] A. Kordatos, S.-R. G. Christopoulos, N. Kelaidis, and A. Chronopoulos, "Defect processes in Li₂ZrO₃: insights from atomistic modelling," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, no. 16, pp. 11789–11793, Aug. 2017, doi: 10.1007/s10854-017-6984-5.
- [2] D. Chattaraj, "Structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of Li₂ZrO₃: A comprehensive study using DFT formalism," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 496, pp. 286–292, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.09.040.
- [3] X. Zhan, Y.-T. Cheng, and M. Shirpour, "Nonstoichiometry and Li-ion transport in lithium zirconate: The role of oxygen vacancies," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 101, no. 9, pp. 4053–4065, 2018, doi: 10.1111/jace.15583.
- [4] J. Ida and Y. S. Lin, "Mechanism of High-Temperature CO₂ Sorption on Lithium Zirconate," *Environmental Science & Technology*, vol. 37, no. 9, pp. 1999–2004, May 2003, doi: 10.1021/es0259032.
- [5] E. A. Sherstobitova, A. F. Gubkin, I. A. Bobrikov, A. V. Kalashnova, and M. I. Pantyukhina, "Bottle-necked ionic transport in Li₂ZrO₃: high temperature neutron diffraction and impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 209, pp. 574–581, Aug. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.05.113.
- [6] Y. Dong, Y. Zhao, H. Duan, and J. Huang, "Electrochemical performance and lithium-ion insertion/extraction mechanism studies of the novel Li₂ZrO₃ anode materials," *Electrochimica Acta*, vol. 161, pp. 219–225, Apr. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.01.220.
- [7] A. Chitnis, B. Chakraborty, B. M. Tripathi, A. K. Tyagi, and N. Garg, "High pressure stability of lithium metatitanate and metazirconate: Insight from experiments & ab-initio calculations," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 499, pp. 334–343, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.jnucmat.2017.11.048.
- [8] M. Taddia, P. Modesti, and A. Albertazzi, "Determination of macro-constituents in lithium zirconate for tritium-breeding applications," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 336, no. 2–3, pp. 173–176, Feb. 2005, doi: 10.1016/j.jnucmat.2004.09.011.
- [9] M. Oyaidzu *et al.*, "Correlation between annihilation of irradiation defects and tritium release in neutron-irradiated lithium zirconate," *Fusion Engineering and Design*, vol. 81, no. 1–7, pp. 583–588, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.fusengdes.2005.06.361.
- [10] Y. Takahashi, T. Ohsato, and T. Terai, "Anomalous behavior in thermal properties of lithium metazirconate (Li₂ZrO₃)," *Fusion Engineering and Design*, vol. 17, pp. 25–29, Dec. 1991, doi: 10.1016/0920-3796(91)90031-K.
- [11] D. Cruz, H. Pfeiffer, and S. Bulbulian, "Synthesis of Li₂MO₃ (M=Ti or Zr) by the combustion method," *Solid State Sciences*, vol. 8, no. 5, pp. 470–475, May 2006, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2006.01.003.
- [12] B. M. Tripathi, T. Mohanty, D. Prakash, A. K. Tyagi, and P. K. Sinha, "Glycine-nitrate solution combustion synthesis of lithium zirconate: Effect of fuel-to oxidant ratio on phase, microstructure and sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 40, no. 1, pp. 136–144, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.09.008.
- [13] V. Balek, H. Hamerská, L. Montanaro, and A. Negro, "Thermal behaviour of amorphous Li₂ZrO₃ prepared by sol-gel technique," *Journal of Thermal Analysis*, vol. 38, no. 4, pp. 567–573, Apr. 1992, doi: 10.1007/BF01979383.
- [14] B. N. Nair, T. Yamaguchi, H. Kawamura, S.-I. Nakao, and K. Nakagawa, "Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation: Structure and Properties of the Powders," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 87, no. 1, pp. 68–74, Jan. 2004, doi: 10.1111/j.1551-2916.2004.00068.x.
- [15] E. E. Hellstrom and W. Van Gool, "Li ion conduction in Li₂ZrO₃, Li₄ZrO₄, and LiScO₂," *Solid State Ionics*, vol. 2, no. 1, pp. 59–64, Feb. 1981, doi: 10.1016/0167-2738(81)90021-7.
- [16] J. L. Hodeau, M. Marezio, A. Santoro, and R. S. Roth, "Neutron profile refinement of the structures of Li₂SnO₃ and Li₂ZrO₃," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 45, no. 2, pp. 170–179, Nov. 1982, doi: 10.1016/0022-4596(82)90273-0.
- [17] G. P. Wyers and E. H. P. Cordfunke, "Phase relations in the system Li₂O-ZrO₂," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 168, no. 1–2, pp. 24–30, Oct. 1989, doi: 10.1016/0022-3115(89)90560-6.
- [18] J. Ida, R. Xiong, and Y. S. Lin, "Synthesis and CO₂ sorption properties of pure and modified lithium zirconate," *Separation and Purification Technology*, vol. 36, no. 1, pp. 41–51, Apr. 2004, doi: 10.1016/S1383-5866(03)00151-5.

- [19] H. Pfeiffer and K. M. Knowles, "Reaction mechanisms and kinetics of the synthesis and decomposition of lithium metazirconate through solid-state reaction," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 8, pp. 2433–2443, Jul. 2004, doi: 10.1016/S0955-2219(03)00630-7.
- [20] X.-S. Yin, X.-L. He, J. Peng, Q.-H. Zhang, and J.-G. Yu, "Synthesis and Characterization of $\text{Li}_x\text{Zr}_y\text{O}_z$ Compounds," *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 25, no. 7, pp. 1221–1226, 2009.
- [21] B. Alcántar-Vázquez, Y. Duan, and H. Pfeiffer, "CO Oxidation and Subsequent CO_2 Chemisorption on Alkaline Zirconates: Li_2ZrO_3 and Na_2ZrO_3 ," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 55, no. 37, pp. 9880–9886, Sep. 2016, doi: 10.1021/acs.iecr.6b02257.
- [22] A. Sree Rama Murthy, T. Gnanasekaran, and V. Jayaraman, "Preparation and characterization of some lithium – Ion conductors," *Solid State Ionics*, vol. 303, pp. 138–143, May 2017, doi: 10.1016/j.ssi.2017.03.006.
- [23] T. C. Hernández-Pérez *et al.*, "Afterglow dosimetry performance of beta particle irradiated lithium zirconate," *Applied Radiation and Isotopes: Including Data, Instrumentation and Methods for Use in Agriculture, Industry and Medicine*, vol. 138, pp. 2–5, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.apradiso.2017.10.027.
- [24] V. Natalia, F. Rahmawati, and A. Purwanto, "Crystal Structure Analysis of Lithium Zirconate Prepared from Local Sand at a various ratio of Li_2CO_3 to ZrO_2 ," *Journal of Materials and Environmental Sciences*, vol. 9, no. 4, pp. 1152–1158, 2018, doi: 10.26872/jmes.2018.9.4.126.
- [25] J. A. Mendoza-Nieto, Y. Duan, and H. Pfeiffer, "Alkaline zirconates as effective materials for hydrogen production through consecutive carbon dioxide capture and conversion in methane dry reforming," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 238, pp. 576–585, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.07.065.
- [26] N. Gómez-Garduño and H. Pfeiffer, "Thermokinetic evaluation of iron addition on lithium metazirconate ($\text{Fe-Li}_2\text{ZrO}_3$) for enhancing carbon dioxide capture at high temperatures," *Thermochimica Acta*, vol. 673, pp. 129–137, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.tca.2019.01.017.
- [27] C.-H. Lu and L. Wei-Cheng, "Reaction mechanism and kinetics analysis of lithium nickel oxide during solid-state reaction," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 10, no. 6, pp. 1403–1407, 2000, doi: 10.1039/a909130k.
- [28] S.-K. Woo, S.-W. Lee, and J.-H. Yu, "Carbon Dioxide Sorption Properties and Sintering Behavior of Lithium Zirconate Prepared by Solid-State Reaction," *Journal of the Korean Ceramic Society*, vol. 43, no. 5, pp. 309–314, May 2006, doi: 10.4191/KCERS.2006.43.5.309.
- [29] D. Mandal, "Reaction Kinetics for the Synthesis of Lithium-TITANATE (Li_2TiO_3) By Solid State Reaction," *ARPN Journal of Science and Technology*, vol. 4, no. 2, Art. no. 2, 2014.
- [30] C. Wang, B. Dou, Y. Song, H. Chen, Y. Xu, and B. Xie, "High Temperature CO_2 Sorption on Li_2ZrO_3 Based Sorbents," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, no. 32, pp. 12744–12752, Aug. 2014, doi: 10.1021/ie502042p.
- [31] K. Nakagawa and T. Ohashi, "A Novel Method of CO_2 Capture from High Temperature Gases," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 145, no. 4, pp. 1344–1346, Jan. 1998, doi: 10.1149/1.1838462.
- [32] S. Wang, C. An, and Q.-H. Zhang, "Syntheses and structures of lithium zirconates for high-temperature CO_2 absorption," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 11, pp. 3540–3550, Feb. 2013, doi: 10.1039/C2TA00700B.
- [33] Y. Zou and A. Petric, "Thermodynamic stability of the lithium zirconates and lithium yttrate," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 55, no. 6, pp. 493–499, Jun. 1994, doi: 10.1016/0022-3697(94)90154-6.

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Nicolás Orsetti

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
norsetti@quimica.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Licenciado en Química de la UNLP. Actualmente se encuentra realizando su doctorado sobre la síntesis, procesamiento y caracterización de láminas delgadas de zirconato de litio. Tiene experiencia en asfaltenos presentes en petróleos nacionales.

Juan Pablo Yasnó

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
jpyasno@cetmic.unlp.edu.ar; jpyasno@hotmail.com
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Ingeniero Físico, Magíster y Doctor en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Actualmente es Investigador Postdoctoral en el Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica CETMIC. Tiene experiencia en materiales cerámicos avanzados.

Susana Conconi

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
msconconi@cetmic.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Lic. en Ciencias Químicas y Profesora Adjunta de Física y Química del Estado Sólido en la UNLP. Docente en numerosos cursos sobre Cristalografía y el método Rietveld. Ha participado en 50 artículos, 2 libros y 100 contribuciones a reuniones científicas.

Martina Gamba

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
martina.gamba@cetmic.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Docente de la UNLP e Investigadora de CONICET. Investiga materiales para baterías de litio e integra el Grupo de Estudios en Geopolítica y Bienes Comunes de la UBA. Forma parte del Foro Interuniversitario de Especialistas en Litio de la Argentina.

Sofía Gómez

Diag. 113 y 64
La Plata 1900 - Argentina
sofia.gomez@ing.unlp.edu.ar
<http://www.inifta.unlp.edu.ar>

Ingeniera Química, Doctora de la Facultad de Ciencias Exactas, y docente de la UNLP. Actualmente se desempeña como becaria postdoctoral de CONICET en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas INIFTA.

Gustavo Suárez

Cno. Centenario y 506
M.B. Gonnet 1897, Buenos Aires - Argentina
gsuarez@cetmic.unlp.edu.ar
[http:// www.cetmic.gba.gov.ar](http://www.cetmic.gba.gov.ar)

Investigador independiente de CONICET y Profesor adjunto en la UNLP. Autor de más de 50 trabajos publicados en revistas internacionales. Tiene experiencia en el procesamiento de materiales basados en zirconia y compuestos de NTC.

Extracción de litio de β -espodumeno mediante tratamiento térmico con cloruro de calcio

Lucía Barbosa, Miguel Sanservino, Vicente Barone y Arnaldo Visintin

Resumen

Este capítulo presenta la extracción de litio a partir del mineral espodumeno por la vía pirometalúrgica. La muestra de espodumeno se obtuvo de la mina "Las Cuevas" ubicada en el departamento de San Martín, San Luis. La misma contenía 7,2% de litio expresado como óxido de litio. El proceso de extracción consistió en la mezcla de espodumeno en su fase beta - en la cual el litio ocupa un sitio de coordinación octaédrica de fácil extracción- con cloruro de calcio y un subsecuente tratamiento térmico en atmósfera inerte. Así, el litio fue extraído en forma de cloruro de litio con una pureza del 98,6% p/p. Como subproducto se obtuvo anortita, un material cerámico con aplicación industrial. Además, el cloruro de litio obtenido se usó como precursor de litio en la síntesis del óxido mixto de litio y manganeso para su uso como material catódico de celdas ion litio. Esta nueva propuesta presenta una serie de ventajas con respecto a los tratamientos hidrometalúrgicos tradicionales: el proceso no requiere de agua como medio de reacción, se emplea un reactivo de bajo costo como es el cloruro de calcio, no se generan aguas ácidas como residuos del proceso y no se generan gases contaminantes.

Palabras clave: Pirometalurgia; Beta espodumeno; Cloruro de calcio; Cloruro de litio; Anortita; Material catódico, Óxido mixto de litio y manganeso; celda ion litio.

Abstract

This chapter presents the extraction of lithium from the spodumene ore by a pyrometallurgical route. The spodumene sample was obtained from "Las Cuevas" mine located in the department of San Martín, San Luis. It contained 7.2% lithium expressed as lithium oxide. The extraction process consisted of the mixture of spodumene in its beta phase - in which lithium occupies an easily extracted octahedral coordination site - with calcium chloride and subsequent heat treatment in an inert atmosphere. Thus, lithium was extracted in the form of lithium chloride with a purity of 98.6% w/w. As a by-product, anorthite was obtained, a ceramic material with industrial application. In addition, the lithium chloride obtained was used as a precursor to lithium in the synthesis of mixed lithium and manganese oxide for its use as cathode material. This new proposal has a number of advantages over traditional hydrometallurgical treatments: the process does not require water as a means of reaction, a low-cost reagent such as calcium chloride is used, acidic water is not generated as process residues and no polluting gases are generated.

Keywords: Pyrometallurgy; Beta spodumene; Calcium chloride; Lithium chloride; Anorthite; Cathode material, Mixed lithium and manganese oxide, lithium-ion cell.

Introducción

Los dispositivos electrónicos que funcionan con baterías de ion litio (LiBs) tales como computadoras y teléfonos móviles forman parte de la vida cotidiana de las personas alrededor del mundo y seguirán siendo relevantes durante muchos años [1]. Asimismo, los vehículos eléctricos, cuyos motores requieren de LiBs, están ganando un creciente protagonismo debido a que en un futuro cercano varios países tienen planes de prohibición de los vehículos alimentados con combustibles fósiles debido a la contaminación que generan. Esto ha dado lugar a una tasa de crecimiento anual compuesto (CAGR por sus siglas en inglés) del 22,8% de las LiBs durante el período de 10 años de 2003-2013 y un CAGR global del 7,8% de los compuestos de litio para el mismo período [2]. La proyección directa CAGR de carbonato de litio e hidróxido de litio, ambas materias primas para la producción de LiBs, son respectivamente del 10,0% y el 14,5% para el período de 14 años 2011-2025 [2].

El litio se produce a partir de dos fuentes: salmueras (salares) y roca ígnea (pegmatitas). Históricamente el litio se originó enteramente de la minería tradicional de roca sólida, pero durante estas dos últimas décadas la extracción de depósitos de salmuera se ha vuelto cada vez más común porque, en general, esta fuente tiene menores costos de producción.

Por otro lado, las rocas presentan una ventaja estratégica en el mercado dinámico del litio con respecto a los depósitos de salmueras. La extracción de litio de salmuera involucra la evaporación solar de agua en grandes fosas en regiones puntuales con climas específicos. Esta operación puede durar aproximadamente un año o más y poner en marcha un salar puede llevar hasta 10 años.

La dependencia del proceso de los factores ambientales fuera del alcance de control de las industrias, provoca incertidumbre en cuanto a la estimación de la producción de litio a partir de salares.

Se estima que en los próximos años los depósitos de rocas cubrirán mayoritariamente la demanda de litio debido a varios factores: cortos tiempos de procesamiento utilizados, distribución homogénea de depósitos en el planeta, la concentración de litio en pegmatitas es considerablemente más alta que en las salmueras y su independencia del clima para realizar la producción.

El litio en las pegmatitas está presente, por lo general, en el mineral espodumeno [$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$]. También puede encontrarse en los minerales petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$), lepidolita [$\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$], amblygonita [$\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$], y eucryptita [LiAlSiO_4]. El más abundante de los minerales de litio es el espodumeno y es la fuente mineral más explotada de litio. El espodumeno es un piroxeno de litio con contenido teórico de 3,73% de Li (8,03% como Li_2O). Los depósitos de alto grado contienen por lo general desde 1,35 hasta 3,56% de Li (2,9 a 7,7% como Li_2O) y 0,007-0,03% de Fe_2O_3 , y los depósitos de baja ley 0,5-1,0% de Li (1,0-2,2% como Li_2O) y 0,6-1,5% de Fe_2O_3 [3].

El procesamiento comienza generalmente con la concentración a través de las operaciones de trituración, molienda y flotación por espuma, seguido de una operación de secado en un secador rotativo para producir un concentrado de espodumeno seco. Después del beneficio físico para producir un concentrado de espodumeno, se requiere un procesamiento posterior para la producción de los diferentes compuestos de litio. Se han sugerido muchos métodos diferentes para recuperar el litio de sus minerales, pero el método más utilizado es el proceso de digestión ácida [4].

Después del beneficio físico para producir un concentrado de litio, se requiere un procesamiento posterior para la producción de los diferentes compuestos de litio. Se han sugerido muchos métodos diferentes para recuperar el litio de sus minerales, pero el método

más utilizado es el proceso digestión de β -espodumeno con de ácido sulfúrico [4].

El espodumeno natural (α -espodumeno) tiene una estructura monoclinica y en esta forma no está químicamente disponible para el ataque ácido. Por lo tanto, la primera etapa consiste en convertirlo en β -espodumeno (que tiene una red cristalina tetragonal). La transformación de la fase α a β asegura la disponibilidad del litio al ocupar un sitio de coordinación octaédrica de fácil extracción mediante la calcinación de α -espodumeno en un horno a 1050 °C durante aproximadamente 15 minutos para provocar la transformación de fase. El tratamiento térmico hace que la red cristalina se expanda, disminuyendo la densidad del mineral y de esta forma el litio puede ser extraído químicamente [5].

Después de la conversión a β -espodumeno, la primera etapa del proceso de digestión ácida es calcar una mezcla de espodumeno finamente molido y ácido sulfúrico a 250 °C para formar sulfato de litio. A esto le sigue un paso de lixiviación para separar el litio. Durante la sulfatación y la lixiviación, las impurezas como el hierro, el aluminio y el magnesio también se convierten en la forma de sulfato, por lo que se lixivia junto con el litio [6]. La eliminación de estas impurezas se logra mediante la disolución en agua del sulfato de litio seguido de la separación líquido-sólido mediante filtración, produciendo una solución de sulfato de litio con niveles traza de magnesio y calcio como las únicas impurezas significativas [5]. La solución de sulfato de litio purificada se trata con carbonato de sodio para precipitar carbonato de litio insoluble. Este producto se seca antes de ser vendido o utilizado por el productor como materia prima en la producción de otros compuestos de litio [7]. Con este método se pueden obtener grados de carbonato de litio de hasta el 99,3%, pero para el grado de batería (99,6% Li_2CO_3) se requiere un procesamiento adicional, como la bicarbonatación [5].

Los materiales de los reactores de la etapa de digestión ácida deben soportar un ambiente de procesamiento altamente corrosivo. Además, la digestión ácida puede producir la liberación de gases contaminantes a la atmósfera si no se controlan adecuadamente sus condiciones de operación. Asimismo, el vertido de aguas residuales ácidas, sin previos tratamientos, sobre ríos o aguas subterráneas pueden causar daños a la biodiversidad. Por otro lado, el volumen de agua empleado en la etapa de digestión ácida es un factor a tener en cuenta a la hora de analizar el agotamiento de recursos hídricos en el mundo. En este capítulo proponemos un método alternativo para superar las desventajas que presenta el método hidrometalúrgico. Este método alternativo consiste en el tratamiento pirometalúrgico de cloración de β -espodumeno usando como agente clorante el cloruro de calcio (CaCl_2). El cloruro de calcio se ha utilizado como agente clorante para la extracción de metales de diferentes fuentes [8, 15]. Además, se ha encontrado que el CaCl_2 es el agente clorante más eficaz en presencia de sílice. Así, el CaCl_2 se evaluó como un agente clorante en la cloración β -espodumeno para extraer litio como cloruro de litio (LiCl). Se estudió el efecto de la temperatura y el tiempo de la reacción entre el mineral de β -espodumeno y el CaCl_2 para optimizar las condiciones del proceso.

Análisis Termodinámico

La factibilidad termodinámica de reacción de cloración de $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ con CaCl_2 fue estudiada en el rango de temperatura entre 25 y 900 °C. Para lo cual se calculó la composición de equilibrio del sistema Si-Al-Li-O-Ca-Cl en función de la temperatura utilizando el software de base de datos termodinámica [16]. Este cálculo se realizó utilizando el método de minimización de energía libre del sistema y los resultados se presentan en la Figura 1. El compuesto O_2 no se consideró en el cálculo como un gas reactivo.

La Figura 1 muestra que la reacción de cloración de $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ se ve favorecida en todo el rango de temperatura estudiado produciendo LiCl , anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), y sílice (SiO_2). El LiCl producido puede estar en estado sólido o líquido dependiendo de la temperatura de cloración. La sílice está presente en equilibrio con cuarzo ($\text{SiO}_2(\text{Q})$) y cristobalita ($\text{SiO}_2(\text{CRS})$) en todo el

rango de temperatura estudiado. Las fases cristalinas, wollastonita (CaSiO_3) y andalusita (Al_2SiO_5) también están presentes en equilibrio. Por lo tanto, la descomposición térmica de la anortita podría estar favorecida ya que el número de moles de anortita disminuye a medida que aumenta el número de moles de wollastonita y andalusita con el aumento de la temperatura.

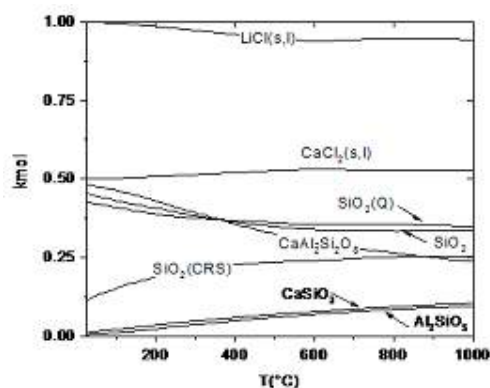


Figura 1. Composición de equilibrio del sistema Si-Al-Li-O-Ca-Cl en función de la temperatura.

Experimental

Materiales

El mineral espodumeno se obtuvo en la provincia de San Luis en Argentina y contiene 7,2% Li_2O y aproximadamente 2% impurezas como Fe_2O_3 , CaO , y MgO . Esta muestra fue molida en un molino de anillos, tamizado a un tamaño de partícula menor de 50 μm , y luego calcinado a 1180 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 h con el fin de transformarlo en su fase β . Luego, se mezcló con cloruro de calcio dihidratado con un 99% de pureza (Mallinckrodt Chemical Works) en un mortero para obtener una mezcla con una relación molar $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{CaCl}_2$ de 1:2. La mezcla se secó a 200 $^{\circ}\text{C}$ en un horno de mufla hasta alcanzar una masa constante. Luego, se dejó enfriar en un desecador debido a la naturaleza higroscópica del cloruro de calcio. Los resultados del análisis de composición química de la mezcla se muestran en la Tabla 1. El patrón de difracción de rayos X (DRX) de la mezcla seca se muestra en la Figura 2. Los principales minerales son $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$, CaCl_2 y sinjarita ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La presencia de fases cristalinas hidratadas de CaCl_2 se debe al proceso de hidratación que se produce durante el experimento de DRX.

Li_2O	3,9
Fe_2O_3	0,33
K_2O	0,01
CaO	37,93
SiO_2	20,65
Al_2O_3	8,98
TiO_2	0,02
MgO	0,08

Tabla 1. Composición química de la mezcla $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{CaCl}_2$ (% peso en peso)

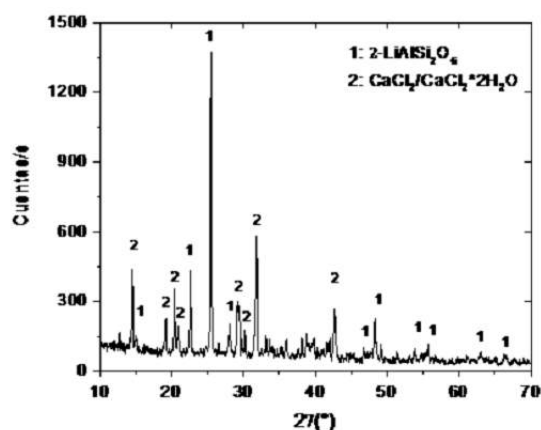


Figura 2. Patrón de DRX de la mezcla $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{CaCl}_2$

El gas utilizado en los ensayos de cloración fue nitrógeno (N₂) al 99,99% (Air Liquid, Argentina). Los reactivos utilizados para preparar las muestras sólidas de modo de poder medir la concentración de litio por AAS fueron ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 95-98% (Sigma-Aldrich, Argentina) grado de reactivo ACS, CAS: 7664-93-9, y ácido fluorhídrico (HF) al 40% (Merck, Argentina) GR para análisis, CAS: 7664-39-3.

Equipamiento

El reactor está formado por un tubo de cuarzo colocado dentro de un horno eléctrico equipado con un controlador de temperatura. La mezcla β-LiAlSi₂O₆/CaCl₂ se colocó en una navicilla de cuarzo, el cual fue puesto en el centro del tubo de cuarzo. La temperatura se midió con una termocupla cromel-alumel 5 K. El N₂ fue alimentado al reactor durante el experimento de cloración para generar una atmósfera inerte. El caudal de N₂ se controló utilizando un caudalímetro másico y una válvula dosificadora.

El análisis DRX de los reactivos y productos se realizó en un difractómetro marca Rigaku D-Max-IIIc con una radiación Cu Kα, operado a 35 kV y 30 mA. Las caracterizaciones mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) y espectroscopia de rayos X dispersante de energía (EDS) se llevaron a cabo utilizando un microscopio LEO 1450VP equipado con un espectrómetro EDS (EDAX Genesis 2000). Se utilizó una balanza analítica (Mettler Toledo AB204-S/FACT, sensibilidad máxima de 0,0001 g) para determinar la masa de la muestra antes y después de cada experimento.

La composición química del mineral, la mezcla β-LiAlSi₂O₆/CaCl₂ y los residuos de cloración fueron determinados por fluorescencia de rayos X (FRX) con el equipo Philips PW 1400. La concentración de litio presente en el mineral y en los residuos de cloración fue determinada mediante espectrometría de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés) utilizando un espectrómetro Varian SpectraAA 55 con una lámpara de cátodo hueco.

El comportamiento térmico de la mezcla β-LiAlSi₂O₆/CaCl₂ fue estudiado por termogravimetría/análisis térmico diferencial (TG/DTA por sus siglas en inglés), utilizando un analizador simultáneo Shimadzu DTG-60.

Procedimiento

La etapa de cloración se llevó a cabo colocando 500 mg de la mezcla β-LiAlSi₂O₆/CaCl₂ en el reactor en flujo N₂ (50 cc/min) a la temperatura y tiempo establecido para cada experimento. Al alcanzar este período, la muestra calcinada se extrajo del reactor, se dejó enfriar en un desecador y se pesó. Luego, la muestra fue lixiviada con agua a 60 °C. Las fases líquidas y sólidas se separaron por filtración y el residuo se lavó varias veces con agua destilada. El líquido de filtrado fue analizado por AAS para determinar la concentración de litio. El residuo de filtración se secó en un horno a 120 °C. El residuo seco se pesó y disolvió con H₂SO₄ al 98% y ácido HF al 40% según el método de Brumbaugh y Fanus [17]. La solución resultante fue analizada por AAS para determinar el contenido de litio en los residuos de cloración. La conversión de la reacción de cloración para cada experimento se calculó de acuerdo con la siguiente Ecuación 1:

$$X = \left[\frac{mLi_2O(1) - mLi_2O(2)}{mLi_2O(1)} \right] \times 100$$

Donde X es el porcentaje de conversión de Li₂O, mLi₂O(1) es la masa inicial de Li₂O en la mezcla β-LiAlSi₂O₆/CaCl₂ y mLi₂O(2) es la masa inicial de Li₂O en el residuo de cloración.

Resultados y Discusión

1) Efecto de la temperatura de cloración

Se estudió el efecto de la temperatura de la cloración de β -espodumeno con cloruro de calcio desde temperatura ambiente hasta los 900 °C en atmósfera de N_2 mediante análisis TG-DTA. Los resultados se muestran en la Figura 3. Se pueden observar tres picos endotérmicos para las temperaturas aproximadas de 113, 155 y 188 °C en la curva DTA. Estos picos se asocian con la liberación de agua adsorbida por el cloruro de calcio y la pérdida de masa correspondiente es del 10,5%. Los picos endotérmicos observados en aproximadamente 700 y 763 °C se deben al comienzo de la reacción entre β - $LiAlSi_2O_6$ con $CaCl_2$ y el comienzo de la fusión del cloruro de calcio, respectivamente. La reacción de cloración a 700 °C podría ocurrir de acuerdo a la ecuación $2\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6 + CaCl_2 \rightarrow 2LiCl + 2SiO_2 + CaAl_2Si_2O_8$ con un valor de entalpía $\Delta H = 12,8$ kJ/mol del $CaCl_2$ [16]. Se observa una fuerte pérdida de masa de la muestra entre 696,3 y 900 °C. Este fenómeno podría atribuirse principalmente a la volatilización del LiCl.

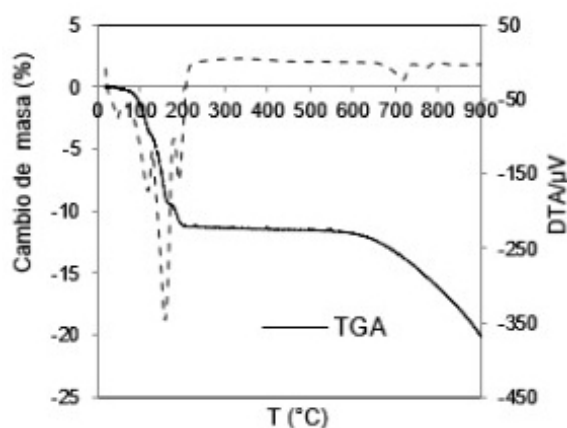


Figura 3. Curva TG/DTA de la mezcla β - $LiAlSi_2O_6$ / $CaCl_2$ (relación molar 1:2)

1) Efecto del tiempo de reacción

Se llevaron a cabo una serie de experimentos de cloración a 700, 800 y 900 °C durante períodos que oscilaban entre 30 y 120 minutos para estudiar el efecto del tiempo en la extracción de litio. Después de cada experimento de cloración, se pueden identificar las siguientes fuentes de litio: el litio que permanece en la estructura del β -espodumeno; el cloruro de litio producido por la reacción de cloración, que permanece en el residuo sólido después de la cloración y luego es lixiviado con agua (LiCl(1)); y el cloruro de litio volátil arrastrado desde la zona de reacción por el flujo de N_2 , que posteriormente condensa en las zonas frías del reactor tubular (LiCl(2)). Ambos, el grado de conversión alcanzado por la reacción de cloración y la cantidad de LiCl producido, se muestran en la Tabla 2 en función del tiempo a una temperatura determinada. La conversión para cada experimento se determinó utilizando la Ecuación 1. Los resultados indican que la conversión de litio aumenta con el incremento del tiempo para todas las temperaturas investigadas. La conversión y la cantidad de LiCl producido alcanzaron valores máximos de 90,2% y 47,2 mg, respectivamente, para el experimento realizado a 900 °C durante 120 min. A 900 °C, la cantidad de LiCl volátil es mayor porque la presión de vapor LiCl es la más alta [18, 19] .

T (°C)	t (min)	Conversión (%)	mLiCl(1) (mg)	mLiCl(2) (mg)	mLiCl (mg)
700	30	64,9	14,8	19,2	34
	75	75,5	16,6	22,9	39,5
	120	76,6	19,6	20,5	40,1
800	30	78,9	20,4	20,9	41,3
	75	85,7	21,7	23,2	44,9
	120	86,5	22,8	22,5	45,3
900	30	80,7	15,9	26,4	42,3
	75	89,9	14,1	32,9	47
	120	90,2	0,7	46,5	47,2

Tabla 2. Grado de conversión y masa de LiCl producida (utilizando 500 mg de la mezcla $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{CaCl}_2$)

Las Figuras 4 a 6 muestran patrones de DRX de los residuos de cloración. Los patrones de difracción de la cloración a 700 °C muestran que la extracción de litio es parcial ya que los picos correspondientes a la fase $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ están presentes en los tres ensayos para los diferentes periodos de tiempo. Sin embargo, se puede apreciar que la intensidad de los picos principales de $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ disminuyen al aumentar el tiempo de reacción. Los picos característicos de la fase $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ que se identificaron como otro producto de reacción disminuyen a medida que aumenta el tiempo. Asimismo, a partir de los 75 min se identificaron picos característicos de la fase CaSiO_3 . Esto podría indicar que la anortita se descompone en sus diferentes fases de silicato de calcio en concordancia con los cálculos termodinámicos. A 800 y 900 °C se observó un comportamiento similar pero los picos característicos de $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ desaparecen desde los 30 min en adelante. El producto de reacción SiO_2 predicho por el análisis termodinámico no fue detectado por el análisis de DRX; esto podría indicar que el SiO_2 está en su fase amorfa. Por lo tanto, se llevaron a cabo pruebas SEM y EPMA en muestras cloradas para verificar la presencia de SiO_2 . Estas pruebas se realizaron en la muestra clorada a 900 °C durante 120 min por ser el experimento que mostró la máxima conversión. La Figura 7 muestra las micrografías de las partículas que componen la muestra clorada y la composición química correspondiente a esas partículas se presenta en la Tabla 3.

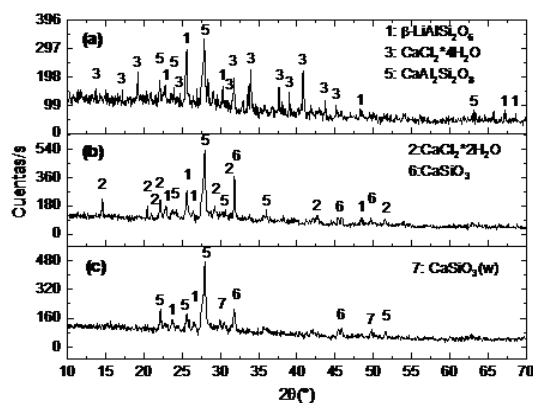


Figura 4. Patrón de difracción de la muestra clorada a 700 °C durante (a) 30 min, (b) 75 min y (c) 120 min.

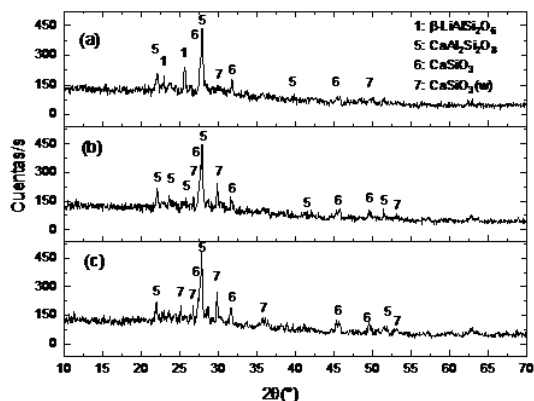


Figura 5. Patrón de difracción de la muestra clorada a 800 °C durante (a) 30 min, (b) 75 min y (c) 120 min.

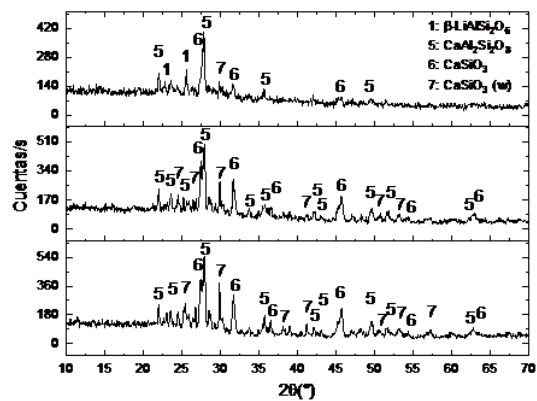


Figura 6. Patrón de difracción de la muestra clorada a 900 °C durante (a) 30 min, (b) 75 min y (c) 120 min.

La Figura 7 muestra que las partículas que componen la muestra clorada tienen diferentes morfologías. La composición química obtenida para la partícula mostrada en la Figura 7a coincide con la de la anortita. Mientras que, las proporciones de Si y O presentes en las partículas de la Figura 7b coinciden con la composición química de SiO_2 . Este producto puede estar en su fase amorfa dado que ninguna de las fases cristalinas de SiO_2 fue detectada por DRX. Finalmente, las proporciones de Ca, Si y O presentes en las partículas de la Figura 7c coinciden con la composición química de la wollastonita, lo que indica la descomposición térmica de la anortita en wollastonita en las condiciones del experimento.

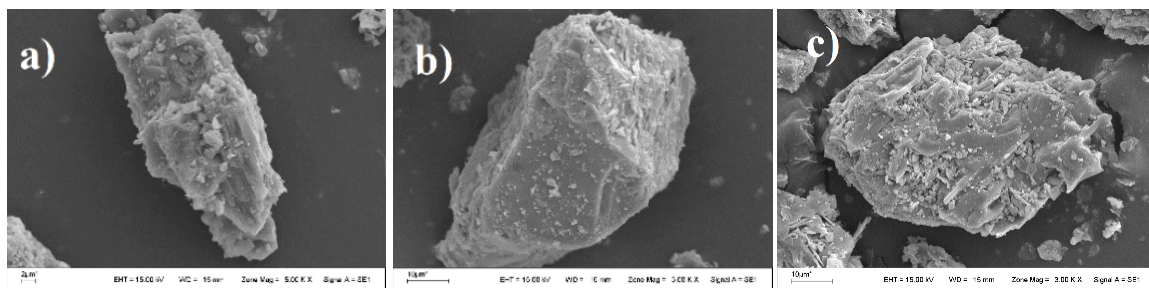


Figura 7. Micrografías SEM de las partículas correspondientes a la muestra clorada a 900 °C y 120 min.

Elemento	Partícula de la Fig. 7a	Partícula de la Fig. 7b	Partícula de la Fig. 7c
O	49,19	57,43	31,04
Al	12,85	-	1,77
Si	25,36	42,57	35,82
Ca	12,60	-	31,37

Tabla 3. Composición % química de las partículas de muestra clorada a 900 °C y 120 min.

Al final del ensayo de cloración realizado a 900 °C y 120 min, el condensado acumulado en las zonas frías del reactor tubular fue extraído, secado y analizado por DRX. La Figura 8 muestra el patrón de DRX del producto extraído. Estos datos indican la presencia de LiCl anhidro e hidratado. Se identificó un pico de menor intensidad, que coincide con el pico principal de la fase sinjarita ($\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). La presencia de fases cristalinas hidratadas se debe al proceso de hidratación que se produce durante el análisis de DRX. La presencia de CaCl_2 en el condensado indica que una parte también se volatilizó, pero la cantidad volatilizada debería ser muy baja ya que los valores de presión de vapor de CaCl_2 en 700, 800 y 900 °C son $7,13 \times 10^{-12}$; $1,59 \times 10^{-10}$ y $2,01 \times 10^{-9}$ atm, respectivamente (HSC, 2002). La pureza de LiCl presente en el producto condensado es del 98,6% p/p. En el producto de lixiviación, el LiCl está presente sólo en un 10,8% p/p y el componente principal es CaCl_2 . En tales condiciones, el CaCl_2 no fue detectado por DRX en la muestra residual; esto puede deberse a que está presente en su fase amorfa.

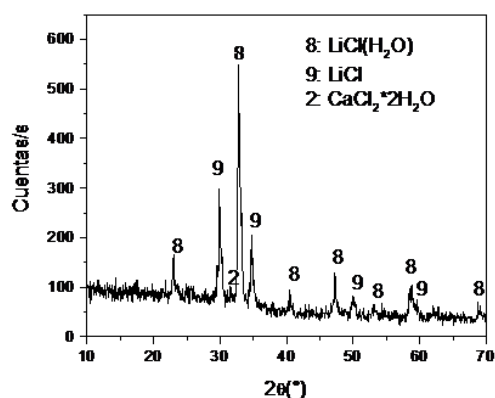


Figura 8. Patrón de DRX de los productos de cloración colectados a la salida del reactor.

1) Aplicación del LiCl como material activo en celdas de ion litio

Con el fin de darle una aplicación directa al LiCl producido a partir de β -espodumeno, se lo evaluó como precursor para material activo en la síntesis de la espinela LiMn_2O_4 (LMO). Seguidamente, se estudió el rendimiento electroquímico de la espinela sintetizada como material catódico en celdas ion litio en configuración de semicelda. Las caracterizaciones fisicoquímicas demostraron que la síntesis fue exitosa. Con respecto a las pruebas electroquímicas, se realizaron pruebas de ciclo de vida (Figura 9), voltamperometría cíclica (Figura 10) y capacidad de descarga vs. velocidades de descarga (Figura 11). La Figura 9 muestra que se obtuvo una capacidad aceptable para este tipo de compuestos de 120 mAhg^{-1} . Los voltamperogramas cíclicos exhibieron los picos característicos de las espinelas sintetizadas por métodos convencionales, dos pares de picos a 4,05/3,93 V y 4,20/4,07 V (vs. Li / Li^+) asignados a1/b1 y a2/b2, respectivamente a la inserción del litio y cambio de oxidación del Mn. Finalmente, la celda construida con la LMO mostró una buena estabilidad en la prueba de capacidad a diferentes velocidades de descarga, conservando el 70% de la capacidad inicial a 5C.

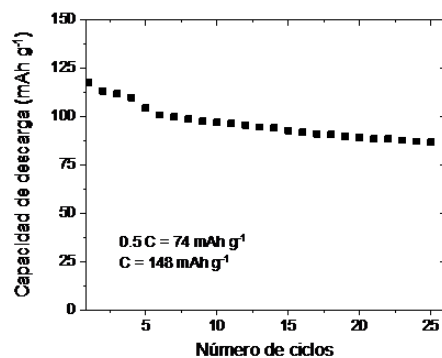


Figura 9. Capacidad de descarga en función del número de ciclos a 0,5C.

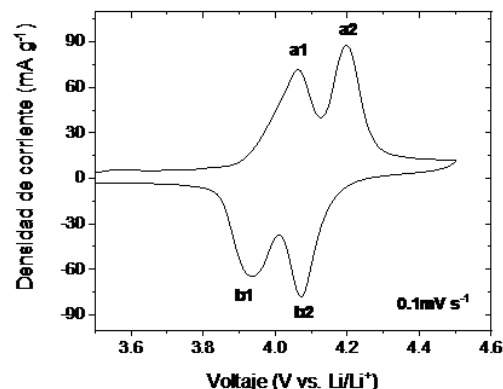


Figura 10. Voltamperograma cíclico de la espinela a temperatura ambiente.

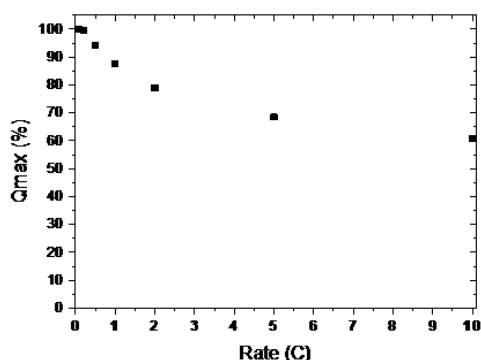


Figura 11. Capacidad de descarga en función de la velocidad de descarga.

Conclusiones

La extracción de litio del β -espodumeno mediante cloración usando CaCl_2 como agente clorante se ve favorecida con el aumento del tiempo y la temperatura. Las condiciones óptimas del proceso de cloración son 900 °C y 120 min, condiciones bajo las cuales, se alcanza un grado de conversión de 90,2% y una cantidad de LiCl producido de 47,2 mg utilizando 500 mg de la mezcla $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{CaCl}_2$ relación molar de 1:2. Los productos totales de la reacción de cloración son cloruro de litio, anortita y sílice amorfa. La descomposición del anortita en wollastonita está favorecida en las condiciones estudiadas.

El LiCl producido a partir de β -espodumeno fue un precursor de litio efectivo en la síntesis de LiMn_2O_4 . Este resultado demuestra que el método de extracción puede producir un precursor adecuado para fabricar un material activo para celdas de ion litio. Además, la generación efectiva de LiMn_2O_4 demuestra que LiCl puede ser una alternativa a Li_2CO_3 y LiOH, los cuales son precursores más costosos. La espinela sintetizada tiene las mismas propiedades y beneficios que las espinelas sintetizadas a partir de procedimientos convencionales de estado sólido. Por último, estos resultados nos permiten confirmar al mineral espodumeno como una fuente potencial de Li para las tecnologías LiBs.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Universidad Nacional de San Luis (UNSL) y la Universidad Nacional de La Plata (UNLP).

Referencias

- [1] F. Lajoie-Leroux, C. Dessemond, G. Soucy, N. Laroche, and J. F. Magnan, "Impact of the impurities on lithium extraction from β -spodumene in the sulfuric acid process", *Miner. Eng.*, vol. 129, no. March, pp. 1–8, 2018, doi: 10.1016/j.mineng.2018.09.011.
- [2] P. Christmann, E. Gloaguen, J. Labb, and P. Piantone, *Global Lithium Resources and Sustainability Issues*. 2015.
- [3] E. G. Garrett, "Part 1 - Lithium", in *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride Their Deposits, Processing, Uses and Properties*, Elsevier., 2004.
- [4] L. Barbosa, "Estudio cinético-químico de la cloración de litio a partir del mineral espodumeno", Universidad Nacional de San Luis, 2014.
- [5] S. Grammatikopoulos, T. Aghamirian, A. Mackie, "Industrial Minerals", in *Lithium's laboratory*, 2011, pp. 48–51.
- [6] Anzaplan, "Conversion of spodumene to lithium chemicals", 2012.
<http://www.anzaplan.com/strategic-mineralsmetals/lithium/download/>.
- [7] J. A. Ober, "Lithium. Mineral Commodity Summary, U.S. Geological Survey", 1996. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/450495.pdf>.
- [8] Y. A. N. Qun-xuan et al., "Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting í water leaching process", *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, no. 7, pp. 1753–1759, 2012, doi: 10.1016/S1003-6326(11)61383-6.
- [9] P. K. Jena and E. A. Brocchi, "Metal Extraction Through Chlorine Metallurgy", *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 16, pp. 211–237, 1997, doi: 10.1080/08827509708914136.
- [10] C. C. Y. Chan and D. W. Kirk, "Behaviour of metals under the conditions of roasting MSW incinerator fly ash with chlorinating agents", *J. Hazard. Mater.*, vol. 64, no. 1, pp. 75–89, 1999.
- [11] T. Guo, X. Hu, H. Matsuura, F. Tsukhashi, and G. Zhou, "Kinetics of Zn removal from $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaCl}_2$ system", *ISIJ Int.*, vol. 50, no. 8, pp. 1084–1088, 2010, doi: 10.2355/isijinternational.50.1084.
- [12] X. Hu et al., "Selective Chlorination Reaction of Cu_2O and FeO Mixture by CaCl_2 ", *ISIJ Int.*, vol. 53, no. 3, pp. 541–543, 2013, doi: 10.2355/isijinternational.53.541.
- [13] I. Ilic, S. Stopic, K. Cerovic, and Z. Kamberovic, "Study of chlorination of nickel silicate by gaseous chlorine and calcium chloride in the presence of active additives", *Scand. J. Metall.*, vol. 29, no. 1, pp. 9–16, Feb. 2000, doi: 10.1034/j.1600-0692.2000.d01-2.x.
- [14] J. Liu, S. ming Wen, Y. Chen, D. Liu, S. jun Bai, and D. dan Wu, "Process optimization and reaction mechanism of removing copper from an Fe-rich pyrite cinder using chlorination roasting", *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 20, no. 8, pp. 20–26, 2013, doi: 10.1016/S1006-706X(13)60136-3.
- [15] B. Nowak et al., "Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment", *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no. 1–3, pp. 323–331, 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.008.
- [16] Outokumpu, "HSC Chemistry". Pori, Finland.
- [17] T. J. Brumbaugh and W. E. Fanus, "Determination of lithium in Spodumene by Flame Photometry", *Anal. Chem.*, vol. 26, no. 3, pp. 463–465, 1954, doi: 10.1021/ac60087a009.
- [18] L. I. Barbosa, G. Valente, R. P. Orosco, and J. A. González, "Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas", *Miner. Eng.*, vol. 56, pp. 29–34, 2014, doi: 10.1016/j.mineng.2013.10.026.
- [19] N. . Hildenbrand, D. L., Hall, W. F., Ju, F., Potter, "Vapor Pressures and Vapor Thermodynamic Properties of Some Lithium and Magnesium Halides", *J. Chem. Phys.*, vol. 40, no. 10, pp. 2882–2890, 1964, doi: 10.1063/1.1724921.

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Lucía Barbosa

Almirante Brown 1455
San Luis
Argentina

lucia.ib100@gmail.com

<https://intequi-unsl.conicet.gov.ar/>

Ingeniera Química, Doctora en Química, Investigadora Asistente de CONICET, Jefe de Trabajos Prácticos de la Universidad Nacional de San Luis. Integrante del grupo Metalurgia Extractiva del INTEQUI.

Vicente Barone

Bv. 120 1465
La Plata

Pcia. Buenos Aires
Argentina

barone@quimica.unlp.edu.ar

<https://cequinor.conicet.gov.ar>

Geoquímico, Doctor de Fac.de Cs. Exactas, Prof. Adjunto e Investigador de la Universidad Nacional de La Plata.

Miguel Á. Sanservino

Licenciado en Física UNLP. Prof Adjunto Fac. de Ingeniería UNLP. CPA CONICET. Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA) Dto. de Química Fac. de Ciencias Exactas. mas@inifta.unlp.edu.ar

Arnaldo Visintin

Calle 64 y 120

La Plata

Argentina

avisintin@inifta.unlp.edu.ar

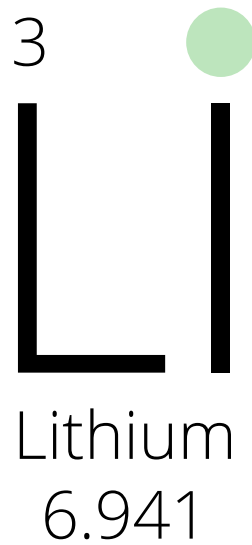
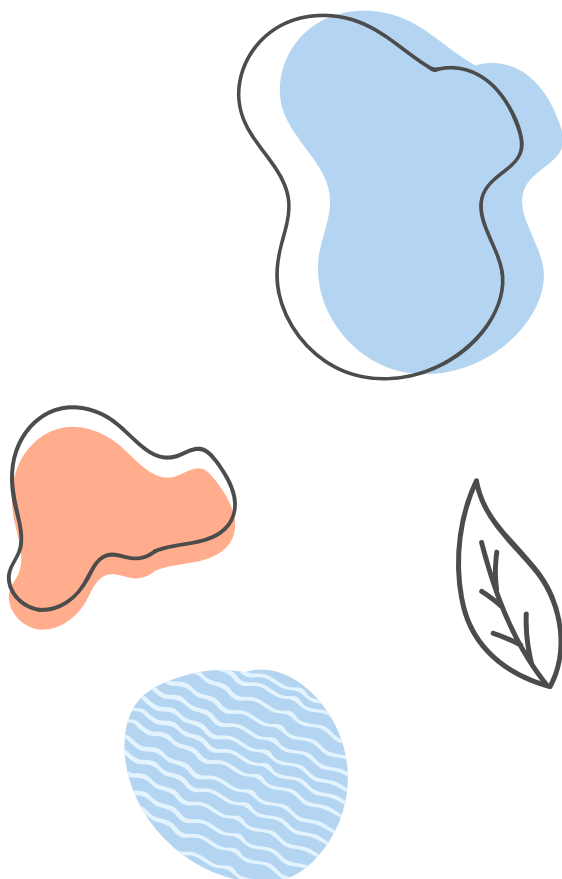
<http://www.inifta.unlp.edu.ar>

Licenciado en Química Orientación Tecnología, Doctor en química, Profesor Titular del UNLP, Investigador Superior del CONICET

SEGUNDA PARTE

+++++

Ecología y medio ambiente



El litio, un recurso de valor estratégico para la región. Análisis de las implicancias ambientales. Perspectivas y propuestas

Atilio Andrés Porta y Roberto Esteban Miguel

Resumen

La minería del litio constituye una oportunidad para los países del “triángulo del litio”: Argentina, Bolivia y Chile. Sin embargo, esta oportunidad puede conllevar a externalidades negativas en detrimento del medio físico natural y los pobladores de las zonas andinas sino se considera el delicado equilibrio hidrológico e hidrogeológico, en una producción minera de reservas de agua salada (salmuera) y agua dulce. La condición de desarrollo y de alto valor agregado exige fortalecer los eslabonamientos productivos, pero también proteger el ambiente. El papel de los gobiernos resulta decisivo, y requiere de información de base e instancias institucionales para evaluar las implicancias de las distintas etapas de estos proyectos (prospección exploración, explotación y abandono de la producción). En este sentido, se propone el análisis del riesgo ambiental, que incorpora la vulnerabilidad (ecosistema y pobladores) y la peligrosidad de las acciones (impactos) en la totalidad del proyecto minero. La minería del litio será una actividad en expansión en la región, por lo que resulta fundamental el pensamiento crítico, la visión sistémica y holística reforzando el imaginario del Estado y el valor social de la minería para que contribuya no sólo al crecimiento sino al desarrollo regional.

Palabras clave: Litio en salares; Desarrollo equitativo; Impacto en reservas de agua dulce; Pueblos originarios; Análisis de vulnerabilidad; Evaluación de riesgo ambiental.

Abstract

Lithium mining is an opportunity for the “lithium triangle” countries: Argentina, Bolivia and Chile. However, this opportunity can lead to negative externalities of the physical-natural medium and the inhabitants of the Andean areas, if the delicate hydrological and hydrogeological balance is not taking into account, in a mining production of salt water (brine) and fresh water reserves. The condition of development and high added value requires strengthening productive linkages, but also protect the environment. The role of governments is decisive, and requires basic information and institutional agreements to assess the implications of the different stages of these projects (prospecting exploration, exploitation and abandonment of production). In this sense, the analysis of environmental risk is proposed, which incorporates the vulnerability (ecosystem and inhabitants) and the dangerousness of the actions (impacts) throughout the mining project. Lithium mining will be an expanding activity in the region, so critical thinking, a systemic and holistic vision are essential, reinforcing the imaginary of the State and the social value of mining so that it contributes not only to growth but also to regional development.

Keywords: Lithium from salt flats; Equitable development; freshwater impact; Native peoples; Vulnerability analysis; Environmental risk assessment.

1. Introducción

El litio (Li) se utiliza desde hace décadas en diversas actividades productivas, incluyendo la fabricación de cerámicas, vidrios, caucho sintético y lubricantes, productos en base a aluminio, la elaboración de medicamentos, y más recientemente la electrónica de consumo masivo (celulares y computadoras). Sin embargo, la creciente demanda por sus derivados de alta pureza (carbonato de litio, cloruro de litio e hidróxido de litio) es un claro emergente de la explosión nano tecnológica, el desarrollo de vehículos eléctricos, y la necesidad de contar con sistemas eficientes y de alta capacidad para el almacenamiento de electricidad proveniente de fuentes de energía alternativa, en respuesta a las escasas reservas de combustibles fósiles (1-3).

Su elevada demanda reorganizó el mapa minero mundial, y en nuestra región se concentró en la zona denominada ‘triángulo del litio’, un área de unos 43.000 km² situada entre el Sur de Bolivia, Norte de Chile y la Puna Argentina, incluyendo los salares de Uyuni y Pastos Grandes (Bolivia), Atacama, La isla y Maricunga (Chile), y diversos salares distribuidos en el noroeste argentino, entre ellos salares del Rincón, Diablillos, Inchausti, Pocitos y Arizaro (Salta), Olaroz, Chaucarí y Salinas Grandes (Jujuy) y Hombre Muerto (Catamarca). Este triángulo reúne un 55% de las reservas mundiales totales y el 85% de los recursos explotables a partir de salmuera. La menor inversión inicial requerida por esta fuente de litio explica como la extracción de litio en salmueras se incrementó en un 50% en una década. Por otro lado, la mayor parte de las reservas mundiales de litio se concentran en salares de cuenca (58%), en la que la concentración del litio alcanza valores de cientos de miligramos por litro de las reservas de salmueras presentes en los complejos sistemas acuíferos localizados bajo los salares (2-4). No obstante, para el procesamiento de la salmuera y obtención del litio, debe captarse y utilizarse un importante volumen de agua dulce, desconociéndose abiertamente el ratio agua dulce/salmuera utilizado.

El “triángulo del litio” presenta una serie de ventajas comparativas de tipo geológico-climáticas que contribuyen a la elevada concentración del litio. La aridez y la altura de los ambientes de Puna han propiciado, junto con condiciones geológicas preferenciales, la acumulación de agua en cuencas endorreicas y su evaporación concentrando iones mayoritarios y otros elementos asociados como el litio. A lo antes mencionado, se suma la vasta superficie de los salares, la abundancia de potasio (su extracción complementaria aumenta el margen de ganancias) y la escasez de magnesio, catión que de estar presente incrementa los costos de producción al requerir pasos adicionales para la purificación del litio (2, 3, 5).

Justamente, el valor estratégico del litio para la región, y la oportunidad que significa para su desarrollo, abre el debate sobre todo un abanico de aspectos asociados, tales como los eslabonamientos productivos, la protección de los recursos naturales, los derechos de los actuales pobladores, el rol de los sectores productivos nacionales y del sector de ciencia y técnica, y del Estado, incluyendo la generación de políticas públicas activas y una legislación adecuada para la consolidación de políticas soberanas y ambientalmente sustentable (social, económica y físico natural) en torno a la explotación de los recursos y el desarrollo tecnológico.

La política de extracción de minerales en nuestro país está regida por un conjunto de leyes comunes, y no se encuentra en vigencia ninguna específica referida a la extracción e industrialización del litio. La legislación vigente habilita que la exploración, extracción y comercialización se encuentre prácticamente en manos de privados transnacionales, sin tener el Estado Nacional participación en su cadena de valor. Incluso a partir de 2016 se dejaron sin efectos las retenciones que estas empresas debían pagar por la exportación de dichos recursos (Decreto 349/2016). Esta política de promoción minera, no ha tenido equivalente en el ámbito ambiental (protección de recursos naturales y las sociedades de la Puna Andina), en los cuales el Estado en toda América Latina se ha mantenido prácticamente ausente, dando lugar a tendencias poco equitativas. El beneficio de la minería, en términos de desarrollo prometido por las voces oficiales, no se ha visto reflejado en la reducción de los índices de

pobreza y/o el bienestar de los pueblos cercanos a la minería. Resulta fundamental, entonces, impulsar un serio debate sobre la explotación del litio, para que se desarrolle en un marco de racionalidad (7,8) ambiental, donde la viabilidad económica no prime sobre la funcionalidad de los sistemas naturales y la equidad social.

El papel de los gobiernos, en sus distintos niveles, resulta fundamental para lograr un desarrollo equitativo y de alto valor agregado, asegurando el afianzamiento del eslabonamiento productivo mediante herramientas y normativas propicias. Este proceso requiere alinear y articular los intereses y las acciones de las empresas que operan a lo largo de la cadena con los actores del sistema científico y tecnológico, quienes generan conocimiento y desarrollos tecnológicos que pueden ser aprovechados luego por el sector privado. Esta articulación es la base del sistema de innovación y el aprovechamiento de estos recursos es una tarea compleja y multidimensional que involucra aspectos económicos y tecnológicos, pero también políticos en cuanto a la explotación de los recursos naturales estratégicos y sus implicancias en el medio físico natural y las comunidades andinas. Todo esto cobra particular relieve considerando las características específicas de las industrias extractivas donde la explotación de los recursos se produce en lugares específicos y delimitados del espacio terrestre, a los que modifica de manera profunda y permanente; surgen numerosos conflictos en cuanto a la identificación, cuantificación y la asignación de responsabilidades en la reparación de las consecuencias en el medio físico natural y social a nivel local originadas en la explotación de los recursos (no renovables); y los aspectos económicos en cuanto a la recuperación de las inversiones realizadas, que requiere de períodos largos y está sujeta a una elevada incertidumbre, aunque generan rentas sustanciales y disputas en torno a su apropiación, incluyendo regalías y otro tipo de impuestos, o bien participación accionaria en el emprendimiento, entre otras (1, 6, 10, 11).

En tal sentido, se pueden destacar dos ejemplos. En primer lugar en Chile, donde se procuró una importante articulación entre los distintos sectores a través del lanzamiento del *Programa Nacional de Minería Alta Ley* en 2015, en el marco de una iniciativa público-privada impulsada por la Corporación de Fomento de la Producción (CORFO) y el Ministerio de Minería. En el mismo, se definió una “hoja de ruta” tecnológica hasta el año 2035 que identifica las prioridades centrales del proyecto. Por otro lado, la provincia de Jujuy mejoró las condiciones de apropiación de la renta minera y del desarrollo de las capacidades tecnológicas y productivas en torno al litio, mediante la creación en 2011 de la empresa provincial Jujuy Energía y Minería Sociedad del Estado (JEMSE, <http://jemse.gob.ar/>), con competencias en toda la cadena del litio y una participación accionaria de 8,5% en las empresas que operan los salares; y posteriormente en asociación con el CONICET y la Universidad Nacional de Jujuy de un instituto con sede en Palpalá: el Centro de Investigación y Desarrollo en Materiales Avanzados y Almacenamiento de Energía de Jujuy (<http://cidmeju.unju.edu.ar/>), cuyos objetivos se orientan a la I+D, la formación de recursos humanos y las tareas de transferencia tecnológica en los ámbitos de extracción e industrialización de recursos bombeados desde los salares.

Asimismo, los primeros pasos para crear un sistema normativo atento a mejorar las condiciones de sustentabilidad de las explotaciones de litio en salares en la Argentina se dieron en 2017 mediante un amplio acuerdo minero a nivel nacional, donde se incluyó un compromiso entre las provincias litíferas y la Nación para crear la denominada “mesa de litio en salares”, integrada por equipos interdisciplinarios, cuya tarea es acordar protocolos de estudio, exploración y desarrollo del recurso. Entre sus objetivos se destaca establecer las pautas normativas, hidrogeológicas, ambientales, de proceso, etc. que se adoptarán para dar un marco común para la adecuada explotación de este recurso (1, 10).

Por otro lado, los principales impactos ambientales de la extracción de litio no difieren en gran medida de la de otros minerales: consumo de agua, modificaciones del paisaje, alteración de los flujos naturales de agua subterránea, alteración de zona de mezcla agua dulce-agua salada, contaminación de agua dulce, introducción de caminos de exploración en

ecosistemas sensibles, instalación de infraestructura, impacto en la flora y fauna de la actividad industrial, generación de residuos sólidos y químicos, etc.

En particular, el proceso de extracción del litio y la producción de sus derivados presenta un potencial peligro para las reservas de aguas subterráneas dulces (en cuanto a su cantidad y calidad), reservas de agua potable para la población aledaña, más aún cuando los salares de la Puna y el altiplano constituyen cuencas endorreicas (algunas de ellas sitios de conservación RAMSAR) y su dinámica depende de los sistemas de recarga (deshielo y precipitaciones) y de pérdida por evaporación en un contexto de escasas precipitaciones, todo ello en un contexto donde un tercio de los acuíferos del planeta se encuentran bajo un proceso de agotamiento (7-9,12, 13, 14). Incluso, una reciente publicación vinculada a la minería del Litio en el Salar de Atacama, da cuenta de algunas de las interdependencias entre esta actividad y las comunidades de frontera, donde el uso del agua supera en dos órdenes de magnitud los otros usos, se genera proceso de migración de 85 y 90 % de las comunidades, y si bien se produce un incremento del empleo, las poblaciones locales ven reducida su participación en actividad minera (15).

El impacto ambiental de la extracción de litio no es de menor envergadura que otros metales, ni tampoco deja de ser un importante factor en la discusión sobre el uso del territorio, de hecho, existen reclamos realizados por comunidades originarias de los territorios argentinos afectados, que piden la suspensión de varios proyectos de explotación de litio que se ubican en sus legítimos territorios sin haber sido consultados y afectando sus genuinos derechos. Esta demanda fue realizada ante la Corte Suprema de Justicia Argentina y el Mecanismo de Expertos sobre los Derechos Pueblos Indígenas (MEDPI), ámbito especializado del Consejo de Derechos Humanos de la ONU, siendo acompañada por instituciones prestigiosas como el Equipo Nacional de Pastoral Aborigen (ENDePA), la Prelatura de Humahuaca, el Servicio de Paz y Justicia (SERPAJ), la Fundación Ambiente y Recursos Naturales (FARN) y la Maestría de Derechos Humanos de la Universidad de Salta (7-9, 16).

Es justamente el análisis de las posibles repercusiones ambientales de una explotación minera del litio, en el contexto de los frágiles ecosistemas que componen la Puna Argentina, el núcleo fundamental que se discute en este capítulo. Estos impactos incluyen el elevado consumo de agua, las pérdidas de reservas de agua dulce la alteración del delicado equilibrio entre agua dulce y salada y consecuentemente, la potencial contaminación de agua. Todo ello, requiere la realización de estudios climáticos, hidrológicos e hidrogeológicos integrales así como se modelización para toda la cuenca (14); los cambios en el paisaje, la apertura de caminos de exploración en ecosistemas sensibles, la instalación de infraestructura, la modificación en la flora y fauna de la actividad industrial donde antes no la había, y la generación de residuos sólidos y químicos, entre los más destacados. El adecuado análisis de las acciones posiblemente impactantes requieren de estudios de base que permitan establecer las condiciones iniciales del medio físico-natural antes de la explotación, es decir establecer la línea de base respecto a los recursos naturales, incluyendo el relevamiento de la biota y de la composición de los recursos naturales (parámetros de calidad) tales como agua (superficial y subterránea) aire y suelos. En adición, es importante relevar las actividades humanas tradicionales de las comunidades de la Puna que pudieran verse parcial o totalmente afectadas por los emprendimientos. A partir de esta base elaborar un programa de gestión ambiental, que incluya el análisis de los impactos asociados a la modalidad de explotación escogida, programas de rehabilitación y recuperación progresiva (terreno, reforestación, restauración de la fauna y de la flora autóctona, etc.), y los componentes de una auditoría de cumplimiento durante las etapas de exploración, explotación y abandono. Y fundamentalmente, señalar que debe existir un contralor efectivo del cumplimiento del programa por parte de las autoridades de aplicación junto con equipos transdisciplinarios conformados por profesionales de instituciones estatales reconocidas por su desempeño profesional como las Universidades Nacionales, CONICET u otras instituciones de Ciencia y Tecnología del país junto a referentes reconocidos y avalados democráticamente por la comunidades locales potencialmente afectada por los proyectos.

En este sentido, un reciente estudio analiza tres posiciones coexistentes en el “Triángulo del Litio” respecto a su explotación: como *commodity*; como recurso estratégico; y como sujeto de una utopía sociotécnica. Tanto Chile, Argentina y Bolivia convergen en la última de ellas, como una reinvenición de la relación entre la minería y el desarrollo en donde el litio, a través de la innovación y la industria, redefinirá la relación entre las economías latinoamericanas y los mercados globales. Esta posición evidencia una crisis de confianza en el desarrollo que está abriendo espacio para un debate más dinámico sobre el valor social de la minería y el rol propio del Estado en el desarrollo. Esta convergencia también tendrá implicaciones sobre cuán sostenible, equitativa y confiable será la producción de litio (17).

2. El proceso de explotación.

Impactos ambientales asociados

Es de notar que los salares son cuencas endorreicas donde el agua se almacenó a lo largo de miles de años concentrando minerales y elementos químicos arrastrados por la lluvia desde las laderas montañosas. Un salar es un sistema complejo que tiene asociado un cuerpo subterráneo de salmuera que lo alimenta, y tiene diferentes ‘facies’ de sales en profundidad, como cloruro de sodio (halita), cloruros y sulfatos de potasio y magnesio, y otros sulfatos y carbonatos (1,4,7).

Los salares son ecosistemas naturales dinámicos y frágiles. Su equilibrio y su sustentabilidad pueden verse severamente afectados por un manejo inadecuado de las actividades de extracción. El bombeo de salmuera genera un proceso de minería del agua subterránea con pérdida de las reservas que afectan el volumen y su calidad y, por lo tanto, las condiciones de recuperación de recursos presentes en otros puntos, como lo son las vegas y lagunas, fuente de agua dulce para los ecosistemas y asentamientos humanos andinos, y para sus actividades agropecuarias de subsistencia, condicionadas por la rigurosidad climática de la Puna al pastoreo de ganado poco numeroso y resistente a estas condiciones (4, 7, 9, 14, 18, 19).

Asimismo, la explotación en forma inadecuada del salar tiene otros potenciales efectos sobre los asentamientos humanos que se encuentran en las inmediaciones del salar: acumulación y tratamiento inapropiado de los residuos, ya sea sobre la superficie del salar, en su entorno o aquellos que son reinyectados con efectos sobre los niveles de concentración que son poco conocidos por ahora. Muchos de esos residuos provienen de los sólidos descartados en el proceso de separación del litio, y contienen compuestos de calcio, magnesio, boro, hierro, aluminio y trazas de otros metales, que suelen acumularse en montículos, expuestos a los vientos, representando un impacto potencial para la salud de los pobladores y el ecosistema andino (1, 4, 7, 9).

La extracción de las salmueras es un proceso sencillo. Mediante una perforación se llega hasta la zona saturada de salmuera, penetrando luego a profundidades entre 50 y 200 metros del perfil saturado –dependiendo de las particularidades del sistema hidrogeológico–, para luego de la instalación del pozo (caños camisa, filtros), cañería de impulsión y bomba, extraer por bombeo el líquido.

La salmuera luego se acumula en piletas de poca profundidad (pozas) y centenares de metros de lado, construidos al costado del salar y recubiertos por una lámina plástica, donde se evapora el líquido y se concentran las sales, aprovechando la alta radiación solar de la región de la Puna. Esta operación puede requerir entre 18-24 meses hasta lograr que la concentración de litio sea de un 6%, dependiendo de los contenidos originales, impurezas remanentes de boro y magnesio, y las condiciones meteorológicas. Luego, en plantas de procesamiento, mediante cristalización fraccionada por agregado de ciertos reactivos químicos, se separa el litio de los compuestos diluidos en la salmuera, entre ellos: calcio, magnesio, potasio y sodio. El pre-concentrado, rico en cloruro de litio, es purificado mediante el añadido de carbonato de sodio para generar carbonato de litio (Li_2CO_3), con una pureza mínima de 99,1% para que obtenga valor comercial. El carbonato de litio es la materia prima

para producir hidróxido de litio o cloruro de litio de alta pureza, que se emplea para obtener litio metálico por electrólisis de sales fundidas. En el transcurso de la separación y purificación se utiliza agua dulce para arrastrar la solución que contiene litio y que se encuentra entre las partículas sólidas. Este lavado consume entre 5 y 25 % del agua total, que se evapora. El proceso de purificación resulta entonces fundamental, pero requiere de un elevado consumo de agua dulce, la cual debe extraerse en inmediaciones del área de explotación o bien importarla de otra subcuenca cercana. Esta situación es clave de analizar, ya que es un agua dulce con potenciales otros usos y fundamental para el equilibrio del ecosistema y la vida de los asentamientos humanos de la Puna. Un agua dulce, que es un elemento escaso y limitado en la Puna (4, 6, 7, 10, 19, 20).

Por otro lado, si bien la principal técnica utilizada actualmente para extraer litio de salares es la evaporítica, el desarrollo de nuevas metodologías está en constante evolución, con el objetivo de optimizar tiempos, disminuir los costos de producción y los impactos ambientales asociados. Básicamente se pueden señalar cinco nuevas técnicas con distinto grado de desarrollo y aplicación: absorción selectiva, ósmosis inversa, extracción química, extracción con solventes, electrólisis de sales; en su desarrollo y optimización trabajan los equipos de JEMSE y CIDMEJU en cooperación con otros centros de investigaciones de la red de ciencia y técnica nacional, regional e internacional (1, 6, 9, 11, 21). Sin embargo, debe señalarse que estas opciones requieren resolver también diversas cuestiones asociadas, tales como el transporte y almacenamiento de solventes y combustibles, la adecuada disposición de los desechables (incluyendo la reposición de membranas) de la ósmosis inversa, o el elevado requerimiento de consumo energético de los procesos de bombeo de salmuera, de agua dulce y procesos electroquímicos (1, 6, 9, 11, 21).

Impactos ambientales de la explotación de salares

Como se expresara anteriormente, en un contexto de escasas precipitaciones -existiendo estrés hídrico a lo largo del año- los ecosistemas presentes en la Puna son considerados ecosistemas frágiles que además albergan valiosa biodiversidad. En tal sentido, expertos en el tema han recomendado analizar los impactos ambientales detenida y cuidadosamente. En particular, se debe atender al sistema hídrico de características particulares con una mirada integral de cuenca, ya que las actividades que se realizan y proyectan en cada uno de los salares pueden generar impactos en términos de disponibilidad de agua para otras actividades o usos de agua, además de alterar el equilibrio ecosistémico, razón por la cual resulta fundamental conocer el modelo conceptual de funcionamiento del sistema hídrico y generar modelos matemáticos validados. Por otro lado, se debe velar porque no se altere el balance entre agua dulce y salada, manteniéndose un equilibrio en la zona de mezcla (4, 6, 14, 18, 19).

En tal sentido, resulta fundamental contar con completos estudios de base ambiental para decidir respecto de la autorización de las actividades extractivas, en especial estudios hidrológicos e hidrogeológicos integrales de toda la cuenca, para determinar la significancia y el tipo de impacto que puede ocasionar cada proyecto en sinergia con otros proyectados y los usos de agua ya existentes por parte de las comunidades de la Puna. Esta posición se encuentra en línea con recientes fallos de la Suprema Corte de Justicia de la Argentina. Así, por ejemplo en 2017, se reafirmó la integralidad de la Cuenca Hídrica como unidad de análisis para las decisiones respecto a la gestión de los recursos hídricos en el conflicto entre Mendoza y La Pampa (conflicto del Río Atuel), afirmando que “la concepción misma de la cuenca hídrica es la de unidad, en la que se comprende al ciclo hidrológico en su conjunto, ligado a un territorio y a un ambiente en particular”, resaltando además la interdependencia entre las diversas partes del curso de agua, en particular los usos y efectos de los recursos hídricos y demás recursos naturales, y por ello deben ser usados y conservados de forma integrada (7-9, 21). Cabe recordar aquí, que por ejemplo, en el Salar de Atacama, el volumen de agua utilizado en la Minería del Litio es 2,3 veces superior a otros usos (15).

Por otro lado, y retomando el caso de la explotación del litio, no alcanza con efectuar estudios de impacto ambiental aislados entre sí, en los que la zona de influencia o afectación es

determinada por el grupo que efectúa la EIA en acuerdo con el propio interesado, sino contar con información de base e instancias institucionales para el análisis de las implicancias de la explotación a nivel de subcuencas y cuencas afectadas por los distintos componentes del proceso productivo de extracción, concentración y procesamiento del litio. Y de este modo generar un proceso robusto para analizar los posibles impactos ambientales acumulativos y sinérgicos de los diversos proyectos, teniendo en cuenta además los usos que ya existen en el territorio, como las actividades de pequeña ganadería y agricultura de las comunidades locales, es decir el desarrollo de Evaluaciones de Impacto Ambiental de tipo estratégico (18, 20).

Para ello, es clave que las autoridades cuenten con información de base suficiente para evaluar los estudios ambientales y avalar, con las restricciones que correspondan, el desarrollo de las explotaciones de litio. Esto no suele ocurrir en varios proyectos megamineros, más bien se advierte una situación opuesta donde se aprueban proyectos sin contar con la información suficiente, ni estudios de base sobre el complejo funcionamiento de estos frágiles ecosistemas y las comunidades humanas que de ellos dependen. Además, la información es frecuentemente provista por la empresa interesada y en muchos casos reviste el carácter de confidencialidad. Por lo tanto, quien efectúa la explotación es en algunos casos también quien lo fiscaliza. [7-9, 19, 23, 24].

Otra práctica habitual consiste en la acumulación y tratamiento inadecuado de los residuos generados, formando montículos de unos 2 metros de altura, sólidos descartados que contienen compuestos de calcio, magnesio, boro, hierro, aluminio y trazas de otros metales. Estos montículos son fuentes de contaminación del aire que puede constituirse en una causa grave de enfermedad, generalmente de trastornos respiratorios y asfixia para las personas, siendo perjudicial también para la biota presente. Resulta primordial dar tratamiento adecuado a dichos residuos sólidos (1, 7, 8, 21).

Finalmente, una situación relevante, está asociada con los impactos de la extracción evaporítica sobre las actividades de los pobladores locales, ya que como se destacó anteriormente para las comunidades del Salar de Atacama, muchos pobladores abandonan las actividades tradicionales y otros migran hacia centros urbanos. En este sentido, se destacan los reclamos que realizaron y realizan las comunidades indígenas y locales de participar efectivamente en los procesos decisorios, contando con cabal conocimiento de las características del proyecto y los posibles impactos asociados, partiendo de información imparcial y completa, y que se respeten sus legítimos derechos sobre el territorio y sobre sus hábitos culturales. Es más, la participación especial para comunidades indígenas, que deberán ser consultadas para la obtención de su consentimiento libre, previo e informado, está dispuesto en el Convenio 169 de la OIT. Para garantizar el equilibrio entre las condiciones de explotación presentes y futuras, es necesario establecer reglas adecuadas, así como también los correspondientes mecanismos de fiscalización y control del cumplimiento de dichas normas. En esta instancia, el rol del estado resulta crucial (7, 9, 22, 23).

3. Estudios de Base - Evaluación del Riesgo Ambiental

En función de las condiciones y técnicas de extracción de litio se destaca la centralidad del concepto de cuenca hídrica para referir a los salares y la utilidad de la evaluación de impacto acumulativa necesaria para identificar los posibles impactos ambientales asociados desde una mirada estratégica, siguiendo una lógica preventiva y una racionalidad precautoria, que permite comprender los distintos tipos de riesgos sociales y en el medio físico-natural de los distintos salares (4, 7-9).

Resulta relevante, entonces, el análisis de los aspectos sociales, físico naturales y económicos vinculados a la extracción. La discusión de estos aspectos en el marco legal argentino se lleva

a cabo principalmente mediante la metodología de Estudio de Impacto Ambiental (EIA), que busca identificarlos anticipadamente, con el fin de evitarlos, minimizarlos, mitigarlos o remediarlos y en el último de los casos compensarlo. En su formato habitual, conforme a la legislación vigente, un estudio de EIA está compuesto por la descripción del proyecto (objetivos y alcances, organismos o profesionales intervinientes, análisis de alternativas, memoria descriptiva), la caracterización del ambiente (generación de datos primarios, área de influencia, medio físico, medio biológico, medio antrópico, descripción del sitio, análisis de todas las variables ambientales potencialmente afectadas por el desarrollo del proyecto), la identificación y valoración de impactos ambientales (potenciales impactos ambientales y metodología de valoración de estos impactos), la gestión de los impactos ambientales (medidas para la prevención, mitigación, corrección y compensación), el plan de gestión ambiental para cada etapa de proyecto (exploración, ejecución, finalización de obra, operación o funcionamiento, mantenimiento, cese, abandono), incluyendo los programas complementarios (monitoreo, contingencias ambientales, etc.), además de los anexos (protocolos de análisis y/o de medición, marco legal, estudios especiales, planos y/o croquis del proyecto, imágenes del proyecto). Este informe es habitualmente realizado por una consultora, y en aquellos casos controvertidos suelen participar grupos del complejo ciencia y técnica (universidades, CIC PBA, CONICET), y luego es presentado a las autoridades correspondientes para su evaluación y análisis, para la aprobación, modificación o rechazo del emprendimiento.

Este esquema suele brindar suficientes elementos para el adecuado análisis de las situaciones habituales, dado que se trata de un documento avalado por profesionales y especialistas que brinda una gran cantidad de información objetivamente valorada. Sin embargo, no es suficiente para el caso que nos ocupa, ecosistemas frágiles habitados por comunidades de pueblos originarios, con su propia cosmovisión y sus particulares modo de vida añaden complejidad al asunto. En efecto, el formato habitual de los EIA no logra dar cuenta de la diversidad de voces de los directamente afectados, ni de sistemas complejos como los salares. Es más, la cuestión relevante (y en ocasiones poco considerada) es la implicancia que tiene este tipo de intervención para las comunidades o asentamientos humanos andinos, ya que la potencialidad de la instalación de este tipo de proyectos y la posible mejora de ingresos económicos familiares conlleva a conflictos, con pobladores a favor y en contra. Por otro lado, resulta importante que, dentro de los estudios de impacto ambiental, se analice la afectación negativa de recursos críticos para la supervivencia de estos asentamientos, por ejemplo manantiales y vegas (entre otros), sea ponderada con la mayor magnitud e intensidad asumiendo un principio precautorio en el marco de la Ley General del Ambiente. Ello, además, debe conllevar a medidas para evitar los impactos o en todo caso, mitigarlos.

Como afirma Gustavo Romero (20), las lógicas de la metodología aplicada en las EIA sugieren que los potenciales impactos se pueden prevenir, mitigar, reducir y controlar a partir de la aplicación eficiente de un sistema de gestión ambiental, sin tener en cuenta otras lógicas de valoración, por ejemplo, de la relación de los pueblos con el territorio habitado. Tampoco se analiza completamente la situación de la explotación de los salares, toda vez que no se cuenta en la actualidad con una comprensión completa y detallada de su funcionamiento, ni de los sistemas hidrogeológicos que los conforman, las posibles consecuencias acarreadas por dicha explotación. Justamente, todos estos riesgos pueden ser evaluados en la medida en que pueden ser descriptos y explicados (7-9, 15, 16).

Esta situación requiere ser evaluada desde una perspectiva integral, que considere su carácter sistémico y permita comprender los distintos tipos de riesgos ambientales de los distintos salares. En tal sentido, resulta de gran ayuda el concepto de riesgo ambiental, en el que se evalúan y entrecruzan tanto las amenazas o peligros (impactos potenciales, posibles efectos adversos), como las vulnerabilidades (magnitud individual o grupal del daño debido a características intrínsecas). Incorporar el análisis de riesgo a la evaluación de los posibles impactos, permite sumar a la definición de la peligrosidad de cada una de las variables (provista por la EIA) la definición de cada una de las dimensiones de la vulnerabilidad global y las particularidades del complejo sistema ambiental constituidos por los subsistemas social,

económico y físico-natural, y sus interacciones (9, 16).

Y por otro lado, considerar de manera central la participación de la población en sus distintas formas (consulta previa, audiencias públicas) y en sus distintos niveles para recibir comentarios, preguntas u objeciones, utilizando para tal fin un proceso de consulta libre, previa e informada dependiendo del caso. De este modo es posible contar con una base para consensuar las decisiones referidas a los desarrollos vinculados al litio (7, 9).

En tal sentido, resulta de suma utilidad las matrices de análisis propuestas por diversas organizaciones para la explotación minera.

Entre los aspectos más relevantes propuestos (23, 24):

- Establecer los mecanismos para garantizar el cumplimiento de las políticas corporativas y análisis costo-beneficio del proyecto versus la alternativa de no realizar el proyecto, análisis de sustentabilidad, principios de precaución y prevención, garantía financiera.
- Realizar una línea de base ambiental que incluya análisis de las zonas ambientalmente vulnerables, estudios desde la perspectiva de unidad de cuenca (hidrología e hidrogeología calidad del agua, modelación), estudios de reconocimiento del área, áreas ambientalmente sensibles, patrimonio cultural.
- Análisis de impactos ambientales y diseño de medidas de prevención y mitigación: evaluación de impactos por la pérdida y/o fragmentación del hábitat, desplazamientos humanos y re-ubicación, impactos de la migración de personas; impactos al patrimonio cultural (pueblos originarios, pobladores históricos) y los impactos acumulativos.
- Estudios de la base social y de los impactos asociados, incluyendo grupos campesinos y minorías étnicas (territorios, demografía, salud, educación, religiosidad, idiomas y dialectos, economía tradicional, organización sociocultural), pérdida de acceso al agua limpia, impactos en los medios de subsistencia,

impactos sobre la Salud Pública, impactos sobre los recursos culturales y estéticos. Procesos económicos, peligros y riesgos, zonas de conflicto. Impactos en los valores sociales, en la educación, en la seguridad y salud pública. Crear plan de participación ciudadana desde las etapas más tempranas del proyecto.

En este contexto, es de destacar que incluso a nivel nacional en la “Guía para la elaboración de estudios de impacto ambiental” se incorpora un capítulo dedicado al análisis de sensibilidad ambiental, en el cual se incorporan elementos y herramientas de análisis tales como mapeo de la sensibilidad ambiental y el análisis de resiliencia, e incluso en documento “Minería Estudio de Impacto Ambiental” de la Secretaría de Minería de Salta contiene alguno de los elementos propuestos (25, 26).

4. Conclusiones

La eclosión de la nano-tecnología y la necesidad de almacenar la electricidad generada desde fuentes sustentables, contribuyen a una demanda incrementada exponencialmente de sales de litio de alta pureza. La extracción de litio desde salares, como los presentes en el Sur de Bolivia, Norte de Chile y Noroeste argentino, que reúne un 55% de las reservas mundiales totales, presentan como ventaja una menor inversión inicial. Sin embargo, la técnica convencional utilizada consume un elevado volumen de agua salada, que evapora, y requiere en la etapa de purificación un importante volumen de agua dulce, recurso escaso en una zona árida donde sólo logran desarrollarse ecosistemas frágiles, de muy rica biodiversidad, y que son habitados por pueblos originarios.

El valor estratégico del litio constituye para la región una importante oportunidad de desarrollo, exigiendo un adecuado análisis de todos los aspectos asociados e interdependientes: eslabonamientos productivos, protección de los recursos naturales, derechos de los actuales pobladores, rol de la producción nacional y del sector de ciencia y técnica, y del Estado, incluyendo la generación de políticas públicas activas (y una legislación adecuada y funcional) para la consolidación de políticas soberanas y sustentables.

El papel de los gobiernos resulta decisivo para el desarrollo equitativo y de alto valor agregado. Por tal motivo, desde el estado, al momento de evaluar los proyectos de extracción, debe contar con información de base e instancias institucionales competentes para el análisis de las implicancias de la extracción y purificación del litio, desde el análisis del salar y las cuencas involucradas en el proyecto como la unidad de estudio y así generar un proceso robusto de análisis de los impactos ambientales acumulativos y sinérgicos de los diversos proyectos, teniendo en cuenta además los usos que ya existen en el territorio, como las actividades de pequeña ganadería y agricultura de las comunidades locales.

Es importante comprender la complejidad del sistema referida. En primer lugar, el modo de extracción convencional requiere un elevado consumo de agua y presenta además un potencial peligro para las reservas de aguas subterráneas dulces (en cuanto a su cantidad y calidad), considerando además que los salares de la Puna constituyen cuencas endorreicas, en un contexto de escasas precipitaciones y un delicado equilibrio de la zona de mezcla de agua dulce-salada. Resulta entonces fundamental contar con completos estudios de base del sistema ambiental (social, físico-natural y económico) de las cuencas localizadas dentro del triángulo del litio en Argentina, con el objetivo de elaborar líneas de base del Estado Nacional, a fin de tener criterios propios más allá de los estudios de consultoras privadas que luego adopten las empresas mineras. Es en estos estudios de base, donde la cuestión social de los asentamientos humanos andinos debe ser considerada y revalorizada a partir de técnicas de evaluación de líneas de base ambiental participativa. Como constituyentes ineludibles, deben considerarse estudios hidrológicos e hidrogeológicos integrales de toda la cuenca, para determinar la significancia y el tipo de impacto que puede ocasionar cada proyecto, en particular en conjunción con otros proyectados y los usos de agua ya existentes por parte de las comunidades de la Puna, que reclaman por sus derechos territoriales, y que deben ser consultadas para la obtención de su consentimiento libre previo e informado según dispone incluso el Convenio 169 de la OIT.

En tal sentido, es necesario complementar al clásico estudio de impacto ambiental (EIA), con nuevos elementos que la completen y potencien para que dé cuenta de las complejidades presentes, desde una mirada sistémica, estratégica, una lógica preventiva y una racionalidad precautoria; ya que como todo instrumento de gestión ambiental, tiene sus limitaciones. En tal sentido, resulta fundamental considerar los distintos tipos de riesgos sociales y físico-naturales de los distintos salares para las etapas de prospección-exploración, explotación y abandono. El análisis de la vulnerabilidad de los pobladores y del ecosistema, aporta herramientas en ese sentido. Y es mediante la evaluación del riesgo ambiental que se logra el entrecruzamiento de los elementos aportados desde la EIA (peligrosidad de cada una de las variables) con cada una de las dimensiones de la vulnerabilidad global y las particularidades del complejo sistema ambiental y los elementos que lo constituyen, junto a las interacciones con otros sistemas que superan el ámbito natural o físico. Muchos de estos aspectos se encuentran presentes en varias matrices de análisis propuestas recientemente por diversas organizaciones para el análisis de la explotación minera, incluso a nivel nacional en la "Guía para la elaboración de estudios de impacto ambiental" se incorpora un capítulo dedicado al análisis de sensibilidad ambiental, mediante el mapeo de la sensibilidad ambiental y el análisis de resiliencia.

La minería del litio será muy probablemente una actividad en expansión en la región, razón por la cual es fundamental el pensamiento crítico, la visión sistémica y holística reforzando el imaginario del Estado y el valor social de la minería de manera tal de hacerla sostenible, acordes con las capacidades de recuperación a escala humana del medio físico-natural,

equitativa socialmente, viable económicamente y confiable desde lo financiero.

Agradecimientos

Los autores agradecen los aportes y comentarios de la Dra. Maria Cecilia Gareis, Investigadora CONICET del Instituto de Ambiente de Montaña y Regiones Áridas de la Universidad Nacional de Chilecito El Dr. Andrés Porta miembro de la carrera de investigador científico y de la Comisión de investigaciones científicas de la provincia de Buenos Aires, y director del Centro de Investigaciones Ambientales (UNLP-CONICET). El Dr. Roberto Esteban Miguel es Investigador de INTA EEA Chilecito, Coord (int.) Proyecto Estructural 041 "Aportes a la Gestión Integrada de Recursos Hídricos en Cuencas del Sistema Agroalimentario Argentino" en el Marco del Programa Nacional de Recursos Naturales y Gestión Ambiental del Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria que coordina Dr. José Norberto Volante.

Referencias

- [1] Lopez A., M. Obaya, P. Pascuini, A. Ramos, "Litio en la Argentina. Oportunidades y desafíos para el desarrollo de la cadena de valor", Informe técnico, Secretaría de Ciencia y Técnica, Ministerio de Educación – BID, 2019. Disponible en: <https://publications.iadb.org/es/litio-en-la-argentina-oportunidades-y-desafios-para-el-desarrollo-de-la-cadena-de-valor>
- [2] Munk L.A., S.A. Hynek, D.C. Bradley, D. Boutt, K. Labay, H. Joche, "Lithium Brines: A Global Perspective", *Reviews in Economic Geology*, 18: 339–365, 2016.
- [3] López Steinmetz R.L., "Lithium- and boron-bearing brines in the Central Andes: exploring hydrofacies on the eastern Puna plateau between 23° and 23°30'S", *Miner Deposita*, 52:35–50, 2017.
- [4] Aranda Álvarez, M. (2018). Una minería del agua: Análisis espacio-temporal de la región del Salar de Olaroz: Implicancias ambientales, estrategias de sustentabilidad y crecimiento económico local ante la minería del litio. Tesis de grado. Fac. Humanidades y Ciencias de la Educación, UNLP. En Memoria Académica. Disponible en: <http://www.memoria.fahce.unlp.edu.ar/tesis/te.1731/te.1731.pdf>
- [5] Godfrey L.V., L.-H. Chan, R.N. Alonso, T.K. Lowenstein, W.F. McDonough, J. Houston, J. Li, A. Bobst, T.E. Jordan, "The role of climate in the accumulation of lithium-rich brine in the Central Andes", *Applied Geochemistry*, 38, 92–102, 2013.
- [6] Flexer V., C.F. Baspineiro, C.I. Galli, "Lithium recovery from brines: A vital raw material for green energies with a potential environmental impact in its mining and processing", *Science of the Total Environment*, 639: 1188–1204, 2018.
- [7] Aguilar F., L. Zeller,, "Litio. El nuevo horizonte minero. Dimensiones sociales, económicas y ambientales", Centro de Derechos Humanos y Ambiente (CEDHA), Córdoba, Argentina, 2012. Disponible en: <http://wp.cedha.net/wp-content/uploads/2011/11/Informe-de-Litio-cedha.doc>
- [8] Delgado Ramos G.C., "Ecología política de la minería en América Latina. Aspectos socioeconómicos, legales y ambientales de la mega minería", Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades, Universidad Nacional Autónoma De México - Consejo Latinoamericano de Ciencias Sociales (CLACSO), México, 2010. Disponible en: http://biblioteca.clacso.edu.ar/Mexico/ceiich-unam/20170502045538/pdf_1467.pdf
- [9] Marchegiani P. La imprescindible mirada ambiental en la toma de decisiones sobre el litio. En: Informe ambiental anual 2018, FARN, 269-293. Disponible en: https://farn.org.ar/wp-content/uploads/2020/06/2018_IAF.pdf
- [10] Manrique A., "Explotación del litio, producción y comercialización de baterías de litio en Argentina", Tesis aprobada en la Especialización en Gestión de la Tecnología y la Innovación, Universidad de Mar del Plata, 2014. Disponible en: <http://rinfi.fi.mdp.edu.ar/xmlui/handle/123456789/63>
- [11] Andrés Castello A., M. Kloster. 2015 "Industrialización del litio y agregado de valor local", Centro interdisciplinario de estudios en ciencia, tecnología e innovación, Ministerio de Ciencia y Tecnología, 2015. Disponible en: <http://www.ciecti.org.ar/wp-content/uploads/2017/07/DT1-Indsutrializaci%C3%B3n-del-litio-y-agregado-de-valor-local.pdf>
- [12] RAMSAR, Servicio de información de sitios Ramsar RSS 2.0. Disponible en <https://rsis.ramsar.org/es?language=es>
- [13] Entrevista a Dr. John Cherry, The Groundwater Project- 47th Congreso de la Asociación Internacional de Hidrogeología. Asociación Brasileña de Aguas Subterráneas, 2020. Disponible en <https://www.youtube.com/watch?v=ZvFMKaGe4uM&feature=youtu.be>
- [14] Acosta, O. y Custodio, E. et al., 2008. Impactos ambientales de las extracciones de agua subterránea en el Salar del Huasco (norte de Chile). *Boletín Geológico y Minero*, 119 (1): 33-50 ISSN: 0366-0176
- [15] W. Liu, D.B. Agusdinata. Interdependencies of lithium mining and communities sustainability in Salar de Atacama, Chile. *Journal of Cleaner Production*, 260: 120838. 2020.
- [16] Marchegiani P., Agustina Roca. Litio, el oro blanco del siglo XXI: ¿Qué fin justifica qué medios?. En: Informe ambiental anual 2013, FARN, 457-470. Disponible en: https://farn.org.ar/wp-content/uploads/2020/06/2013_IAF.pdf
- [17] Barandiarán, J. Lithium and development imaginaries in Chile, Argentina and Bolivia. *World Development* 113: 381–391, 2019,
- [18] Custodio E., JM. Andreu-Rodes, R. Aragón, T. Estrella, J. Ferrer, J.L. García-Aróstegui, M. Manzano, L. Rodríguez-Hernández, A. Sahuquillo, A. del Villar. *Groundwa-*

ter intensive use and mining in south-eastern peninsular Spain: Hydrogeological, economic and social aspects. *Sci. Total Environment*, 559 (15): 302-316, 2016.

[19] Paoli, H. "Recursos Hídricos de la Puna, valles y bolsones áridos del Noroeste argentino". INTA, EAA Salta, 2002, 274 pp. <https://inta.gob.ar/sites/default/files/script-tmp-rh>

[20] Romero G., "Riesgo ambiental e incertidumbre en la producción de litio en salares de Argentina, Bolivia y Chile". En: *Litio en Sudamérica. Geopolítica, energía y territorios*. B. Fornillo Ed., Editorial el colectivo, pp. 223-260, Buenos Aires, 2019. ISBN: 978-987-47280-0-5.

[21] Fornillo B., M. Gamba, "Tecnología y extracción del litio: organicidad, insularidad y privatización". En: *Litio en Sudamérica. Geopolítica, energía y territorios*. B. Fornillo Ed., Editorial el colectivo, pp. 141-146, Buenos Aires, 2019. ISBN: 978-987-47280-0-5.

[22] Corte Suprema de Justicia de la Nación. Secretaría de Jurisprudencia. Fallo "Provincia de La Pampa c/ Provincia de Mendoza" (Río Atuel). 1º de diciembre de 2017. Antecedentes – Síntesis de la Sentencia – Estándares Aplicados – Precedentes Vinculados. Texto Completo. Disponible en <https://sj.csjn.gov.ar/sj/suplementos.do?Method=ver&data=LPCM>

[23] Sticco M., A. Damiani, P. Scravaglieri. "Estudio de los recursos hídricos y el impacto por explotación minera de litio. Cuenca Salinas Grandes y Laguna Guayatayoc – provincia de Jujuy". Fundación Ambiente y Recursos Naturales (FARN), 2018, 39. Disponible en https://farn.org.ar/wp-content/uploads/2020/06/FARN-Estudio-de-los-recursos-hidricos-y-el-impacto-por-explotacion-minera-de-litio_compressed.pdf.

[24] Calle, Isabel y Ryan, Daniel (coords.). *La participación ciudadana en los procesos de evaluación de impacto ambiental: análisis de casos en 6 países de Latinoamérica*. Lima: SPDA. 2016.

[25] Argento M., F. Puente. Entre el boom del litio y la defensa de la vida. Salares, agua, territorios y comunidades en la región atacameña. En: *Litio en Sudamérica. Geopolítica, energía y territorios*. B. Fornillo Ed., Editorial el colectivo, pp. 173-211, Buenos Aires, 2019. ISBN: 978-987-47280-0-5.

[26] Dietrich S., A. Cederstav, M. Lu. "Lineamientos Básicos para la Evaluación de Impactos Ambientales de Proyectos Mineros. Términos de referencia recomendados". Asociación Interamericana para la Defensa del

Ambiente, 2014. Disponible en https://aida.americas.org/sites/default/files/publication/tdr_mining_14-12_0.pdf

[27] Alianza Mundial de Derecho Ambiental. Guía Para Evaluar EIAs de Proyectos Mineros. 2010. Disponible en <https://www.elaw.org/files/mining-eia-guidebook/-Guia%20para%20Evaluar%20EIAs%20de%20Proyectos%20Mineros.pdf>

[28] A. Frassetto. "Guía para la elaboración de estudios de impacto ambiental". Secretaría de Gobierno de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación. 2019. Disponible en https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/guia_elaboracion_eia-2.pdf

[29] "Minería Estudio de Impacto Ambiental" de la Secretaría de Minería (Ministerio de Ambiente y Producción Sustentable), de Salta. 2010. Disponible en <http://www.economiasalta.gob.ar/dgrem/wp-content/uploads/2017/11/Normativa-para-los-estudio-de-impacto->

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Andrés Porta

CIM. 47 y 115.
Facultad de Ciencias exactas - UNLP
La Plata, Buenos Aires - Argentina
[email@email.com: aporta@quimica.unlp.edu.ar](mailto:aporta@quimica.unlp.edu.ar)
<http://www.sitioweb.com>:

Dr. Cs. Bioquímicas, Cs. Exactas, UNLP. Profesor Titular, Química Analítica Aplicada, Cs. Exactas, UNLP. Investigador Principal, CIC PBA; Director del Centro de Investigaciones del Medio Ambiente (UNLP-CONICET).

Roberto Esteban Miguel

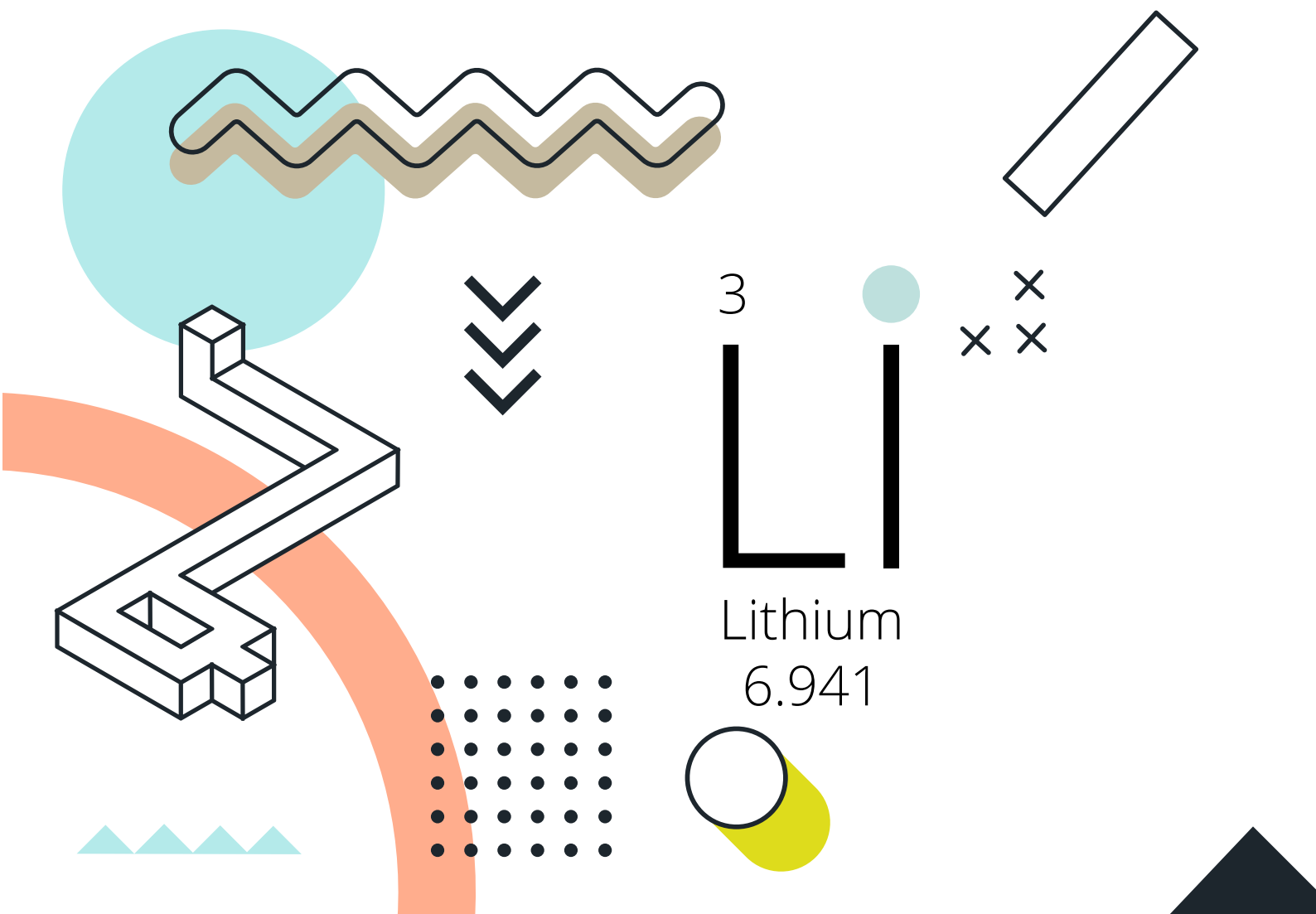
Ruta de la Producción Km 7,5.
Instituto Nacional de Tecnología Agropecuaria.
Centro Regional Catamarca-La Rioja.
Estación Experimental Agropecuaria Chilecito.
Chilecito, La Rioja - Argentina
[email@email.com: miguel.roberto@inta.gob.ar](mailto:miguel.roberto@inta.gob.ar)
<https://inta.gob.ar/personas/miguel.roberto>

Dr. en Cs. Exactas de la F. Cs. Exactas, UNLP. Master en Ing. Ambiental UTN-FRLP y Lic. en Diag. y Gestión Ambiental FCH UNICEN. Investigador INTA en Rec. Hídricos, Coord. de Proyecto PE-041-Cuencas INTA.

TERCERA PARTE

+++++

Desarrollos
tecnológicos del litio



Desarrollos tecnológicos de baterías en base a litio

Guillermo Garaventa y Marcos Actis

Resumen

El exponencial crecimiento que ha tenido el uso del litio en el mundo, está fuertemente asociado a la aplicación de este en la construcción de baterías para usos en equipos electrónicos y, en los últimos años, en aplicaciones de electromovilidad, es decir la construcción de vehículos eléctricos puros.

Desde su descubrimiento hasta la fecha se lo ha utilizado en innumerables aplicaciones, sin embargo, no ha habido otra que haya generado tal necesidad de obtener este recurso como lo son los vehículos eléctricos. Esto lo ha convertido en un elemento estratégico, muy requerido por el mundo tecnológico.

Su gran densidad de energía ha permitido disminuir enormemente el tamaño de las baterías, por lo que pueden verse aplicaciones tales como mini baterías en marcapasos como así también baterías para submarinos o sistemas de almacenamiento como respaldo en redes eléctricas.

Dado que el recurso litio es abundante en nuestra región (Argentina, Bolivia y Chile cuentan con el 60% del recurso total de litio), y que está fuertemente traccionado a la exportación como materia prima (carbonato de litio), es de mucha importancia tener la capacidad de desarrollar baterías a la espera de que se construya en nuestro país una fábrica de pilas.

Palabras clave: Litio; Baterías; Energía; Electromovilidad;

Abstract

The exponential growth that the use of lithium has had in the world is strongly associated with its application in the construction of batteries for their use in electronic equipment and in applications for electromobility referred to the construction of pure electric vehicles in the last few years.

Since its discovery it has been used in countless applications. However, there has been no other use that has made the need of obtaining the resource of lithium so important such as electric vehicles. This has made it a strategic element, highly required by the technological world.

Its high energy density has reduced the size of the batteries considerably so applications such as mini batteries in pacemakers are now possible, as well as batteries for submarines or storage systems for electrical networks.

Given the large lithium resource in our region (Argentina, Bolivia and Chile have 60% of the lithium resource), and that it is heavily exported as raw material (lithium carbonate), it is very important to have the ability to develop batteries while waiting for a battery factory to be built in our country.

Keywords: Lithium; Battery; Energy; Electromobility.

1. Introducción

La construcción de baterías de litio debe ser realizada teniendo en cuenta estrictos criterios de seguridad operativa. No alcanza con definir los requerimientos de la potencia, la corriente y tensiones de operación sino que es necesario conocer la respuesta funcional de la tecnología que se va a utilizar.

Por lo dicho anteriormente, es importante antes de diseñar una batería, estudiar a partir de una revisión bibliográfica [1] las características de cada tecnología para luego seleccionar aquella que sea la más adecuada a nuestra aplicación.

Cuadros como los que muestra la figura 1, son resúmenes muy útiles para una primera mirada de cada tecnología disponible [2].

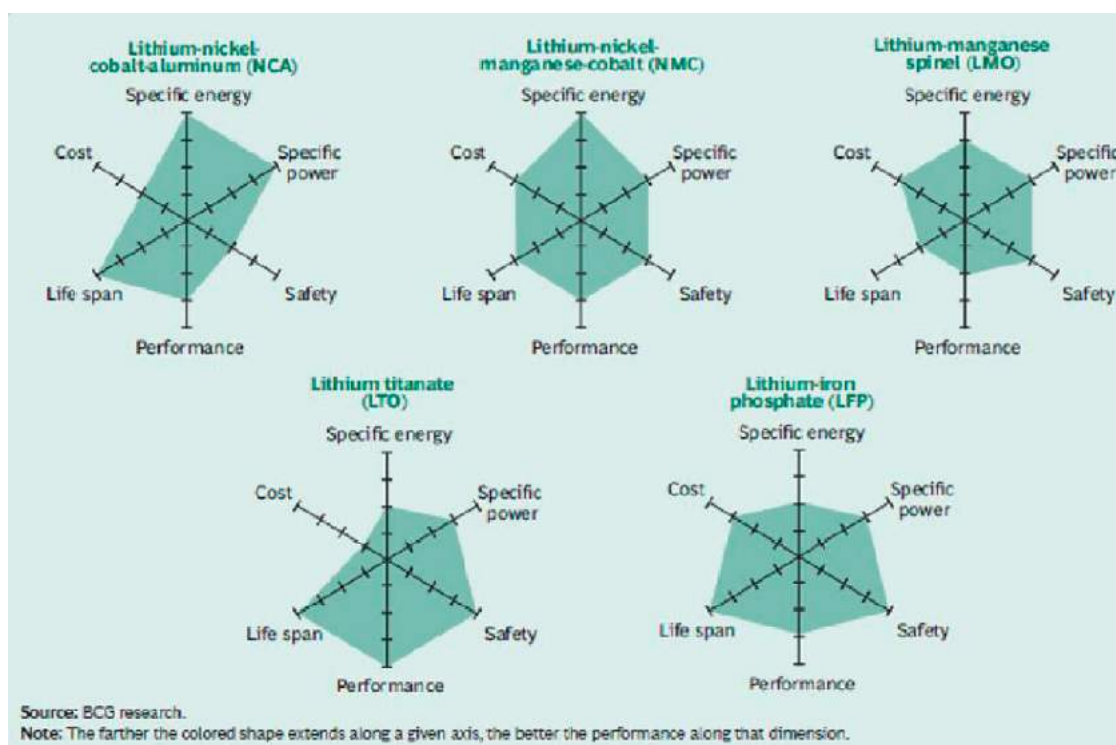


Figura 1. Diagramas tipo red

En esta última figura puede verse y compararse rápidamente la relación entre variables tales como potencia específica, seguridad, vida útil, costo, performance y densidad de energía.

Una vez seleccionada la tecnología, debe implementarse la construcción de la batería utilizando estrategias que garanticen respetar esa respuesta funcional dentro de parámetros de operación segura.

Por ejemplo, independientemente de la tecnología de litio que se utilice en las celdas, no le resulta bueno acceder a potenciales menores a los 2 voltios durante una descarga. Esto puede provocar la rotura de la misma con la consecuencia de ponerla en un cuasi cortocircuito (algún ohmio). Por ejemplo para pilas de cuplas de 4,2V, acceder a potenciales inferiores a 3V, no es adecuado [1], [2]. Para pilas con cuplas de 3,65V, acceder a potenciales por debajo de 2V, tampoco. La rotura es irreversible y la pila nunca recuperará su operatividad.

Lo mismo ocurre cuando se acceden a sobre potenciales durante la carga. Las pilas con potenciales máximos de carga de 4,2V, en general admiten sobrepasarlo solo en algunas decenas de mili voltios.

Cada tecnología tiene sus características operativas las que deben ser respetadas y cada una fue desarrollada para aplicaciones en las cuales resultan más adecuadas que otras.

Una vez seleccionada la tecnología de litio a utilizar, es hora de dimensionar la batería a partir de los requerimientos eléctricos.

La cumplimentación de esos requerimientos es posible a partir de arreglos de conexionado de pilas en configuración de serie y/o paralelo como muestra la figura 2.

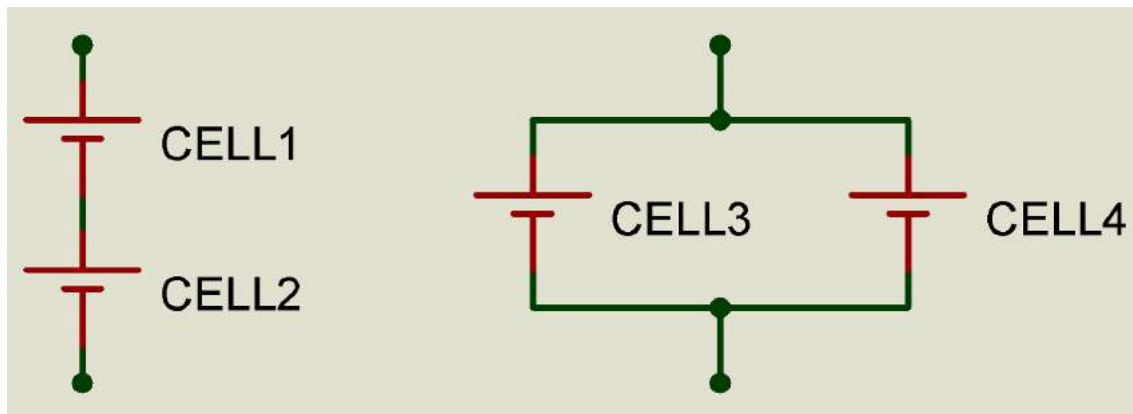


Figura 2. Derecha, configuración serie. Izquierda, configuración paralelo.

La configuración serie permite cumplimentar el requerimiento de tensión nominal de la batería mientras que la configuración paralela permite cumplimentar el nivel de capacidad requerido y/o nivel de corriente en descarga deseada (energía y potencia).

El esquema de la figura 3 muestra dos topologías de interconexión de pilas que son las habituales para conformar una batería: paralelos de series o series de paralelos.

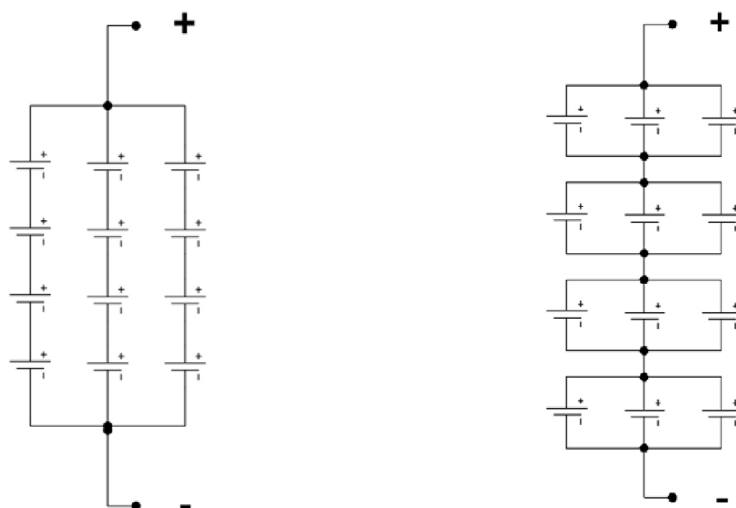


Figura 3. Arreglos de pilas. A la izquierda: paralelos de series, a la derecha, serie de paralelos.

La utilización de una u otra topología permite los mismos resultados desde el punto de vista de la obtención de los requerimientos eléctricos de la batería. Sin embargo, las exigencias para el control electrónico en la carga y descarga (llamado BMS, Battery Managment System) y las exigencias para la selección de las pilas, son muy diferentes [7]. Por ejemplo, en el área espacial

es muy habitual observar que se utiliza mayoritariamente la configuración paralela de series con una nomenclatura del tipo “nSxP” lo que significa que el arreglo cuenta con “n” pilas en serie y “x” series en paralelo.

En este caso, la utilización de un BMS exigiría conectar “n*x” canales de medición de tensión para monitorear la totalidad de las pilas y de ser necesario, “x” mediciones de corriente para medirla en cada una de las series (o strings) ensamblados.

Puede verse que la electrónica del BMS, y solo considerando las mediciones, exige una gran cantidad de canales. Esto lo hace muy costoso y con un conexionado extremadamente complejo de realizar, más aún en baterías de gran porte. Por otro lado, cada serie debe contar con pilas extremadamente similares (clones) para evitar que en la serie ninguna de ellas se convierta en un cuello de botella. De no ser así, es necesario exigirle altos requerimientos de corriente al BMS para que se encargue de que cada una de ellas no acceda a los límites superiores operativos inseguros de potencial enunciados anteriormente.

La configuración serie de paralelos, identificada como “nPxS”, disminuye enormemente los requerimiento de canales de medición de tensión y relaja la selección de las pilas a utilizar. El potencial de cada paralelo es medido por un solo canal y sólo resulta práctico medir la corriente total del arreglo completo.

La relajación en la selección ocurre debido a que al poner en paralelo las pilas, debemos perseguir el objetivo de que se mantenga en cada uno la capacidad total lo más parecida posible. Esto se logra, agrupando adecuadamente las pilas, obteniendo en cada paralelo una suma total de capacidad casi idéntica.

Pero, ¿por qué es necesario elegir las pilas si ponemos un BMS?

La respuesta tiene que ver con que la colocación de un BMS no es gratuita en lo que se refiere a la complejidad de su instalación, requerimientos de corriente de ecualización y confiabilidad. La selección de pilas relaja notablemente los requerimientos fundamentalmente de corriente de ecualización y por ende, de potencia puesta en juego.

En el CTA (Centro Tecnológico Aeroespacial), contamos con personal con 17 años de experiencia obtenida en la visualización de la respuesta operativa de celdas tanto en aplicaciones reales como en ensayos de ciclado de laboratorio [3]. Esto nos ha permitido construir baterías que, a partir de una selección preliminar de las celdas, podemos relajar los requerimientos de la electrónica del BMS, hacia una electrónica más simple y de sólo visualización de parámetros operativos que hemos denominado BSS (Battery Supervisión System).

El concepto de preselección es simple pero eficaz. Se basa en realizar ciclados de laboratorio sobre las celdas individuales de tal manera de poder encontrar aquella que más asemejan sus respuestas operativas entre sí.

Hemos visto que cuanto mejor es la reputación que tiene el fabricante de pilas, mejor es su calidad constructiva y menor es la dispersión en lo referente a la respuesta funcional operativa de cada celda.

En este contexto de fabricantes de alta calidad, resulta mucho más fácil encontrar un acotado grado de “similaridad” de respuesta operativa entre ellas. No es casual que, fabricantes de autos eléctricos puros, hayan instalado su propia fábrica de pilas, que además surge de una marca muy reconocida mundialmente como lo es Panasonic. Con esta iniciativa, ese fabricante se garantiza la calidad del producto al máximo nivel de similaridad.

Las siguientes figuras muestran cómo responden pilas de litio en condiciones de ciclado de carga descarga de laboratorio, pilas símil Panasonic (genéricas) de 3,2Ah y de tecnología níquel cobalto aluminio (NCA).

La figura 4 muestra como son los perfiles de potencial durante la carga. Estos perfiles corresponden a ensayos realizados sobre 200 pilas. Las gráficas fueron solapadas a partir de un

software desarrollado en el CTA, el cual toma la información de los archivos originales y las coloca dentro de un mismo par de ejes de referencia

De la figura 4 puede verse la dispersión en el perfil de respuesta que ofrece cada una de ellas durante la carga a pesar de haber sido todas cicladas en la misma condición.

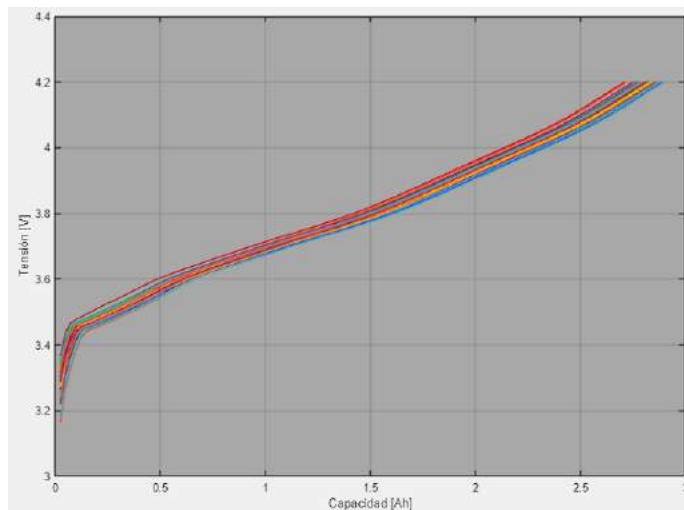


Figura 4. Perfiles de carga extraídos de ciclados de laboratorio a corrientes de C/2 en carga y descarga realizados en 200 pilas.

En la figura 5 se muestran los perfiles de descarga de estos mismos ensayos.

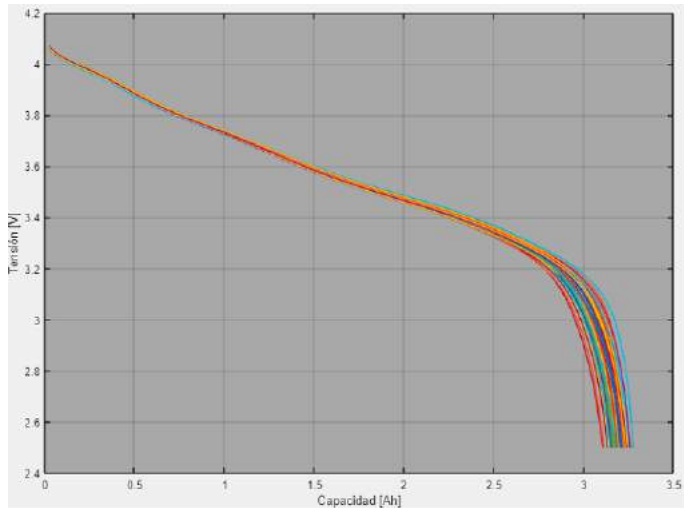


Figura 5. Perfiles de carga extraídos de ciclados de laboratorio a corrientes de C/2 en carga y descarga realizados en 200 pilas.

De la figura 5 puede observarse que los perfiles en descarga presentan menos dispersión en la primera zona que los de carga en todo su rango de capacidad. Esta dispersión es muy acotada hasta casi el 50% de estado de carga (50% de SOC, 1,6Ah aproximadamente). Esto deja ver que de no seleccionar las pilas previamente, sería beneficioso para la batería, no trabajar en rangos inferiores al 50% de SOC.

Hemos visto que si se colocan en serie pilas con dispersiones muy elevadas (diferencias de capacidad entre ellas mayores o iguales al 5% de la capacidad), se produce durante la carga y en

poco tiempo, problemas de desapareamiento en las tensiones individuales de la serie. Esto ocasiona la sobrecarga en aquellas pilas con capacidades menores, lo que genera sobre potenciales individuales más grandes que perjudican aún más al resto que todavía no llegó a la carga máxima.

Es importante destacar que aquella pila que llegó a cargarse a la capacidad máxima, si se la sigue cargando, convierte el exceso de capacidad en un incremento de tensión muy peligroso.

Esto significa que se comporta como si fuera un capacitor eléctrico.

A pesar que la corriente sigue circulando en la serie, el aumento de tensión en las que llegan a la carga máxima provoca la disminución en la tensión en aquellas que no lo hicieron (las de mayor capacidad). Esto es prohibitivo ya que perjudica aún más el desequilibrio entre celdas. Este fenómeno debe ser estudiado ya que su corrección o mitigación implicaría un beneficioso impacto en la fabricación de la batería.

Esto provoca un desgaste prematuro en las celdas sobrecargadas que termina definiendo el final de vida de toda la batería.

Si bien el BMS estaría evitando esto, hemos visto que no son capaces de poder manejar todo el exceso de carga y por ello, si hubiera existido una selección previa, este podría haber hecho mejor su trabajo.

Cuando hablamos de preseleccionar significa que elegimos aquellas celdas que funcionan con mejor similaridad para una dada aplicación. Aquellas que no se seleccionan, se las utiliza para conformar otros clusters pero no son descartadas.

La figura 6 muestra las bondades de la preselección de pilas antes de la construcción de la batería y la potencia del Software NATALiA (Nueva Aplicación para Tecnologías de Litio Argentino) desarrollado por el CTA.

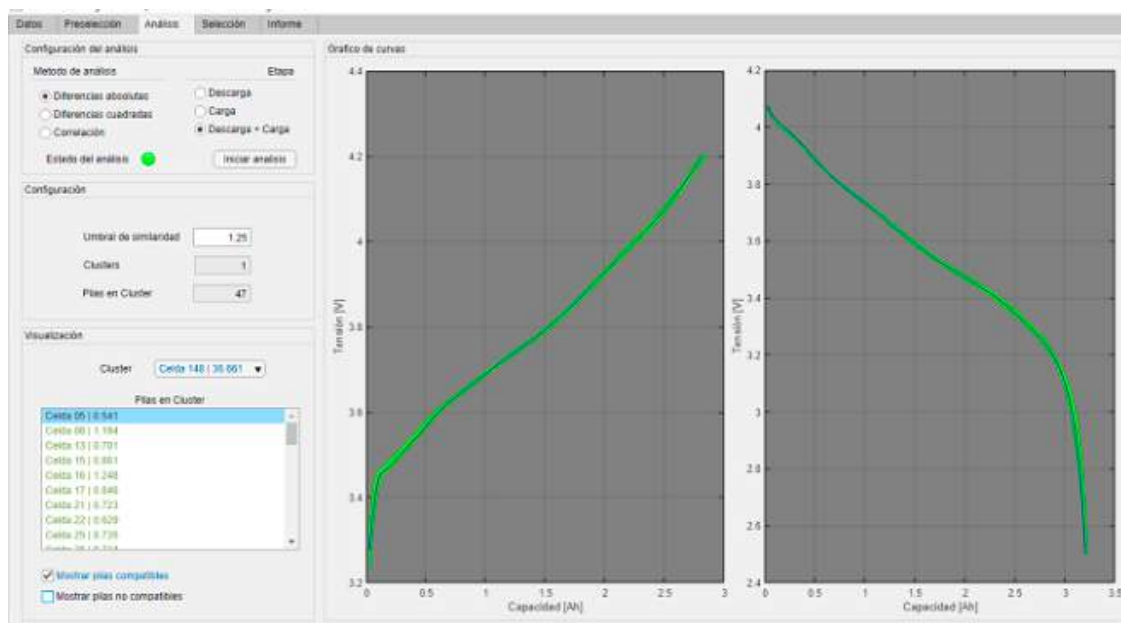


Figura 6. Software NATALiA desarrollado por el CTA.

El software NATALiA permite realizar primero una preselección incorporando parámetros tales como: capacidad media requerida, dispersión máxima aceptada y una varianza que está relacionada a la pendiente de caída de capacidad por cada ciclo realizado en los ensayos de laboratorio.

En este ejemplo, la capacidad media requerida para la preselección fue de 3,21Ah, la dispersión programada fue de $\pm 10\text{mAh}$ y se le solicitó una varianza máxima de $0,6 \cdot 10^{-4} \text{ Ah/ciclo}$.

Al resultado de esta preselección, y en base a conceptos matemáticos y tomando valores de similitud adecuados podemos ver que el sistema NATALiA detecta un cluster de 48 pilas centradas en la pila identificada con el número 148 (línea negra sobre la banda verde de figura 6) en donde podemos ver la similitud de respuesta de este conjunto. Este proceso beneficia rotundamente la construcción de la batería que será construida en base a esta selección.

Cuanto más estrictos son los parámetros de preselección, menor será la cantidad de pilas en el cluster pero mejor la calidad en cuanto a similitud de respuesta.

En la figura 7 puede verse el conjunto de 200 pilas (gráfica en rojo + verde claro) que fueron las estudiadas y procesadas por NATALiA.

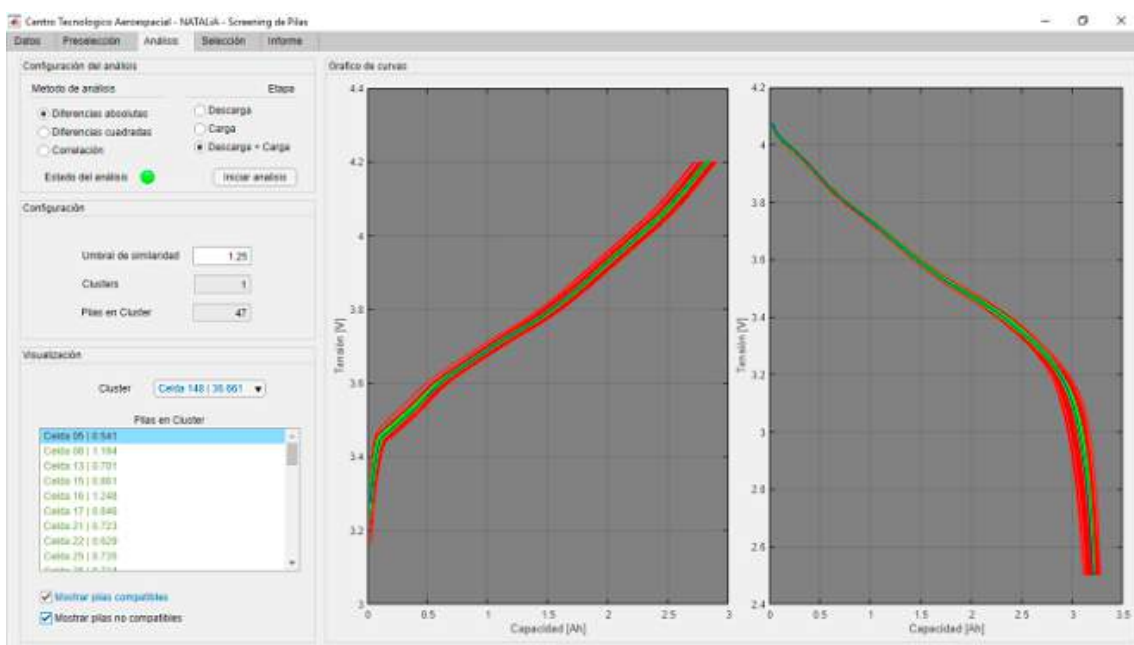


Figura 7. Muestra de todas las pilas más las preseleccionadas.

Se observa que las pilas con respuesta verde y la marcada en celeste en el cuadro de diálogo, conforman el cluster seleccionado con las características previamente enunciadas. Las indicadas en rojo son las que no fueron seleccionadas pero que pueden integrar otro grupo en alguna futura aplicación.

El concepto de preselección maximiza las oportunidades de obtener una batería de muy alta calidad operacional y por ende con un alto nivel de seguridad operativa.

Aclaración: En muchos casos, la utilización de un BMS debe acotarse debido a la gran cantidad de pilas o bien a la merma en la confiabilidad que estos equipos introducen más aún cuando no es posible su reparación. Un ejemplo es la empresa ABSL que provee baterías espaciales y que no utiliza BMS. Esta empresa es la que proveyó, por ejemplo, las baterías de los Rover funcionales en marte y las de nuestro satélite SAC-D.

Es importante recordar que siempre la confiabilidad de un producto está altamente relacionada a la cantidad de componentes que intervienen en él.

Es de destacar también, que cuando las baterías son de alta potencia, es muy difícil que un BMS pueda actuar sobre el control de sobrecarga debido a las grandes corrientes puestas en juego (decenas de amperes).

Este es el caso de los vehículos eléctricos en donde la carga puede rondar las decenas o centenares de amperes. En esta situación, cuando una de las celdas llega a su potencial máximo y otros todavía no, es necesario redireccionar el exceso de potencia de la celda sobrecargada a las restantes que no lo están.

Sin importar la técnica que se utilice para derivar esa potencia, ésta siempre es a costa de perder rendimiento y disminuir la confiabilidad. El problema es que esa pérdida de rendimiento se traduce en calor que queda en el ambiente de la batería generando otro inconveniente a resolver.

2. Desarrollos realizados por el CTA.

Los desarrollos realizados desde el CTA han sido variados y hemos utilizado distintas tecnologías de litio y de diferentes fabricantes mayoritariamente de origen chino.

Para aplicaciones en vehículos eléctricos hemos siempre utilizado la tecnología de LiFePO_4 . Esto es debido a que son altamente seguras de operar, soportando agresiones en tensión y corriente como ninguna otra tecnología [4], [5]. Hemos realizado ensayos sobre pilas de 3,5Ah (formato 32650) que son capaces de drenar 20C amperes (70A, donde C= capacidad) y toleran ciclados de cargas y descargas a 20C durante 200 ciclos sin deterioro aparente.

Si bien no son las que poseen la mayor densidad de energía (ronda los 150 Wh/kg), son altamente seguras. Esta densidad sin embargo, en términos de comparación con la de plomo-ácido, resulta aproximadamente tres veces mayor.

A nuestro entender, la respuesta de esta pila es la mejor para aplicaciones de electromovilidad.

Dado que las investigaciones y desarrollos en litio no han llegado a su techo teórico de densidad de energía, la evolución en la tecnología de LiFePO_4 podría permitir llegar a valores del orden de los 200Wh/kg o superior lo que la convertiría en la pila ideal para aplicaciones terrestres.

En realidad, ninguna de las tecnologías de litio ha llegado a su techo teórico y es por eso que son tan importantes las investigaciones realizadas con diferentes aditivos y estructuras atómicas que permitirán acceder a los niveles teóricos de densidades de energía. El número objetivo debería estar en el orden de 500Wh/kg [1].

Un valor de 500Wh/kg, dejaría a un auto eléctrico de alta gama con un peso en baterías de menos de 250Kg con autonomías de 700Km. Si la densidad de energía pudiera estar en el orden de los 1000Wh/kg, se conseguirá eso mismo pero con un peso de 125Kg.

Una densidad de energía de 1000Wh/kg permitiría también la construcción de aviones eléctricos puros con autonomías muy similares a las del combustible equivalente.

Como dato adicional, en el área espacial hemos usado la tecnología LiFePO_4 en aplicaciones en vectores y proyectos de aplicación militar.

También hemos usado la tecnología NCA (Níquel Cobalto-Aluminio), con densidades de energía de 243 Wh/kg [6] con excelentes resultados en batería prototipos de uso en satélites.

Conclusiones

Las pilas de litio con sus diferentes tecnologías permiten construir baterías en todas las aplicaciones, sin embargo, la elección de la tecnología a utilizar no es trivial. Es necesario entonces, luego de seleccionar una tecnología para una dada aplicación, estudiar el comportamiento de la seleccionada antes de hacer la compra e integración de la batería completa. La misma importancia tiene la posibilidad de hacer una preselección utilizando

conceptos de similaridad operativa. Esto baja enormemente los requerimientos hacia el BMS, dando mayor confiabilidad y seguridad operativa.

Es importante recordar que la calificación de pilas adquiridas a distintos fabricantes, permite seleccionar aquel que no solo cumple las características de sus hojas de datos sino también detectar cual es el que posee la menor dispersión de fabricación. Esto mejora y facilita la preselección.

El sobredimensionamiento de baterías es otra herramienta que permite mantener la operación de una batería de litio lejos de la sobrecarga y de la sobre descarga (operación en zona segura). Reservar un 10% en el extremo superior de la carga y un 10% antes del final de la descarga, es una herramienta válida para evitar deterioros y desequilibrios en las celdas. A medida que los costos de las pilas se hagan cada vez más bajos, esta simple protección se hará cada vez más aplicable.

La información suministrada en este documento está basada en 17 años de experiencia acumulada sobre la visualización, el diseño y construcción de distintas batería de litio.

Agradecimientos

El Ingeniero Garaventa agradece al CTA por todo el apoyo y las libertades brindadas para poder realizar todos los desarrollos. Esto es lo que se requiere en todo proceso creativo para obtener resultados concretos. También agradece a la CICBA por su apoyo permanente.

Referencias

[1]Lithium Process Chemistry.pdf, ELSIVIER, 2015. Editor: ALEXANDRE CHAGNES, JOLANTA SWIATOWSKA

[2]https://batteryuniversity.com/learn/article/how_to_prolong_lithium_based_batteries

[3]Manual de comportamiento en operación de baterías de Ni-H₂ de uso espacial. Misión SAC-C.G. Garaventa, A. Bonessi, A. Visintín, W. Triaca. Año 2000

[4] Comparison Common Lithium Technologies.pdf www.incellint.com

[5]Methods of synthesis and performance improvement of lithium iron. ELSIVIER, Engineering Science and Technology, an International Journal 19 (2016) 178–188. T.V.S.L. Satyavani, A. Srinivas Kumar, P.S.V. Subba Rao

[6]<https://pdf1.alldatasheet.es/datasheet-pdf/view/597043/PANASONICBATTERY/NCR18650B.html>

[7]<http://inventuspower.com/wp-content/uploads/2017/05/Medium-Format-Li-ion-Battery-Design-Guidelines-White-Paper.pdf>

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Guillermo Garaventta

Calle 46 número 276

La Plata - Argentina

Guillermo.garaventta@ing.unlp.edu.ar

<http://www.cta.com.ar>

Ingeniero Electrónico Guillermo Garaventta, investigador aplicado con desarrollos en sistemas avanzados de almacenamiento de energía, aplicaciones en energías renovables, electromovilidad y en el área espacial.

Marcos Actis

Calle 46 número 276

La Plata - Argentina

mactis@ing.unlp.edu.ar

<http://www.cta.com.ar>

Doctor Ingeniero Marcos Actis, investigador aplicado con desarrollos en sistemas aeronáuticos y aeroespaciales tales como helicópteros, desarrollos de instrumentos de aplicación espacial, lanzadores y diseño de zonas de lanzamiento.

Reseña tecnológica de las baterías litio/azufre, estudios en curso para satisfacer las demandas futuras

Nicolás Hoffmann, Mariela Ortiz, Jorge Thomas y Arnaldo Visintin

Resumen

El progreso en baterías de ion-litio está cerca de alcanzar sus límites físicos, por lo que para obtener densidades de energía más altas se deben utilizar sistemas químicos distintos. Entre los sistemas actualmente en investigación y desarrollo, el sistema basado en la reacción entre litio y azufre es el más prometedor para tecnologías futuras, habiendo ya pruebas con prototipos que demuestran su utilidad. Se espera que las baterías de litio-azufre alcancen una capacidad de 600 Wh/kg, casi tres veces superior a los aproximadamente 200 Wh/kg que en promedio entregan las baterías de ion-litio.

Sin embargo, la química del sistema es compleja, y se requiere de estrategias para resolver sus desventajas. En este capítulo, se discuten primero las características negativas del sistema litio-azufre, y luego se mencionan diferentes estrategias de modificación de cada componente de la celda para superar las dificultades del sistema que han sido evaluadas en la literatura. Finalmente, se señalan ejemplos de aplicación de baterías de litio-azufre en la práctica.

Palabras clave: *Ion-litio, baterías, litio-azufre, densidad de energía*

Abstract

The progress on lithium-ion batteries is close to reaching its physical upper bounds, and thus different chemical systems must be used to achieve higher energy densities. Among the chemistries currently under research, the system based on the reaction between lithium and sulfur is closest to adoption, with several prototypes demonstrating its viability. Lithium-sulfur batteries are expected to reach a capacity of 600 Wh/kg, almost tripling the 200 Wh/kg that lithium-ion batteries deliver on average. However, the complex chemistry of the system requires strategies to circumvent its disadvantages. In this chapter, the negative qualities of the lithium-sulfur system are discussed, and then different strategies for bypassing such difficulties through modification of the cell components as reported in the literature. Finally, examples of lithium-sulfur batteries applied in practice are pointed out.

Keywords: lithium-ion, batteries, lithium-sulfur, energy density

1. Introducción

Una de las invenciones de mayor impacto de los últimos años han sido las baterías de ion-litio. Estas baterías han desencadenado una revolución en los productos electrónicos, por ser más livianas y recargables, lo que ha permitido una reducción importante en los costos de los equipos electrónicos portátiles. En el mercado electrónico actual, prácticamente, todas las baterías que se utilizan son de ion-litio.

Recientemente, la caída en los precios de producción ha permitido que las baterías de ion-litio lleguen a reemplazar a las baterías de plomo-ácido aún en aplicaciones estacionarias, como sistemas almacenamiento de energía ininterrumpidos (UPS, por sus siglas en inglés), en el almacenamiento de la red de energía, e incluso en las baterías de los vehículos de combustión interna que se utilizan para alimentar las bujías del motor.

Por otro lado, los avances en la densidad de energía de las baterías ion-litio han permitido el uso de energía eléctrica donde antes no era factible: por ejemplo, en aeronaves no tripuladas (vulgarmente conocidas como drones) e incluso en automóviles, donde antes sólo los combustibles fósiles eran los adecuados para proveer la energía necesaria.

Sin embargo, en la práctica, las baterías de ion-litio están cerca de suministrar su valor máximo posible de densidad de energía (relación entre energía entregada y masa). Uno de los objetivos más importantes para lograr la viabilidad universal de los automóviles eléctricos es lograr una autonomía de 500 km por recarga, lo cual es muy difícil con la densidad de energía de una batería de ion-litio: aumentar la masa de las baterías también aumenta la energía necesaria para desplazar el automóvil. Entonces, para lograr la densidad de energía capaz de satisfacer los requerimientos de estos sistemas, se debe utilizar una tecnología con una química diferente [1]. Entre otros candidatos para alcanzar estas metas se proponen tecnologías como los sistemas de litio-azufre, litio-oxígeno, y litio-silicio.

En particular, el sistema de litio-azufre ha crecido en importancia en los últimos años. En el año 2009, un equipo de la universidad de Waterloo en Canadá [2] sintetizó un carbono microestructurado que permitió una capacidad de 1320 mAh/g. Desde entonces, ha habido un crecimiento exponencial de la producción anual de la literatura sobre dicho sistema [3].

La bibliografía disponible a nivel mundial realizada sobre el sistema de Li-S para las baterías refleja que se espera usar dicha tecnología para reemplazar a las baterías de ion-litio. En esto, la tecnología de litio-azufre tiene varias ventajas: el azufre es uno de los elementos más baratos y disponibles en el mercado mundial, altamente biodegradable, mientras que la tecnología actual de ion-litio emplea una cantidad importante de cobalto, un material que no sólo es tóxico, sino que además se discute como mineral en conflicto, proveniente en su mayoría de zonas donde el trabajo extractivo no cumple con ciertas convenciones internacionales.

El sistema Li-S, suponiendo un ánodo de litio metálico y un cátodo de azufre puro, es capaz de entregar una energía total aproximada de 2567 Wh/kg a un voltaje promedio de 2.2 V aproximadamente [1]. Para comparación, el máximo teórico de una batería de ion-litio es de aproximadamente 387 Wh/kg y su voltaje promedio es de 3.8 V. Aunque su eficiencia coulombica (la corriente que puede extraerse de la batería, como fracción de la corriente que se entrega para cargarla) supera el 95% en la mayoría de los trabajos, la eficiencia energética (fracción de la cantidad de trabajo entregada respecto a la introducida) llega a ser mucho menor, siendo estimada en un 80% para cátodos de azufre, y de 70% para cátodos de azufre sobre carbono [4]. La densidad de energía práctica de dichos sistemas es en realidad bastante menor, debido a la necesidad de los componentes auxiliares dentro de la batería.

Para conocer genéricamente estos sistemas, es necesario describir que una batería está compuesta por una o más celdas electroquímicas. En cada celda electroquímica, fundamentalmente, hay un cátodo y un ánodo, donde se ubican respectivamente el reactivo receptor de electrones y el reactivo donador de los mismos. Ambos están separados por un electrolito que transporta iones con facilidad, pero que efectivamente no conduce electrones. En electrolitos líquidos se requiere de un separador físico inmerso en él, capaz de mantener la

separación mecánica entre el ánodo y el cátodo sin bloquear el paso de los iones. Tanto el ánodo como el cátodo tienen un colector de corriente, un material conductor en contacto eléctrico con el reactivo. Dentro de una celda, la velocidad de reacción es limitada por la velocidad de transporte de los electrones, y efectivamente se detiene sin un circuito entre los colectores de corriente. Cuando los mismos se conectan, la reacción procede, pero el paso de los electrones debido a la reacción de oxidación del ánodo y de reducción del cátodo ocurre a través del conductor en contacto con los colectores y no del electrolito, el cual sólo los iones pueden atravesar. La separación entre los electrones y los iones durante la reacción en la celda permite aprovechar la corriente eléctrica para realizar trabajo útil. Siguiendo esta descripción, se muestra en la Figura 1 un esquema del funcionamiento y composición de una batería de Li-S. Aunque colectores, separadores y electrolitos no suelen considerarse en la masa para el cálculo del máximo teórico de densidad energética, son centrales respecto a los valores que se obtienen en la práctica, y por lo tanto su optimización y buen desempeño son de importancia en el sistema. La Figura 2 muestra un gráfico con los valores de energía por unidad de volumen y de masa para varios sistemas, lo que permite visualizar la evolución de estas tecnologías ya que se incluyen algunos ejemplos de baterías existentes, y el desempeño esperado a futuro con nuevos desarrollos.

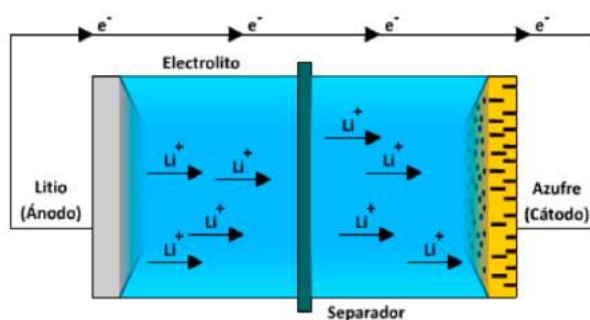


Figura 1. Esquema de los componentes de una batería de Li-S.

Como se observa en la Figura 2, se espera que el sistema Li-S sea la base de baterías con hasta 600 Wh/kg (3 veces mayor a los valores actuales de una batería ion-litio). Sin embargo, la materialización de dicha promesa presenta varios desafíos, algunos de los cuales se consideran de especial importancia [5]:

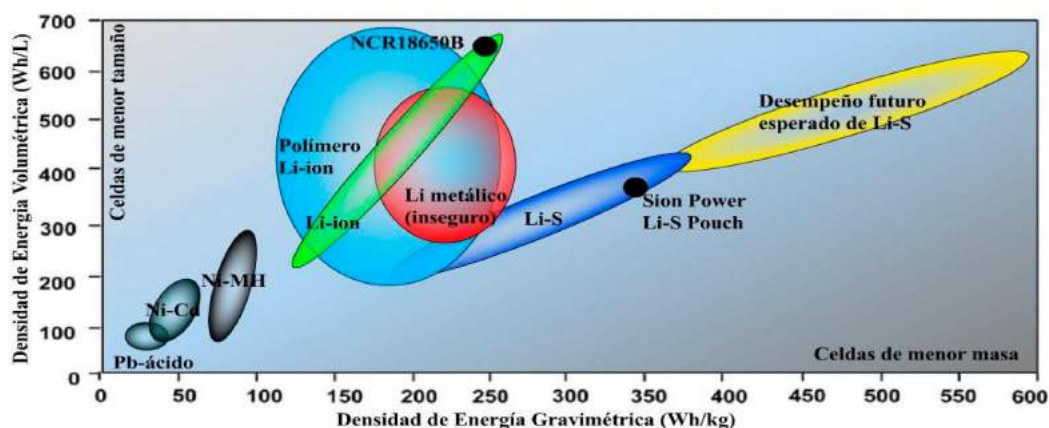


Figura 2. Densidades de energía práctica esperadas a futuro para el sistema de Li-S. Para comparación se muestran también baterías ya existentes de varios sistemas. Adaptados de [3].

(i) ni el azufre ni los polisulfuros son conductores, por lo que se requiere añadir un material conductor al cátodo, para mantener el contacto eléctrico con el colector. Dicho agregado necesariamente reduce la proporción de azufre (material activo) del electrodo;

(ii) la conversión de azufre a Li_2S es acompañada de un aumento de volumen del 80%, el cual puede reducir el contacto entre el azufre y su conductor luego de uno o más ciclos de carga y descarga, por lo que se debe asegurar que el material se mantenga en contacto con el aditivo conductor, y a su vez con el colector de corriente, a lo largo de los ciclos de carga y descarga deseados;

(iii) el litio metálico genera dendritas durante la reducción, las cuales pueden crecer desde el ánodo, generando litio “muerto”. Este litio forma una SEI alrededor que lo aísla eléctricamente del litio en contacto del colector. Por esa razón, no está disponible para la reacción, y actúa como obstáculos que reducen el área del ánodo. Si el ciclado se hace sin tener ninguna precaución con respecto a la formación de dendritas, las mismas son capaces de crecer a través del separador, cortocircuitando la batería y ocasionando la destrucción de la misma. Aunque existen materiales anódicos que no tienen este problema, como los utilizados en las baterías de ion-litio, el uso de los mismos reduce la proporción de litio en el ánodo, limitando la densidad de energía obtenida de la celda;

(iv) y no menos importante, es la fuerte reactividad del litio, que puede reaccionar con los electrolitos durante el funcionamiento de la celda, generando gases que aumentan la presión interna, reducen el volumen útil, y contribuyen a la inflamabilidad del material. Aunque la reactividad del litio con el electrolito es a su vez responsable de la formación de la intercapa sólido-electrolito (denominada SEI por sus siglas en inglés, Solid-Electrolyte Interface) que protege tanto al litio como al electrolito, si no se limita dicha reacción es posible un agotamiento progresivo de los reactivos, la formación de fases inertes que actúen como obstáculo a las reacciones, e incluso una pérdida de capacidad o, peor aún, la falla de la celda.

(v) el quinto problema, y el que más atención ha atraído hasta el momento, ha sido denominado efecto shuttle (transbordador, en inglés). El mismo consiste en la disolución de los polisulfuros intermedios generados durante la carga y descarga de la batería. Al disolverse en el electrolito, los compuestos de azufre se separan del cátodo, reduciendo la cantidad de material activo del mismo. Ya disueltos, vuelven por difusión al ánodo, dónde al reaccionar con el litio, forman polisulfuros que pueden difundir de vuelta al cátodo, reaccionando sin aportar corriente. En la Figura 3, se muestra una representación de los cinco problemas en cuestión descritos aquí.

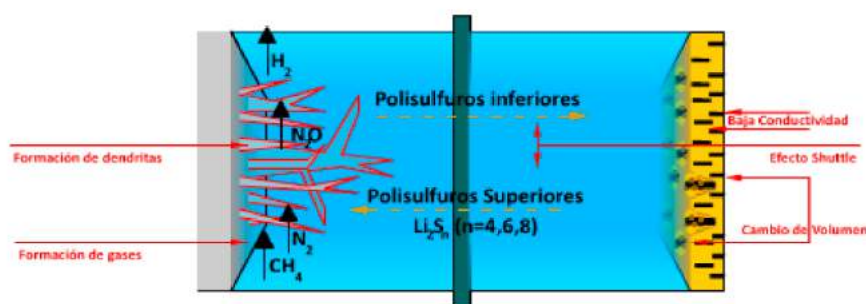


Figura 3. Problemas aún sin una resolución satisfactoria en la celda de litio-azufre. Adaptado de [5].

2. Celda Estándar

La mayoría de las celdas de Li-S en investigación en este momento trabajan suponiendo un ánodo de litio metálico, con un separador de polipropileno poroso (generalmente Celgard) y un cátodo en base a carbón poroso, dentro del cual se infiltra azufre por medio de un proceso de “melt-diffusion” (fusión y difusión). El electrolito más utilizado es una mezcla 1:1 de DOL y DME (dioxolano y dimetil-etil-éter) con alrededor de 1M LiTFSI (bis-trifluorosulfonimida) [6, 7] como ion portador de carga y LiNO₃ como aditivo modificador de la SEI en concentraciones entre 0.1 y 0.25M [3].

El parámetro más crítico del electrolito es la relación entre las masas de electrolito y azufre: la misma debe ser alta para asegurar un buen funcionamiento de la celda [8]. Sin embargo, la masa de electrolito no contribuye a la capacidad, y por lo tanto puede mitigar o incluso eliminar las ventajas de la densidad de energía del azufre. La relación entre electrolito y azufre debe ser llevada por debajo de 3 partes de electrolito por parte de azufre si se busca alcanzar una densidad energética de valores cercanos a 600 Wh/kg [9].

La reacción entre el litio y el azufre dentro del electrolito es clave para el funcionamiento de la celda de Li-S [10]. Se sabe que la misma procede por un mecanismo complejo, en el cual las moléculas de azufre, generalmente en su alótropo S₈, son abiertas, agregando átomos de litio en las puntas de la nueva cadena formada. La cadena de S₈ luego progresivamente continúa reduciendo su azufre, escindiéndose en cadenas cada vez más cortas, hasta formar finalmente Li₂S, donde el azufre está completamente reducido.

Al entrar en más detalles, sin embargo, el modelo anterior es insuficiente. Por ejemplo, la reacción suele terminar antes de formar un 100% de Li₂S [12] [13], y el mecanismo no es lineal: durante su reducción, el azufre puede radicalizarse y desproporcionarse de maneras muy complejas. Se muestra uno de los mecanismos propuestos en la Figura 4, donde se pueden observar los múltiples compuestos de polisulfuros intermedios que se generan, disminuyendo la reversibilidad del sistema.

Se sabe, además, que la sal elegida para el electrolito modifica la topografía de deposición del Li₂S [14] y del litio [15], como se muestra en la Figura 5. En el ánodo a su vez se forma, como se mencionó anteriormente, una capa SEI durante el ciclado.

La capa en cuestión es formada por la descomposición del solvente y la sal que componen el electrolito, y su composición final depende de ambos, aunque también se ve afectada por la proporción de polisulfuros que migran al ánodo y por los aditivos al electrolito [16].

La SEI tiene el efecto positivo de limitar la reacción entre el litio y el solvente, pero generalmente es consumida durante el ciclado, regenerándose a costa del mismo solvente y litio [17] y por lo tanto se necesita un reemplazo del LiNO₃ para celdas de más larga vida.

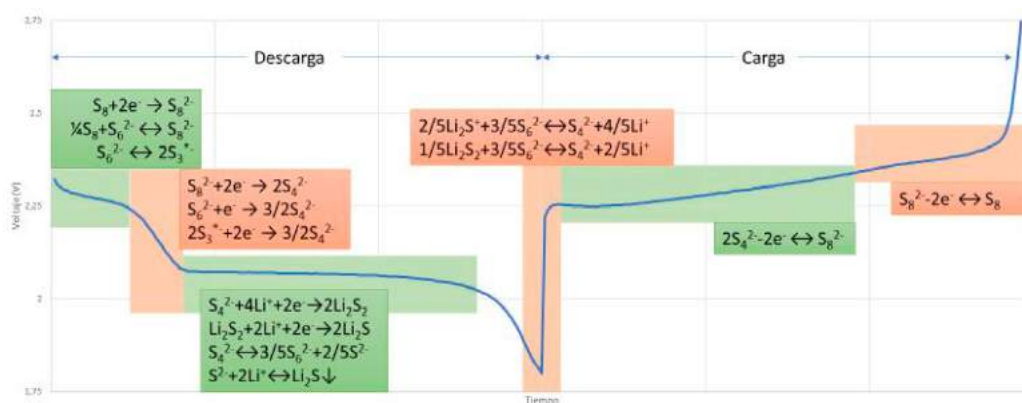


Figura 4. Mecanismo propuesto para la reacción del azufre durante la descarga en las baterías Li-S. Adaptado de [11]

3. Desarrollos Tendientes a Mejorar el Desempeño del Ánodo

El ánodo recibe comparativamente poca atención [18] en lo que respecta a la batería de litio-azufre, pero los ánodos de litio metálico son el objeto de investigaciones no necesariamente dependientes del sistema litio-azufre [19] ya que, como se mencionó al inicio, este material también forma parte de otros sistemas, como litio-oxígeno, y litio-silicio. La mayoría de estas investigaciones se realiza buscando inhibir la tendencia del material a la formación de dendritas metálicas durante la deposición, y asegurar que la misma sea uniforme [20].

Se han buscado maneras de guiar la deposición del litio durante la recarga, para obtener una capa uniforme. En general, esto se ha hecho mediante la adición de una capa conductora entre el litio y el separador, tal que se minimice la inhomogeneidad en el flujo eléctrico responsable de la deposición [21], o buscando interacción entre el litio iónico y el aditivo anódico durante el proceso de deposición [22, 23].

Modificar el litio mediante el agregado de otros elementos aleantes, o por lo menos a su superficie, también puede modificar su actividad dentro de la celda. Se ha buscado aumentar la uniformidad de deposición y minimizar la reacción con el electrolito, por ejemplo, agregando silicio [24], logrando un ánodo altamente estable ante la deposición de litio, como se muestra en la Figura 6. También se ha hecho la prueba con aluminio como aleante en la superficie, para minimizar la reactividad del mismo al ambiente, mejorando así la facilidad de fabricación del material [25].

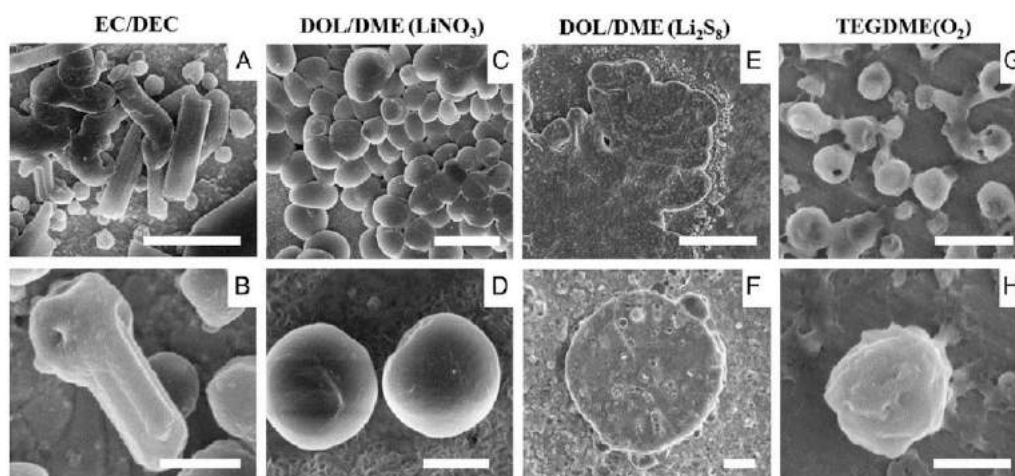


Figura 5. Morfología del litio depositado en el ánodo con diferentes electrolitos y sales dentro de los mismos [14].

4. Desarrollos Tendientes a Mejorar el Desempeño del Cátodo

Por lejos, la mayor parte de las modificaciones se han llevado a cabo sobre el cátodo [18], ya que casi todos los desafíos presentados por la química del sistema se centran en el mismo. En el ánodo, sólo se busca que el litio se convierta en iones o éstos se reconvirtan en litio metálico, mientras que el cátodo es el sitio donde idealmente ocurre la cadena de conversiones del azufre a lo largo de una serie de polisulfuros, como se presentó a través de la Figura 4.

Entre otras líneas, se han investigado decenas de materiales orgánicos de diferentes proveniencias [34], materiales inorgánicos, en su mayoría polares [35], aerogeles [36, 37, 38], numerosas estructuras en base a MOF (redes de ligandos orgánicos alrededor de iones metálicos) [39, 40], carbonos sp² como grafeno o nanotubos [41] e incluso materiales como cristales fotónicos o espuma de níquel [42, 43].

La función principal buscada en los aditivos a la celda es la contención de los polisulfuros, evitando que los mismos migren o difundan al cátodo. Casi todos los trabajos de investigación mencionan alguna variación en este objetivo cuando agregan los modificadores al cátodo: gran parte de los trabajos de investigación llegan incluso a demostrar el funcionamiento de sus aditivos visualmente, con una imagen del material activo modificado dentro de un recipiente con electrolito con polisulfuros disueltos. Se muestra como el electrolito dentro del recipiente se aclara, llegando a volverse transparente, si el aditivo es capaz de atraer y aislar los polisulfuros disueltos [44].

Una minoría de los trabajos utiliza un cátodo diseñado para modificar la química del proceso. Por ejemplo, según trabajos recientes [45] los cátodos en base a PAN (poliacrilonitrilo) electrohilado abren los anillos de S_8 y generan uniones covalentes con los mismos anclando los polisulfuros independientemente de su polaridad.

La poliantraquinona [46] se ha estudiado para ser usada como catalizador de la reacción, por tener actividad química en una ventana de potencial muy similar a la de la conversión de azufre a polisulfuros. Otra manera de alterar la química de la reacción es reemplazando el azufre por organosulfuros de la forma $R_{2n}Li$, que inhiben la generación de polisulfuros superiores en las primeras etapas de reducción [47]. La escisión de cadenas de organosulfuros genera estructuras del tipo RS_nLi , formándose directamente Li_2S durante la reducción posterior de las mismas. En la mayoría de los casos, el uso de organosulfuros permite trabajar a niveles de electrolito muy reducidos, de $3 \mu l/g$ o incluso menos.

Otras líneas involucran modificar la arquitectura del soporte en base a carbón, generalmente buscando una porosidad óptima para maximizar el contacto del carbono con el azufre. Se busca, durante el proceso, que el volumen de los poros no sea tan excesivo que requiera electrolito adicional [48]. Los carbones con poros a escala nanométrica son capaces de modificar la química del proceso [5, 49, 50, 51], confinando el azufre en moléculas menores al S_8 , como S_{2-4} , e impidiendo la formación de polisulfuros superiores dentro de dichas cavidades. Esto se puede observar en las curvas de descarga del sistema, que muestran el voltaje de la celda, la fuerza impulsora de la reacción, a lo largo de la descarga. Aunque la mayoría de las celdas muestran perfiles de carga y descarga similares a la Figura 4, otras formas de azufre tienen perfiles de descarga diferentes, indicando una secuencia distinta de reacciones, por ejemplo si se utiliza el azufre en su forma S_3 , no S_8 .

Se han propuesto algunos otros materiales que actúan como anfitriones del azufre por unión

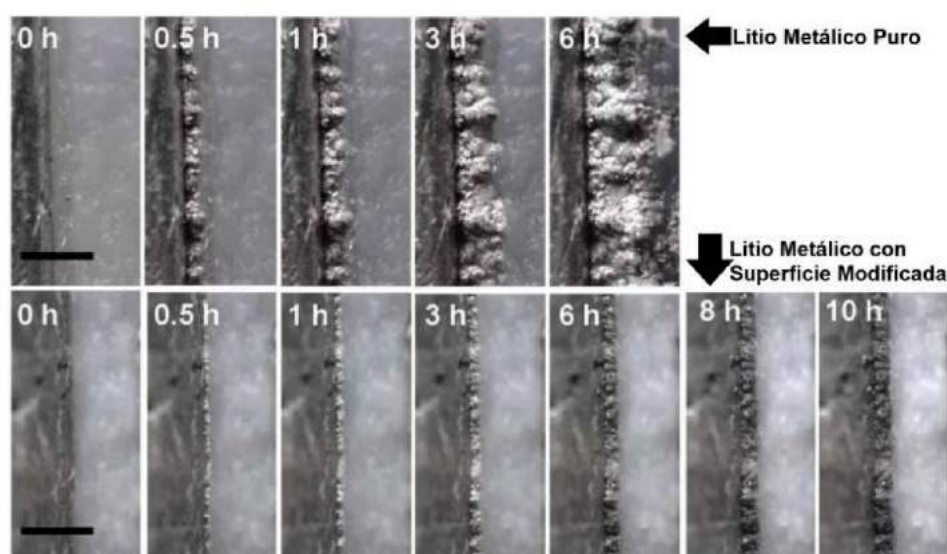


Figura 6. Superficie de un electrodo con y sin silicio agregado, luego de varios tiempos de deposición de litio [24]

química, como el sulfuro de molibdeno [52, 53] e incluso el sulfuro de cobre-hierro [54]. En ambos casos, la masa atómica de dichos materiales limita la densidad energética de los mismos mucho más que los grupos R de los organosulfuros, a pesar de las ventajas químicas.

5. Desarrollos Tendientes a Mejorar el Desempeño del Electrolito

Varios aditivos se han probado sobre el electrolito de LiTFSI en DOL:DME buscando reducir el efecto de la inflamabilidad del líquido [55], pero la mayoría buscando mejoras en el desempeño general.

Algunos compuestos agregados al electrolito mejoran el desempeño por alteración de la morfología o composición de la SEI, como el LiBr [55], bajas concentraciones de agua (250-500 ppm) [56] o el P2S5, que aunque usualmente es insoluble en DOL y DME, se solubiliza en presencia de polisulfuros [57]. Se han probado surfactantes para modificar el electrolito [58], reduciendo la resistencia de la SEI hasta un 30%, pero las mejoras en el desempeño de la celda con que se corresponde son ínfimas.

La solvatación del ion azufre por grupos amonio mediante agregado de NH_4TFSI [59] mejora la retención de una celda para condiciones de baja proporción de electrolito, minimizando el impacto de la formación de Li_2S en el cátodo y la corrosión del litio anódico. También se han encontrado grandes ventajas cambiando LiTFSI por Li_2S_8 : usándolos como ion portador de la celda [60] se inhibe la disolución de polisulfuros provenientes del cátodo, lo que le permite a la batería funcionar con altas cargas de azufre y relativamente baja proporción de electrolito.

Otra familia de composiciones de electrolito, en base a carbonato, se ha usado en algunos trabajos. Las mismas combinan por lo general etilencarbonato y dimetilcarbonato en una proporción de 1:1 en volumen (EC:DMC), con LiPF_6 como electrolito [5]. Los electrolitos en base a carbonato tienen estabilidad térmica muy superior a los electrolitos en base a éter, y son menos inflamables, por lo que una batería con ellos sería inherentemente más segura que una en base a electrolitos en base a éter. Sin embargo, los carbonatos son en general más reactivos.

Las celdas con electrodo a base de azufre sobre poliacrilonitrilo (PAN) y electrolitos en carbonato mejoran con el agregado de tris-trimetilsilil-fosfito, el cual consume el HF generado por la descomposición del electrolito [61]. Este compuesto tiene un efecto sinérgico con el carbonato de vinileno, antes estudiado [62, 63, 64] el cual aumenta la estabilidad del ánodo durante el ciclado. Otro aditivo probado para los electrodos de PAN en carbonatos es el carbonato de fluoretileno (FEC), el cual resulta en buenas retenciones combinado con ácido poliacrílico como aglutinante y azufre [65]. Sin embargo, el FEC sólo es compatible con la batería de Li-S en electrodos base PAN, donde la proporción de polisulfuros intermedios disponibles para reaccionar con el mismo es mínima.

Los electrolitos en gel utilizan electrolito líquido embebido en una matriz de polímero. Un polímero elegido adecuadamente puede inhibir el paso de los polisulfuros, y al mismo tiempo reducir la pérdida de líquido durante las rupturas de la batería [66]. Se han buscado también electrolitos gelatinosos formados in situ, por polimerización del electrolito [67] mediante nanotubos acidificados. Otras estrategias para obtener polímeros sólidos incluyen una solución de polímero con al menos 50% en masa de sal de litio para obtener un transporte iónico adecuado [68].

También se están estudiando líquidos iónicos sales líquidas a temperatura ambiente [69]. Los mismos suelen tener ventajas tales como estabilidad térmica, incombustibilidad, y volatilidad baja, por lo que serían ventajosos para la seguridad de la batería. Sin embargo, sus propiedades de conducción iónica y transporte de masa son inferiores, por lo que se espera generalmente una menor descarga, y un desempeño inferior a altas corrientes [70-71]. Los líquidos iónicos han sido probados en baterías de litio-azufre [72], variando el material aglutinante del cátodo [73] y en combinación con electrolitos sólidos y poliméricos [74]. También se han usado para realizar electrolitos híbridos sólido-líquido [75], e incluso electrolitos en gel [76].

6. Desarrollos Tendientes a Mejorar el Desempeño del Separador

Casi todas las modificaciones que se han probado sobre el cátodo también han sido probadas sobre el separador [77-83]. Los separadores con un material polar capaz de retener polisulfuros han constituido la mayor parte de los desarrollos buscados en este sistema. De manera similar a los cátodos, los materiales que anclan los polisulfuros pueden usarse para reducir la proporción del mismo que llega al ánodo. Se han probado también varios conductores depositados sobre el separador, que mejoran la uniformidad de la corriente [58, 84, 85], aumentando la capacidad de la celda. Sin embargo, generalmente agregan espesor al separador, lo que significa que se necesita electrolito adicional. Ciertos agregados al electrolito también pueden ser puestos en el separador, con lo que son liberados de manera más eficiente [86].

Otros trabajos han reemplazado el material del separador directamente, eliminando el polipropileno poroso, ya sea para reemplazarlo por otro polímero [87-89] o por un electrolito sólido. Este electrolito sólido, permeable únicamente por la difusión de iones individuales de litio dentro de su estructura, sería impermeable a las moléculas de polisulfuro e impasable para las dendritas, eliminando las dificultades más importantes del sistema [90]. Sin embargo, dichos materiales suelen tener una conductividad iónica inferior a la de los electrolitos líquidos [91], inadecuada para un buen funcionamiento de la batería.

Entre otros sistemas, vidrios de sulfuro de litio-germanio-galio [92] y nanocompuestos de LiBH_4 en un aerogel de SiO_2 [93] han sido evaluados en búsqueda de un electrolito sólido.

Ciertos sistemas han aprovechado una combinación de electrolito sólido y líquido, denominado electrolito híbrido [90]. La presencia de fase líquida tiene varias ventajas: entre ellas, tolera la deformación y el cambio de volumen de los electrodos, mantiene un mejor contacto con el cátodo, y la disolución del polisulfuro permite un mejor acceso al azufre bajo la superficie. Un ejemplo de electrolito híbrido se muestra en la Figura 7, con un separador común en electrolito líquido para su comparación.

Los electrolitos sólidos de granate LLZO [94] han sido algunos de los materiales más prometedores dentro de dichos sistemas híbridos, mostrando excelentes retenciones de capacidad a 100 ciclos de corriente a C/20. Con agregados de tantalio, un granate de óxido combinado de litio-lantano-circonio-tantalio (LLZTO) [95] ha tenido resultados muy prometedores, superando los 750 mAh/g tras 500 ciclos a una tasa de descarga de 1C dentro de un sistema híbrido.

Los sistemas híbridos también han sido aprovechados para separar el electrolito entre el ánodo y cátodo, con lo que se puede optimizar la química en ambas superficies por separado [96].

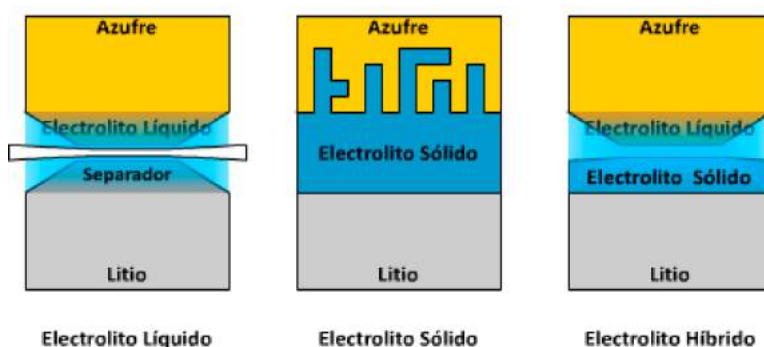


Figura 7. Electrolito y separador convencionales (izquierda), electrolito híbrido con electrolito en estado sólido LI-S (centro) y electrolito líquido solvente de polisulfuros (derecho) [94].

7. Perspectivas a Futuro

No todos los desarrollos académicos son de relevancia industrial. Las celdas pouch (bolsa, en inglés) tienen ciertas limitaciones, dentro de las cuales gran parte de los trabajos hechos en celdas botón no son utilizables [97]. Además, si se busca una batería de litio-azufre por razones ecológicas, el impacto ambiental de la producción de la misma debe ser también considerado: muchos de los componentes todavía tienen un impacto ambiental muy importante, y todo avance en el impacto ecológico de su producción, o incluso su reemplazo, puede ser de igual importancia [98-99]. Ciertas tecnologías, tales como los electrolitos sólidos, requerirán adaptaciones para su síntesis y aplicación más allá de las que son necesarias para trabajar con el sistema de Li-S [100].

Respecto a la producción industrial, varias empresas ya se han abocado a la producción de una batería basada en el sistema Li-S. Sion Power [101] y OXIS energy [102] llevan ya varios años en la búsqueda, mientras que la compañía Brighsun [103] se está iniciando recientemente en este mercado.

Vale la pena recordar que la densidad energética prometida por el sistema Li-S abre nuevas posibilidades aún sin necesidad de alta eficiencia energética: los paradigmas en los que se imaginan los usos de una batería de Li-S incluyen generalmente energías renovables, para las cuales un almacenamiento económico es tan importante como un almacenamiento eficiente. El transporte eléctrico [104] también podría aprovechar esta tecnología: la energía adicional desperdiciada durante el ciclado puede verse compensada por las nuevas eficiencias debidas a la menor masa del vehículo, gracias a una batería más ligera (en los autos eléctricos actuales, la masa de la batería oscila entre un tercio y la mitad del total).

Estas aplicaciones han sido ilustradas de manera bastante clara por la aeronave no tripulada Zephyr-7, de Airbus, que mediante una combinación de paneles solares y baterías de Li-S, se mantuvo en el aire durante 336 horas (14 días), 22 minutos, 8 segundos seguidos [105] a una altura media de aproximadamente 21500m en 2010. El equipo poseía una batería de litio-azufre, provista por Sion Power, cargando la misma con paneles solares durante el día para utilizar durante la noche. Esta clase de aplicaciones ha sido denominada satelital atmosférica, o pseudo-satelital: equipos capaces de mantener alturas estratosféricas sin necesidad de volver al suelo durante períodos extendidos. Por el momento, todas las aeronaves de esta clase son más ligeras que el aire.

En la última década, centenares de trabajos de investigación han buscado nuevas maneras de solventar los desafíos de la química de Li-S. A partir del 2021, probablemente veremos los primeros pasos en la transferencia tecnológica de baterías en base al sistema Li-S. Sin embargo, la investigación no dejará de ser necesaria para encontrar maneras de aumentar la capacidad, seguridad, y longevidad de las celdas. La seguridad en particular será un aspecto central a mejorar si se utilizan ánodos en base a litio metálico.

Referencias

- [1] P. Bruce, S. Freunberger, L. Hardwick, J. Tarascon, "Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage", *Nature Materials*, vol. 11, no. 1, pp. 19-29, Dec. 2011, DOI: 10.1038/nmat3191.
- [2] X. Ji, K. Lee, L. Nazar, "A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries", *Nature Materials*, vol. 8, no. 6, pp. 500-506, May 2009, DOI: 10.1038/nmat2460.
- [3] T. Ould Ely, D. Kamzabek, D. Chakraborty, M. Doherty, "Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions", *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 1783-1814, Apr. 2018, DOI: 10.1021/acs.aem.7b00153.
- [4] A. Eftekhari, "Energy efficiency: a critically important but neglected factor in battery research", *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 1, no. 10, pp. 2053-2060, Oct. 2017, DOI: 10.1039/c7se00350a.
- [5] X. Yang, X. Li, K. Adair, H. Zhang, X. Sun, "Structural Design of Lithium-Sulfur Batteries: From Fundamental Research to Practical Application", *Electrochemical Energy Reviews*, vol. 1, no. 3, pp. 239-293, Jun. 2018, DOI: 10.1007/s41918-018-0010-3.
- [6] N. Ding, X. Li, S. Chien, Z. Liu, Y. Zong, "In situ monitoring the viscosity change of an electrolyte in a Li-S battery", *Chemical Communications*, vol. 53, no.

73, pp. 10152-10155, Aug. 2017, DOI: 10.1039/c7cc04841f.

[7] J. Hwang, H. Kim, Y. Sun, "Controlling the Wettability between Freestanding Electrode and Electrolyte for High Energy Density Lithium-Sulfur Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A5006-A5013, Nov. 2017, DOI: 10.1149/2.0131801jes.

[8] K. Sun et al., "Effect of Electrolyte on High Sulfur Loading Li-S Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 2, pp. A416-A423, Feb. 2018, DOI: 10.1149/2.0071803jes.

[9] P. Bonnick, E. Nagai, J. Muldoon, "Perspective—Lithium-Sulfur Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A6005-A6007, Sep. 2017, DOI: 10.1149/2.0031801jes.

[10] H. Yamin, A. Gorenshtein, J. Penciner, Y. Sternberg, E. Peled, "Lithium Sulfur Battery: Oxidation/Reduction Mechanisms of Polysulfides in THF Solutions", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 135, no. 5, pp. 1045-1048, Jun. 2006, DOI: 10.1149/1.2095868.

[11] Q. Wang et al., "Direct Observation of Sulfur Radicals as Reaction Media in Lithium Sulfur Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 3, pp. A474-A478, Jan. 2015, DOI: 10.1149/2.0851503jes.

[12] R. Dominko et al., "Polysulfides Formation in Different Electrolytes from the Perspective of X-ray Absorption Spectroscopy", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A5014-A5019, Dec. 2017, DOI: 10.1149/2.0151801jes.

[13] N. Ding, X. Li, S. Chien, Z. Liu, Y. Zong, "In situ monitoring the viscosity change of an electrolyte in a Li-S battery", *Chemical Communications*, vol. 53, no. 73, pp. 10152-10155, Aug. 2017, DOI: 10.1039/c7cc04841f.

[14] F. Shi et al., "Strong texturing of lithium metal in batteries", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, no. 46, pp. 12138-12143, Oct. 2017, DOI: 10.1073/pnas.1708224114.

[15] S. Lang et al., "Interfacial Mechanism in Lithium-Sulfur Batteries: How Salts Mediate the Structure Evolution and Dynamics", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 26, pp. 8147-8155, Jun. 2018, DOI: 10.1021/jacs.8b02057.

[16] M. Ebadi, M. Lacey, D. Brandell, C. Araujo, "Density Functional Theory Modeling the Interfacial Chemistry of the LiNO₃ Additive for Lithium-Sulfur Batteries by Means of Simulated Photoelectron Spectroscopy", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 42, pp. 23324-23332, Oct. 2017, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07847.

[17] K. Sun et al., "Effect of Electrolyte on High Sulfur Loading Li-S Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 2, pp. A416-A423, Feb. 2018, DOI: 10.1149/2.0071803jes.

[18] T. Cleaver, P. Kovacic, M. Marinescu, T. Zhang, G. Offer, "Perspective—Commercializing Lithium Sulfur Batteries: Are We Doing the Right Research?", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A6029-A6033, Nov. 2017, DOI: 10.1149/2.0071801jes.

[19] D. Koo, S. Ha, D. Kim, K. Lee, "Recent approaches to improving lithium metal electrodes", *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 6, no. 1, pp. 70-76, Oct. 2017, DOI:

10.1016/j.coelec.2017.10.006.

[20] X. Xu et al., "The suppression of lithium dendrite growth in lithium sulfur batteries: A review", *Journal of Energy Storage*, vol. 13, pp. 387-400, Oct. 2017, DOI: 10.1016/j.est.2017.07.031.

[21] Z. Lu et al., "Improving Li anode performance by a porous 3D carbon paper host with plasma assisted sponge carbon coating", *Energy Storage Materials*, vol. 11, pp. 47-56, Sep. 2017, DOI: 10.1016/j.ensm.2017.09.011.

[22] B. Hong et al., "Spatially uniform deposition of lithium metal in 3D Janus hosts", *Energy Storage Materials*, vol. 16, pp. 259-266, May 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.04.032.

[23] Z. Jiang et al., "Metal-organic framework nanosheets-guided uniform lithium deposition for metallic lithium batteries", *Energy Storage Materials*, vol. 11, pp. 267-273, Nov. 2017, DOI: 10.1016/j.ensm.2017.11.003.

[24] W. Tang et al., "Lithium Silicide Surface Enrichment: A Solution to Lithium Metal Battery", *Advanced Materials*, vol. 30, no. 34, pp. 1801745, Jul. 2018, DOI: 10.1002/adma.201801745.

[25] J. Sun et al., "A Li-ion sulfur full cell with ambient resistant Al-Li alloy anode", *Energy Storage Materials*, vol. 15, pp. 209-217, Apr. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.04.003.

[26] X. Shen, H. Liu, X. Cheng, C. Yan, J. Huang, "Beyond lithium ion batteries: Higher energy density battery systems based on lithium metal anodes", *Energy Storage Materials*, vol. 12, pp. 161-175, Dec. 2017, DOI: 10.1016/j.ensm.2017.12.002.

[27] L. Chen et al., "Directly Formed Alucone on Lithium Metal for High-Performance Li Batteries and Li-S Batteries with High Sulfur Mass Loading", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 8, pp. 7043-7051, Jan. 2018, DOI: 10.1021/acsami.7b15879.

[28] Y. Yang, Y. Liu, Z. Song, Y. Zhou, H. Zhan, "Li+-Permeable Film on Lithium Anode for Lithium Sulfur Battery", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 44, pp. 38950-38958, Oct. 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b10306.

[29] Q. Li et al., "Poly (dimethylsiloxane) modified lithium anode for enhanced performance of lithium-sulfur batteries", *Energy Storage Materials*, vol. 13, pp. 151-159, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.01.002.

[30] J. Liu et al., "Use of Tween Polymer To Enhance the Compatibility of the Li/Electrolyte Interface for the High-Performance and High-Safety Quasi-Solid-State Lithium-Sulfur Battery", *Nano Letters*, vol. 18, no. 7, pp. 4598-4605, Jun. 2018, DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b01882.

[31] S. Jiang et al., "Nafion/Titanium Dioxide-Coated Lithium Anode for Stable Lithium-Sulfur Batteries", *Chemistry - An Asian Journal*, vol. 13, no. 10, pp. 1379-1385, Mar. 2018, DOI: 10.1002/asia.201800326.

[32] C. Yan et al., "Dual-Layered Film Protected Lithium Metal Anode to Enable Dendrite-Free Lithium Deposition", *Advanced Materials*, vol. 30, no. 25, pp. 1707629, Apr. 2018, DOI: 10.1002/adma.201707629.

- [33] S. Chung, C. Chang, A. Manthiram, "Progress on the Critical Parameters for Lithium-Sulfur Batteries to be Practically Viable", *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 28, pp. 1801188, May 2018, DOI: 10.1002/adfm.201801188.
- [34] J. Ren et al., "Sulfur-encapsulated in heteroatom-doped hierarchical porous carbon derived from goat hair for high performance lithium-sulfur batteries", *Journal of Energy Chemistry*, vol. 30, pp. 121-131, Feb. 2018, DOI: 10.1016/j.jechem.2018.01.015.
- [35] A. Arias, A. Tesio, V. Flexer, "Review—Non-Carbonaceous Materials as Cathodes for Lithium-Sulfur Batteries", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A6119-A6135, Jan. 2018, DOI: 10.1149/2.0181801jes.
- [36] Y. He et al., "Porous hybrid aerogels with ultrahigh sulfur loading for lithium-sulfur batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 19, pp. 9032-9040, Apr. 2018, DOI: 10.1039/c8ta01750f.
- [37] H. Li et al., "Dense Graphene Monolith for High Volumetric Energy Density Li-S Batteries", *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 18, pp. 1703438, Mar. 2018, DOI: 10.1002/aenm.201703438.
- [38] B. Li, Q. Xiao, Y. Luo, "A modified synthesis process of three-dimensional sulfur/graphene aerogel as binder-free cathode for lithium-sulfur batteries", *Materials & Design*, vol. 153, pp. 9-14, Apr. 2018, DOI: 10.1016/j.matdes.2018.04.078.
- [39] Y. Zheng, S. Zheng, H. Xue, H. Pang, "Metal-organic frameworks for lithium-sulfur batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 8, pp. 3469-3491, Jan. 2019, DOI: 10.1039/c8ta11075a.
- [40] J. Zhu, X. Wang, X. Zuo, "The application of metal-organic frameworks in electrode materials for lithium-ion and lithium-sulfur batteries", *Royal Society Open Science*, vol. 6, no. 7, pp. 190634, Jul. 2019, DOI: 10.1098/rsos.190634.
- [41] J. Park, S. Yu, Y. Sung, "Design of structural and functional nanomaterials for lithium-sulfur batteries", *Nano Today*, vol. 18, pp. 35-64, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.nantod.2017.12.010.
- [42] S. Lin, Y. Yan, Z. Cai, L. Liu, X. Hu, "A Host-Configured Lithium-Sulfur Cell Built on 3D Nickel Photonic Crystal with Superior Electrochemical Performances", *Small*, vol. 14, no. 21, pp. 1800616, Apr. 2018, DOI: 10.1002/smll.201800616.
- [43] X. Li, S. Chen, J. Fan, Z. Hu, S. Zhang, "Double-Confined Sulfur Inside Compressed Nickel Foam and Pencil-Plating Graphite for Lithium-Sulfur Battery", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 14, pp. 4880-4886, Mar. 2018, DOI: 10.1021/acs.iecr.7b04338.
- [44] F. Wu et al., "Metal-organic frameworks composites threaded on the CNT knitted separator for suppressing the shuttle effect of lithium sulfur batteries", *Energy Storage Materials*, vol. 14, pp. 383-391, Jun. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.06.009.
- [45] M. Weret et al., "Mechanistic understanding of the Sulfurized-Poly(acrylonitrile) cathode for lithium-sulfur batteries", *Energy Storage Materials*, vol. 26, pp. 483-493, Nov. 2019, DOI: 10.1016/j.ensm.2019.11.022.
- [46] K. Lau et al., "Improved performance through tight coupling of redox cycles of sulfur and 2,6-polyanthraquinone in lithium-sulfur batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 46, pp. 24103-24109, Nov. 2017, DOI: 10.1039/c7ta08129d.
- [47] W. Guo, Y. Fu, "A Perspective on Energy Densities of Rechargeable Li-S Batteries and Alternative Sulfur-Based Cathode Materials", *Energy & Environmental Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 20-27, Apr. 2018, DOI: 10.1002/eeem.2.12003.
- [48] A. Manthiram, A. Bhargav, "Less pore equals more", *Nature Energy*, vol. 4, no. 11, pp. 908-909, Oct. 2019, DOI: 10.1038/s41560-019-0495-y.
- [49] Q. Zhao et al., "Three-Dimensional Carbon Current Collector Promises Small Sulfur Molecule Cathode with High Areal Loading for Lithium-Sulfur Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 13, pp. 10882-10889, Mar. 2018, DOI: 10.1021/acsami.8b00225.
- [50] S. Ji et al., "Coralline-Like N-Doped Hierarchically Porous Carbon Derived from Enteromorpha as a Host Matrix for Lithium-Sulfur Battery", *Chemistry - A European Journal*, vol. 23, no. 72, pp. 18208-18215, Oct. 2017, DOI: 10.1002/chem.201703357.
- [51] Z. Li, L. Yin, "Nitrogen-Doped MOF-Derived Micropores Carbon as Immobilizer for Small Sulfur Molecules as a Cathode for Lithium Sulfur Batteries with Excellent Electrochemical Performance", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 7, no. 7, pp. 4029-4038, Jan. 2015, DOI: 10.1021/am507660y.
- [52] Q. Shi, Y. Zhong, M. Wu, H. Wang, H. Wang, "High-capacity rechargeable batteries based on deeply cyclable lithium metal anodes", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 115, no. 22, pp. 5676-5680, May 2018, DOI: 10.1073/pnas.1803634115.
- [53] H. Ye et al., "Amorphous MoS₃ as the sulfur-equivalent cathode material for room-temperature Li-S and Na-S batteries", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, no. 50, pp. 13091-13096, Nov. 2017, DOI: 10.1073/pnas.1711917114.
- [54] P. Guo, H. Song, Y. Liu, C. Wang, "CuFeS₂ Quantum Dots Anchored in Carbon Frame: Superior Lithium Storage Performance and the Study of Electrochemical Mechanism", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 37, pp. 31752-31762, Aug. 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b06685.
- [55] F. Wu et al., "Toward in-situ protected sulfur cathodes by using lithium bromide and pre-charge", *Nano Energy*, vol. 40, pp. 170-179, Aug. 2017, DOI: 10.1016/j.nanoen.2017.08.012.
- [56] H. Wu, R. Haasch, B. Perdue, C. Apblett, A. Gewirth, "The effect of water-containing electrolyte on lithium-sulfur batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 369, pp. 50-56, Oct. 2017, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2017.09.044.
- [57] Q. Pang, X. Liang, A. Shyamsunder, L. Nazar, "An In Vivo Formed Solid Electrolyte Surface Layer Enables

Stable Plating of Li Metal," *Joule*, vol. 1, no. 4, pp. 871-886, Dec. 2017, DOI: 10.1016/j.joule.2017.11.009.

[58] E. Peled et al., "Improving the Durability and Minimizing the Polysulfide Shuttle in the Li/S Battery", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 1, pp. A6051-A6057, Nov. 2017, DOI: 10.1149/2.0101801jes.

[59] H. Pan et al., "Addressing Passivation in Lithium-Sulfur Battery Under Lean Electrolyte Condition", *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 38, pp. 1707234, Feb. 2018, DOI: 10.1002/adfm.201707234.

[60] M. Agostini et al., "Rational Design of Low Cost and High Energy Lithium Batteries through Tailored Fluorine-free Electrolyte and Nanostructured S/C Composite", *ChemSusChem*, vol. 11, no. 17, pp. 2981-2986, Jun. 2018, DOI: 10.1002/cssc.201801017.

[61] Q. Li et al., "Duplex component additive of tris(trimethylsilyl) phosphite-vinylene carbonate for lithium sulfur batteries", *Energy Storage Materials*, vol. 14, pp. 75-81, Feb. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.02.004.

[62] L. Chen, K. Wang, X. Xie, J. Xie, "Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries", *Journal of Power Sources*, vol. 174, no. 2, pp. 538-543, Jun. 2007, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.149.

[63] E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, "Fluoroethylene Carbonate as an Important Component for the Formation of an Effective Solid Electrolyte Interphase on Anodes and Cathodes for Advanced Li-Ion Batteries", *ACS Energy Letters*, vol. 2, no. 6, pp. 1337-1345, May 2017, DOI: 10.1021/acsenenergylett.7b00163.

[64] Y. Qian et al., "Investigations on the electrochemical decomposition of the electrolyte additive vinylene carbonate in Li metal half cells and lithium ion full cells", *Journal of Power Sources*, vol. 332, pp. 60-71, Sep. 2016, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.09.100.

[65] H. Kim, J. Hwang, D. Aurbach, Y. Sun, "Electrochemical Properties of Sulfurized-Polyacrylonitrile Cathode for Lithium-Sulfur Batteries: Effect of Polyacrylic Acid Binder and Fluoroethylene Carbonate Additive", *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 8, no. 21, pp. 5331-5337, Oct. 2017, DOI: 10.1021/acs.jpclett.7b02354.

[66] Y. He, Z. Chang, S. Wu, H. Zhou, "Effective strategies for long-cycle life lithium-sulfur batteries", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 15, pp. 6155-6182, Mar. 2018, DOI: 10.1039/c8ta01115j.

[67] G. Xu et al., "Ad hoc solid electrolyte on acidized carbon nanotube paper improves cycle life of lithium-sulfur batteries", *Energy & Environmental Science*, vol. 10, no. 12, pp. 2544-2551, Sep. 2017, DOI: 10.1039/c7ee01898c.

[68] L. Chen, L. Fan, "Dendrite-free Li metal deposition in all-solid-state lithium sulfur batteries with polymer-in-salt polysiloxane electrolyte", *Energy Storage Materials*, vol. 15, pp. 37-45, Mar. 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.03.015.

[69] W. Chen et al., "Designing Safe Electrolyte Systems for a High-Stability Lithium-Sulfur Battery", *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 10, pp. 1702348, Jan. 2018,

DOI: 10.1002/aenm.201702348.

[70] L. Yuan et al., "Improved dischargeability and reversibility of sulfur cathode in a novel ionic liquid electrolyte", *Electrochemistry Communications*, vol. 8, no. 4, pp. 610-614, Mar. 2006, DOI: 10.1016/j.elecom.2006.02.007.

[71] S. Drvarič Talian, M. Bešter-Rogač, R. Dominko, "The physicochemical properties of a [DEME][TFSI] ionic liquid-based electrolyte and their influence on the performance of lithium-sulfur batteries", *Electrochimica Acta*, vol. 252, pp. 147-153, Aug. 2017, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.08.168.

[72] A. Paravannoor, C. Augustine, "Interfacial properties of alloy anodes in combination with room temperature ionic liquid electrolytes: A review based on Li secondary batteries", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 805, pp. 98-109, Oct. 2017, DOI: 10.1016/j.jelechem.2017.10.001.

[73] Y. Hwa, E. Cairns, "Polymeric binders for the sulfur electrode compatible with ionic liquid containing electrolytes", *Electrochimica Acta*, vol. 271, pp. 103-109, Mar. 2018, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.03.040.

[74] Q. Guo et al., "New Class of LAGP-Based Solid Polymer Composite Electrolyte for Efficient and Safe Solid-State Lithium Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 48, pp. 41837-41844, Nov. 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b12092.

[75] Y. Hao et al., "A Design of Solid-State Li-S Cell with Evaporated Lithium Anode To Eliminate Shuttle Effects", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 9, no. 39, pp. 33735-33739, Sep. 2017, DOI: 10.1021/acsami.7b07057.

[76] M. Safa et al., "Capacity Fading Mechanism in Lithium-Sulfur Battery using Poly(ionic liquid) Gel Electrolyte", *Electrochimica Acta*, vol. 258, pp. 1284-1292, Nov. 2017, DOI: 10.1016/j.electacta.2017.11.185.

[77] Z. Zhou et al., "Functionalized polyimide separators enable high performance lithium sulfur batteries at elevated temperature", *Journal of Power Sources*, vol. 396, pp. 542-550, Jun. 2018, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.040.

[78] S. Imtiaz et al., "Electrocatalysis on Separator Modified by Molybdenum Trioxide Nanobelts for Lithium-Sulfur Batteries", *Advanced Materials Interfaces*, vol. 5, no. 15, pp. 1800243, Jun. 2018, DOI: 10.1002/admi.201800243.

[79] X. Gu et al., "Highly Reversible Li-Se Batteries with Ultra-Lightweight N,S-Codoped Graphene Blocking Layer", *Nano-Micro Letters*, vol. 10, no. 4, Jun. 2018, DOI: 10.1007/s40820-018-0213-5.

[80] J. Choi et al., "Tungsten Carbide as a Highly Efficient Catalyst for Polysulfide Fragmentations in Li-S Batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 14, pp. 7664-7669, Mar. 2018, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b02096.

[81] H. Zhang, C. Lin, X. Hu, B. Zhu, D. Yu, "Effective Dual Polysulfide Rejection by a Tannic Acid/FelII Complex-Coated Separator in Lithium-Sulfur Batteries", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 15, pp. 12708-12715, Mar. 2018, DOI: 10.1021/acsami.8b01189.

- [82] Q. Zhao et al., "A 3D conductive carbon interlayer with ultrahigh adsorption capability for lithium-sulfur batteries", *Applied Surface Science*, vol. 440, pp. 770-777, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.01.162.
- [83] J. He, Y. Chen, A. Manthiram, "Vertical Co₉S₈ hollow nanowall arrays grown on a Celgard separator as a multifunctional polysulfide barrier for high-performance Li-S batteries", *Energy & Environmental Science*, vol. 11, no. 9, pp. 2560-2568, Jun. 2018, DOI: 10.1039/c8ee00893k.
- [84] J. Deng et al., "Vapor Growth Carbon Fiber Felt as an Efficient Interlayer for Trapping Polysulfide in Lithium-Sulfur Battery", *International Journal of Electrochemical Science*, pp. 3651-3659, Mar. 2018, DOI: 10.20964/2018.04.21.
- [85] X. Li, X. Sun, "Interface Design and Development of Coating Materials in Lithium-Sulfur Batteries", *Advanced Functional Materials*, vol. 28, no. 30, pp. 1801323, May 2018, DOI: 10.1002/adfm.201801323.
- [86] Y. Guan et al., "Protecting lithium anode with LiNO₃/Al₂O₃/PVDF-coated separator for lithium-sulfur batteries", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 765, pp. 544-550, Jun. 2018, DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.06.235.
- [87] X. Yu et al., "Controlling the polysulfide diffusion in lithium-sulfur batteries with a polymer membrane with intrinsic nanoporosity", *Materials Today Energy*, vol. 7, pp. 98-104, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.mtener.2018.01.002.
- [88] P. Kim, H. Fontecha, K. Kim, V. Pol, "Toward High-Performance Lithium-Sulfur Batteries: Upcycling of LDPE Plastic into Sulfonated Carbon Scaffold via Microwave-Promoted Sulfonation", *ACS Applied Materials & Interfaces*, vol. 10, no. 17, pp. 14827-14834, Apr. 2018, DOI: 10.1021/acsami.8b03959.
- [89] J. Qin et al., "Solvent-Engineered Scalable Production of Polysulfide-Blocking Shields to Enhance Practical Lithium-Sulfur Batteries", *Small Methods*, vol. 2, no. 8, pp. 1800100, May 2018, DOI: 10.1002/smt.201800100.
- [90] X. Yu, A. Manthiram, "Electrode-Electrolyte Interfaces in Lithium-Sulfur Batteries with Liquid or Inorganic Solid Electrolytes", *Accounts of Chemical Research*, vol. 50, no. 11, pp. 2653-2660, Nov. 2017, DOI: 10.1021/acs.accounts.7b00460.
- [91] T. Ould Ely, D. Kamzabek, D. Chakraborty, M. Doherty, "Lithium-Sulfur Batteries: State of the Art and Future Directions", *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 5, pp. 1783-1814, Apr. 2018, DOI: 10.1021/acsaem.7b00153.
- [92] B. Fan et al., "Ionic conductive GeS₂-Ga₂S₃-Li₂S-Li₂ glass powders prepared by mechanical synthesis", *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 740, pp. 61-67, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.12.356.
- [93] J. Lefevr, L. Cervini, J. Griffin, D. Blanchard, "Lithium Conductivity and Ions Dynamics in LiBH₄/SiO₂ Solid Electrolytes Studied by Solid-State NMR and Quasi-Elastic Neutron Scattering and Applied in Lithium-Sulfur Batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 122, no. 27, pp. 15264-15275, Jun. 2018, DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b01507.
- [94] K. Fu et al., "Stabilizing the Garnet Solid-Electrolyte/Polysulfide Interface in Li-S Batteries", *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 19, pp. 8037-8041, Sep. 2017, DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b02339.
- [95] Y. Lu et al., "Highly stable garnet solid electrolyte based Li-S battery with modified anodic and cathodic interfaces", *Energy Storage Materials*, vol. 15, pp. 282-290, May 2018, DOI: 10.1016/j.ensm.2018.05.018.
- [96] H. Xu, S. Wang, A. Manthiram, "Hybrid Lithium-Sulfur Batteries with an Advanced Gel Cathode and Stabilized Lithium-Metal Anode", *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 23, pp. 1800813, May 2018, DOI: 10.1002/aenm.201800813.
- [97] K. Zhu et al., "How Far Away Are Lithium-Sulfur Batteries From Commercialization?", *Frontiers in Energy Research*, vol. 7, Nov. 2019, DOI: 10.3389/fenrg.2019.00123.
- [98] R. Arvidsson, M. Janssen, M. Svanström, P. Johansson, B. Sandén, "Energy use and climate change improvements of Li/S batteries based on life cycle assessment", *Journal of Power Sources*, vol. 383, pp. 87-92, Feb. 2018, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.054.
- [99] F. Cerdas et al., "Exploring the Effect of Increased Energy Density on the Environmental Impacts of Traction Batteries: A Comparison of Energy Optimized Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries for Mobility Applications", *Energies*, vol. 11, no. 1, pp. 150, Jan. 2018, DOI: 10.3390/en11010150.
- [100] J. Schnell et al., "All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production", *Journal of Power Sources*, vol. 382, pp. 160-175, Feb. 2018, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.062.
- [101] A. Kliever, "Sion Power's Lithium-Sulfur Batteries Power High Altitude Pseudo-Satellite Flight" <https://sionpower.com/2014/sion-powers-lithium-sulfur-batteries-power-high-altitude-pseudo-satellite-flight/> (Accedido el Jun. 15 2020).
- [102] "Lithium-Sulfur: an energy revolution" <https://oxisenergy.com/resources/oxis-brochure-2018.pdf> (Accedido el Jun. 15 2020).
- [103] SGS, "2U Li-S battery test result" <http://www.brighsun.com/En/CaseView.asp?ID=6> (Accedido el Jun. 15 2020).
- [104] G. Li, Z. Chen, J. Lu, "Lithium-Sulfur Batteries for Commercial Applications", *Chem*, vol. 4, no. 1, pp. 3-7, Jan. 2018, DOI: 10.1016/j.chempr.2017.12.012.
- [105] World Air Sports Federation, "QinetiQ HALE team (GBR)" <https://www.fai.org/record/16052> (Accedido el Jun. 15 2020).

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Nicolás Hoffmann

nhoffmann@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Jorge Thomas

enryjt@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

YPF Tecnología S.A., Av. del Petróleo Argentino S/N (entre 129 y 143), B1923 Berisso, Buenos Aires, Argentina.

Mariela Ortiz

mortiz@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional - CICPBA, 60 y 124, 1923, Berisso, Argentina.

Arnaldo Visintin

avisintin@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Baterías de ion litio: presente y futuro

Augusto Rodríguez, Mariela Ortiz y Jorge Thomas

Resumen

Las baterías de ion litio se han convertido en los dispositivos de almacenamiento de energía más populares en las últimas décadas, sus altas densidades energéticas y capacidades de descarga, junto al número de ciclos de carga y descarga en su tiempo de vida útil, han respondido satisfactoriamente a los requerimientos energéticos de los dispositivos electrónicos modernos. Si bien las baterías de ion litio comerciales comparten un cierto número de componentes específicos, existe una amplia gama de sustancias y compuestos en estudio, tanto para ánodos, electrolitos y cátodos, que prometen una nueva generación de baterías con mejor desempeño. Este capítulo resume aquellos materiales estudiados hasta la actualidad y los desafíos que conllevan para su aplicación comercial masiva.

Palabras clave: Dispositivos de almacenamiento de energía; Baterías de ion litio; Ánodo; Cátodo; Electrolito; Materiales.

Abstract

Li-ion batteries have become the most popular energy storage devices of the last few decades, their high energy density and discharge capacity, alongside the amount of charge and discharge cycles during their useful lifetime, have successfully fulfilled the energetic requirements of the modern electronic gadgets. Even though the commercial Li-ion batteries share some common specific components, there is a vast range of substances and compounds in study, from anodes, electrolytes to cathodes, that promise a new generation of batteries with better performance. This chapter resumes some of those materials that have been studied until now and the challenges that must be made before their commercial massive application.

Keywords: Energy storage devices; Lithium -ion batteries; Anode; Cathode; Electrolyte; Materials.

1. Introducción a las Baterías de ion litio

Las baterías de ion litio representan uno de los tipos de baterías recargables más desarrolladas hasta la fecha, se han convertido en las fuentes de energía móviles dominantes para dispositivos electrónicos de pequeño tamaño, como celulares y computadoras portátiles [1]. No obstante, la demanda de baterías de ion litio con mayores capacidades de descarga y densidades energéticas ha aumentado rápidamente, especialmente con la demanda proveniente de los vehículos eléctricos [2]. De la misma manera, se espera que estas baterías sirvan para almacenar la energía proveniente de las siempre fluctuantes fuentes renovables [3]. La búsqueda de nuevos materiales capaces de suplir el mercado de dispositivos de almacenamiento de energía con mejores desempeños, ha derivado en una extensa bibliografía que detalla la serie de compuestos sintetizados y estudiados durante los últimos años, sin embargo, ninguno cumple en su totalidad con los requerimientos de una nueva generación de baterías, por lo que se ha producido un campo de investigación activo que produce nuevo conocimiento constantemente.

1.1. Definición y funcionamiento de la batería de ion litio

Se define como batería de ion litio, al dispositivo empleado para el almacenamiento de energía eléctrica, en el cual iones de litio se desplazan del ánodo de la batería hacia el cátodo durante el proceso de descarga, a través de un electrolito que posee, de igual manera, iones litio en su composición. Corresponden a una familia de baterías recargables empleadas extensamente y que han recibido mucha atención en los últimos años debido a su largo ciclo de vida y sus altas densidades energéticas [4].

La primera batería de ion litio comercial estuvo disponible en el mercado en el año 1991 [5] y fue precedida por los trabajos de Goodenough y Mizushima, enfocados en la creación de nuevos materiales para cátodos basados en óxidos de metales de transición que poseían la capacidad de intercalar y des-intercalar iones de litio en su estructura [6].

Tomando como referencia el óxido cobaltato de litio (LiCoO_2) como material catódico empleado, el funcionamiento de la batería puede ser descrito de la siguiente manera (Figura 1): durante el proceso de carga, un potencial eléctrico oxida los centros metálicos del cátodo y este material otorga algunos de sus iones de litio que viajan por el electrolito hasta intercalarse en el ánodo (usualmente de grafito), los iones permanecen en el ánodo hasta el proceso de descarga, en donde el material del cátodo se reduce gracias al circuito externo que conduce los electrones, y los iones Li^+ dejan el ánodo para volver a intercalarse en el cátodo. El movimiento de electrones a través del circuito externo, en los procesos de oxidación y reducción del cátodo corresponde a la corriente eléctrica empleada para realizar el trabajo [7].

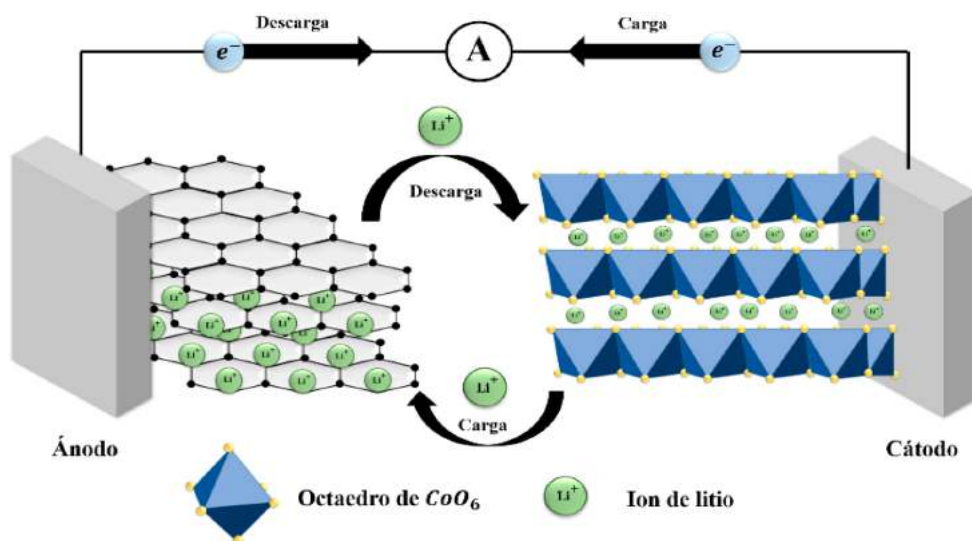


Figura 1. Esquema de funcionamiento de una batería de ion litio

1.2. Componentes de una batería de ion litio

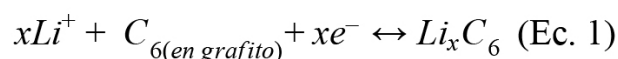
Los materiales involucrados en el proceso de fabricación de una batería de ion litio consisten, en general, en óxidos metálicos muy variados para la construcción del cátodo [8], algún compuesto de carbono para el ánodo, usualmente grafito. Y para el electrolito, sales de litio disueltas en solventes orgánicos [9]. Existen diferentes geometrías empleadas para su construcción, siendo las más comunes, la geometría cilíndrica, prismática, y las baterías con celda tipo botón, o, moneda. Todas estas elaboradas con una cubierta de aluminio sellada y un electrolito líquido.

1.2.1. Materiales anódicos

Los ánodos empleados en baterías de ion litio pueden ser construidos con materiales pertenecientes a tres grupos principales con mecanismo de almacenamiento de litio diferentes; los basados en procesos de intercalación, los basados en reacciones de conversión y los basados en reacciones de aleación. [10]

1.2.1.1. Materiales basados en intercalación

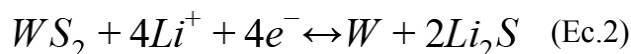
En estos compuestos los iones de litio se intercalan electroquímicamente de forma reversible entre las láminas de su estructura tridimensional. El grafito es el material más representativo de esta familia de compuestos ya sea en su forma sintética o natural, y se utiliza ampliamente en baterías de ion litio para dispositivos móviles. El proceso de intercalación puede ser descrito por la ecuación 1 [10]



En el caso del grafito, el proceso reversible de intercalación de litio ocurre a potenciales menores de 0,25 V vs Li/Li⁺ con capacidades prácticas comprendidas entre 360 y 372 mAhg⁻¹ y eficiencias de carga/descarga que se aproximan al 100% (Figura 2). Sin embargo, y dependiendo del electrolito utilizado, ocurren reacciones irreversibles en la superficie del ánodo durante el primer ciclo de carga que forman una capa pasiva que puede limitar la eficiencia y la capacidad de descarga. [10]

Adicionalmente, las capacidades de descarga obtenidas son menores en comparación con otros materiales, por lo que se han realizado grandes esfuerzos para obtener nuevos materiales carbonosos modificados que exhiban mayores capacidades.

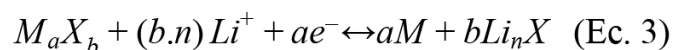
Kim et al. [11] reportó un material anódico basado en nanopartículas de WS₂ soportadas sobre láminas de grafeno, con una capacidad reversible de 587,1 mAhg⁻¹ a una densidad de corriente de 200 mAhg⁻¹, mucho mayor a las capacidades del grafito. Esto gracias a la reacción de conversión de las nanopartículas (ecuación 2) y su mayor espacio interplanar (0,34 nm del grafito, frente a 0,62 nm del WS₂)



Lian et al. [12] reportó en materiales anódicos de láminas de grafeno, sintetizadas mediante expansión térmica de polvo de grafito oxidado, capacidades de descarga reversibles de hasta 848 mAhg⁻¹ a densidades de corriente de 100 mAhg⁻¹. Los materiales fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido y se observaron áreas superficiales específicas de hasta 492.5 m²g⁻¹, superiores a las áreas superficiales específicas de algunos grafitos naturales (0,6 m² [13]).

1.2.1.2. Materiales basados en reacciones de conversión

La segunda familia de materiales anódicos corresponde a aquellas sustancias que se someten a la siguiente reacción farádica: (Ecuación 3)



Donde M es un metal de transición (como Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Ru), X es un anión (O, N, F, S y P) y n es la carga negativa del anión empleado. Las capacidades de descarga teóricas de estos materiales son muy variadas, (figura 2) desde aquellos que exhiben capacidades bajas, comparables con la del grafito, alrededor de los 370 mAhg⁻¹ (como el Cu₂S), hasta el MnP₄ y el Fe₂O₃ que poseen capacidades de 1800 mAhg⁻¹ y 1009 mAhg⁻¹ respectivamente [14].

Sin embargo, existen varias deficiencias que deben ser resueltas antes de poder emplear estos compuestos para la construcción de baterías de ion litio comerciales. En primer lugar, estas reacciones tienen una reversibilidad limitada, por lo que se ve reducida de forma considerable la vida útil de los ánodos después de varios ciclos de carga y descarga. De la misma manera, la reacción genera cambios de volumen apreciables que degeneran lentamente la integridad de la batería. Por último, las reacciones se llevan a cabo a potenciales algo mayores a los requeridos para litiar y deslitiar el grafito, y esto se traduce en potenciales de celda menores [10].

Para superar estas desventajas se han seguido varias estrategias, algunos compuestos han sido sintetizados en estructuras porosas con el fin de que los poros posean suficiente espacio para absorber los cambios de volumen ocurridos durante la reacción. Sun et al. [15] sintetizó nanodiscos mesoporosos construidos en base a nanopartículas primarias de CoO de 5 nm de diámetro, con propiedades electroquímicas superiores, entre ellas, una capacidad reversible de 1118,6 mAhg⁻¹ a una densidad de corriente de 200 mAhg⁻¹ después de 50 ciclos de carga y descarga.

Otra estrategia fue sintetizar ánodos que combinen ambos mecanismos de almacenamiento de litio, es decir, de intercalación y de reacción de conversión. En estos materiales se suelen emplear materiales carbonosos como una estructura sólida, sobre la cual se soportan nanoestructuras de los óxidos de metales de transición a emplear, ejemplo de ello corresponde al ánodo construido por Zhang y colaboradores [16] con nanopartículas de NiO en grafito y nanotubos de carbono, cuya caracterización electroquímica evidenció una capacidad específica de 858,1 mAhg⁻¹ a una densidad de corriente de 100 mAhg⁻¹ después de 50 ciclos.

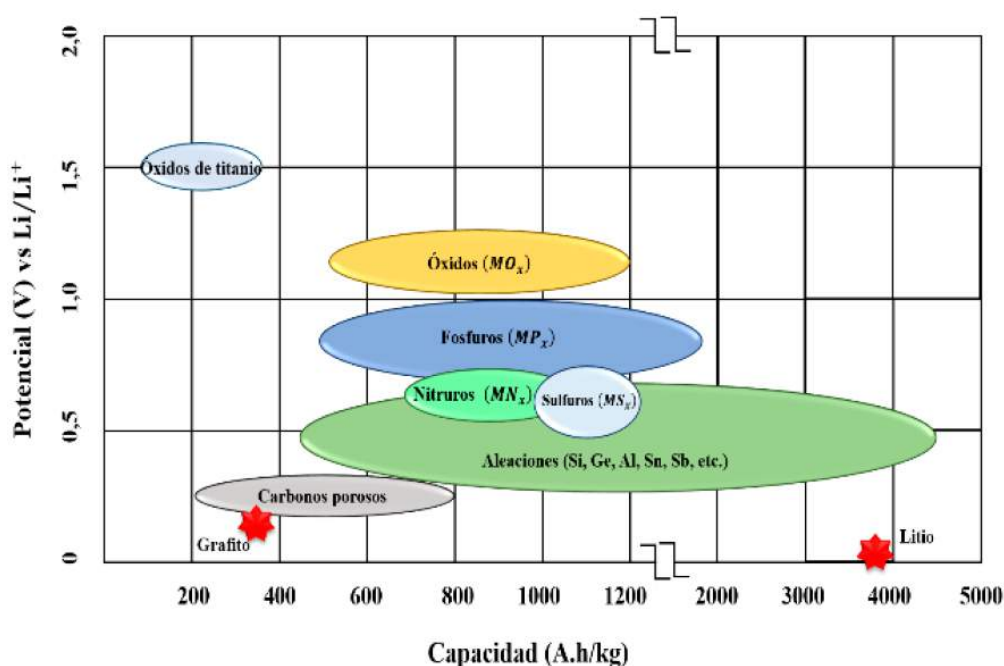
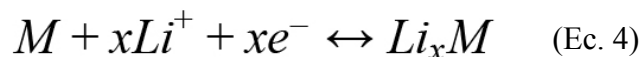


Figura 2. Representación esquemática de materiales electroactivos para ánodos en baterías de ion litio.

1.2.1.3. Materiales basados en reacción de aleación

La tercera familia de materiales anódicos corresponde a aquellas sustancias y compuestos que son capaces de formar aleaciones con el Li, tales como el Si, Ge, Sn y las aleaciones que se han creado entre estos 3 elementos. [10]



Los ánodos elaborados con estas sustancias muestran capacidades teóricas muy elevadas, sobre todo, aquellas aleaciones con silicio que pueden superar hasta diez veces las capacidades teóricas del grafito, tal como el $Li_{21}Si_5$ sintetizado por Iwamura y colaboradores [17] mediante reacción en estado sólido, cuya capacidad práctica de extracción de litio fue alrededor de 1000 mAhg^{-1} .

Sin embargo, los cambios volumétricos durante la reacción son bastante grandes, y esto se acentúa si la solubilidad del Li es baja en el seno del otro elemento seleccionado, ya que se promueve la formación de nuevas fases, esto nuevamente lleva a una disminución su vida útil. Se han investigado algunas estrategias similares a las empleadas para enfrentar el cambio volumétrico en los compuestos que incorporan litio por reacción de conversión, esto es, reducir el tamaño del material con el cual se formará la aleación de Li y soportarlo sobre estructuras rígidas de materiales carbonosos. Wang et al. [18] incorporó Sn en un ánodo de grafeno que mostró una capacidad reversible de 466 mAhg^{-1} a una densidad de corriente de 879 mAhg^{-1} (1C) después de 4000 ciclos, y una capacidad de casi 800 mAhg^{-1} durante 400 ciclos a una densidad de corriente de $1/3 \text{ C}$, siendo esta capacidad un 200% mayor a la obtenida por ánodos de grafito convencionales a una misma densidad de corriente.

1.2.2. Electrolito

Se ha invertido una gran cantidad de tiempo y esfuerzo en el desarrollo de una amplia gama de sustancias y compuestos empleados para la construcción de los electrodos de las baterías recargables de ion litio, en especial, el cátodo, ya que este último representa el factor limitante en términos de la ciclabilidad, la capacidad total y la densidad energética de la batería. Sin embargo, el electrolito seleccionado también determina la densidad de corriente, la estabilidad en el tiempo y la seguridad de la batería [9], debido a que este componente mantiene contacto estrecho con todos los demás constituyentes (cátodo, ánodo y separadores). Aún más importante, es la interfaz electrolito/electrodo y sus propiedades fisicoquímicas que juegan un papel importante a la hora de facilitar o impedir el transporte de iones litio.

Un buen electrolito debe cumplir con las siguientes características: debe ser un buen conductor iónico y al mismo tiempo un buen aislante electrónico, de modo que los iones Li^{+} puedan ser transportados con facilidad y los procesos de auto-descarga se eviten; debe tener una amplia ventana electroquímica que permita el funcionamiento de la batería en un rango de potenciales sin que ocurra ninguna reacción que degrade el electrolito; debe ser térmicamente estable e inerte frente a los componentes de la batería [9].

Los electrolitos de interés pueden ser clasificados en los siguientes grupos: electrolitos no acuosos, electrolitos en solución acuosa, líquidos iónicos, electrolitos poliméricos.

1.2.2.1. Electrolitos no acuosos

Consisten en una sal de litio disuelta en un solvente orgánico. Desde la aparición de las primeras baterías de ion litio comerciales, la sal más empleada consiste en el hexafluorofosfato de litio ($LiPF_6$) y esta se disuelve en combinaciones de solventes orgánicos como carbonato de etileno con dimetil carbonato, carbonato de propileno, dietil carbonato y también etil metil carbonato. (Figura 3)

No obstante, con la búsqueda y desarrollo de baterías con mayores capacidades de descarga, densidades de energía y potenciales de trabajo, se ha requerido el estudio, diseño y preparación de nuevos solventes. Una de las estrategias más utilizadas ha sido aumentar la capacidad y el potencial bajo el cual el electrolito se mantiene inerte. Para ello, los compuestos que poseen flúor en su estructura se han convertido en candidatos perfectos para la creación

de nuevos solventes para electrolitos, capaces de operar a potenciales elevados; esto gracias al efecto electroattractor del átomo de flúor. [9]

Xia y colaboradores [19] reportaron la implementación de un electrolito de carbonato de fluoroetileno en una celda tipo botón, con una espinela de alto potencial ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) como material catódico. El conjunto mostró mejoras considerables en la estabilidad del ciclado, sin embargo, algunas sustancias como el borato de litio bis (oxalato) fueron requeridas para estabilizar el electrolito sobre el ánodo de la batería.

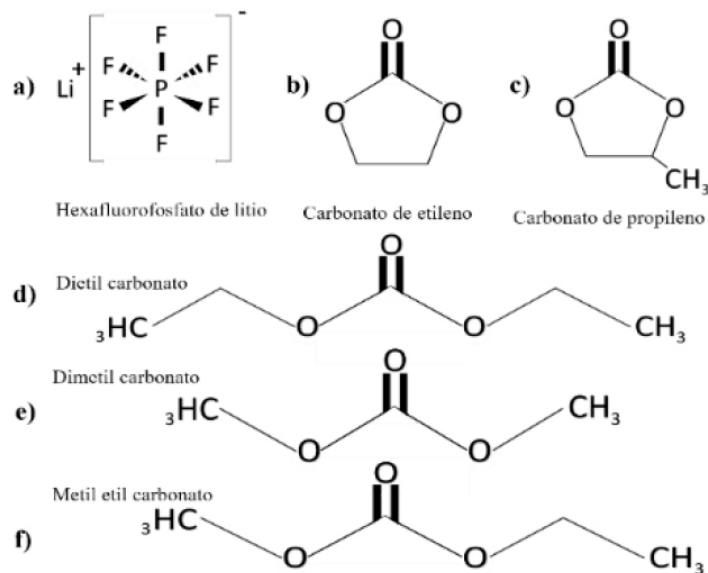
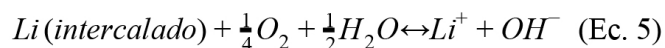


Figura 3. Estructura química de los compuestos empleados para la elaboración de electrolitos no acuosos.

1.2.2.2. Electrolitos acuosos

La naturaleza inflamable de los solventes orgánicos utilizados en las baterías de ion litio comerciales, que a su vez se encuentran en contacto estrecho con el grafito litiado del ánodo, ha motivado numerosas investigaciones en el desarrollo de electrolitos acuosos, debido a su mayor seguridad y bajos costos.

No obstante, el desempeño de las baterías construidas con electrolitos acuosos se ve afectado en gran medida por el oxígeno disuelto, que es capaz de reaccionar con el litio intercalado en los electrodos generando una considerable disminución en la capacidad de descarga [20]



Además, el éxito de estas baterías también se encuentra limitado si se considera la estrecha ventana de potenciales en la cual se puede operar una celda con electrolito acuoso (1,23 V).

Investigaciones recientes han implementado un sistema denominado "agua en sal" para enfrentar estas dificultades, el cual consiste en disolver las sales de litio en grandes concentraciones en el medio acuoso, lo que limita la solubilidad del Oxígeno gaseoso, ampliando la ventana de potenciales hasta 3,0 V e inhibiendo la reacción de reducción del O_2 [20].

Chen et al. [20] estudiaron el desempeño de una batería con configuración $\text{LiMn}_2\text{O}_4 // \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ en electrolito acuoso "agua en sal" de concentración 28 M de LiTFSI y LiOTf , y sus resultados demostraron que la solubilidad del oxígeno disminuye de 1,97 ppm a casi 0,95 ppm, y esto se puede traducir en una celda con densidad energética de $62,4 \text{ Whkg}^{-1}$ y una vida útil de más de 1000 ciclos.

1.2.2.3. Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos corresponden a aquellas sales fundidas cuya temperatura de fusión se encuentra por debajo de los 100°C, están conformados en su mayoría por cationes orgánicos de gran tamaño junto a aniones poco coordinantes. El tamaño de los iones genera que las interacciones intermoleculares sean más débiles que en otras sales, dando origen así a su estado líquido a temperatura ambiente [21].

Estas sustancias poseen una presión de vapor casi nula, no son inflamables y muestran gran estabilidad térmica y química, además pueden operar en ventanas de potencial más amplias. Estas características mencionadas han llamado la atención de los investigadores para la construcción de baterías con electrolitos iónicos. No obstante, estos materiales presentan costos elevados y son, por lo general, más viscosos, lo que reduce la movilidad de los iones.

Los cationes más empleados para la síntesis de estos líquidos iónicos son el piridinio, imidazolio, pirrolinidio y piperidinio. Por otro lado, los aniones seleccionados suelen ser BF_4^- , PF_6^- , TFSI^- , FSI^- [21].

Los resultados obtenidos a bajas densidades de corriente para baterías de ion litio con líquidos iónicos como electrolitos, son comparables con los obtenidos para baterías con solventes no acuosos. Sin embargo, a corrientes elevadas, el desempeño de los líquidos iónicos es menor debido a la viscosidad y la poca movilidad de los iones de litio [21].

Appetecchi y colaboradores [22] reportaron un prototipo de batería capaz de retener su capacidad inicial, después de 800 ciclos de carga y descarga, con energías específicas de 80 Whkg^{-1} y 105 Whdm^3 , utilizando LFP y LTO como material anódico y catódico respectivamente, y un electrolito de $\text{PYR}_{14}\text{FSI}$ y LiTFSI . Lo que demuestra cómo estos materiales son potencialmente candidatos promisorios para sustituir, en un futuro, a los electrolitos líquidos con solventes orgánicos usados en las tecnologías actuales disponibles.

1.2.2.4. Electrolitos poliméricos

Los electrolitos poliméricos representan una familia de sustancias introducidas en el año 1970, con características fisicoquímicas que las hacen compatibles para su aplicación en dispositivos de almacenamiento de energía. Pueden estar conformados por:

- una matriz macromolecular disuelta en un solvente orgánico junto a una sal de litio. (Electrolito líquido o en gel)
- un polímero capaz de solvatar/acomplejar iones de Li de una sal agregada sin la presencia de un solvente. (Electrolito sólido, en cuyos casos esta sustancia cumple ambos papeles tanto de electrolito como separador de la batería)
- una sal de litio polimérica.

Los electrolitos poliméricos presentan varias ventajas como: conductividad iónica elevada, alta densidad energética, buena estabilidad estructural. Y para aquellos electrolitos poliméricos sin solvente, se tienen las ventajas de poca volatilidad y bajos riesgos de inflamabilidad [23]. A continuación, se presenta un resumen de los polímeros y sales empleados para la fabricación de electrolitos poliméricos líquidos y en gel (Tabla 1).

Polímero	Sal/Líquido iónico	Solvente	Conductividad
PEO-PVdF	LiTFSI	Acetona/DMAc	$4,9 \times 10^{-3}$
PVdF-HFP	$[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$	Acetona	$1,6 \times 10^{-2}$
PVA	$\text{LiClO}_4/[\text{EMIM}][\text{EtSO}_3]$	DMSO	$1,9 \times 10^{-6}$
PVdF-HFP	$\text{PAni-MMT}/\text{BMIMBr}$	Acetona	$7,7 \times 10^{-3}$
PVdF-HFP	$\text{NaClO}_4\text{-EC/DMC/DEC}$	DMF	$0,60 \times 10^{-3}$
P(EO-co-PO)	LiPF_6	DMF + agua destilada	$2,8 \times 10^{-3}$
P(MMA-AN-VAc)	LiPF_6	DMF	$3,48 \times 10^{-3}$

Tabla 1. Algunos electrolitos poliméricos líquidos y en gel y sus propiedades [23].

Los criterios de selección del polímero a utilizar para la elaboración del electrolito son los siguientes:

- tener un grupo electro donador como -O, -N, -S para coordinar iones,
- proveer rápida movilidad segmentaria en la cadena polimérica,
- poseer una alta estabilidad térmica,
- alto peso molecular,
- conformación espacial para mayor disociación de sales.

En lo que respecta a la selección de la sal como especie conductora, la misma debe cumplir con los siguientes criterios [23]:

- alta estabilidad térmica y química,
- alta conducción iónica,
- bajo costo,
- el anión debe ser estable a la descomposición oxidativa sobre el cátodo,
- disolverse y disociarse por completo en el medio no acuoso seleccionado.

1.2.3. Materiales catódicos

En baterías de ion litio comerciales, el compuesto laminar LiCoO_2 se encuentra dominando ampliamente el mercado de materiales catódicos. No obstante, algunos compuestos han llamado la atención de los investigadores como alternativas válidas para la creación de cátodos con buenas propiedades electroquímicas, los compuestos laminares como el LiMnO_2 o LiNiO_2 y sus diferentes derivados, $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-2y}\text{Mn}_y\text{Ni}_y\text{O}_2$. La espinela LiMn_2O_4 junto a sus derivados y las olivinas, como el LiFePO_4 representan sólo algunos de ellos (figura 4). Pero, de la misma forma que ocurre en los demás materiales constituyentes de las baterías, existen un conjunto de retos que deben ser superados para la aplicación masiva de algunos de estos cátodos [24].

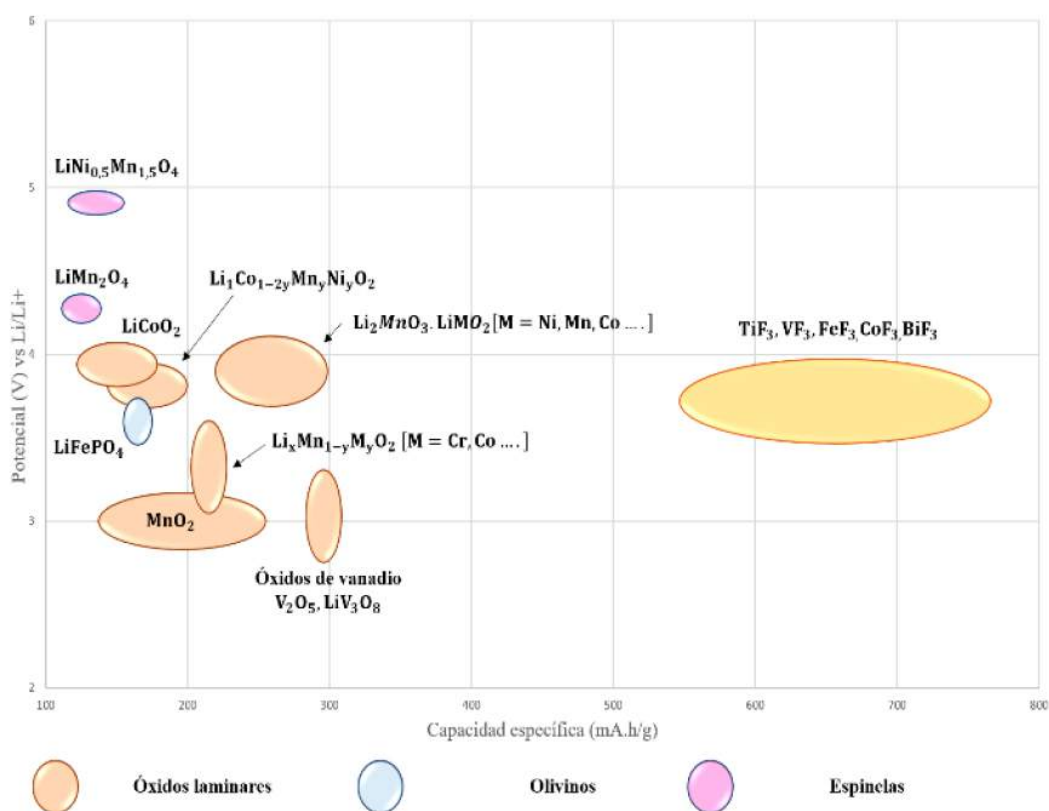


Figura 4. Potencial y capacidades específicas de diferentes materiales catódicos

1.2.3.1. Óxidos laminares de litio y metales de transición

Los compuestos de fórmula general LiMO_2 , donde M representa algún metal de transición como el Co, Mn, Ni, etc., O, diferentes combinaciones de ellos, representan los materiales catódicos más exitosos, gracias a su estructura laminar que le otorga al ion Li^+ múltiples caminos de difusión [24].

1.2.3.1.1. LiCoO_2

Como se ha indicado anteriormente, el LiCoO_2 es el primer material empleado como cátodo en baterías de ion litio, y hasta la fecha, sigue siendo el más utilizado. Su historia comienza desde los trabajos de Mizushima en 1980 [6], algunas de sus características son: bajo peso molecular, alta capacidad de descarga, alta capacidad energética, facilidad de síntesis y alto potencial de descarga.

Su estructura tridimensional se encuentra ampliamente reportada, consiste en láminas semi-infinitas construidas de octaedros consecutivos de CoO_6 , [25] donde los iones de litio se encuentran en el espacio interlaminar disponibles para ser desintercalados/intercalados en el proceso de carga y descarga respectivamente (Figura 5).

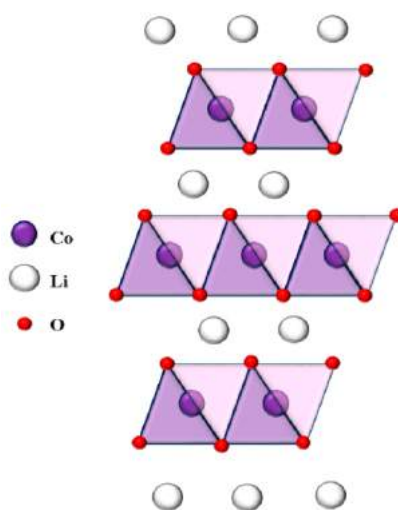


Figura 5. Estructura del material LiCoO_2 .

A pesar de su alta capacidad teórica de descarga (274 mAhg^{-1}), en la práctica solo se han logrado capacidades entre 135 y 150 mAhg^{-1} , por lo que se han realizado grandes esfuerzos para mejorar sus propiedades electroquímicas realizando modificaciones con cubiertas y dopajes con sustancias como Al_2O_3 , ZnO , LiTiO_2 , etc. [24] Los resultados han sido variados, algunos logrando aumentar la capacidad de descarga inicial hasta 190 mAhg^{-1} , mientras que en otros han logrado aumentar la vida útil del material, incrementando la cantidad de ciclos de carga y de descarga que puede soportar reteniendo altos porcentajes de sus capacidades iniciales.

1.2.3.1.2. LiMnO_2

Su menor costo y baja toxicidad lo convirtieron en un candidato a material catódico como el LiCoO_2 . No obstante su producción en masa es más compleja y su capacidad de descarga es menor a la reportada por el óxido de cobalto y litio. Siendo un óxido laminar con estructura análoga a la presentada por el LiCoO_2 [24].

1.2.3.1.3. LiNiO_2

Con una estructura similar al LiCoO_2 , pero una capacidad y densidad energética superior, el LiNiO_2 fue propuesto como material catódico. Pese a esto, las condiciones de síntesis requieren temperaturas muy elevadas y obtener el material en proporciones estequiométricas suele ser complejo, lo que ha limitado su uso en baterías comerciales [24].

1.2.3.1.4. Materiales derivados de óxidos laminares

Durante las últimas dos décadas, un gran número de grupos de investigación han desarrollado materiales catódicos laminares haciendo uso de diferentes proporciones de los metales de transición mencionados anteriormente. Obteniendo diferentes fórmulas como $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{M}_x\text{O}_2$, y $\text{LiNi}_x\text{M}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ (con $\text{M} = \text{Mn}$ u otros metales), se ha podido mejorar el desempeño en el ciclado y las capacidades de descarga de los cátodos. Además, modificaciones con elementos dopantes o cubiertas han otorgado estabilidad química a estos materiales derivados [24].

1.2.3.2. Espinelas de litio y metales de transición (LiMn_2O_4)

Gracias a la baja toxicidad del Manganese, y a la abundancia que presenta este elemento en la corteza terrestre, la espinela de litio y manganeso se ha posicionado como un candidato de bajo costo y ambientalmente amigable para la construcción de materiales catódicos. Posee una capacidad teórica de 148 mAhg^{-1} , pero capacidades prácticas que rondan los $100\text{-}120 \text{ mAhg}^{-1}$. Su estructura, vista desde el eje cristalográfico 110, corresponde a una distribución en forma de diamante, donde los átomos de Mn forman octaedros MnO_6 y el Li ocupa posiciones tetraédricas [26] (Figura 6).

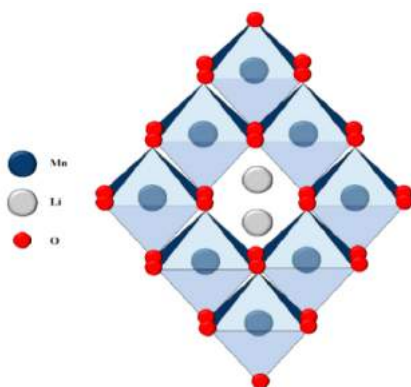


Figura 6. Estructura de diamante del material LiMn_2O_4

1.2.3.2.1. Materiales derivados de espinelas de litio y metales de transición

Los materiales derivados de la espinela LiMn_2O_4 surgen de la necesidad de mejorar sus características de estabilidad estructural y respuesta electroquímica. La sustitución catiónica de una porción del manganeso por otros metales, se ha traducido en la creación de compuestos de fórmula general $\text{LiM}_x\text{Mn}_{x-2}\text{O}_4$ con $\text{M} = \text{Al}, \text{B}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{Ge}, \text{Na}, \text{Ni}, \text{Ti}, \text{Sc}$. Al igual para otros compuestos catódicos, la modificación superficial con óxidos como, Al_2O_3 , AlPO_4 , Cr_2O_3 , La_2O_3 , ha representado una nueva manera de mejorar las características electroquímicas de la espinela LiMn_2O_4 .

La espinela $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ se ha convertido en una buena candidata para la fabricación de baterías de ion litio de alto desempeño (próxima generación), posee una alta densidad energética (650 Whkg^{-1}) y un potencial de operación de alrededor de $4,7 \text{ V vs Li/Li}^+$, pese a esto, la rápida pérdida de la capacidad de descarga ha limitado su comercialización [27].

1.2.3.3. Olivinas, (fosfatos de litio y metales de transición)

Las Olivinas, de fórmula LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{V}$) han llamado la atención de los investigadores gracias a sus propiedades electroquímicas y estructurales, con potencial aplicación en baterías de ion litio capaces de abastecer el mercado de los dispositivos de almacenamiento de energía sometidos a mayores exigencias, tales como baterías elaboradas para vehículos eléctricos. Su estructura no cambia de manera significativa durante el proceso de carga y descarga, y su potencial mantiene un perfil plano. De esta familia de compuestos, el más

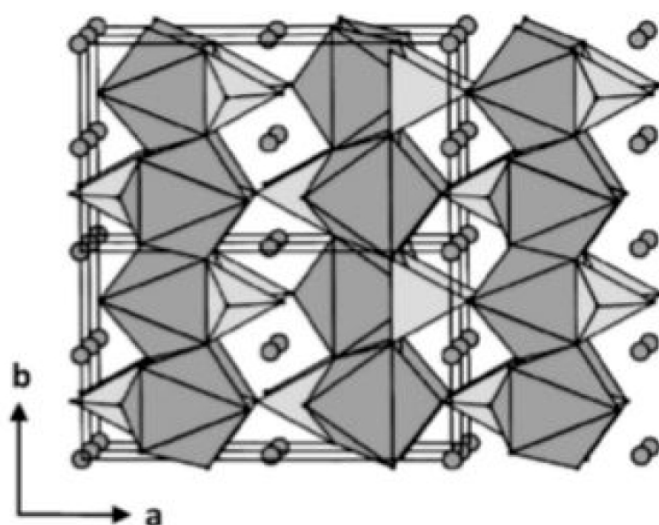


Figura 7. Estructura cristalina del LiFePO_4 vista a lo largo del eje c [28].

estudiado corresponde al LiFePO_4 , gracias a la abundancia de los materiales empleados para su síntesis, su baja toxicidad y su mejor compatibilidad medioambiental [28].

Su estructura se resume en los átomos de hierro y litio ocupando posiciones octaédricas, mientras los átomos de fósforo ocupan posiciones tetraédricas del anión fosfato (Figura 7). La fuerza de los enlaces Fe-O y P-O hacen que el LiFePO_4 sea más estable a temperaturas elevadas que el LiCoO_2 , este último comienza a descomponerse a partir de los 250 °C, mientras que la olivina es estable hasta los 400 °C. Es esta misma fuerza en los enlaces, la responsable de la estabilidad de la estructura que le otorga al material excelentes características de ciclado [28].

Sus deficiencias comprenden, una baja capacidad teórica, siendo esta de solo 170 mAhg^{-1} , baja densidad energética, conducción electrónica pobre y baja difusión iónica. Algunos factores y modificaciones han sido estudiados para lograr superar estas deficiencias siendo uno de estos factores el control del tamaño de partículas del material (se espera que, reduciendo el tamaño de las partículas, la distancia de transporte de iones de Litio y electrones se reduzcan de igual manera).

Lui et al. [29] reportaron la síntesis de nanopartículas de LiFePO_4 bajo tratamiento hidrotérmico con la inclusión de surfactantes en el medio de reacción, obteniendo así partículas de 100 nm de diámetro con capacidades de descarga reversibles de hasta 166,5 mAhg^{-1} a 0,1 C. Después de recubrir las partículas con carbón conductor, estas mostraron un alto coeficiente de difusión ($1,79 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$).

Otra modificación ha sido el dopaje del material, sustituyendo una pequeña porción del hierro, por algún otro metal de transición multivalente. Los efectos positivos obtenidos en la capacidad de descarga y estabilidad del ciclado se han atribuido a las mejoras intrínsecas en la conductividad iónica y en el coeficiente de difusión de iones Li^+ .

Gao et al. [30] obtuvieron capacidades de descarga de hasta 162,3 mAhg^{-1} a 0,1C para una serie de materiales de fórmula general $\text{LiFe}_{1-3x}\text{Mo}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,000, 0,025, 0,050, 0,100, 0,150$) sintetizados mediante sol-gel. Siendo el compuesto con $x=0,025$ el que exhibió mejor desempeño electroquímico.

1.2.3.4. Óxidos laminares ricos en litio

A partir del año 2006 los estudios exhaustivos de los óxidos laminares derivaron en la creación de materiales con Ni, Co y Mn con exceso de litio. Estos compuestos suelen ser llamados óxidos laminares ricos en litio o *Li-Rich* y se pueden denotar con la fórmula general $\text{Li}[\text{M}^{3+}_{1-2x}\text{M}^{4+}_x\text{Li}^+_x]\text{O}_2$. Desde un principio estos materiales fueron considerados como inactivos, ya que el M^{+4} ,

originalmente Mn^{+4} , no puede seguir siendo oxidado para expulsar el extra de litio. No obstante, los cátodos construidos con los óxidos ricos en litio han mostrado capacidades de descarga elevadas, más de 270 mAhg^{-1} , y el mecanismo de funcionamiento que explica estos resultados todavía se encuentra en estudio. Algunas teorías han propuesto la sobre oxidación de los metales de transición, o la oxidación reversible del oxígeno en la estructura, sin embargo, los estudios no son concluyentes [31].

La estructura de los *Li-Rich* se describe en base a la organización de los óxidos laminares de litio comunes, en la estructura LiMO_2 construida por octaedros consecutivos de metales de transición MO_6 , el exceso de litio sustituye parcialmente los centros metálicos de los octaedros. Algunas investigaciones han reportado su estructura como una solución sólida de la fase LiMO_2 con la fase Li_2MnO_3 (Figura 8).

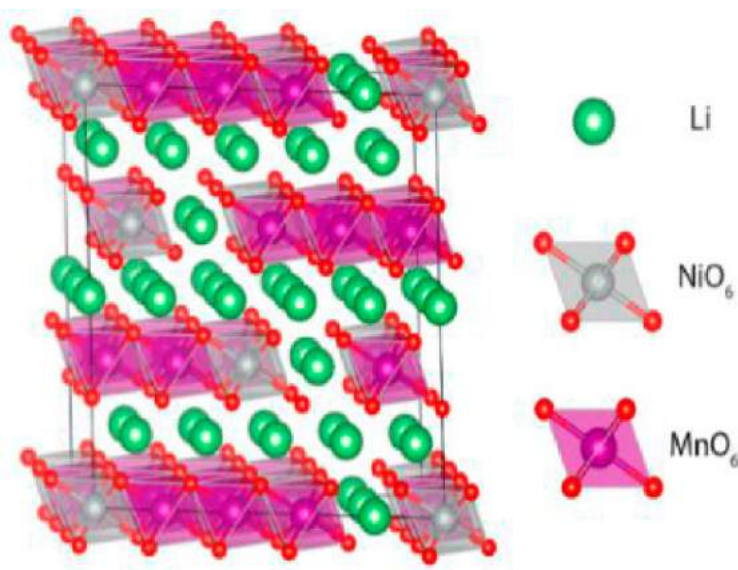


Figura 8. Estructura del óxido doble laminar rico en litio $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,2}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ [32]

Desafortunadamente, estos materiales muestran una disminución en la capacidad de descarga después de unos pocos ciclos, acompañada con un descenso del potencial. Este fenómeno se ha tratado de explicar con varias teorías, siendo una de estas, la pérdida irreversible del oxígeno en la estructura en forma de oxígeno gaseoso [33].

Algunas propuestas realizadas para resolver estas dificultades consisten, una vez más, en el dopaje de los materiales con átomos de diferentes metales de transición o al uso de diferentes recubrimientos. Estas metodologías apuntan a extender el tiempo de vida útil del material (número de ciclos de carga y de descarga) reduciendo las reacciones interfaciales entre el material activo y el electrolito. En algunas oportunidades estos recubrimientos se traducen en mejoras en las capacidades de transporte impidiendo la formación de capas interfaciales poco conductoras [31].

Wang y colaboradores [34] reportaron la síntesis del óxido laminar rico en litio de fórmula $\text{Li}[\text{Li}_{0,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}]\text{O}_2$ con un recubrimiento de FePO_4 , el cual, mostró una capacidad de descarga inicial de $257,3 \text{ mAhg}^{-1}$ con una retención de un 82% después de 100 ciclos, frente al material sin el recubrimiento, que solo mantuvo un 28% de su capacidad inicial.

Huang et al. [35] utilizaron WO_3 para dopar en un 1% vol, un óxido laminar de fórmula $\text{Li}_{1,13}\text{Ni}_{0,3}\text{Mn}_{0,57}\text{O}_2$, obteniendo capacidades de descarga de 284 mAhg^{-1} frente a 251 mAhg^{-1} por parte del material sin dopar a C/20; de la misma manera, la estabilidad del óxido dopado presentó mejoras al mantener una capacidad de 188 mAhg^{-1} durante 100 ciclos.

Conclusiones

Grandes avances han ocurrido en el desarrollo de los materiales empleados para la construcción de baterías de ion litio, la gran variedad de materiales anódicos, catódicos y sustancias electrolíticas disponibles, poseen, cada día, características que los acercan a la meta de poder construir baterías con capacidades energéticas más elevadas, y vida útil lo suficientemente larga como para abastecer el mercado emergente con dispositivos para mayores exigencias, tales como los autos eléctricos. No obstante, los desafíos que todavía presentan estos materiales, generan un campo de investigación muy activo y competitivo que produce constantemente nuevo conocimiento.

Reseña: Grupo de Investigación

CAE (INIFTA/UNLP-CONICET) en el área de baterías de ion litio

Desde el año 2010, dentro del grupo de Conversión y Almacenamiento de Energía (CAE), perteneciente al Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, las investigaciones han sido enfocadas en el desarrollo de la tecnología de baterías de ion litio; comprometiendo los recursos humanos, tecnológicos y económicos disponibles para el estudio de materiales de electrodo, tanto para cátodos y ánodos, como para el desarrollo de celdas prototipo. Las investigaciones han seguido las tendencias a nivel global, iniciando con los materiales novedosos para la época como las Olivinas y materiales carbonosos, pasando por diferentes óxidos laminares y espinelas de metales de transición, hasta los estudios actuales donde se priorizan los materiales ricos en litio y las espinelas de alto potencial.

Las contribuciones realizadas por las investigaciones se reflejan en las numerosas y destacadas publicaciones nacionales e internacionales del grupo, junto a los conocimientos adquiridos que pueden visualizarse en los recursos humanos formados. Además, la labor realizada permitió la formación de nuevos grupos de investigación y colaboró con la puesta a punto de otros laboratorios en el país (en las provincias de Catamarca, Córdoba y Jujuy).

Referencias

- [1] D. Deng, M. G. Kim, J. Y. Lee, J. Cho, "Green energy storage materials: Nanostructured TiO₂ and Sn-based anodes for lithium-ion batteries," *Energy & Environmental Science*, vol. 2, no. 8, pp. 818-837, 2009.
- [2] W. Chen, J. Liang, Z. Yang, G. Li, "A review of Lithium-Ion Battery electric vehicle application and beyond", *Energy Procedia*, vol. 158, pp. 4353-4368, 2019.
- [3] B. Diouf, R. Pote, "Potential of lithium-ion batteries in renewable energy", *Renewable Energy*, vol. 76, pp. 375-380, 2015.
- [4] D. Deng, "Li-ion batteries: basics, progress, and Challenges", *Energy Science and Engineering*, vol. 3, no. 5, pp. 385-418, 2015.
- [5] T. Nagaura, K. Tozawa, "Lithium ion rechargeable battery", *Progress in Batteries and Solar Cells*, vol. 9, no. 20, pp. 209-211, 1990.
- [6] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, "Li_xCoO₂ (0<x<1): A new cathode material for batteries of high energy density", *Materials Research Bulletin*, vol. 15, no. 6, pp. 783-789, 1980.
- [7] X. Zhang, L. Ji, O. Toprakci, Y. Liang, Ma. Alcoutlabi, "Electrospun Nanofiber-Based Anodes, Cathodes, and Separators for Advanced Lithium-Ion Batteries", *Polymer Reviews*, vol. 51, pp. 239-264, 2011.
- [8] M. Stanley Wittingham, "Lithium Batteries and Cathode Materials", *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4271-4302, 2014.
- [9] Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, Y. Lu, "Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond", *Green Energy & Environment*, vol. 1, no. 1, pp. 18-42, 2016.
- [10] E. Kamali Heidari, A. Kamyabi-Gol, M. Heydarzadeh Sohi, A. Ataie, "Electrode Materials for Lithium Ion Batteries: A Review", *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, vol. 51, no. 1, pp. 1-12, 2018.
- [11] I. Kim, S. W. Park, D. W. Kim, "Onion-like crystalline WS₂ nanoparticles anchored on graphene sheets as high-performance anode materials for lithium-ion batteries", *Chemical Engineering Journal*, vol. 375, pp. 122033, 2019.
- [12] P. Lian, X. Zhu, S. Liang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, "Large reversible capacity of high quality graphene sheets as an anode material for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, vol. 55, no. 12, pp. 3909-3914, 2010.
- [13] O. N. Shornikova, E. V. Kogan, N. E. Sorokina, V. V. Avdeev, "The specific surface area and porous structure of graphite materials", *Physical Chemistry of Surface Phenomena*, vol. 83, pp. 1022-1025, 2009.
- [14] J. Zhang, T. Huang, Z. Liu, A. Yu, "Mesoporous Fe₂O₃ nanoparticles as high performance anode materials for lithium-ion batteries", *Electrochemistry Communications*, vol. 29, no. 1, pp. 17-20, 2013.
- [15] Y. Sun, X. Hu, W. Luo, Y. Huang, "Self-assembled mesoporous CoO nanodisks as a long-life anode material for lithium-ion batteries", *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22, no. 27, pp. 13826-13831, 2012.
- [16] Z. Zhang, X. Zhang, X. You, M. Zhang, M. D. Walle, J. Wang, Y. Li, Y. N. Liu, "3D well-interconnected NiO-graphene-carbon nanotube nanohybrids as high-performance anode materials for Li-ion batteries", *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 18, pp. 247, 2016.
- [17] S. Iwamura, H. Nishihara, Y. Ono, H. Morito, H. Yamane, H. Nara, T. Osaka, T. Kyotani, "Li-Rich Li-Si Alloy as A Lithium-Containing Negative Electrode Material Towards High Energy Lithium-Ion Batteries", *SCIENTIFIC REPORTS*, Vol. 5, pp. 8085, 2015.
- [18] C. Wang, Y. Li, Y. S. Chui, Q. H. Wu, X. Chen, W. Zhang, "Three-dimensional Sn-graphene anode for high-performance lithium-ion batteries", *Nanoscale*, vol. 5, no. 21, pp. 10599-10604, 2013.
- [19] L. Xia, S. Lee, Y. Jiang, Y. Xia, G. Z. Chen, Z. Liu, "Fluorinated Electrolytes for Li-Ion Batteries: The Lithium Difluoro(oxalato)borate Additive for Stabilizing the Solid Electrolyte Interphase", *ACS Omega*, vol. 2, no. 12, pp. 8741-8750, 2017.
- [20] L. Chen, L. Cao, X. Ji, S. Hou, Q. Li, J. Chen, C. Yang, N. Eidson, C. Wang, "Enabling safe aqueous lithium ion open batteries by suppressing oxygen reduction reaction", *NATURE COMMUNICATIONS*, vol. 11, pp. 2638, 2020.
- [21] A. Balducci, "Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries," *Topics in Current Chemistry*, vol. 375, pp. 20, 2017.
- [22] G. T. Kim, S. Jeong, M. Z. Xue, A. Balducci, M. Winter, S. Passerin, F. Alessandrini, G. Appetecchi, "Development of ionic liquid-based lithium battery prototypes", *Journal of Power Sources*, vol. 199, pp. 239-246, 2012.
- [23] A. Arya, A. L. Sharma¹, "Polymer electrolytes for lithium ion batteries: a critical study", *Ionics*, vol. 23, no. 1, pp. 497-540,
- [24] N. Bensalah, H. Dawood, "Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries", *Journal of Material Science & Engineering*, vol. 5, no. 4, pp. 1000258, 2016.
- [25] E. Antolini, "LiCoO₂: formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties", *Solid State Ionics*, vol. 170, no. 3-4, pp. 159-171, 2004.
- [26] D. Tang, L. Ben, Y. Sun, B. Chen, Z. Yang, L. Gu, X. Huang, "Electrochemical behavior and surface structural change of LiMn₂O₄ charged to 5.1 V", *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 35, pp. 14519-14527, 2014.
- [27] G. Liang, V. K. Peterson, K. W. See, Z. Guo, W. K. Pang, "Developing high-voltage spinel LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ cathodes for high-energy-density lithium-ion batteries: current achievements and future prospects", *Journal of*

Materials Chemistry A, pp. 1-52, 2020.

[28] W. J. Zhang, "Structure and performance of LiFePO_4 cathode materials: A review", *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 2962-2970, 2011.

[29] Y. Liu, D. J. Gu, J. Zhang, F. Yu, J. Wang, N. Nie, W. Li, "LiFePO₄ nanoparticles growth with preferential (010) face modulated by Tween-80", *RSC Advances*, vol. 5, no. 13, pp. 9745-9751, 2015.

[30] H. Gao, L. Jiao, W. Peng, G. Liu, J. Yang, Q. Zhao, Z. Qi, Y. Si, Y. Wang, H. Yuan, "Enhanced electrochemical performance of LiFePO_4/C via Mo-doping at Fe site", *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 27, pp. 9961-9967.

[31] P. Roziera, J. M. Tarascon, "Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges", *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, no. 14, pp. A2490-A2499, 2015.

[32] X. Li, Y. Qiao, S. Guo, Z. Xu, H. Zhu, X. Zhang, Y. Yuan, P. He, M. Ishida, H. Zhou, "Direct visualization of the reversible O_2/O^- redox process in Li-rich cathode materials", *Advanced Materials*, vol. 30, no. 14, pp. 1705197, 2018.

[33] Z. Zhu, D. Yu, Y. Yang, C. Su, Y. Huang, Y. Dong, I. Waluyo, B. Wang, A. Hunt, X. Yao, J. Lee, W. Xue, J. Li, "Gradient Li-rich oxide cathode particles immunized against oxygen release by a molten salt treatment", *Nature Energy*, vol. 4, no. 1, pp. 1049-1058, 2019.

[34] Z. Wang, H. Q. Lu, Y. P. Yin, X. Y. Sun, X. T. Bai, X. L. Shen, W. D. Zhuang, S. G. Lu, "FePO₄-coated $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}]\text{O}_2$ with improved cycling performance as cathode material for Li-ion batteries", *RARE METALS*, vol. 36, no. 1, pp. 899-904, 2017.

[35] J. Huang, H. Liu, T. Hu, Y. S. Meng, J. Luo, "Enhancing the electrochemical performance of Li-rich layered oxide $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.57}\text{O}_2$ via WO_3 doping and accompanying spontaneous surface phase formation", *Journal of Power Sources*, vol. 375, no. 1, pp. 21-28, 2018.

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Augusto Rodríguez

augustorodriguez@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Mariela Ortiz

mortiz@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencia y Tecnología de Materiales (CITEMA), Universidad Tecnológica Nacional - CICPBA, 60 y 124, 1923, Berisso, Argentina.

Jorge Thomas

enryjt@inifta.unlp.edu.ar

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), CONICET, Diag. 113 y 64, La Plata, Argentina.

YPF Tecnología S.A., Av. del Petróleo Argentino S/N (entre 129 y 143), B1923 Berisso, Buenos Aires, Argentina.

Caracterización avanzada para superar los nuevos desafíos en el diseño de las baterías de ion-Li

Lisandro J. Giovanetti, Joaquín Silveira, Helen Goitía y Félix G. Requejo

Resumen

Para atender los desafíos actuales en el diseño de baterías basadas en ion Li^+ (LiBs) se requiere de la exploración y desarrollo de nuevos materiales que permitan un rendimiento electroquímico, estabilidad y densidad de almacenamiento acorde a las demandas de energía. Así, es imprescindible comprender, por ejemplo, los mecanismos de desactivación y las limitaciones para el transporte iónico dadas por el almacenamiento de energía no uniforme. Comprender la heterogeneidad de este fenómeno resulta relevante para optimizar el rendimiento de la batería, su capacidad y la posibilidad de mitigar la degradación y las fallas. Para resolver estos desafíos, los recientes avances en instrumentación, a través de los laboratorios de “micro” y “nanosondas”, instalados en laboratorios de sincrotrón de 4ta generación, ofrecen un novedoso y aún poco explorado abordaje para dichos desafíos. Estas herramientas, además, permiten el estudio con especificidad química y de los diversos niveles estructurales, con resolución espacial y en condiciones de operación reales de las baterías (operando).

En este trabajo nos proponemos describir ventajas y potencialidades de las nano y microsondas para la caracterización de electrodos utilizados en baterías de ion Li^+ , para una comprensión más profunda de los mecanismos que gobiernan las actuales limitaciones de este tipo de tecnología para el almacenamiento de energía.

Palabras clave: LiB; cátodos; nanosondas; sincrotrón; caracterización *in situ*.

Abstract

One of the strategies to meet the current demands in the design of batteries based on Li^+ ion requires the exploration and development of new materials to make electrodes that allow electrochemical performance and storage stability and density according to future energy demands. In this context, it is essential to understand, for example, that the deactivation mechanisms and the limitations for ionic transport give rise to a non-uniform energy storage, through the intercalation of the Li^+ ion in the structure of the material. Understanding the heterogeneity of this phenomenon appears relevant to improve the material capacities. Recent advances in instrumentation through “micro” and “nanoprobes” laboratories, installed in 4th generation synchrotron laboratories, offer a novel approach to these challenges. These tools also allow the study with chemical selectivity and in various structural levels, with spatial resolution and under real operating conditions of the batteries (in-operating).

In this work we intend to describe advantages and potentialities of this novel experimental methodology, which appears as an opportunity for the advancement of the characterization of electrodes used in Li^+ ion batteries. These new instrumentation developments will allow a deeper understanding of the mechanisms that govern the current limitations of this type of energy storage technology.

Keywords: LiB; catodes; nanoprobes; synchrotron; *in situ* characterization.

1. Introducción

En la actualidad, se están realizando grandes esfuerzos por parte de la comunidad científico/tecnológica para reducir la emisión de dióxido de carbono, dejando de lado el uso de los combustibles fósiles para volcarse paulatinamente a las energías renovables [1]. En este contexto, uno de los desafíos más relevantes consiste en mejorar significativamente la capacidad de almacenar energía en forma eficiente. En los últimos años, las baterías de iones de Li^+ han sido ampliamente estudiadas debido a su elevada capacidad energética, baja densidad de sus componentes y la reducida histéresis [2]. Sin embargo, la estabilidad química y los rangos de temperatura entre los cuales la batería es estable, son aspectos a mejorar [3]. En consecuencia, se está buscando activamente desarrollar una batería confiable y duradera de alto rendimiento con las características de bajo costo, seguridad superior, alta capacidad específica, alto voltaje de operación y larga vida útil dentro de una amplia gama de temperaturas de trabajo.

Una de las estrategias para atender dichas demandas consiste en explorar, entre otros aspectos, los materiales de los electrodos con mejor rendimiento electroquímico y estabilidad [4,5]. Adicionalmente, resulta necesario comprender los inevitables mecanismos de envejecimiento o desactivación de estos materiales [6]. Por ejemplo, en las arquitecturas de electrodos de batería compuesta, las limitaciones locales en el transporte iónico y electrónico pueden dar lugar a reacciones de almacenamiento de energía no uniformes. La comprensión de dicha heterogeneidad en la reacción es importante para optimizar el rendimiento de la batería, su capacidad y la velocidad de carga, mitigando a la vez su degradación y las fallas.

Para afrontar los desafíos actuales resulta disruptivo poder incorporar los avances en instrumentación científica para la caracterización, donde se destacan los desarrollos de micro y nanosondas, de reciente disponibilidad en laboratorios de sincrotrón de 4ta generación [7,8]. Estos nuevos equipos se destacan por la posibilidad de contar con un alto flujo de fotones coherentes. Esta característica es indispensable para la reconstrucción del espacio real a partir de los datos de difracción (espacio recíproco), disponiendo además de una resolución espacial de pocas decenas de nanómetros. Dichas facilidades permitirán el comienzo de un nuevo abordaje para el estudio de los mecanismos planteados, permitiendo el análisis con especificidad química, resolución espacial y en condiciones de operación de las baterías [9,10,11].

En el presente artículo nos enfocaremos, presentando como ejemplo el estudio de compuestos para el cátodo formados por la familia de las espinelas de Li-NiMnO (LMNO), las diferentes posibilidades técnicas que se encuentran en la actualidad empleando las facilidades implementadas en sincrotrones de cuarta generación y como ellas pueden ser específicamente apropiadas para el abordaje de diferentes problemáticas, tales como el análisis de la morfología, estructura, distorsiones, defectos, características químicas y composición en la escala nanométrica, a la vez que estas características son monitoreadas en condiciones de funcionamiento de la celda.

2. Aspectos a considerar para el estudio estructural y químico de los materiales de cátodo

Con la finalidad de comprender los parámetros estructurales y químicos involucrados en los mecanismos de estabilidad de las espinelas, tipo LNMO, es importante indagar en cada aspecto que interviene durante los procesos de ciclado, de manera que se pueda mejorar el rendimiento para que puedan ser empleadas como material para el cátodo de las LiBs. En las próximas secciones se detallarán tres aspectos que consideramos importantes para obtener información de los procesos de carga y descarga del cátodo. Estos aspectos son: i) tamaño de partícula y tensión en la red cristalina, ii) morfología de las partículas del electrodo y iii) estado de oxidación y ordenamiento interno de la espinela. Esta información es crucial para determinar las propiedades del cátodo en función de su capacidad, estabilidad y rendimiento electroquímico.

2.1. Tamaño de partícula y tensiones de la red cristalina sobre la estabilidad del electrodo

Algunos estudios [12] muestran que, para compuestos altamente estables, como las espinelas de Mn y Fe, la reducción del tamaño de partícula a cierta escala puede mejorar la capacidad electroquímica, ya que se espera que la mayor capacidad provenga de la superficie de las partículas. Para el caso de las estequiometrías correspondientes a cátodos de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, la estructura cristalina resultante con un tamaño de partícula más pequeño tiene menos resistencia o menos polarización para el proceso de inserción/deserción de litio [13], y por lo tanto exhibe una mejor velocidad de carga. Por otro lado, la estabilidad cíclica de este material mejora cuando su tamaño de partícula pasa de “micro” a “nano” estructurado, ya que hay más espacio disponible entre las partículas más pequeñas para liberar el estrés resultante de la distorsión de Jahn-Teller y evitar la destrucción de partículas del cátodo de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. Se ha propuesto recientemente la importancia de aliviar la acumulación de tensiones para la estabilidad estructural de las partículas primarias (cristales) que forman las partículas secundarias del cátodo de níquel, lo que proporciona un criterio adicional novedoso para incorporar a la investigación para el desarrollo de cátodos más eficientes y estables [14]. Sin embargo, un tamaño de partícula secundaria demasiado pequeño no es necesariamente beneficioso para la estabilidad del electrodo, especialmente a temperatura elevada. A pesar de que la reducción del tamaño de partículas secundarias y cristalitos es deseable para una mayor capacidad específica y densidad de energía del material activo de la batería, la tensión en los cristales aumenta y es uno de los orígenes de la degradación y disminución de la capacidad de retención de Li en el cátodo [15]. Otros autores han reportado más recientemente [16] que el tamaño de grano del material del electrodo constituye un parámetro significativo para lograr una capacidad alta y estable durante largos ciclos de carga-descarga.

2.2. Morfología de los cristalitos que forman las partículas del electrodo

La importancia del diseño de la morfología para optimizar el transporte del Li y la estabilidad interfacial en la espinela constituyen temas en desarrollo y discusión para la optimización del cátodo. El diseño adecuado de las orientaciones de la superficie de los cristales puede modificar el coeficiente de difusión de Li que afecta directamente la capacidad de carga a mayor velocidad. En efecto, estudios recientes [17] sugieren grandes oportunidades para mejorar el rendimiento de LIBs mediante la optimización de la orientación de la superficie del electrodo. En particular, con un aumento de la proporción de superficies {100} a {111}, se logra gradualmente un rendimiento superior de ciclado a largo plazo, particularmente a temperatura elevada. Un comportamiento interfacial estable, entre el electrodo y el electrolito, en condiciones de alto voltaje de funcionamiento, puede ser favorecido a través de la generación de grandes proporciones de cristales con superficies {100}. La capacidad de carga a alta velocidad está altamente influenciada tanto por la orientación de la superficie de los cristalitos como por el tamaño de las partículas. Las superficies truncadas {100} también pueden mejorar la cinética de transporte de Li.

Por otro lado, la relación Ni/Mn tiene un impacto significativo en el contenido de Mn^{3+} , la pureza de la fase (de sal de roca) y las orientaciones de las caras cristalográficas de los materiales de cátodo basados en LNMO. En particular, se encontró que el contenido de Mn^{3+} , la fase de sal de roca y la cara altamente activa (111) en las espinelas LNMO se puede ajustar a través de la relación Ni/Mn [18]. Con la presencia de un contenido importante de Mn^{3+} se promueve la formación de caras altamente activas, la ausencia de la fase de sal de roca, así como la inhibición del desorden catiónico (para el caso particular de espinelas LNMO dopadas con Cr). En este caso, la rapidez de carga y la estabilidad de la capacidad se mejoran significativamente. Estos resultados muestran el importante efecto sinérgico entre la morfología y la composición para la mejora del rendimiento electroquímico de los materiales de cátodos basados en LNMO.

2.3. Estudio del estado de oxidación y el orden asociado a la estabilidad del electrodo

En la sección anterior ya se ha mencionado que la presencia de un contenido importante de Mn^{3+} promueve la formación de caras altamente activas. Además, se ha mostrado que existe una relación directa entre el rendimiento electroquímico de las espinelas y el contenido de Mn^{3+} [19]. Más aún, es posible un control cuidadoso de la fase desordenada manipulando la cantidad de iones de Mn^{3+} , siendo esta una de las claves para obtener espinelas con alto rendimiento, y proporcionar además evidencias relevantes para comprender la relación entre la estructura y las propiedades de dichos materiales.

Recientemente Haridas et al. [16] mostraron que la presencia de Mn^{3+} afecta el rendimiento de carga-descarga en los ciclos iniciales, al permitir una rápida intercalación de Li debido a la alta conductividad electrónica, como lo demuestran las bajas impedancias detectadas en las celdas de combustible. Se reportó además un efecto sinérgico entre los tamaños de grano más pequeños y el contenido de Mn^{3+} , que consiste en un aumento del rendimiento de la batería en sistemas que utilizan espinelas de LNMO para el cátodo, lo que favorece una menor pérdida de litio en el electrolito y una mayor retención del contenido de Mn^{3+} durante el ciclo.

3. Técnicas para evaluar los aspectos estructurales y químicos para el diseño de baterías de Li

La alta resolución proporcionada por métodos como la microscopía electrónica o la microscopía de fuerza atómica permite estudiar la superficie de los materiales y las partículas primarias (cristales individuales). De forma complementaria, y como un avance significativo para el campo del desarrollo de los materiales para el cátodo en baterías de ion-Li, es posible estudiar los cambios químicos, estructurales, morfológicos y cristalinos de las partículas secundarias (como aglomeraciones de las primeras, y como reservorios reales para el intercambio de Li), ofreciendo una visión del material de la batería desde una perspectiva diferente a través de determinaciones operando con resolución espacial, acorde al tamaño característico del grano.

La tomografía por pictografía de rayos X, espacialmente correlacionada (PXCT) – conocida como X-ray ptychography [20,21], es una técnica de imagen sin lentes que proporciona tomogramas cuantitativos de densidad electrónica del sistema extendido a niveles de resolución espacial difícilmente alcanzables por técnicas microscópicas de rayos X comunes, pudiendo alcanzar entre 35 y 70 nm de resolución. A través de dicha técnica y la microscopía por barrido de difracción de rayos X (SXDM) [22], es posible visualizar directamente cambios morfológicos y cristalinos, y a partir de ello, por ejemplo, las tensiones en los cristales, dentro de partículas secundarias individuales.

3.1. Tamaño de partícula y tensiones de la red cristalina sobre la estabilidad del electrodo

En lo que se refiere a la determinación de los parámetros óptimos referidos al tamaño del cristal, asociados a su vez a la formación de tensiones en la superficie de los cristales, no existe una conclusión definitiva y resulta pertinente enfocar nuevos estudios a través de las nuevas metodologías experimentales. En ese sentido, las capacidades hoy disponibles a través de los sincrotrones de 4ta generación, en particular asociadas a la posibilidad de disponer de radiación coherente, hace hoy posible el diseño de estudios detallados de las tensiones superficiales, con una alta resolución espacial, inclusive en condiciones de operación de la celda (operando), para tener por primera vez una determinación directa de estos parámetros y establecer como ellos afectan las propiedades y estabilidad de los electrodos en la celda LiB.

3.2 Morfología de los cristalitos que forman las partículas del electrodo

Para el estudio de la evolución de la morfología de los cristales y las posibles fases presentes, intentando cuantificar la preponderancia de las mencionadas caras activas para el caso de espinelas de LNMO, resulta conveniente el estudio in situ de los materiales mediante, por ejemplo, XRD. Estos estudios son hoy posibles con una alta resolución espacial (micro y hasta

nanométrica) a través de las líneas de micro y nano-foco, que emplean un alto flujo de rayos X para el empleo de diversas técnicas como DRX. Actualmente es posible intentar alcanzar la definición deseada, con alta resolución espacial, de un mapa 2D o 3D (tomografía) con los diagramas de difracción para cada pixel o voxel respectivamente, y a partir de dichos resultados tener información directa sobre la evolución estructural del material en todo su volumen, aún durante los ciclos de carga y descarga de las LiBs. En la figura 1 se ilustra el rango correspondiente a las denominadas partículas primarias y secundarias en el material bajo estudio, y las técnicas experimentales correspondientes asociadas a las diferentes exploraciones experimentales.

3.3. Estudio del estado de oxidación y el orden asociado a la estabilidad del electrodo

Al igual que para los parámetros anteriormente mencionados (ver secciones 3.1 y 3.2), las líneas de micro y nanosondas de los sincrotrones de 4ta generación permiten, en principio, el estudio “operando” determinando el estado químico del Mn y el Ni en cada región del material. Esto es posible mediante experimentos de fluorescencia y de absorción de rayos X (XANES) en los bordes K de absorción para ambos elementos. Esta visión directa del estado químico con resolución espacial, en mapas 2D y 3D, brindan información directa en condiciones operando, posibilitando el análisis simultáneo de los aspectos estructurales y químicos, explorando todas las variables en un mismo experimento en condiciones operando.

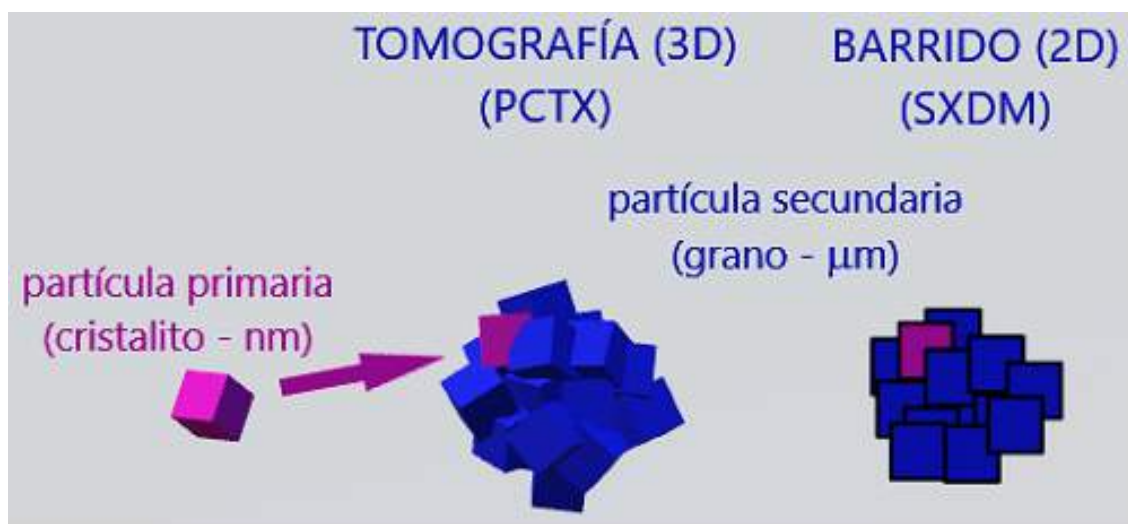


Figura 1. Descripción de las jerarquías de las estructuras de las partículas y sus dimensiones características, junto a las técnicas que se proponen para una caracterización exhaustiva del material.

4. Resultados preliminares

Si bien no existen en la bibliografía reportes de pictografía de rayos X espacialmente correlacionada (PXCT) en espinelas LNMO en condición “operando”, ciertos artículos ya muestran las capacidades que se pueden alcanzar en los sincrotrones de cuarta generación. E.H.R. Tsai et al. [10] estudiaron partículas secundarias de LNiMnCoO antes de ciclar, delitiadas y luego de ciclar, mediante la técnica PXCT. En dicho trabajo reportan una degradación morfológica de las partículas secundarias asociada al tamaño de las mismas. Esta degradación morfológica podría explicar mecanismos de falla de las baterías. En la Figura 2 se muestran algunos de los resultados del mencionado estudio por PXCT.

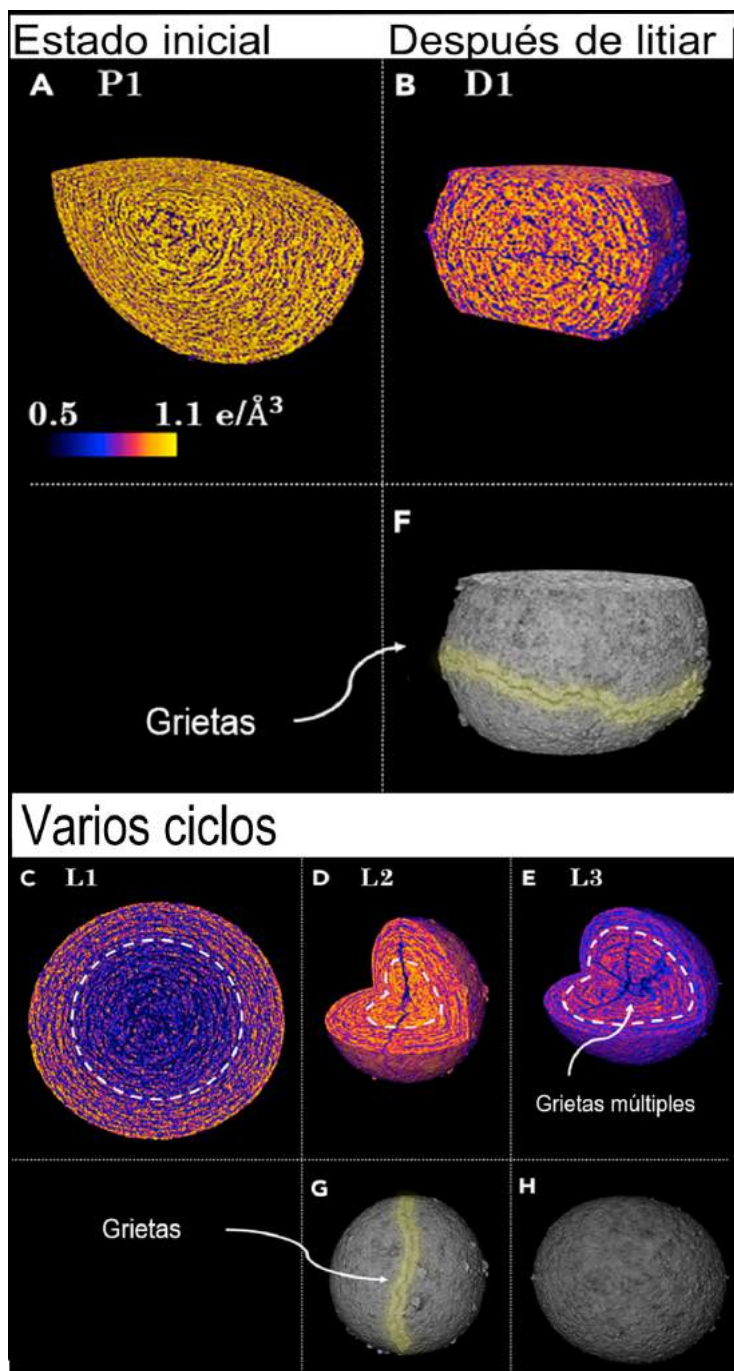


Figura 2. Tomografía computarizada por rayos X (PXCT) para las partículas secundarias (aglomerados de nanopartículas) de LNiMnCoO (A – E). Representación del volumen de partículas (A) antes de ciclar, (B) delitiadas y (C – E) ya cicladas. Las grietas originadas en los núcleos de las partículas se pueden ver en (B), (D) y (E). Las figuras F a H muestran el exterior agrietado de las partículas secundarias. Se observan grietas en la superficie de las partículas en (F) y (G) mientras que la partícula en (H) parece estar intacta en la superficie. Para todos los casos se utilizó una escala de color lineal que varía de 0.5 a 1.1 $\text{e}/\text{\AA}^3$ para la densidad electrónica (adaptado de [10]).

Con el fin de dilucidar los mecanismos de degradación, Tsai et al. [10] realizaron un estudio de barrido de difracción de rayos X microscópico (SXDM). La reducción en el brillo que se observa en función del estado de litiación de la Figura 3 (A1) y los recuadros de las Figura 3 (A2 y A3) refleja como la cristalinidad se va reduciendo con los ciclados. Estas partículas mostradas como ejemplo, independientemente del número de ciclos de litiación y diámetro, poseen una estructura núcleo-cáscara que está presente desde el estado inicial reflejado en el cambio color en las partículas mostradas, lo que se refleja en un cambio en la intensidad del pico de difracción asociado. Se observa un pico que domina el azul en la capa más externa (reflexión (003)), el verde en la capa interna (reflexión (104)) y un pico dominante en rojo en el núcleo (reflexión (101)). Este resultado muestra como la estructura cristalina cambia gradualmente en función de la litiación.

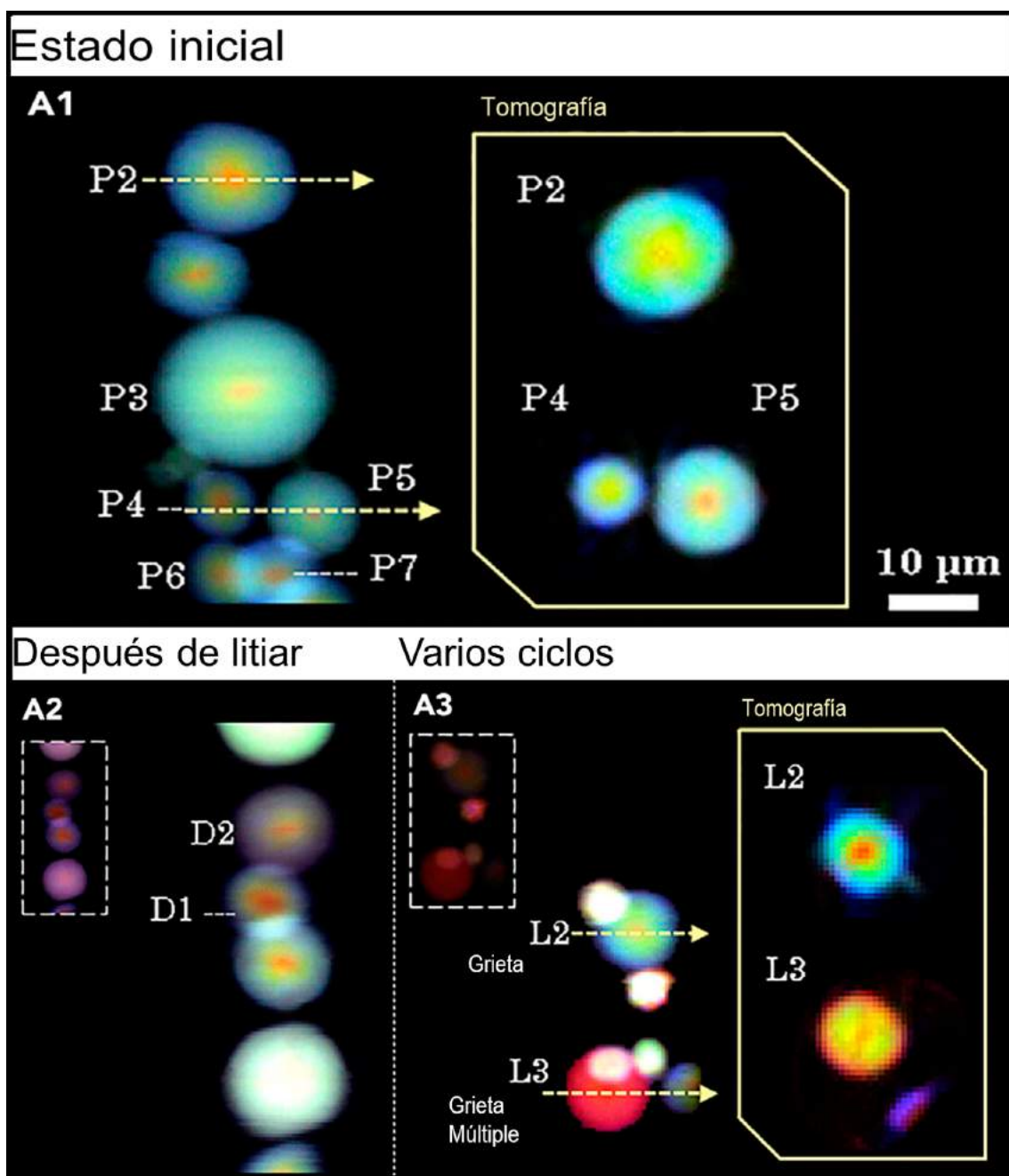


Figura 3. Análisis de la cristalinidad de los aglomerados de partículas del cátodo de baterías de ión-Li en la línea microXAS (Swiss Light Source, Suiza). Mapas de intensidad de difracción de rayos X de (A1) las partículas antes de ciclar, (A2) delitadas y (A3) después de varios ciclos. Cada proyección o tomografía proporciona la intensidad normalizada con el mapa de distribución de reflexión Bragg (101) que se muestra en rojo, (104) en verde y (003) en azul. Las líneas discontinuas en las inserciones muestran la normalización con respecto a la muestra sin litiar (A1), mostrando una cristalinidad reducida al ciclar (adaptado de [10]).

Los autores atribuyen esta estructura cristalina de núcleo-cáscara a un desorden en la estructura, y potencialmente al gradiente en concentración de litio desde la cáscara al núcleo. Con la delitación y los ciclos prolongados, la extensión espacial del núcleo aumenta ligeramente y, en el caso de alguna de las partículas mostradas, aparecen grietas. Esto es un claro indicio de la degradación del material lo que produce una reducción en la capacidad de almacenamiento.

Conclusiones

Para el caso del ejemplo de partículas de LMNO citado, las técnicas de micro y nanoprobe permiten realizar un examen que revela los procesos de degradación morfológica, el que permite complementar la comprensión de los mecanismos que gobiernan las fallas de la batería. Los tomogramas de PXCT adquiridos sobre las partículas esféricas secundarias, con resolución a nanoescala (35-70 nm) revelan la existencia de una estructura uniforme de capas. Dicha estructura se ve alterada con el envejecimiento en función del tamaño de la partícula. Después de varios ciclos, se observa que las partículas de más de 15 nm de diámetro muestran un aumento de la disminución del material activo cerca del núcleo, mientras que las partículas más pequeñas tienden a estar sujetas a la formación de grietas y a disminuciones de la fase activa cerca de la superficie. Dicha dependencia del envejecimiento con el tamaño ofrece algunas hipótesis sobre los mecanismos en la microescala y sus posibles efectos sobre el rendimiento de la batería. Para comprender el mecanismo de degradación, los experimentos de SXDM permiten explorar, con una resolución espacial de 1 μm , la relación entre el cambio morfológico y el cristalográfico, obteniendo una correlación entre la extensión espacial de las grietas y el grado de expansión del volumen de la celda unitaria. Mediante los resultados de SXDM se revelan también correlaciones espaciales de la estructura cristalina, del tipo núcleo-cáscara, la que varía con el envejecimiento del material.

Dichos estudios brindan una perspectiva diferente sobre las partículas primarias y secundarias, respecto tanto a su morfología como a su estructura cristalina, una conexión que podría conducir a una minuciosa comprensión del mecanismo de envejecimiento, así como también presentar un nuevo método para estudiar los materiales para un desarrollo exhaustivo de las baterías en general.

Agradecimientos

Los autores agradecen el financiamiento parcial de la UNLP (Proyecto 11-X790), el CONICET, la ANPCYT (PICT 2017-03944) y al Dr. Darío Ferreira Sánchez, Beamline Scientist at microXAS WLGA/221, Paul Scherrer Institut – PSI por compartir los resultados y figuras correspondientes a uno de sus recientes experimentos ya reportados [10] sobre materiales para electrodos de LiB. J.S posee una beca doctoral cofinanciada por Y-TEC/CONICET. HG posee una beca postdoctoral de ANPCYT.

Referencias

- [1] D. Larcher and J.-M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage", *Nature Chemistry*, vol 7, pp. 19-29, 2015
- [2] T. Sasaki, Y. Ukyo, & P. Novák, "Memory effect in a lithium-ion battery", *Nature Mater* vol 12, pp. 569-575, 2013
- [3] K. Liu, Y. Liu, D. Lin, A. Pei, and Y. Cui, "Materials for lithium-ion battery safety", *Science Advances*, vol 4, no. 6, 2018
- [4] T. Kazda *et al*, "Comparative Study of the Properties of High Voltage Spinel Cathode Material Depending on the Method of Synthesis", *ECS Trans.* vol 63, no. 1, pp. 15-21, 2014
- [5] L. Shi, T. Zhao, "Recent advances in inorganic 2D materials and their applications in lithium and sodium batteries", *J. Mater. Chem. A*, vol 5, pp. 3735-3758, 2017
- [6] H. Liu, M. Wolf, K. Karki, Y.-S. Yu, E.A. Stach, J. Cabana, K.W. Chapman, P.J. Chupas, "Intergranular Cracking as a Major Cause of Long-Term Capacity Fading of Layered Cathodes", *NanoLett.* vol 17, no. 6, pp. 3452-3457, 2017
- [7] T.U. Schüllli, S.J. Leake, "X-ray nanobeam diffraction imaging of materials", *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, vol 22, no. 5, pp. 188-201, 2018
- [8] L. Mino, E. Borfecchia, J. Segura-Ruiz, C. Giannini, G. Martinez-Criado, and Carlo Lamberti, "Materials characterization by synchrotron x-ray microprobes and nanoprobe", *Rev. Mod. Phys.* vol 90, no. 2, pp. 025007, 2018
- [9] H. Liu, S. Kazemiabnavi, A. Grenier, G. Vaughan, M. Di Michiel, B.J. Polzin, K. Thornton, K.W. Chapman, and P.J. Chupas, "Quantifying Reaction and Rate Heterogeneity in Battery Electrodes in 3D through Operando X-ray Diffraction Computed Tomography", *ACS Applied Materials & Interfaces* vol 11, no. 20, pp. 18386-18394, 2019
- [10] E.H.R. Tsai, J. Billaud, D.F. Sanchez, J. Ihli, M. Odrzic, M. Holler, D. Grolimund, C. Villavieille, and M. Guizar-Sicairos, "Correlated X-Ray 3D Ptychography and Diffraction Microscopy Visualize Links between Morphology and Crystal Structure of Lithium-Rich Cathode Materials", *iScience*, vol 11, pp. 356-365, 2019
- [11] D. Liu *et al.*, "Review of Recent Development of In Situ/Operando Characterization Techniques for Lithium Battery Research", *Adv. Mater.*, vol 31, pp. 1806620, 2019
- [12] A.A. Al-Tabbakh and N. Kamarulzaman, "Evaluation of the electrochemical capacity of spinel $\text{Li}_{1.0348}\text{Mn}_{1.9152}\text{Fe}_{0.0494}\text{O}_4$ compound from combined X-ray diffraction and particle size distribution measurements", *J. Solid State Electrochem.*, vol 18, pp. 2411-2418, 2014
- [13] L. Xue, X. Li, Y. Liao, L. Xing, M. Xu and W. Li, "Effect of particle size on rate capability and cyclic stability of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode for high-voltage lithium ion battery", *J. Solid State Electrochem.*, vol 19, pp. 569-576, 2015
- [14] Y. Su, Q. Zhang, L. Chen, L. Bao, Y. Lu, Q. Shi, J. Wang, S. Chen, F. Wu, "Improved Stability of Layered and Porous Nickel-Rich Cathode Materials by Relieving the Accumulation of Inner Stress", *ChemSusChem*, vol 13, p. 426, 2020
- [15] A.A. Al-Tabbakh, N. Karatepe, A.B. Al-Zubaidi, A. Benchaabane, N.B. Mahmood, "Crystallite size and lattice strain of lithiated spinel material for rechargeable battery by X-ray diffraction peak-broadening analysis", *Int. J. Energy Res.*, vol 43, pp. 1903-1911, 2019
- [16] A. Haridas, A. Jyothirmayi, C. Sharma, and T. Rao, "Synergic effect of nanostructuring and excess Mn^{3+} content in the electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ - $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Li-ion full-cells", *Journal of Materials Research*, vol 35, pp. 42-50, 2020
- [17] H. Liu, J. Wang, X. Zhang, D. Zhou, X. Qi, B. Qiu, J. Fang, R. Kloepsch, G. Schumacher, Z. Liu, and J. Li, "Morphological Evolution of High-Voltage Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries: The Critical Effects of Surface Orientations and Particle Size", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol 8, pp. 4661-4675, 2016
- [18] L. Wan, Y. Deng, C. Yang, H. Xu, X. Qin and G. Chen, "Ni/Mn ratio and

morphology-dependent crystallographic facet structure and electrochemical properties of the high-voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cathode material", *RSC Adv.*, vol 5, pp. 25988-25997, 2015

[19] J. Xiao et al., "High-Performance $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel Controlled by Mn^{3+} Concentration and Site Disorder", *Adv. Mater.*, vol 24, pp. 2109-2116, 2012

[20] M. Dierolf, A. Menzel, P. Thibault et al., "Ptychographic X-ray computed tomography at the nanoscale", *Nature*, vol 467, pp. 436-439, 2010

[21] M. Holler, A. Diaz, M. Guizar-Sicairos, P. Karvinen et al., "X-ray ptychographic computed tomography at 16 nm isotropic 3D resolution", *Sci. Rep.*, vol 4, p. 3857, 2014

[22] S.J. Leake et al., "The Nanodiffraction beamline ID01/ESRF: a microscope for imaging strain and structure", *J. Synchrotron Rad.*, vol 26, no. 2, pp. 571-584, 2019

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Lisandro J. Giovanetti

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas
Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Dto. Química, Fac.
Ciencias Exactas, UNLP y CONICET
La Plata - ARGENTINA
lisandro@fisica.unlp.edu.ar
<http://nano.fisica.unlp.edu.ar>

Es Investigador Adjunto del CONICET y Docente de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Desarrolla sus actividades de investigación en el estudio de materiales mediante técnicas basadas en el uso de rayos X.

Joaquín Silveira

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas
Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Dto. Química, Fac.
Ciencias Exactas, UNLP y CONICET
La Plata - ARGENTINA
silveira@inifta.unlp.edu.ar
<http://nano.fisica.unlp.edu.ar>

Es becario doctoral del CONICET y Docente de la Facultad de Ciencias Exactas de la UNLP. Desarrolla actividades de investigación en el uso de nuevos materiales como QDs y AQCs en dispositivos fotovoltaicos.

Helen Goitia

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas
Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Dto. Química, Fac.
Ciencias Exactas, UNLP y CONICET
La Plata - ARGENTINA
hgoitia@gmail.com
<http://nano.fisica.unlp.edu.ar>

Becario Postdoctoral por ANPCyT. Docente en la Facultad de Ciencias Veterinarias de la UNLP. Estudia la síntesis y caracterización de nuevos complejos inorgánicos con aplicaciones de interés biológico e industrial.

Félix G. Requejo

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas
Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Dto. Química, Fac.
Ciencias Exactas, UNLP y CONICET
La Plata - ARGENTINA
requejo@inifta.unlp.edu.ar
<http://nano.fisica.unlp.edu.ar>

Es Investigador Principal del CONICET y Prof. Titular de la UNLP. Desarrolla sus actividades de investigación en las áreas de Nanociencia y Nanotecnología, con metodologías experimentales empleando radiación de sincrotrón.

Reciclado de baterías de ión-Li agotadas. Aplicaciones tecnológicas de los metales recuperados

Franco Dubois, Jorge E. Sambeth y Miguel A. Peluso

Resumen

En vista de las crecientes regulaciones ambientales, en este trabajo se presenta un método amigable con el medio ambiente para la recuperación de metales a partir de baterías de ion-Li agotadas de computadoras portátiles. Se llevó a cabo la lixiviación de los metales del material catódico de la batería, utilizando como agente lixiviante ácido sulfúrico biogenerado con una relación a S/L = 30 g L⁻¹, 2 h, y 5 % v/v de H₂O₂. La producción de ácido sulfúrico biogenerado tiene múltiples ventajas, ya que elimina la manipulación del ácido sulfúrico concentrado, la contaminación de su producción industrial y los costos de transporte. Antes de la lixiviación, el polvo se calcinó a 750 °C y se caracterizó por DRX, DRIFT y SEM-EDS. Se logró extraer en un solo paso, 99% Li, 91% Mn, 84% de Ni y 91% de Co. Después de la lixiviación, se obtuvo un hidróxido mixto Mn-Ni-Co de composición Ni_{0.43}Mn_{0.28}Co_{0.29}(OH)₂ mediante co-precipitación con NaOH. El producto precipitado se hizo reaccionar con Li₂CO₃ para re-sintetizar un cátodo de la forma LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂ (NMC).

Palabras clave: Baterías; Ion-Li; Reciclado; Lixiviado; Cobalto; "Recuperación de metales".

Abstract

A biogenerated sulfuric acid was used to leach the electrode active materials of spent lithium-ion batteries (LIBs) from laptops. Biogenerated sulfuric acid production has multiple advantages, since it eliminates the manipulation of concentrated sulfuric acid, the pollution of its industrial production and the transport costs. Before leaching the powder was calcined at 750 °C and characterized by XRD, DRIFT and SEM-EDS. Using a S/L = 30 g L⁻¹, 2 h, 5 vol% H₂O₂, at 30 °C and in one step, 93-99% Li, 90-91% Mn, 80-84% Ni and 88-91% Co was extracted. After leaching, a mixed Mn-Ni-Co hydroxide with composition Ni_{0.43}Mn_{0.28}Co_{0.29}(OH)₂ was obtained by co-precipitation with NaOH. The precipitated product was reacted with Li₂CO₃ to re-synthesize a LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂ (NMC) cathode.

Keywords: Batteries; Ion-Li; Recycling; Lixiviation; Cobalt; "Metal recovery".

1. Introducción

En los últimos 30 años, el consumo de baterías ha aumentado debido al desarrollo de la industria electrónica de productos para el confort humano [1]. Las baterías de ion-Li (LIBs) han sido las preferidas como fuente de energía para pequeños dispositivos portátiles, en particular notebooks y teléfonos celulares, debido a que son livianas y compactas, presentan potenciales de trabajo entre 3,2 y 4 V y una energía específica entre 100 y 150 Wh Kg⁻¹ [2, 3]. Las ventas totales de LIBs en el 2015 fueron cerca de 5600 millones de celdas, representando unos 16,7 billones de dólares en ventas [4]. Las baterías de litio están constituidas por: un cátodo; un ánodo generalmente de carbono grafito; un colector de corriente de ánodo de cobre; un colector de corriente de cátodo de papel de aluminio; un electrolito de hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) con un disolvente orgánico; un separador de polipropileno (PP) o polietileno (PE); una cubierta metálica y piezas de sellado [5].

La parte más cara de las baterías son los materiales del cátodo, y su composición puede variar considerablemente a medida que se desarrollan nuevas tecnologías para producir baterías de ion-litio de bajo costo y alta densidad energética.

La primera generación de baterías de ion-litio utilizaba LiCoO₂ (LCO) como cátodo. Sin embargo, actualmente se utilizan como materiales catódicos una amplia variedad de compuestos de litio, tales como LiMn₂O₄ (LMO), LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂ (NMC), LiFePO₄ (LFP) o LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO₂ (NCA) [6].

En la Tabla 1 se presenta los porcentajes y las cantidades en toneladas de cada tipo de cátodos vendidos en el año 2015 [4]. Basado en una serie de estimaciones [7], se espera que el mercado de materiales activos catódicos crezca a partir de aproximadamente 140.000 toneladas en 2015 hasta cerca de 400.000 toneladas en 2025. La tasa de crecimiento más alta se espera para los cátodos de tipo NMC.

	2015		2025		Crecimiento
	%	Toneladas (x 1000)	%	Toneladas (x 1000)	
LCO	26	37	16	64	1,7
NMC	29	40	48	192	4,8
LFP	23	32	16	64	2,0
LMO	12	17	10	40	2,4
NCA	10	14	10	40	2,9
Total	100	140	100	400	2,9

Tabla 1. Porcentajes y toneladas vendidas de los diferentes tipos de cátodos en el año 2015 y su proyección para el año 2025 [4].

Entre los materiales catódicos del tipo NMC más comúnmente comercializados se encuentran LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O₂, LiNi_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂ y LiNi_{0,42}Mn_{0,42}Co_{0,16}O₂. Las baterías de las computadoras portátiles están compuestas por 4, 6 o 9 celdas cilíndricas individuales de 18 mm de diámetro y 65,0 mm de longitud. La Comisión Internacional de Electrotécnica (IEC) designa estas celdas como 18650, teniendo en cuenta el diámetro y el largo de las mismas [8].

Debido al incremento cada vez mayor de las baterías de ion-Li especialmente en los sectores de automoción y almacenamiento de energía, y teniendo en cuenta que la vida útil de estas baterías es de aproximadamente 3 años, el crecimiento de su uso lleva a un elevado número de residuos [9, 10]. Es importante resolver esta cuestión por dos motivos: por un lado, porque la disposición de los materiales de las baterías en rellenos sanitarios resulta perjudicial para el ambiente y para la salud debido a la presencia de elementos o compuestos inflamables y tóxicos, y por otro, porque la obtención de las materias primas para la fabricación de las mismas implica el consumo de recursos naturales no renovables y de alto costo económico. Los metales lixiviados de los LIB pueden exhibir diversos grados de toxicidad para los humanos, atacar diferentes órganos y tener diferentes mecanismos de acción [11]. El litio se dirige principalmente al sistema nervioso central y el cobalto es potencialmente cancerígeno para los humanos. Por otro lado, cobre, hierro y níquel han sido implicados en la generación de especies reactivas de oxígeno, que se sabe que causan daño al ADN [11].

Plantear la recuperación de los metales de LIBs es una actividad no sólo beneficiosa para el medio ambiente sino también un potencial negocio. La recuperación de cobalto y litio es uno de los objetivos primarios en el reciclado de los LIBs agotadas ya que el cobalto es un metal raro y precioso [12] y es un material relativamente caro en comparación con los otros constituyentes de los LIBs. Asimismo, el litio también es de vital importancia en muchas aplicaciones industriales. Ambos metales son considerados como metales estratégicos para países como Estados Unidos y Japón. El valor expresado en \$USD por tonelada de los metales presentes en las baterías de ion-Li según datos de Mayo de 2020 del sitio London Metal Exchange (LME) se presenta en la Tabla 2.

Adicionalmente a los beneficios de la recuperación del material catódico, las láminas de aluminio tienen un potencial uso como precursores de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con características superficiales superiores a la alúmina comercial [13].

Metal	Precio (USD x tonelada)
Co	29500
Ni	12120
Al	1515
Cu	5332
Li (Li₂CO₃)	7500
Li (LiOH)	9750

Tabla 2. Valores expresados en USD x tonelada de metales contenidos en las LIBs. Datos de mayo de 2020 en London Metal Exchange (LME) [14].

1.1. Reciclado de LIBs

El reciclaje de LIBs es un proceso complejo que se ve obstaculizado por la ausencia de un producto estandarizado en todo el mercado de LIBs, el cual presenta una amplia variedad de productos químicos y formatos de estas baterías. Además, surgen complejidades adicionales de la necesidad de dismantelar y pretratar grandes cantidades de baterías para alcanzar tamaños compatibles con el proceso de reciclaje. Existen diferentes tipos de tecnologías de reciclaje [15]: procesos mecánicos, pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y combinación de piro e hidrometalúrgicos.

El tratamiento mecánico incluye la trituración y la separación física de los componentes y la recuperación de un barro, que contiene metales valiosos como cobalto, níquel, manganeso, litio, etc. [15]. En los procesos pirometalúrgicos las LIBs agotadas se procesan a alta temperatura sin ningún tratamiento mecánico previo. Este proceso recupera cobalto, níquel, cobre y hierro en forma de una aleación. Metales como aluminio, manganeso y litio se pierden en la escoria y el plástico y otros componentes orgánicos se incineran [15].

Los procesos hidrometalúrgicos son los más utilizados. Estos incluyen un pretratamiento mecánico y recuperación de metales de los electrodos mediante lixiviación, precipitación, extracción con solventes, resinas de intercambio iónico y biolixiviación [15, 16]. Además de cobalto, níquel, cobre y hierro, los procesos hidrometalúrgicos permiten la recuperación de litio con alta pureza. Un proceso hidrometalúrgico a menudo va precedido de un paso de pretratamiento térmico para eliminar compuestos orgánicos y grafito que afectan negativamente los pasos de lixiviación y separación sólido-líquido del proceso de reciclaje [15].

En general la lixiviación es producida usando ácidos inorgánicos como H_2SO_4 , HCl , HNO_3 y H_3PO_4 junto con un agente reductor, el cual es adicionado para reducir el Co y el Mn a estado 2^+ [17–21]. Para evitar el uso de ácidos inorgánicos se han utilizado como agentes lixiviantes una variedad de ácidos orgánicos, tales como ácido cítrico, DL-maleico, ascórbico, L-aspartico y oxálico [12, 22]. Como alternativa a la lixiviación ácida, se ha desarrollado un proceso de lixiviación con amoníaco que es capaz de lixiviar el cobalto, el cobre y el níquel de los cátodos de metales mixtos, dejando sin lixiviar manganeso y aluminio [23, 24].

Gallegos y col. [25] utilizaron un ácido biogenerado para la lixiviación de pilas alcalinas y de Zn-C agotadas, de donde se recuperó Zn y Mn. El medio ácido se produce utilizando bacterias del género *Acidithiobacillus thiooxidans* inmovilizadas sobre azufre elemental, las cuales producto de su metabolismo forman especies químicas oxidantes, reductoras y ácidas (SO_4^{2-} , H^+ , $\text{S}_n(\text{SO}_3)_2^{2-}$). Estas especies son capaces de reaccionar con los metales presentes en baterías y estabilizar los cationes en solución acuosa de donde es factible recuperarlos. Los metales recuperados de las pilas pueden ser reinsertados a la industria para la confección de nuevas pilas, o bien para otras aplicaciones como catalizadores de oxidación, cerrando así el ciclo de vida de las pilas.

En ese sentido, Marcoccia y col., [26] obtuvieron un óxido de cobalto a partir de baterías de ion-Li agotadas cuyo cátodo estaba compuesto por LiCoO_2 . Este óxido mostró una excelente performance como catalizador de oxidación de compuestos orgánicos volátiles.

En función de los Principios de la Química Verde o Sustentable y teniendo en cuenta las propuestas del Plan Argentina 2020 en cuanto a la adopción y adaptación de tecnologías apropiadas y la incorporación de actividades de recuperación y reciclaje de recursos, este trabajo de I+D propone el reciclado de residuos y su transformación en nuevos materiales sin dejar de lado la potencial transferencia productiva como fuente de nuevas tecnologías y el desarrollo de nuevos empleos.

2. Experimental

2.1. Desarmado de la batería y lixiviación del material catódico

En este trabajo se utilizaron LIBs agotadas procedentes de computadoras portátiles. Las baterías de notebook están compuestas por 6, 8 o 9 celdas cilíndricas, recubiertas por plástico. Las mismas fueron recolectadas en el Campus de la CIPBA en la Ciudad de La Plata, Argentina. La carcasa de plástico que contiene las celdas 18650 se retiró manualmente. Luego se

procesaron para poder reciclarlas. Primero, las celdas se descargaron por completo para evitar cortocircuitos por inmersión en una solución electrolítica (NaCl al 5%, p / v) durante 24 h y luego se lavaron con agua desionizada y se secaron a 90°C durante 12 h. Posteriormente, se abrieron manualmente haciendo un corte transversal en la cubierta metálica. Se separaron por un lado acero por otro plástico, láminas de aluminio conteniendo el cátodo y láminas de cobre conteniendo los ánodos. El material catódico activo en forma de polvo se separó de las láminas de aluminio calentándolas a 250–300°C durante 30 minutos, lo que facilitó el desprendimiento del polvo. Luego se calcinó a 750 °C durante 2 h para eliminar posibles restos de carbono. El polvo recuperado se molió por molienda y se tamizó para obtener un tamaño de malla de menos de 200 μm .

Para el lixiviado de los metales del material catódico se utilizó H_2SO_4 de pH = 0,7 generado a partir de un proceso biohidrometalúrgico [27], y H_2O_2 (100 vol.) como agente reductor. Se utilizó una relación sólido/líquido de 30 g L^{-1} y H_2O_2 al 5%v/v, manteniendo agitación magnética a temperatura ambiente durante 2 horas.

2.1.1. Recuperación de Metales

Los metales presentes en el cátodo de las baterías estudiadas fueron Mn, Ni, Co y Li. La recuperación fue realizada en dos etapas: primero la co-precipitación de Ni, Mn y Co mediante la adición de NaOH a la solución lixiviada y luego la precipitación de Li como Li_2CO_3 por el agregado de Na_2CO_3 a la solución remanente. Un diagrama completo del proceso se muestra en la Fig. 1.

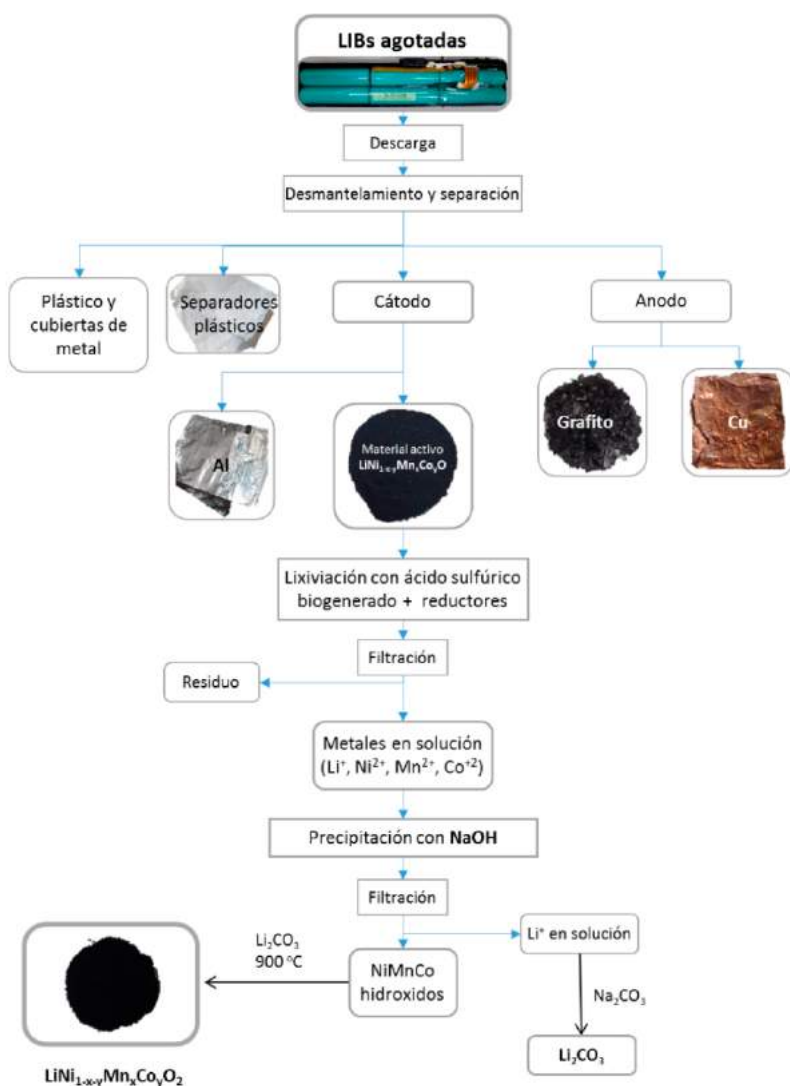
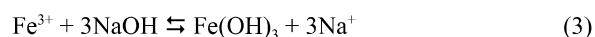
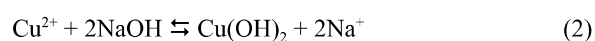
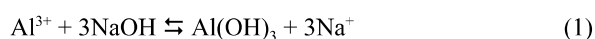


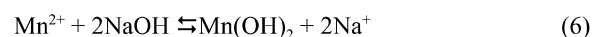
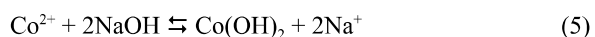
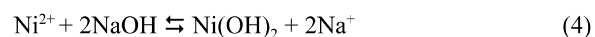
Figura 1. Diagrama de flujo del proceso recuperación de Co a partir de LIBs agotadas.

Se optó por la recuperación conjunta de Ni, Mn y Co mediante precipitación, debido a los elevados costos de los reactivos orgánicos empleados en el proceso de extracción con solventes[19, 28].

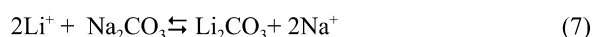
Por lo tanto, con el objetivo de recuperar Ni, Mn y Co de la solución obtenida luego de realizar el lixiviado, se siguió un procedimiento descrito por Gratz y col. [5] que utiliza NaOH para depositar los metales provenientes del cátodo de las baterías y considera un paso previo para retirar posibles impurezas (Al, Cu, Fe) antes de precipitar los metales de interés aprovechando la diferencia de solubilidad de los hidróxidos de los distintos metales a distinto pH. Las impurezas precipitan en su mayoría a pH menores a 5 y los metales provenientes del cátodo (Ni, Co y Mn) comienzan a precipitar a pH mayores a 8. A la solución obtenida, luego de separar el barro residual, se le agregó primero granallas de NaOH (Cicarelli), agitando y controlando el pH hasta llegar a pH 5 para separar posibles impurezas (Al, Cu, Fe) que se depositan a dicho pH siguiendo las reacciones de precipitación que se muestran a continuación:



El sólido obtenido se filtró. A continuación se siguió agregando NaOH a las aguas madres hasta llegar a pH 11 para precipitar hidróxidos de los metales allí presentes como $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z(\text{OH})_2$, como se muestra en las ecuaciones (4)-(6):



Nuevamente se filtró la solución para separar el sólido obtenido. Ambos sólidos, obtenidos a pH 5 y a pH 11, fueron secados en estufa a 100 °C por 24 hs. Al filtrado remanente, conteniendo Li, se le agregó Na_2CO_3 con el objeto de precipitar Li_2CO_3 según la ecuación (7):



Para tal fin se agregó una masa de Na_2CO_3 sólido (Parafarm) en una relación molar $\text{Li}^+/\text{CO}_3^{2-}$ de 1:2 [29] y se concentró la solución a mitad de volumen calentando y agitando. Finalmente, el precipitado fue filtrado y secado en estufa.

Para sintetizar el cátodo $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, el precursor $\text{Ni}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ fue mezclado con Li_2CO_3 en relación molar 1:1 en un molinó de bolas. La mezcla fue calcinada a 900 °C en aire durante 12 h.

2.2. Caracterización

Los diagramas de difracción de rayos X (DRX) se obtuvieron utilizando un equipo Philips PW 1390 con radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,540589 \text{ \AA}$) con filtro de níquel y realizando un barrido para valores de 2θ entre 5° y 70° con incrementos de 2°/min. Las medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM) se realizaron en un Microscopio Philips SEM 505. Las muestras fueron previamente cubiertas con una capa delgada de oro. Las medidas de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) se realizaron con un equipo Bruker Vertex 70, con pastilla de BrK y detector DLaTGS que opera a temperatura ambiente. Se tomaron 50 scans con una resolución de 4 cm^{-1} .

3. Resultados

3.1. Baterías

Las diferentes partes de una batería típica de ordenadores portátiles se muestran en la Tabla 3, mientras que los componentes de cada celda individual 18650 se presentan en la Tabla 4.

(8)

Componentes	Peso (g)	p/p (%)
Plástico externo	32,4	10,7
6 celdas	262,1	86,8
Circuitos eléctricos	6,6	2,2
Otros	0,9	0,3

(9)

Tabla 3. Composición de una batería típica de ion-Li procedente de una computadora portátil (302,0 g total).

Componentes	p/p (%)
Electrodos	53
Láminas de Al y Cu	20
Cubierta	19
Plásticos	3
Otros	5

Tabla 4. Componentes de una celda 18650 individual.

Luego del desarmado manual de las baterías y la separación de los componentes, de una batería conteniendo 6 celdas se recuperaron 28,8 g de Cu y 18,0 g de Al en forma de láminas metálicas, y 14,4g de láminas plásticas.

El polvo resultante luego de la calcinación del cátodo a 750°C contenía 29,7 p/p % de Ni; 12,0 p/p % de Co; 10,7 p/p % de Mn y 3,3 p/p% de Li, junto con trazas de Al, Cu y Fe.

Se puede ver que el Ni es el metal más abundante en el polvo, seguido de Co y Mn, por lo que podemos suponer que el cátodo es de tipo NMC, de la fórmula $\text{Li}(\text{Ni}_{0,55}\text{Mn}_{0,22}\text{Co}_{0,23})\text{O}_2$ [30].

El diagrama de difracción de rayos X y la micrografía SEM del cátodo calcinado se presentan en la Fig. 2. Las líneas de difracción observadas corresponden principalmente a una fase $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ [5]. La ausencia de picos de carbono en el material calcinado indica que el proceso de calcinación elimina la mayoría de los residuos de carbono.

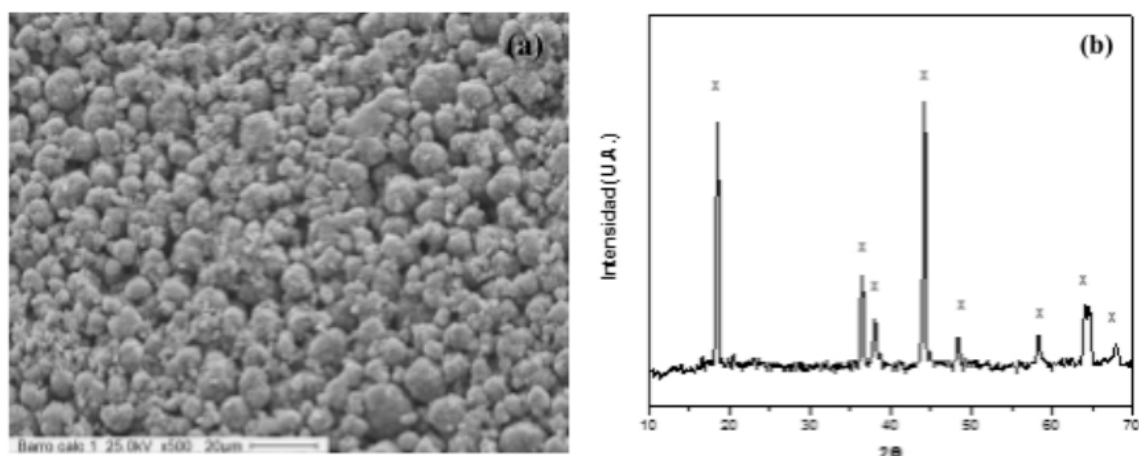
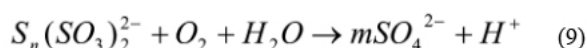
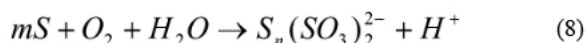


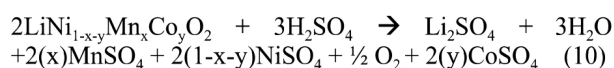
Figura 2. Micrografía SEM (a) y diagrama de difracción de rayos X (b) del material catódico calcinado a 750 °C. (x) $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$.

3.2. Lixiviación

Tal como describe Falco y col. [27], las bacterias del género *Acidithiobacillus thiooxidans* son quimioautótrofas y acidófilas extremas, obteniendo su energía de la oxidación de compuestos reducidos de azufre. Producto de este metabolismo se forman especies químicas oxidantes, reductoras y ácidas:

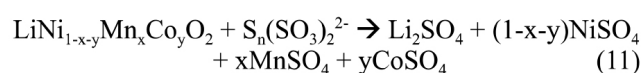


En el cátodo $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, las valencias de Li, Ni, Co y Mn son +1, +2, +3 y +4 respectivamente [31]. Por lo tanto, la disolución de los metales con ácido sulfúrico procedería de acuerdo a la siguiente reacción:

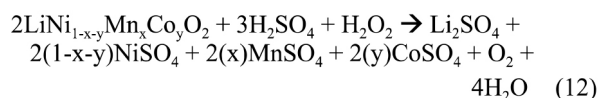


Donde el oxígeno del óxido mixto es oxidado a O_2 gaseoso, reduciendo la eficiencia de la lixiviación de Co y Mn.

La disolución del cátodo implica la reducción de Mn^{4+} a Mn^{2+} y de Co^{3+} a Co^{2+} [32]. En consecuencia, para aumentar la eficiencia de la lixiviación, es requerido un agente reductor. Con el uso del ácido sulfúrico biogenerado, la disolución de $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ procedería según la siguiente ecuación:



La reacción entre ácido sulfúrico y $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ en presencia de H_2O_2 puede ser representada mediante la siguiente ecuación:



3.3. Recuperación de metales

Los metales se recuperaron después de la lixiviación utilizando ácido sulfúrico biogenerado y 5% v/v de H_2O_2 . Después de agregar NaOH a la solución lixiviada hasta pH= 5, se obtuvo un precipitado verde. El patrón XRD de este sólido verde (figura no mostrada) revela la presencia de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Después de agregar NaOH hasta pH = 11 a la solución restante, se obtuvo un precipitado negro.

En el patrón XRD del sólido obtenido que se muestra en la Fig. 3 (a), se puede distinguir una señal a $2\theta = 19.8^\circ$, característica de los hidróxidos de metales de transición de la fórmula $\text{M}(\text{OH})_2$ [33]. El espectro DRIFT de la muestra precipitada a pH 11 (Fig. 3(b)) muestra bandas a 478, 524 y 675 cm^{-1} que podrían asignarse a las vibraciones de enlace Metal-O o Metal-OH. Las bandas observadas a cerca de 1600 cm^{-1} y por debajo de 3000 cm^{-1} corresponden a vibraciones de H_2O . La composición determinada del hidróxido mixto fue $\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.29}(\text{OH})_2$, con una pureza del 90 %.

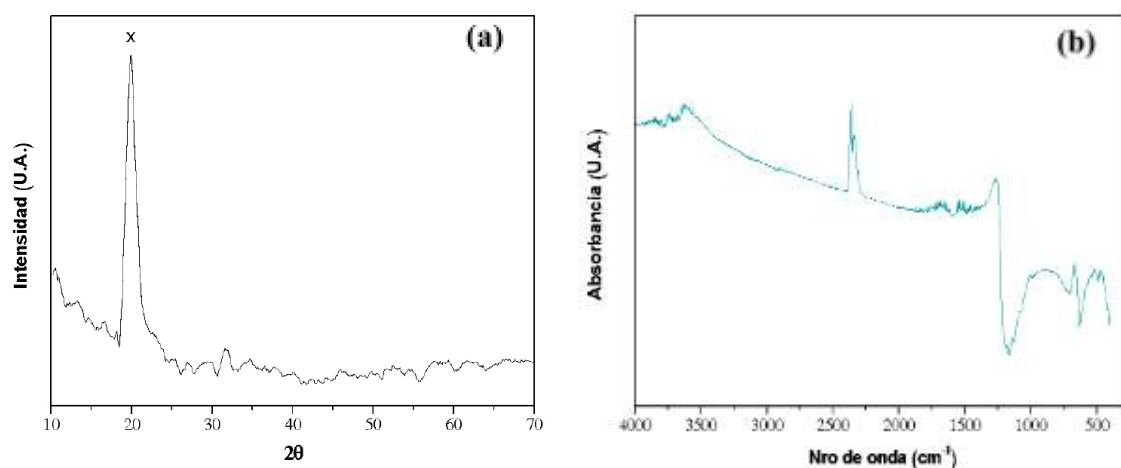


Figura 3. Diagrama de difracción de rayos X (a) y espectro DRIFT (b) del hidróxido mixto recuperado.

Después de recuperar Ni, Co y Mn, se añadió Na_2CO_3 en exceso a la solución restante para recuperar litio en forma de Li_2CO_3 de acuerdo con la ecuación (7). Con el objetivo de precipitar Li_2CO_3 tanto como sea posible, el filtrado se condensó al 50% (v / v). Se obtuvo un precipitado blanco, con una pureza de Li_2CO_3 del 95%.

Después de las reacciones de precipitación, la concentración de metal en la solución restante se midió por ICP. El análisis indicó que el 3% de Ni, el 2% de Mn, el 2% de Co y el 6% de Li de la lixiviación original permanecieron en el residuo final.

En general, los materiales del cátodo se preparan con reactivos químicos puros relativamente caros. Por lo tanto, el reciclaje de baterías gastadas podría ser beneficioso no solo desde un punto de vista económico sino también medioambiental.

De acuerdo con la relación de níquel, manganeso y cobalto, el óxido de litio metálico sintetizado obtenido usando baterías LIB usadas como materias primas tiene una composición $\text{LiNi}_{0.43}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.29}\text{O}_2$.

La Fig. 4 (a) muestra el patrón XRD del material sintetizado $\text{LiNi}_{0.43}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.29}\text{O}_2$. Los picos observados se indexaron en base a una estructura hexagonal $\alpha\text{-NaFeO}_2$ (grupo espacial R-3 m) y no se detectó ninguna fase de impureza en los picos XRD. La división máxima observada de (018) / (110) indica que el compuesto comprendía una estructura en capas [34].

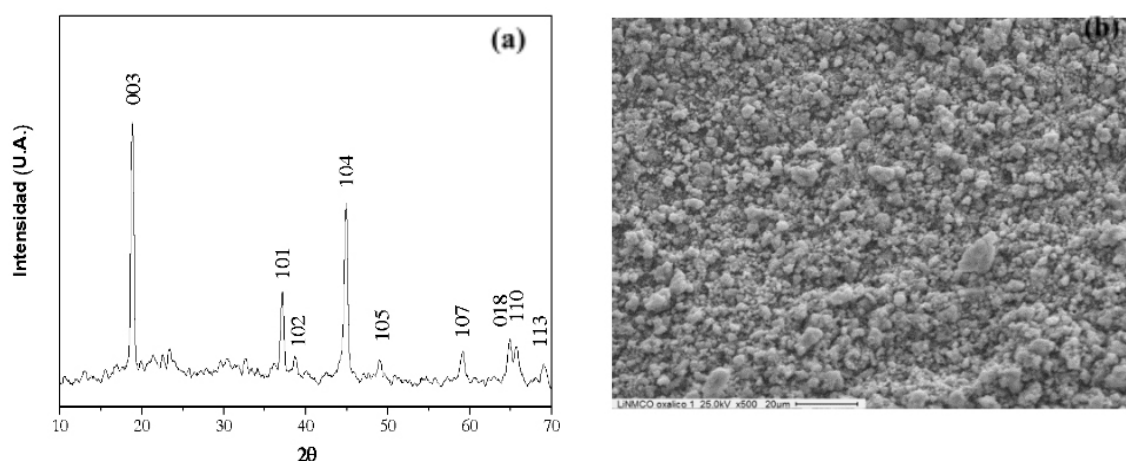


Figura 4. Diagrama de rayos X (a) y micrografía SEM (b) del material sintetizado, $\text{LiNi}_{0.43}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.29}\text{O}_2$.

Se informa que una relación de intensidad de los picos (003) a (104) superiores a 1.2 [35] indica una fase bien cristalizada. La relación de intensidad de los picos (003) a (104) para el material del cátodo sintetizado en este trabajo fue de 1,35, lo que indica una cristalinidad satisfactoria del material.

La micrografía SEM del producto $\text{LiNi}_{0.43}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.29}\text{O}_2$ (Fig. 4 (b)) exhibió una morfología irregular con un diámetro medio de partícula de 10 μm .

Conclusiones

Las baterías agotadas de iones de litio son perjudiciales para el medio ambiente y también podrían ser una valiosa fuente de materiales. Por lo tanto, el reciclaje de baterías promete importantes beneficios ambientales y económicos. En este trabajo se ha propuesto una ruta biohidrometalúrgica para recuperar Mn, Co, Ni y Li de las baterías agotadas de iones de litio. La eficiencia de disolución de Li, Mn, Co y Ni fue del 99%, 91%, 88% y 83%, respectivamente, en un solo contacto utilizando ácido sulfúrico biogenerado con una relación S/L de 3 g L⁻¹, durante 120 minutos, a 30 °C y con 5% en volumen de H₂O₂. Después de la lixiviación, se precipitó una mezcla de hidróxido de Mn-Co-Ni con NaOH. El sólido recuperado $\text{Ni}_{0.43}\text{Mn}_{0.28}\text{Co}_{0.29}(\text{OH})_2$ se usó para producir nuevo material $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, que podría usarse como cátodo para nuevas baterías de litio.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONICET y a la UNLP (Argentina), al Lic. P. Fetsis y a la Lic. M. Theiller. Este trabajo fue financiado gracias a CONICET (PIP 942), CICPBA y ANPCyT (PICT 2012-2366).

Referencias

- [1] C. C. B. M. De Souza and J. A. S. Tenório, "Simultaneous recovery of zinc and manganese dioxide from household alkaline batteries through hydrometallurgical processing," *J. Power Sources*, vol. 136, no. 1, pp. 191–196, 2004.
- [2] J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier, and G. Ceder, "Unlocking the Potential of Cation-Disordered Oxides for Rechargeable Lithium Batteries," *Science* (80), vol. 343, no. 6170, pp. 519–522, Jan. 2014.
- [3] T. Zhang, Y. He, F. Wang, L. Ge, X. Zhu, and H. Li, "Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries: An approach by multi-analytical techniques," *Waste Manag.*, vol. 34, no. 6, pp. 1051–1058, 2014.
- [4] N. Lebedeva, F. Di Persio, and L. Boon-Brett, "Lithium ion battery value chain and related opportunities for Europe," vol. EUR 28534. 2016.
- [5] E. Gratz, Q. Sa, D. Apelian, and Y. Wang, "A closed loop process for recycling spent lithium ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 262, pp. 255–262, Sep. 2014.
- [6] J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, and B. Liang, "A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries," *J. Power Sources*, vol. 177, no. 2, pp. 512–527, Mar. 2008.
- [7] C. Pillot, "The worldwide rechargeable battery market 2015–2025," Avicenne Energy, 2016.
- [8] T. Reddy, *Linden's Handbook of Batteries*, 4th ed. New York, 2011.
- [9] Z. Niu, Y. Zou, B. Xin, S. Chen, C. Liu, and Y. Li, "Process controls for improving bioleaching performance of both Li and Co from spent lithium ion batteries at high pulp density and its thermodynamics and kinetics exploration," *Chemosphere*, vol. 109, no. 2014, pp. 92–8, Aug. 2014.
- [10] P. P. Axel Thielmann, Ralf Isenmann, Martin Wietschel, "Product roadmaP Lithium-ion Batteries 2030," *Fraunhofer Inst. Syst. Innov. Res. ISI.*, p. 20, 2013.
- [11] K. M. Winslow, S. J. Laux, and T. G. Townsend, "A review on the growing concern and potential management strategies of waste lithium-ion batteries," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 129, no. November 2017, pp. 263–277, 2018.
- [12] L. Li et al., "Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment," *J. Power Sources*, vol. 233, pp. 180–189, 2013.
- [13] A. I. Osman, J. K. Abu-Dahrieh, M. McLaren, F. Laffir, P. Nockemann, and D. Rooney, "A Facile Green Synthetic Route for the Preparation of Highly Active γ -Al₂O₃ from Aluminum Foil Waste," *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–11, 2017.
- [14] "London Metal Exchange." [Online]. Available: www.lme.com.
- [15] A. Chagnes and J. Swiatowska, Eds., *Lithium Process Chemistry. Resources, Extraction, Batteries, and Recycling*. Amsterdam: Elsevier, 2015.
- [16] B. Swain, "Recovery and recycling of lithium: A review," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 172, pp. 388–403, 2017.
- [17] J. Kang, G. Senanayake, J. Sohn, and S. M. Shin, "Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272," *Hydrometallurgy*, vol. 100, no. 3–4, pp. 168–171, 2010.
- [18] M. K. Jha, A. Kumari, A. K. Jha, V. Kumar, J. Hait, and B. D. Pandey, "Recovery of lithium and cobalt from waste lithium ion batteries of mobile phone," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 9, pp. 1890–1897, Sep. 2013.
- [19] R.-C. Wang, Y.-C. Lin, and S.-H. Wu, "A novel recovery process of metal values from the cathode active materials of the lithium-ion secondary batteries," *Hydrometallurgy*, vol. 99, no. 3–4, pp. 194–201, Nov. 2009.
- [20] C.-K. Lee and K.-I. Rhee, "Reductive leaching of cathodic active materials from lithium ion battery wastes," *Hydrometallurgy*, vol. 68, no. 1–3, pp. 5–10, Feb. 2003.
- [21] X. Chen, H. Ma, C. Luo, and T. Zhou, "Recovery of valuable metals from waste cathode materials of spent lithium-ion batteries using mild phosphoric acid," *J. Hazard. Mater.*, vol. 326, pp. 77–86, 2017.
- [22] L. Sun and K. Qiu, "Organic oxalate as leachant and precipitant for the recovery of valuable metals from spent lithium-ion batteries," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 8, pp. 1575–82, Aug. 2012.
- [23] H. Ku et al., "Recycling of spent lithium-ion battery

cathode materials by ammoniacal leaching," *J. Hazard. Mater.*, vol. 313, no. February, pp. 138–146, 2016.

[24] X. Zheng et al., "Spent lithium-ion battery recycling – Reductive ammonia leaching of metals from cathode scrap by sodium sulphite," *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 680–688, Feb. 2017.

[25] M. V. Gallegos, L. R. Falco, M. A. Peluso, J. E. Sambeth, and H. J. Thomas, "Recovery of manganese oxides from spent alkaline and zinc-carbon batteries. An application as catalysts for VOCs elimination," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 6, pp. 1483–1490, 2013.

[26] C. G. Marcoccia, M. A. Peluso, and J. E. Sambeth, "Synthesis, characterization and catalytic properties of cobalt oxide recovered from spent lithium-ion batteries," *Mol. Catal.*, vol. 481, no. April, p. 110223, Feb. 2020.

[27] L. R. Falco, A. Martinez, M. Di Nanno, H. Thomas, and G. Curutchet, "Study of a pilot plant for the recovery of metals from spent alkaline and zinc-carbon batteries with biological sulphuric acid and polythionate production," *Lat. Am. Appl. Res.*, vol. 44, pp. 123–129, 2014.

[28] A. Chagnes and B. Pospiech, "A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, no. 7, pp. 1191–1199, Jul. 2013.

[29] S. Zhu, W. He, G. Li, X. Zhou, X. Zhang, and J. Huang, "Recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries by combination method of acid leaching and chemical precipitation," *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 22, no. 9, pp. 2274–2281, Sep. 2012.

[30] S.-W. Cho and K.-S. Ryu, "Sulfur anion doping and surface modification with LiNiPO_4 of a $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 2–3, pp. 533–540, Aug. 2012.

[31] X. Zhang et al., "A closed-loop process for recycling $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ from the cathode scraps of lithium-ion batteries: Process optimization and kinetics analysis," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 150, pp. 186–195, 2015.

[32] P. Meshram, B. D. Pandey, and T. R. Mankhand, "Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching," *Chem. Eng. J.*, vol. 281, pp. 418–427, 2015.

[33] N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, and V. V. Kaichev,

"Mixed layered Ni-Mn-Co hydroxides: Crystal structure, electronic state of ions, and thermal decomposition," *J. Power Sources*, vol. 174, no. 2, pp. 735–740, 2007.

[34] C.-C. Yang, Z.-Y. Lian, S. J. Lin, J.-Y. Shih, and W.-H. Chen, "Preparation and application of PVDF-HFP composite polymer electrolytes in $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ lithium-polymer batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 134, pp. 258–265, Jul. 2014.

[35] Z. Chang et al., "Synthesis and characterization of high-density non-spherical $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ cathode material for lithium ion batteries by two-step drying method," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 20, pp. 5927–5933, 2008.

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Franco Dubois

47 N.257

La Plata - Argentina

francodubois13@gmail.com

<http://www.cindeca.química.unlp.edu.ar>

Jorge E. Sambeth

47 N.257

La Plata - Argentina

sambeth@quimica.unlp.edu.ar

<http://www.cindeca.química.unlp.edu.ar>

Miguel A. Peluso

47 N.257

La Plata - Argentina

apelu@quimica.unlp.edu.ar

<http://www.cindeca.química.unlp.edu.ar>

Prof. Adjunto D/S, Cátedra de Introducción a la
Química y Química General, Fac. Cs. Exactas,
UNLP.
Investigador Independiente CONICET.

Proyecto: Instalación de una planta de carbonato de sodio en el noroeste argentino, para la producción de carbonato de litio

Vanina L. López de Azarevich, Isidoro B. Schalamuk y Miguel Azarevich

Resumen

El noroeste de Argentina aloja salares con salmueras de Li que han sido explorados para la industria de baterías de Li, dos de los cuales están en producción (Fenix en salar del Hombre Muerto, Catamarca, y Olaroz en salar de Olaroz, Jujuy). La producción de carbonato de Li necesita de diversos recursos que podrán condicionar el precio del producto comercial: CaO y Na_2CO_3 . En función que la región contiene diversas canteras de carbonatos en rocas neoproterozoicas y mesozoicas, adecuadas para la producción de CaO, se analiza el potencial de instalación de una industria de Na_2CO_3 por proceso SOLVAY. Este proceso involucra NaCl (en solución) que puede ser obtenido del beneficio de salmueras ricas en NaCl en los salares, Ca_2CO_3 que puede ser transportado desde las provincias de Salta y Jujuy, y amoníaco que se produce en El Galpón (Salta). De acuerdo con las facilidades (tierra, energía, conectividad) para plantas industriales en Pocitos y Cauchari, y considerando los recursos disponibles, existe potencial para la instalación de una planta SOLVAY para producción de Na_2CO_3 en la Puna, en cercanías a los salares de Pocitos - Rincón - Olaroz-Cauchari. El cálculo de reservas y la evaluación económica deberán desarrollarse a futuro para implementar los estudios de pre- y factibilidad.

Palabras clave: Carbonato de sodio; Facilidades; Industria del carbonato de Li; Planta Solvay; Puna.

Abstract

The northwest of Argentina allocates salars with Li-bearing brines that have been explored for the Li-batteries industry, two of which are in production (Fenix in Hombre Muerto salar, Catamarca, and Olaroz in Olaroz salar, Jujuy). The Li carbonate production needs of several resources that would condition the price of the commercial product: CaO and Na_2CO_3 . As the region contains several carbonate quarries in Neoproterozoic and Mesozoic rocks, adequate to CaO production, the potential of installation of a Na_2CO_3 industry by SOLVAY process is analyzed. This process involves NaCl (solution) that can be benefited from NaCl-brines in salars, Ca_2CO_3 that can be transported from Salta or Jujuy provinces, and ammoniac that is produced in El Galpón (Salta). According to facilities (land, energy, connectivity) for industrial plants in Pocitos and Cauchari, and considering the resources availability, there is potential for the installation of a SOLVAY plant for production of Na_2CO_3 in the Puna, in the vicinity of Pocitos - Rincón - Olaroz-Cauchari salars. Reserves calculation and economic evaluation might be conducted in future for perform pre- and feasibility studies.

Keywords: Sodium carbonate; Facilities; Li-carbonate industry; Solvay plant; Puna.

1. Introducción

Los depósitos de Li en salmueras son acumulaciones de aguas subterráneas salinas que se encuentran enriquecidas en Li en el orden de > 350 ppm Li, acompañado por otros iones en solución como K, Mg, Na, Ca. Pueden ser salmueras continentales, geotérmicas o de campos petrolíferos, dominando ampliamente las primeras. El Li obtenido a partir de ellas es más rentable que su extracción a partir de rocas, y abastece el 66% del Li total en el mercado a partir de los yacimientos de Chile, Argentina, China y región del Tíbet [1].

Las salmueras de Li continentales son de edad Cenozoico, se encuentran alojadas en cuencas sedimentarias en climas áridos, y pueden presentar asociaciones con diversas facies evaporíticas (carbonatos, sulfatos, boratos, cloruros). En Sudamérica se hallan algunas de las más extensas y productivas cuencas que alojan salmueras de Li, dentro de regiones morfoestructurales definidas como Altiplano (Perú, Chile y Bolivia) y Puna (Argentina). Las principales cuencas son: Uyuni (Bolivia), Atacama (Chile), Hombre Muerto, Olaroz-Cauchari, Pastos Grandes y Antofalla, entre muchas otras (Argentina). *Figura 1*

La exploración y explotación de salmueras de Li ha aumentado en función de la imperante demanda para la industria de las baterías, orientada a la generación de baterías capaces de almacenar/acumular las energías limpias (solar, eólica). La proyección de la demanda de carbonato de Li equivalente - LCE para 2025 es de 400.000 Mt [2], conformando aproximadamente el 70% de la demanda mundial de Li. A su vez, este incremento en la demanda influye directamente en el precio del producto, que aumentó exponencialmente desde 2009 alcanzando 10.440 USD/t en 2017. Según datos a Septiembre 2020, el precio del LC grado batería ($\geq 99.5\%$ LC) es de ~6.500 USD/t, influenciado directamente por el aumento de las reservas y de la oferta en el mercado.

A Junio del 2019, los cálculos de reservas y recursos de Li solamente para los proyectos en salmueras del NOA en operación (Fenix en Salar de Hombre Muerto y Olaroz en Salar de Olaroz) y avanzados son: Reservas Probadas + Probables: 8.3 Mt LCE; Recursos Medidos + Indicados: 63.8 Mt LCE; Recursos Inferidos: 29 Mt LCE. A su vez la proyección de desarrollo y explotación de salmueras para el 2022 es de 38% para la provincia de Salta, 32% para Jujuy y 30% para Catamarca [3].

El beneficio de Li a partir de un recurso líquido (salmuera) conlleva una concentración por evaporación, y tratamientos químicos y procesos industriales específicos para la producción de los bienes comercializables LiCO_3 (LC), LiCl e LiOH, expresados generalmente como carbonato de Li equivalente (LCE). Para producir LC a partir de salmueras son necesarios otros productos del salar o del mercado: salmueras ricas en Ca y Na, CaO y Na_2CO_3 , que permiten extraer las sales indeseadas ($\text{Ca}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, KCl, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MgCO_3 , Mg(OH)_2) del producto final.

El suministro de CaCO_3 (CC) en el NOA es factible, ya que la región cuenta con diversos afloramientos de rocas calcáreas principalmente en la Cordillera Oriental, y plantas de producción de CaO y Ca(OH)_2 , como las situadas en las localidades de Volcán (Jujuy), Jaire (Jujuy), La Merced (Salta). Considerando que la caliza debe cumplir con las normas de calidad equivalentes a las de producción de cal, y siendo relación de LC/CaO de $\sim 1/3$, es decir por 1 t de LC producido son necesarias 3 t de CaO, es necesario evaluar en primera instancia la calidad (% CC) y actualizar los cálculos de reservas de los recursos calcáreos.

Con respecto al Na_2CO_3 (CS), Argentina cuenta con escasas concentraciones minerales (trona o nacholita) que podrían aportar este recurso (por ejemplo Laguna Santa María, Salta), que no garantizan reservas suficientes. A su vez, el país cuenta con una sola planta de CS por método Solvay (ALPAT), localizada en San Antonio Oeste, provincia de Río Negro, que abastece parcialmente a industrias en Argentina, y suele exportar parte a Brasil, Chile y Paraguay. Su producción es de 160.000 t/año, con una capacidad instalada de 225.000 t/año, que se encuentra por debajo del promedio de consumo argentino para las industrias del vidrio, cerámica y jabones (300.000 t/año). El CS que se utiliza en la industria del CLE en Argentina es de ~ 180.000 t/año, y se importa desde Chile a través de Antofagasta -Paso de Jama. La relación de LCE/CaO es de $\sim 1/2$ a $1/4$, es decir por 1 t de LCE producido son necesarias 4 t de CS si el proceso implica método de concentración de salmueras por evaporación y 2 t de CS si el proceso implica utilización de nuevas tecnologías.

El consumo anual de CS se calcula en ~ 600.000 ton, sumando 464 Mtn de CS para producir los

Así mismo, la diversa composición de la salmuera (leyes y composición hidroquímica), y la de las aguas que ingresan a cada cuenca salina, son evaluadas en procesos piloto para analizar la posible utilización de éstas últimas en parte del proceso productivo de LC, como el usado por la Sociedad Chilena del Litio (SCL) en el salar de Atacama (*Figura 2a*). A su vez, es determinante la necesidad de minerales y materiales industriales para completar el proceso: CC, Na_2SO_4 , CS, de los cuales los 2 primeros se encuentran con reservas en el NOA y el último debe ser obtenido por proceso SOLVAY.



La necesidad de CS para la producción prevista en el NOA genera la necesidad de instalar una planta industrial SOLVAY para el abastecimiento de este componente, para lo cual son necesarios 3 factores: recursos de CC para producir cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), recursos de ClNa (salmuera) y lugar físico para la instalación. Este trabajo tiene como propósito analizar: i) El proceso SOLVAY y la presencia de los componentes químicos y minerales industriales en el NOA, que sean de utilidad para la industria productiva del Li; ii) La potencialidad de sectores de la Puna para radicar industrias con capacidad de abastecer la industria de la materia prima necesaria.

2. Proceso SOLVAY

El proceso de producción de CS se desarrolló a partir del método LeBlank patentado en 1791 y a partir del método SOLVAY patentado en 1861, desarrollado a escala industrial por Ernest Solvay [5]. Las materias primas son CC, ClNa (en solución), NH_3 y combustibles (energía para el proceso). El método SOLVAY implica los siguientes pasos (*Figura 2b*):

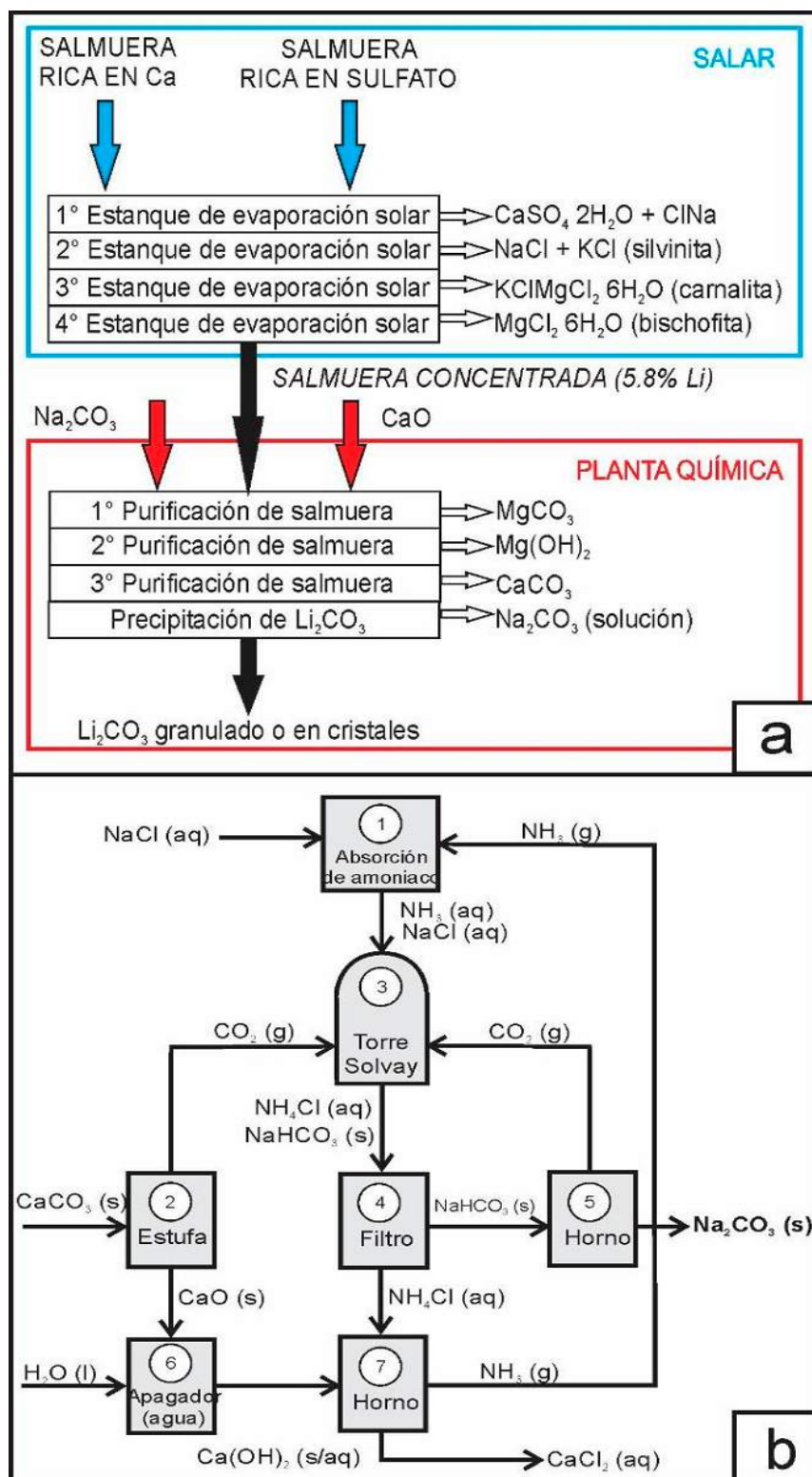


Figura 2. a. Obtención de Li_2CO_3 a partir de salmuera en Salar de Atacama (Chile). Modificado de [5]. **b.** Proceso SOLVAY.

1. Preparación de solución saturada de ClNa:

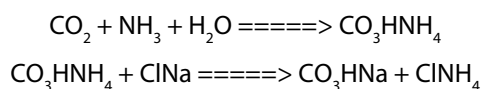
La solución de ClNa (salmuera) se hace pasar por una serie de cilindros de absorción para su purificación y eliminación de sales de Ca, Mg y Fe, utilizando amoníaco (NH₃). Posteriormente, en otra torre la solución recibe en contracorriente una mezcla de gases (CO₂ y NH₃) que provienen de la torre de carbonatación.

2. Preparación de solución de ClNa amoniacal:

Este paso se realiza también en una torre de absorción y por el principio de contracorriente. La introducción de NH₃ en la salmuera produce: i) Disminución de la solubilidad de ClNa, ii) Aumento del volumen de la salmuera, iii) Dilución de ésta por vapores llevados con el amoníaco (CO₂), iv) Generación de calor. La pérdida de NH₃ por disminución de la solubilidad gas-líquido con el aumento de temperatura, puede evitarse utilizando una columna de enfriamiento de la solución amoniacal hasta ~60°C.

3. Carbonatación:

Este paso incluye la reacción, en dos torres absorvedoras en serie. En la primera torre (de carbonatación), la salmuera saturada de amoníaco (de ~25°C) reacciona con el CO₂ que proviene de la calcinación del CC, para producir bicarbonato de amonio y, finalmente, bicarbonato sódico y cloruro de amonio. La torre puede tener una altura de 22 m [6] y constar de una sección inferior que actúa como enfriadora y una superior que incluye platos de burbujeo. Los gases derivados (CO₂ y NH₃) son recuperados y utilizados en el Paso 1. En la segunda torre (de fabricación), la solución generada reacciona nuevamente con una corriente de CO₂ proveniente del calcinador, produciendo bicarbonato de Na (insoluble). El proceso también puede realizarse en una sola torre de carbonatación + absorción de NH₃.

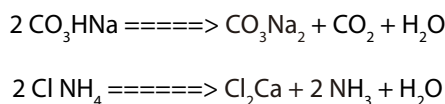


4. Separación del bicarbonato de Na:

La solución derivada del paso anterior contiene bicarbonato de Na y otros componentes inservibles como CO₂ y NH₃ disueltos, bicarbonato de amonio, cloruro de amonio y ClNa (que no reaccionó). El bicarbonato de Na se separa por filtrado rotatorio al vacío, donde también se liberan los gases que vuelven al circuito productivo (Paso 1).

5. Calcinación del bicarbonato de Na y recuperación del amoníaco:

La calcinación se produce en un horno rotatorio (secadores rotativos) de acero que evita la aglomeración del material (bicarbonato de Na húmedo) y permite la salida de los gases. El proceso puede mejorarse introduciendo parte de CS del calcinador, que ayuda a que el material no se aglomere. Un condensador es usado para recuperar el NH₃ (hasta un 95% de recuperación) y el CO₂ se recupera separadamente para su uso en la torre de carbonatación (Paso 3).



3. Recursos minerales del NOA

3.1. Carbonatos de Ca

Los yacimientos de rocas carbonáticas en el NOA comprenden aquellos de origen endógeno (carbonatitas, hidrotermales, metasomáticos de contacto) y exógeno (sedimentarios de precipitación química carbonática marina o lacustre, travertinos), de los cuales todos ellos

tienen representación en el noroeste argentino (NOA). Estos yacimientos están compuestos mayormente por calcita (CaCO_3 -CC), acompañada por otras variedades de carbonatos como aragonita (Ca), dolomita (Ca-Mg), ankerita (Fe-Ca), siderita (Fe), magnesita (Mg), y otras fases minerales, principalmente silicatos (cuarzo o calcedonia, arcillas, entre otros).

En el NOA, en las provincias de Salta y Jujuy, existen rocas calcáreas de distribución y espesores importantes, de edades Neoproterozoico-Cámbrico inferior (Formaciones Las Tienditas, Volcán y Tumbaya) y Cretácico-Eoceno (Formación Yacoraite). Estas unidades son de origen sedimentario marino, y han sido depositadas en cuencas extendidas en sentido submeridiano (*Figura 3*). Sus espesores varían de acuerdo con la geometría de la cuenca y la configuración estructural sobreimpuesta, alcanzando máximos de 300 m y 220 m, respectivamente. Ambos tipos son explotados hasta la actualidad en diferentes canteras [7], en ocasiones previa selección de los bancos de explotación en función de los contenidos de Si y Mg, respectivamente.

Las calizas más antiguas, considerando 72 análisis geoquímicos, registran máximos valores de SiO_2 de 6.03% en la Fm Las Tienditas, mientras que el MgO es de 20.5% en las calizas dolomíticas de Fm Tumbaya. Los parámetros estadísticos calculados para el contenido de CC indican una media de 89.56%, una mediana de 93.53% y una moda de 95.2%, con un máximo de 98%. En las calizas de la Fm Yacoraite se registran contenidos de CC superiores al 85% (sobre 23 análisis geoquímicos), como los explotados en las canteras Adriana, Maimará, Eliseo, y contenidos de MgCO_3 en el orden de 10.7% en la zona de Puesto Viejo, en la provincia de Jujuy [8]. Los valores de CaO reportados por la Planta de cemento El Bordo (Cnía. Minetti, Puesto Viejo, Jujuy), fue de 45.99% [7].

Otra fuente de CC en el NOA, de las cuales no se han evaluado sus recursos son:

1. Carbonatitas del Distrito Rangel, las cuales son reducidas en extensión, encontrándose en un área de ~2 km x 6 km. Los cuerpos de interés son las carbonatitas primarias, conformadas principalmente por calcita, dolomita, ankerita y óxidos de Fe. Las carbonatitas sódicas contienen CaO ~48%, y las de tipo rauhaugítico presentan relación $\text{CaO}:\text{MgO}:(\text{MnO}+\text{FeO}^*)$ de 70:21:9 [9]. Las carbonatitas secundarias están enriquecidas en Th, Y y ETR, por lo cual no serían aptas para la industria del CS y LC.

2. Travertinos terciarios y cuaternarios, que se reconocen en la Puna a lo largo del eje andino, desde la provincia de Jujuy hasta Catamarca. Espesores de hasta 10 m han sido registrados en Cantera Pucará, Jujuy [10]. Si bien estos yacimientos han sido explotados históricamente desde el punto de vista ornamental, podrían presentar interés exploratorio para la industria del CS y LC.

Considerando que la composición química de las calizas de edades Neoproterozoico-Cámbrico y Cretácico-Eoceno, aflorantes principalmente en la Cordillera Oriental de Salta y Jujuy, son aptas, y existen plantas instaladas para la producción de CaO y $\text{Ca}(\text{OH})_2$, el NOA cuenta con recursos minerales e industriales para garantizar la producción de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para el proceso SOLVAY.

3.2. Cloruro de Na

El CINa necesario para el proceso SOLVAY puede ser obtenido a partir de sal de roca (como mineral, halita) o de las salmueras en los salares de la Puna. A su vez, en el NOA existen diversas canteras productoras de sal que utilizan métodos de cosecha o precipitación en piletas (por ejemplo Salinas Grandes, *Figura 3*). Estos dos últimos garantizan una mejor calidad en cuanto a pureza del CINa.

El recurso de CINa necesario para el proceso SOLVAY, sea provisto por salmueras o como recurso sólido, debe contener un mínimo de impurezas, especialmente en los elementos de propiedades básicas como Mg y Ca. Si bien la eliminación de ambos puede realizarse consumiendo amoníaco, una materia prima más pura es más rentable que la utilización de mayores proporciones de dicho producto en planta.

La utilización de salmueras con bajos contenidos de iones indeseables, que pueden ser

concentradas por evaporación incrementando el grado de saturación en ClNa, es factible en la Puna Argentina. Este recurso líquido se encuentra contenido en acuíferos dentro de las cuencas salinas, a diferentes niveles bajo la superficie de la costra salina. La geoquímica de los acuíferos confinados o semiconfinados es prácticamente invariable por carecer de una recarga específica, por lo cual representan un recurso uniforme en el tiempo para la producción industrial.

También se podrá obtener NaCl en solución, eventualmente, de los residuos de evaporación del proceso de obtención de concentrados ricos en Li (2° estanque de evaporación, *Figura 2a*), lo cual permitirá asimismo reducir el pasivo ambiental.

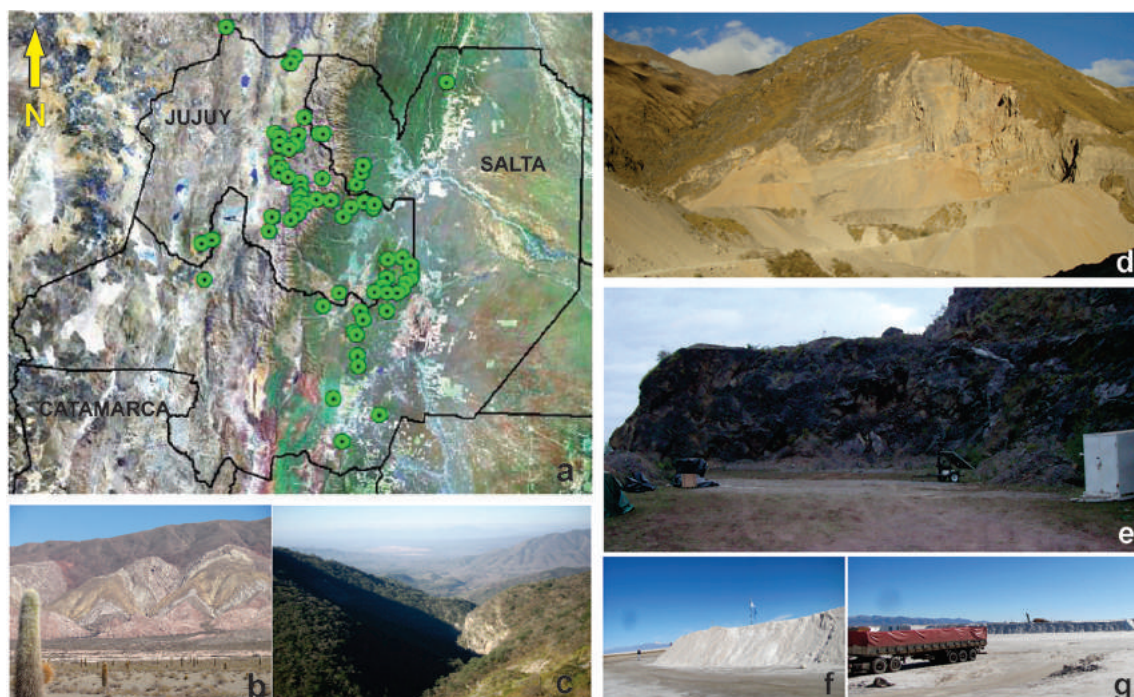


Figura 3. *a.* Afloramientos de rocas calcáreas neoproterozoicas y cretácicas en el NOA. *b.* Afloramientos de carbonatos cretácicos. *c-e.* Afloramientos de carbonatos neoproterozoicos: *c.* El Coro, *d.* Cantera Los Tilianes (Volcán), *e.* Cantera Jaire. *f.g.* Cosecha de ClNa en Salinas Grades.

3.3. Amoníaco

El proceso de obtención de amoníaco (NH_3) data de principios del siglo XX (proceso de Haber-Bosch) y consta en obtener nitrógeno del aire y producir amoníaco, que al oxidarse forma nitritos y nitratos que pueden utilizarse para producir ácido nítrico (HNO_3) y fertilizantes (nitrato de amonio). La reacción química se acelera con un catalizador de Fe^{3+} y óxidos de Al y K.

En Argentina, el amoníaco podría ser comercializado desde los complejos industriales Zárate-Campana (Bunge Argentina S.A.), Bahía Blanca (Profértil S.A.), Río Tercero (Fábrica Militar), también de la plata localizada en El Galpón (Austin Powders Argentina), vinculadas principalmente a la industria de los fertilizantes y explosivos. Considerando la logística de la zona de influencia de los proyectos mineros de salmueras de Li, el abastecimiento de amoníaco sería más redituable desde El Galpón.

4. Energía

Los informes de la Asociación de Productores Europeos de soda Solvay, sugieren plantas de cogeneración, dada la producción de vapor en el proceso, consecuentemente se considera que no será elevada la demanda de energía eléctrica en el proyecto, ya que una buena parte se autogenera. Los cálculos muy preliminares indican que la cantidad de gas necesaria para satisfacer la demanda total de energía sería del orden de los 500.000 $\text{m}^3/\text{día}$. La región de la

Puna cuenta con varios gasoductos con capacidad de abastecimiento para la planta (Figura 4).

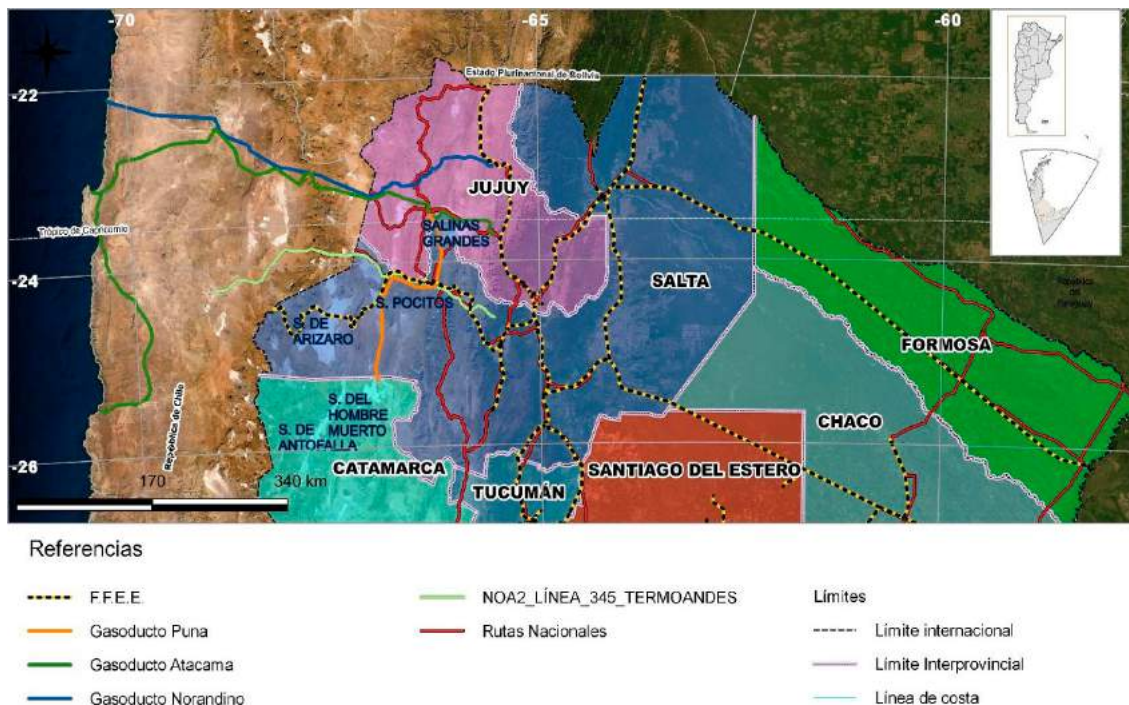


Figura 4. Infraestructura y red ferroviaria del Belgrano Cargas para el NOA.

5. Potencialidad de instalación de la Planta SOLVAY

El análisis de pre-factibilidad de infraestructura y logística para la instalación de una planta SOLVAY en el NOA resulta en el aprovechamiento de las facilidades en el Parque Industrial de Pocitos (Salta), localizado a 280 km de Salta capital y a 165 km del Paso Internacional de Jama, o del Parque Industrial de Cauchari (Salta), ubicado 60 km al oeste de San Antonio de los Cobres, sobre la RN 51, a ~45 km al norte de Pocitos, ~20 km de salar de Rincón y a 56 km del Paso Internacional de Sico.

Los beneficios de la localización en Pocitos son los siguientes:

- :: Disponibilidad de terrenos estudiados, consolidados y acondicionados.
- :: Disponibilidad de energía: el Gasoducto de la Puna se encuentra en funcionamiento con distribución hasta Salar de Hombre Muerto (Proyecto Fenix, en producción). Además, la provincia de Salta analiza la ampliación de esta red para Puna Oriental y Occidental.
- :: Conectividad e infraestructura de transporte ferroviaria con los pasos internacionales, puertos y principales mercados local y regional: BC Ramal C-14 (Paso Socompa), BC Ramal C-15 combinando con BC C-18 (Puerto Barranqueras), RP 27 - RN 52 (Paso Jama), RN 16 – RN 9/34 – RN 51 – RP 27 (El Galpón-Salta-Pocitos). *Figura 4*
- :: Disponibilidad de servicios de asistencia médica, de emergencias, de seguridad
- :: Disponibilidad de agua, potencialidad de captación y tratamiento de aguas.
- :: Generación de nuevos puestos de trabajo durante la construcción y funcionamiento.

El Parque Industrial de Cauchari también cuenta con un paso del BC Ramal C14 y el paso del Gasoducto de la Puna. Además se encuentra a 2 km de la apertura de la línea de 330 kv con su estación transformadora proyectada para NEOEN Solar, proyectándose además una red eléctrica en MT en BT y red de agua potable.

El análisis de pre-factibilidad de materias primas para la instalación de la planta SOLVAY deberá incluir estudios geológico-mineros de:

:: Disponibilidad y composición química de salmueras (ClNa). Los salares más cercanos son Salar de Pocitos y Salar de Rincón. La salmuera podrá bombearse y transportarse a través de un salmuero-ducto hasta la planta.

:: Volumen y calidad de los recursos de calizas en Puna y Cordillera Oriental.

:: Conectividad con las plantas abastecedoras de amoníaco, en el ámbito de la provincia de Salta.

Conclusiones

En el marco general de la exploración de Li en Argentina, todas las provincias del NOA poseen proyectos mineros de salmueras de Li, encontrándose en etapa de producción dos proyectos, Fenix (S. de Hombre Muerto, Catamarca) y Olaroz (S. de Olaroz, Jujuy), al menos 4 en construcción (S. de Centenario-Ratones, Pastos Grandes, Cauchari, Rincón), 16 en etapa de factibilidad a exploración avanzada, y más de 20 en exploración general (datos del Ministerio de Energía y Minería, Presidencia de la Nación Argentina, 2019). De estos dos últimos la mayoría se encuentran en la provincia de Salta.

El CS es necesario para el proceso de producción de LC, el cual se comercializa con un precio FOB de ~250 USD/t, transmitiendo un valor puesto en el NOA de ~400 USD/t y puesto en Potosí de ~750 USD/t. La instalación de una planta de producción de CS (SOLVAY) en el NOA (Complejo Industrial Pocitos) es posible en función de la disponibilidad de las materias primas y la matriz energética.

La idea proyecto que se expone, a modo de síntesis, la consideramos de interés ya que se cuenta con un mercado asegurado en el NOA, como insumo necesario en la industria del litio. Por otra parte, si existiera producción remanente se podrá destinar a otras industrias del país que requieren carbonato de sodio y/o exportar a Bolivia para el desarrollo de los proyectos litíferos localizados en el Salar de Uyuni.

Nuestro país cuenta con un sistema científico-técnico calificado que puede concretar las investigaciones y las tecnologías para desarrollar la planta industrial de referencia.

En cuanto a las inversiones requeridas para poner en marcha el proyecto se podrá interesar a capitales privados o a la generación de una empresa mixta con participación de las provincias y de la nación.

Referencias

- [1] Dirección General de Desarrollo Minero, "Perfil del Litio – 2018", Estados Unidos Mexicanos, Secretaría de Minería. México, 2018, 43 pp.
- [2] B. Jephcott, "Lithium Industry Analysis 2016. How long will the Lithium Prices continue to rise for?", en Golden Dragon Capital, 2016, pp. 1-19.
- [3] Ministerio de Energía y Minería, Presidencia de la Nación Argentina, "Argentina, Proyectos avanzados de Litio en salares", Junio 2019, 81 pp.
- [4] Patente C01B 15/08 (2006.01), "Procedimiento de extracción de litio para la obtención de carbonato de litio, desde una salmuera o mineral y/o arcilla previamente tratado para estar libre de boro", Número de Publicación Internacional (43), Fecha de publicación internacional 11.04.2013, Documento WO 2013/049952 A1 - PCT/CL2012/000056, 52 pp.
- [5] A. Toca Otero, "Industria química y cambio tecnológico: el proceso electrolítico Solvay en Torrelavega", Quaderns D'història de L'enginyeria II, 1997, pp. 40-69.
- [6] D.J.S. Vissio, "Industria del carbonato de sodio - Método Solvay: materias primas disponibles en el país. Factores económicos para la ubicación de la planta", Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Tesis Doctoral, 1947, 86 pp.
- [7] I. Schalamuk, R. Fernández, R. Etcheverry, Los yacimientos de minerales no metalíferos y rocas de aplicación de la región NOA. Ministerio de Economía, Subsecretaría de Minería, Anales XX, 1983, 196 pp.
- [8] M. Godeas, S. Segal, C.J., Herrmann. "Inventario Minero de la provincia de Jujuy", en Relatorio XVII Congreso Geológico Argentino, VI A Recursos Minerales e hidrocarburos, 2008, pp. 493-518.
- [9] E. Zappettini, "Depósitos de tierras raras y torio en la Puna y Cordillera Oriental, Jujuy y Salta", Recursos Minerales de la República Argentina, 1999, pp. 979-986.
- [10] C.J. Herrmann, "Minerales y rocas industriales de la provincia de Jujuy", en Relatorio XVII Congreso Geológico Argentino, VI A Recursos Minerales e hidrocarburos, 2008, pp. 519-534.

[illegible]

Dra. en Geología (2005), Prof. Adjunta en cátedras de Yacimientos Minerales y Geol. de los Recursos Mineros, FCN- UNSa. Directora Centro de Estudios Geol. Andinos (CEGA-INSUGEO-UNSa), Investigadora CONICET.

INREMI- Universidad Nacional de La Plata
64 n°3 La Plata - Argentina
ischala@yahoo.com.ar

Licenciado. en Geología (1967) UNLP y Doctor. en Ciencias, Universidad de Salamanca, España (1972). Profesor Emérito de la UNLP e Investigador Superior del CONICET. Área Geología Económica y Metalogenia.

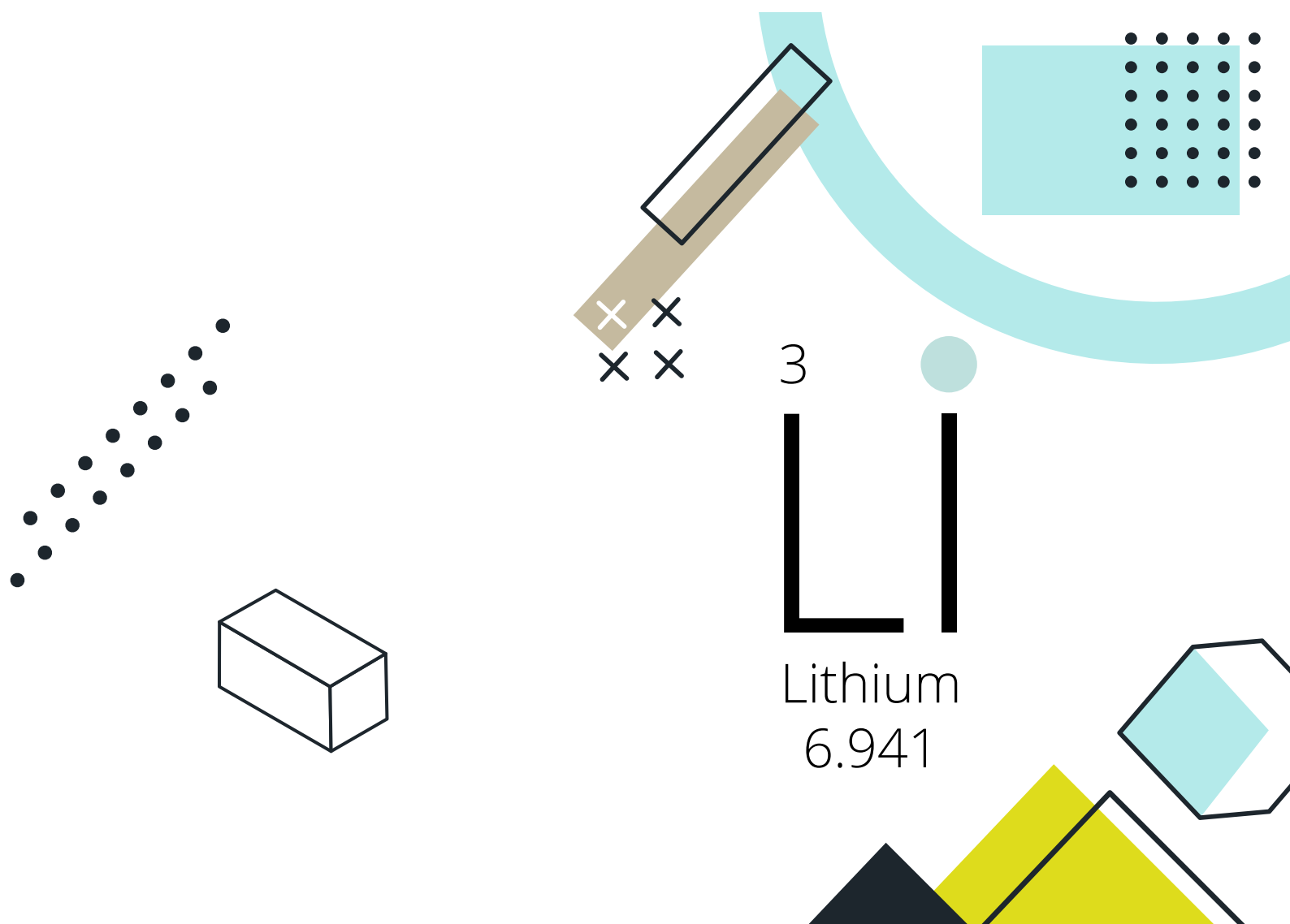
Centro de Estudios Geológicos Andinos-CONICET
Universidad Nacional de Salta
Av. Bolivia 5150 - Salta - Argentina

CPA Principal CONICET, especialista informática y SIG, Instituto Superior de Correlación Geológica (INSUGEO) Centro de Estudios Geol. Andinos (CEGA-UNSa).

CUARTA PARTE

+++++

Economía del litio



Evaluación Ambiental Estratégica. La oportunidad de aplicación a la minería del litio en Argentina

Homero M. Bibiloni y Guillermo Piovano

Resumen

La Evaluación Ambiental Estratégica (EAE en adelante) es una herramienta de gestión ambiental que permite incorporar la variable ambiental, y la sustentabilidad en general, en el análisis de Planes, Políticas y Programas (PPP) que se encuentran en etapa de diseño, y proponer medidas de mejora, así como de seguimiento, control y evaluación. Es decir, permite incorporar la variable ambiental de forma transversal en todo tipo de políticas públicas, en sus diferentes niveles, a través de un procedimiento metodológico que no es excesivamente complejo.

La minería no goza en Argentina de una alta reputación social, en gran medida por la percepción sobre su desempeño ambiental, y su falta de integración propositiva en relación con las comunidades locales.

Argentina tiene un gran potencial como productor de litio, con un desarrollo aún incipiente en cuanto a cantidad de proyectos, y con localización geográfica principalmente en tres provincias del NOA, por lo cual resulta un momento propicio para proponer la realización de una planificación regional de la actividad, y que, a través de la EAE incorpore la variable ambiental, obteniendo resultados esperados tales como ordenamiento territorial con identificación de zonas prioritarias, oportunidades de desarrollo de proyectos integrados, necesidades de desarrollo de infraestructura, oportunidades para la creación de áreas de protección y áreas de sacrificio, validación social de la actividad, impactos sociales y laborales, durante la explotación y al momento de su cierre, entre otras cuestiones.

Palabras clave: Evaluación ambiental estratégica; Evaluación de impacto ambiental; Políticas públicas, Planificación pública; Minería de litio, Impactos socio laborales mineros, Controles mineros.

Abstract

The Strategic Environmental Assessment (SEA hereinafter) is an environmental management tool that allows incorporating the environmental variable, and sustainability in general, in the analysis of Plans, Policies and Programs that are in a design stage, and proposing improvement measures, as well as monitoring, control and evaluation. In other words, it allows incorporating the environmental variable in a transversal way in all types of public policies, at different levels, through a methodological procedure that is not excessively complex.

Mining does not count with a high social reputation in Argentina, largely due to the perception of its environmental performance, and its lack of purposeful integration with local communities.

Argentina has great potential as a lithium producer, with a still incipient development in terms of number of projects, and with geographical location mainly in three provinces of the NOA, therefore it is an appropriate moment to carry out a regional planning of the activity, and that, through the SEA, it incorporates the environmental variable, obtaining expected results such as land use planning with identification of priority areas, opportunities for the development of integrated projects, infrastructure development needs, opportunities for the creation of Protected and productive areas, social validation of the activity, social and labor impacts, during exploitation and at the time of its closure, among other issues.

Keywords: Strategic environmental assessment, Environmental impact assessment, Public policies, Public planning; Lithium mining, Social impacts; Mining controls.

1. Introducción a las Políticas Públicas Ambientales y Sectoriales

Los temas ambientales son prioritariamente atendidos por las políticas públicas ambientales, las que centralmente tienen a cargo las áreas con competencia directa (ministerios, secretarías, o, bajo la denominación que reciba, lo que se conoce como "autoridad de aplicación ambiental"). Así, suelen existir en todas las jurisdicciones políticas públicas sobre los principales recursos naturales (aire, agua, suelo), la creación de áreas protegidas, la gestión de residuos, la prevención de la contaminación, entre otras.

Sin embargo, suele caerse en el facilismo de pensar que las cuestiones ambientales van a ser resueltas pura y exclusivamente desde las políticas públicas ambientales y las áreas que la tienen asignada, lo cual resulta incorrecto dado que el resto de las políticas públicas que a priori y por su objeto directo no son ambientales, pueden tener – y generalmente tienen – un efecto muy significativo en la calidad ambiental, de modo que la consideración de esta variable en el proceso de las mismas resulta trascendental para cumplir con los estándares de calidad que pregonan el art. 41 de la Constitución Nacional.

Piénsese por caso en una política del sector agropecuario que se enfoca en mejorar los aspectos productivos, la calidad de la producción, aspectos bromatológicos, etc., pero que deja afuera temas como la conservación del suelo, la disponibilidad de agua y la gestión del riego, el uso de agroquímicos, la producción energética con residuos del agro, la variabilidad climática en un contexto global cambiante, entre otros tantos factores ambientales vinculados, ¿puede considerarse una política sólida y sostenible en el tiempo? Claramente no, y está destinada al fracaso, sea en el corto o en el largo plazo.

Ese mismo ejemplo podría replicarse con facilidad para los PPP que se elaboren con respecto a la minería, la pesca, la energía, la industria, el transporte, la gestión de residuos, las telecomunicaciones, el turismo, el ordenamiento territorial, entre otros temas estratégicos.

Es por ello que la Ley General del Ambiente N° 25.675 ha consagrado en su artículo 5 el trascendental principio de integración o transversalidad, el cual sostiene que *"Los distintos niveles de gobierno integrarán en todas sus decisiones y actividades previsiones de carácter ambiental, tendientes a asegurar el cumplimiento de los principios enunciados en la presente ley."*

Es decir, las *"previsiones de carácter ambiental"* deben ser consideradas en todas las decisiones y actividades gubernamentales, que como consecuencia de esta norma aplica al ámbito nacional, a los provinciales y también a los municipales.

Ello también surge de la Declaración de Río 92 [1], en donde se sostiene que *"A fin de alcanzar el desarrollo sostenible, la protección del medio ambiente deberá constituir parte integrante del proceso de desarrollo y no podrá considerarse en forma aislada"*, así como del paradigma de la sustentabilidad, que impone que la considerar las cuestiones ambientales, es necesario tener en cuenta el desarrollo económico y social y viceversa.

Ello indudablemente implica un desafío para la gestión gubernamental, acostumbrada al trabajo en los compartimentos estancos que representan los ministerios y secretarías. En esta línea, cabe destacar que *"...es imprescindible la actuación concomitante y/o coordinada (según los casos) de las diferentes áreas competenciales que la creación humana ha determinado para ordenar su vida en sociedad. Pero además necesitamos de un Estado que sirva a la gente con políticas transversales, dejando de lado el celo competencial, que sólo fragmenta una realidad que es compleja y requiere de una cobertura totalizadora y simultánea."*, y que *"...es indudable que resulta menester encontrar las formas de generar un tipo de acción que permita materializar una realidad en donde lo ambiental se constituya en una política transversal rutinaria de la gestión estatal, subsumiendo este concepto tanto a la Administración activa, como al Poder Legislativo y al Poder Judicial. (...) Es posible indicarlo a nivel de discurso, pero lo realmente importante es consolidarlo en el día a día, y que tal postulado se convierta en algo incorporado en forma definitiva como valor sustancial. En definitiva, como nuevo paradigma."* [2], de allí que la opción más viable de materialización de la transversalidad ambiental es que el área con mayores responsabilidades ambientales articule acciones con sus pares para que estos asuman concretamente la variable y el compromiso ambiental.

En este trabajo, entonces, se presenta a la EAE como una opción viable, multidisciplinar y real para transversalizar la cuestión ambiental en las políticas públicas de todos los niveles y competencias.

2. La Evaluación Ambiental Estratégica

2.1. Definiciones generales de EAE

La EAE, entendida de forma simple, es el equivalente de la Evaluación de Impacto Ambiental (EIA), pero aplicada a Políticas, Planes y Programas (PPP), es decir a los instrumentos de planificación que preceden al proyecto en los procesos de toma de decisiones y le superan en nivel de abstracción y en amplitud de los ámbitos espacial y temático a los que afectan.

La EAE puede considerarse como un proceso para integrar el paradigma de la sustentabilidad desde los más altos niveles en que se adoptan las decisiones acerca de los modelos de desarrollo desde el estado.

A continuación, se exponen algunas de las definiciones habituales de la EAE:

"Proceso sistemático de evaluación de las consecuencias sobre el medio ambiente de las actividades de una Política, Plan o Programa propuesto cuyo objetivo es conseguir que éstas queden plenamente incorporadas y sean tenidas debidamente en cuenta en la fase más temprana del proceso decisorio en las mismas condiciones que las consideraciones de índole económico y social". [3]

"Proceso formalizado, sistemático y exhaustivo de evaluar los efectos ambientales de una política, plan o programa y sus alternativas, que incluye la preparación de un informe sobre los hallazgos de la evaluación, cuyos resultados utiliza para una toma de decisiones transparente" [4]

"La EAE constituye un proceso que informa a los planeadores, decisores y público afectado acerca de la sustentabilidad de las decisiones estratégicas, facilitando la búsqueda de mejores alternativas y asegurando un proceso de decisión democrático". [5]

"Aproximación participativa de conducir los asuntos ambientales y sociales para influenciar los procesos de planificación, la toma de decisiones y la implementación a nivel estratégico". [6]

Por último, la Resolución SAyDS N° 434/19 [7] entiende por EAE al *"instrumento de gestión que facilita la incorporación de aspectos ambientales, así como los objetivos, principios e instrumentos de la Ley N° 25.675, al diseño y adopción de políticas, planes y programas gubernamentales."*

2.2. Relación de la EAE con la Evaluación de Impacto Ambiental

2.2.1. La EIA como punto de partida de la EAE

Existe consenso en que la EAE surgió en términos conceptuales a partir de la Evaluación de Impacto Ambiental (EIA), institucionalizada en Estados Unidos a fines de la década de 1960, y aplicada a las propuestas de acción que afectasen significativamente la calidad del medio ambiente humano.

La EIA se constituye hoy como una herramienta ampliamente utilizada a nivel global, que se aplica a través de un procedimiento administrativo llevado a cabo desde el Estado destinado a evaluar las propuestas de obras o actividades que pudieran tener impacto significativo sobre el ambiente, por medio del análisis de un Estudio de Impacto Ambiental (Documento Técnico en el que se plasman las principales características de un proyecto), finalizando con una Declaración de Impacto Ambiental.

Por medio de la EIA se desarrolló un mecanismo de control utilizado por las autoridades ambientales para garantizar que los requerimientos de política ambiental fueran aplicados a nivel de proyecto, y que los impactos previstos fueran identificados por el proponente de una obra o actividad, gestionados por el mismo, y tolerables en función del sitio de implantación del proyecto, a criterio de la autoridad evaluadora que, en ejercicio del poder de policía ambiental, utiliza la herramienta, en definitiva, como licencia o habilitación ambiental, siendo la materialización del principio de prevención que rige en materia ambiental.

El modelo aceptado respecto de cómo debía trabajar la EIA asumía que ésta consistía

básicamente en una técnica para generar, organizar y comunicar información. En consecuencia, un aspecto central en la evaluación ambiental lo constituía el despliegue de un análisis técnico-científico para informar los procesos de decisión a través de la predicción y análisis de los impactos ambientales de distintas alternativas de desarrollo, y el seguimiento de ello a través del PGA controlado de diversas formas de manera pública, directa, externa o por los propios interesados siempre que pueda ser auditable.

Si bien la EIA es, y probablemente siga siendo, una herramienta fundamental en la gestión ambiental, presenta algunas limitaciones que fundamentan el impulso de la EAE como herramienta complementaria:

i) Insuficiente consideración de los impactos indirectos, acumulados y sinérgicos.

Los impactos en el ambiente no son sólo producto de actividades aisladas. La multiplicidad de decisiones menores e independientes y su interacción pueden causar un efecto muy significativo que no es posible abordar desde la EIA, dado que no tiene la flexibilidad práctica suficiente como para evaluar la sumatoria de los impactos generados por distintas propuestas individuales en un sitio o para considerar los efectos acumulativos que podría generar la combinación de varios proyectos.

Si bien en ocasiones las regulaciones imponen la obligatoriedad de evaluar este tipo de impactos, además de los producidos directamente por los proyectos individuales, en la práctica la atención que reciben es marginal, tanto por la falta de acceso a la información de otros proyectos ubicados en el área de influencia, como la incapacidad estatal de evaluar proyectos de diferente índole en dimensiones territoriales mayores.

ii) Inadecuada limitación del ámbito espacial y los plazos temporales.

La visión de proyecto que presenta la EIA le impide considerar áreas geográficas más amplias y plazos más largos, y así el plazo de ejecución y funcionamiento de un proyecto individual resulta inapropiado para el análisis de impactos indirectos, acumulados y sinérgicos.

Asimismo, la EIA se realiza con el proceso de planificación muy avanzado, lo cual no permite evitar los impactos producidos en una escala superior a la del proyecto. En la EIA la evaluación se lleva a cabo por lo general en la fase final del proyecto cuando ya no existe la posibilidad de plantear o introducir cambios significativos.

Asimismo, otra cuestión que no suele incluirse en los EIA son aquellos desarrollos secundarios que pueden surgir como consecuencia del proyecto inicial, como podría ser el caso de la eventual proliferación de desarrollos inmobiliarios que suelen seguir a la apertura de una obra vial.

iii) Limitada consideración de alternativas.

Cuando la propuesta de actividad llega a la fase de EIA, la mayoría de los aspectos técnicos y operativos ya se han concretados de forma casi irreversible en decisiones previas. Esto no solo afecta a aspectos como localización, diseño o procesos de la actividad, sino sobre todo a la selección de un determinado curso de acción, del cual el proyecto no es sino su última concreción.

En ocasiones, cuando existe consideración de alternativas en la EIA, muchas veces éstas presentan inviabilidad técnica o se autoexcluyen por su excesivo costo económico. Claramente, la consideración de alternativas en las fases más estratégicas de la cadena de decisiones excede las posibilidades de la EIA.

iv) Falta de consideración de las problemáticas globales.

Por tratarse de un instrumento que actúa sobre los proyectos, la EIA no conduce a un análisis integral de sustentabilidad, ya que esencialmente no tiene como objetivo principal el desarrollo sustentable sino la evaluación de un proyecto en particular.

De esa forma, la consideración de temas como el cambio climático, la pérdida de biodiversidad, así como el alineamiento de los temas ambientales con otras cuestiones que hacen a la

sustentabilidad (reducción de la pobreza, cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible, etc.). no suelen realizarse en el contexto de la EIA y parece complejo que ello pueda darse.

En general los estudios de impacto ambiental aún presentan un sesgo importante hacia el tratamiento de los aspectos biofísicos y de contaminación, sin poner en su justa dimensión los efectos sociales, económicos y estéticos.

v) Excesivo formalismo y rigidez.

Al ser receptada por las distintas jurisdicciones, la EIA fue normativizada e incorporada como un procedimiento administrativo que el proponente de una obra o actividad atraviesa frente a una autoridad de aplicación para obtener el aval ambiental a su proyecto. Así, la EIA ha pasado de ser una herramienta que provee insumos para la decisión, a una suerte de “habilitación” otorgada por el estado. De esa forma, la EIA regulada en detalle en cuanto a sus plazos, documentación a presentar, etapas, etc. en ocasiones puede convertirse en un paso formal a cumplimentar en el marco de un proyecto, mas no una instancia de mejora ambiental del mismo.

Más allá de las limitaciones del EIA analizada, corresponde ser justo con esta herramienta, afirmando que se trata de un instrumento de gestión ambiental sumamente valioso, de mucha utilidad pero que ha sido desvirtuado muchas veces en su aplicación práctica. Claramente, es necesario un marco más amplio que oriente su evaluación desde niveles más globales y que integre los objetivos respecto a los grandes problemas macro al cual se integran, desde una perspectiva de planificación más estratégica que agregue valor al sistema, complementándose con la EIA.

2.2.2. Aspectos superadores de la EAE respecto de la EIA

Si bien ambas herramientas son instrumentos preventivos de gestión ambiental que obligan a considerar el ambiente, existen una serie de aspectos diferenciales de la EAE que permiten superar las limitaciones descriptas en el punto precedente:

i) Integración del paradigma de la sustentabilidad en las políticas públicas.

La EIA permite que una autoridad de aplicación estatal revise la viabilidad ambiental de un proyecto en función de la visión estatal de desarrollo, así como realizando un análisis de costo-beneficio e impactos tolerables. En cambio, la EAE amplía su enfoque, dado que integra un análisis de sustentabilidad (es decir, no sólo aspectos ambientales o ecológicos) en los estadios más tempranos de la planificación.

En la instancia que se realiza una EAE sería factible filtrar la iniciativa analizada a través de los grandes temas estratégicos de la sustentabilidad, como su enfoque en relación al cambio climático y los escenarios de mediano y largo plazo, así como el aporte cuanti y cualitativo al cumplimiento de los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030 de Naciones Unidas [8], verificando si el PPP analizado cuenta con parámetros de medición e indicadores de seguimiento, y si se encuentra alineada con las prioridades nacionales de desarrollo.

ii) Carácter estratégico de los impactos considerados.

En línea con el momento de la planificación en que se propone realizar, la EAE permite valorar impactos:

- Acumulativos: refieren a la sumatoria de impactos causado por potenciales proyectos ubicados en un área determinada, que puede ser más o menos grande según el alcance escogido.

Así, la EAE considera los impactos acumulativos que podrían generar un PPP en un área determinada, aunque una Evaluación que considere los impactos acumulativos no es necesariamente una EAE. La herramienta tiene similitudes con la “Evaluación de Impacto Ambiental Acumulativo”, que se centra en el análisis de proyectos, en especial en el análisis de un proyecto en relación a otros, pero que metodológicamente no constituye una EAE al no evaluar un PPP.

- Sinérgicos: se produce cuando el efecto conjunto de la presencia simultánea de varios agentes

que causan impactos, supone una incidencia ambiental mayor que el efecto suma de las incidencias individuales, contempladas aisladamente.

- Indirectos: impactos causados por actividades que no son las que prioritariamente son abordadas por el PPP.

- Multitemporales: en tanto se analiza el PPP en estadios de corto, mediano y largo plazo

Otra herramienta asimilable es la Evaluación Ambiental Regional (EAR), que apunta a identificar, caracterizar y gestionar impactos en una zona geográfica amplia. Si bien la EAR constituye una EAE, no toda EAE se equipara a una EAR, dado que, por ejemplo, al EAE sobre una política podría no tener plenamente definida la zona geográfica de aplicación, de modo que existen sutiles diferencias entre ambas herramientas.

iii) Visión de integración que propone la EAE.

La EAE ofrece una visión integral que permite analizar los impactos ambientales estratégicos de un PPP, que no pueden ser considerados ni entendidos aisladamente, sino de forma conjunta con los efectos económicos y sociales de tal manera que la EAE pone de manifiesto la importancia de la coordinación e integración de todas las evaluaciones. Efectos que muchas veces tienen una cuota de intangibilidad dado que se distribuyen en un conjunto indeterminado de sujetos sociales y bienes ambientales, pero que sin lugar a duda reportan a lo económico y social de manera virtuosa.

Ello requerirá la interacción de distintas áreas de gobierno involucradas en el PPP, representando un desafío riesgoso, aunque al mismo tiempo una oportunidad para el trabajo coordinado del estado.

iv) Enfoque participativo.

Si bien la EIA ha ido madurando hasta incluir a la participación ciudadana como una etapa relevante, la EAE propone metodológicamente la inclusión de la ciudadanía en el debate, permitiendo la difusión de iniciativas públicas en instancia de PPP, y dando instancias para el aporte de la ciudadanía, obteniendo “mejores” PPP, con mayor legitimidad y aspiración de largo plazo. Vale tener presente que la participación ciudadana en nuestro país es un tema que requiere ajustes para su permanente mejora, y que, en ocasiones, deje ser una cuestión meramente declamativa.

La EAE también puede adoptar la denominación de Evaluaciones Ambientales Sectoriales (EAS), en las cuales se evalúan las posibles consecuencias ambientales y sociales de todos o de la mayoría de los posibles proyectos propuestos para un mismo sector, por ejemplo, el sector energía, el sector transporte, etc.

La EAS puede influir en la selección de proyectos, lo cual no puede lograr la EA a nivel de proyecto individual.

Las EAS suelen incluir una clasificación ambiental de todos los proyectos propuestos para un sector determinado antes de la prefactibilidad y ayudan a decidir en la selección de proyectos. Lo valioso de la EAS es que reúne datos y los examina con el fin de detectar en forma oportuna los vacíos, de manera que permite recopilar otros datos que son requeridos para tomar decisiones verdaderamente informadas sobre la selección del próximo proyecto en el sector. La Evaluación Ambiental sectorial es la forma más común de EAE, dado que toma como objeto un PPP de algún tema específico y lo aborda con esta herramienta de análisis ambiental.

2.3. Caracterización de la EAE

Se plantean esquemáticamente los elementos centrales de la misma, sin un desarrollo puntual, sino al solo efecto de su consideración e integralidad del aporte.

2.3.1. Principios que rigen la EAE

Sin ser una cuestión cerrada ni aplicable en todos los casos, existen algunos principios generales que caracterizan a la EAE:

- Principio de orientación a la Sustentabilidad:

La EAE está orientada al desarrollo sustentable y debe facilitar la identificación de las mejores opciones para conseguir este objetivo. La EAE debe estar integrada a los aspectos sociales y económicos de las opciones de desarrollo, intentando armonizar las prioridades ambientales con el resto de las dimensiones del desarrollo.

- Principio de Integración:

Refiere a la integración del tema ambiental que realiza la EAE junto en las políticas y actividades sectoriales. La EAE tiene la capacidad de acompañar, de modo facilitador, a los ciclos de preparación, implementación y seguimiento que caracterizan los procesos de planeación y programación.

- Principio de Transparencia:

La EAE aspira a ser una herramienta que aporte transparencia y accesibilidad de la ciudadanía al proceso de toma de decisión de las políticas públicas. Por ello, debería ser asequible, fácil de entender y documentada, además de participativa, integrar a los diversos actores buscando informar y armonizar puntos de vista. Además, debe ser realizada de manera independiente respecto del proponente del PPP.

- Principio de análisis estratégico:

Los PPP se ubican bajo el rótulo de decisiones estratégicas, y son el foco de atención de la EAE. La EAE debe ser realista y de aplicación gradual debiéndose ajustar al marco político-institucional en el que se pretende aplicar. La EAE debe ser relevante y focalizada, y proporcionar información suficiente y útil a la toma de decisión, concentrándose en los aspectos más importantes y prioritarios.

2.3.2. Etapas principales y básicas de la EAE

Se describen a continuación las etapas principales que caracterizan a una EAE, sin perjuicio de que pueden adoptar denominaciones o secuencia diferenciales según la regulación específica que determine cada jurisdicción:

1. Mecanismo de identificación de PPP que deban estar sujetos a EAE.

La regulación que prevea la realización de la herramienta de EAE debe contemplar algún mecanismo para determinar qué PPP quedan sujetos a la realización de EAE. Esto puede ser establecido por una regulación general (tal como establece la Directiva de la Unión Europea 2001/42/CE [9]) o bien decidido en cada caso, a propuestas de algún órgano especializado o de forma voluntaria, al menos en principio y como experiencia piloto. Esta decisión, asimismo, puede responder a ciertas variables de la PPP a ponderar. Tal como sucede con la EIA, existen distintos mecanismos para determinar si se debe hacer EAE.

2. Informe Ambiental o de Sustentabilidad del PPP.

El elemento clave de la EAE radica en que todo PPP incorpore consideraciones ambientales o de sustentabilidad en su proceso de formulación como variable de decisión, de modo que se torna imprescindible la existencia de un documento en el que se vuelque dicha información y análisis. De esa forma, un informe ambiental es el núcleo de la evaluación ambiental de un PPP.

Adopta distintos nombres según la regulación escogida, pero lo relevante es en definitiva contar con una herramienta que integre las consideraciones ambientales en la elaboración y la aprobación de PPP, ya que permite que durante el proceso se identifiquen, describan, evalúen y tengan en cuenta los probables efectos significativos en el ambiente.

El informe ambiental debiera ser una parte de la documentación del PPP que contiene la información específica sobre los temas ambientales.

El informe ambiental podría formar parte de una evaluación más amplia del PPP. Por ejemplo, podría formar parte de un documento sobre evaluación de la sostenibilidad que incluyera además los efectos sociales y económicos, o bien se podría incluir una evaluación de la sostenibilidad en el mismo PPP.

El informe ambiental debería contener al menos la siguiente información:

- i)** Contenido y objetivos principales del PPP, y las relaciones con otros pertinentes.
- ii)** Situación ambiental existente y su probable evolución en caso de no aplicación del PPP.
- iii)** Características ambientales de todas las zonas que puedan verse afectadas de manera significativa por el PPP.
- iv)** Objetivos de protección ambiental que guarden relación con el PPP.
- v)** Repercusiones ambientales significativas que pueda tener el PPP.
- vi)** Medidas previstas para prevenir, reducir y, en la medida de lo posible, compensar cualquier repercusión negativa importante del PPP en el ambiente.
- vii)** Resumen de los motivos por los que se han seleccionado las alternativas contempladas.
- viii)** Descripción del método de evaluación empleado.
- ix)** Medidas de seguimiento previstas.

3. Intervención de la autoridad ambiental y otras autoridades sectoriales.

Uno de los puntos basales de la EAE es la posibilidad de analizar el PPP desde el enfoque de la sustentabilidad, lo cual a priori deberá ser realizado desde el área ambiental y de otras que tengan competencias o intereses en la materia del mismo. El tenor y formato de estas intervenciones queda sujeto a la regulación específica de la EAE en cada jurisdicción.

4. Acceso a la información y participación ciudadana.

Resulta un aspecto importante de la EAE la inclusión de la visión ciudadana sobre los aspectos ambientales del PPP, lo cual sólo puede realizarse con una adecuada difusión de información sobre el mismo, con la suficiente claridad de tal información “traducida” para el ciudadano común, accesible y de simple consulta.

Podrían este punto surgir conflictos, debido a que por nivel estratégico de decisión que implica un PPP, en especial una política, quizás las áreas que la impulsan podrían preferir mantener cierta reserva y confidencialidad. Ciertamente es que, en ocasiones, ello podría estar adecuadamente justificado, aunque deberán evitarse al extremo los casos de restricción al acceso a la información sobre aspectos ambientales.

5. Consideración de la variable ambiental en la definición final del PPP.

La EAE, a diferencia del EIA, no implica necesariamente una decisión expresa que “resuelva” si el PPP es o no viable ambientalmente.

Según la regulación que se trate, se prevé o no algún tipo de declaración final de la EAE, aunque no se prevé que la misma funcione de forma análoga a la Declaración de Impacto Ambiental de la EIA, sino como un instrumento de mejora de la consideración ambiental del PPP.

La legislación española [10] prevé la emisión por parte del órgano ambiental de una “Declaración ambiental estratégica” que finaliza la EAE con “naturaleza determinante”. En la Provincia de Córdoba, por su parte, la normativa establece que el Ministerio ambiental realiza la evaluación a través de una comisión específica que debe emitir un Dictamen Técnico con el resultado “en condiciones” o “no en condiciones” de proseguir del PPP. Otras jurisdicciones dejan más abierto el final de la EAE.

6. Seguimiento: control y retroalimentación.

Si bien no es un elemento imprescindible para considerar a un proceso como EAE, es tendencia global la inclusión de una etapa de seguimiento, en la cual se mantengan monitoreados los efectos del PPP en su implementación, y puedan aplicarse ajustes.

La directiva europea amplía las obligaciones de los Estados miembros más allá de la fase de planificación hasta la fase de ejecución y establece la obligación de supervisar los efectos significativos en el ambiente de la aplicación de los PPP. La supervisión es un elemento importante de la Directiva, ya que permite comparar los resultados de la evaluación

medioambiental con los efectos medioambientales que de hecho se producen.

Es sin duda una etapa compleja, porque la implementación de un PPP puede recaer en órganos distintos de los que lo diseñaron (en nuestro país, incluso, distintas jurisdicciones), de modo que impone un fuerte desafío de gestión.

Estos elementos deben adaptarse a los contextos específicos del proceso de decisión, como único modo de garantizar la pertinencia y viabilidad de cualquier EAE.

Idealmente el contralor por datos obtenibles en tiempo real y de conexión a las autoridades competentes sería un objetivo a lograr, por su carácter de oportunidad y porque habilita el control, la verificación y los ajustes del caso.

2.4. Antecedentes regulatorios y prácticos de la EAE en Argentina

El hecho de que la EIA no se aplicará a niveles de decisión considerados jerárquicamente más “estratégicos” que los proyectos, así como el reconocimiento de las limitaciones de la EIA frente a los objetivos que imponía el nuevo paradigma del desarrollo sostenible, constituyeron posteriormente los argumentos centrales que justificaron la necesidad de la EAE.

Un antecedente relevante es la Directiva de la Unión Europea 2001/42/CE, conocida como “Directiva de Evaluación Estratégica Ambiental (EAE)”, a partir de la cual comenzaron a proliferar normativas nacionales de los Estados Miembros.

Muchos países desarrollados cuentan en la actualidad con disposiciones legales nacionales directamente dirigidas a la evaluación ambiental de PPP. Por ejemplo, varios países europeos cuentan con disposiciones que incluso anteceden a la Directiva de EAE, en tanto en otras regiones, como Asia del Este, existe un creciente interés en el establecimiento de marcos legales específicos para la EAE.

A los fines de profundizar sobre el estado actual de la temática, se sugiere el Documento “Diagnóstico del estado de situación de la evaluación ambiental” (SAyDS. 2018) [11], en el cual se afirma que *“Actualmente todos los países que forman parte de la OCDE tienen regulada la EIA y más de la mitad tienen regulada la EAE.”*.

A nivel nacional, la EAE no se encuentra explícita y detalladamente regulada de forma legal.

Puede receptarse en base a contenidos incluidos en la Ley General del Ambiente N° 25.675, que en los artículos 11 a 13 se dedica a la EIA, y refiere a la prevención de la ocurrencia de daños ambientales, además del ya mencionado Art. 5 que refiere a la integración del tema ambiental en todas las decisiones y actividades gubernamentales.

Por otro lado, la EAE fue expresamente prevista en la Ley N° 26.639 “Régimen de Presupuestos Mínimos para la Preservación de los Glaciares y del Ambiente Periglacial”, cuyo Art. 7 establece que todas las actividades proyectadas en los glaciares y en el ambiente periglacial que no se encuentran prohibidas (conforme el art. 6) estarán sujetas a un procedimiento de EIA o de EAE, según corresponda conforme a su escala de intervención, en el que deberá garantizarse una instancia de participación ciudadana, en forma previa a su autorización y ejecución, conforme a la normativa vigente.

Por su parte, el Decreto reglamentario N° 207/11 afinó el concepto de EAE al definirlo como el *“proceso sistemático de estudio de impactos ambientales de las políticas, planes o programas y de sus alternativas, incluyendo la preparación de un informe escrito y las conclusiones de la evaluación y su uso en los procesos de decisiones públicas”*, aunque no se precisaron pautas de implementación concretas, y no se tiene registro de que se haya aplicado la EAE en el marco de esta Ley.

En el año 2019, la Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación dictó la Resolución N° 434/19, mencionada en varios puntos de este trabajo, la cual tuvo como antecedente la “Guía para la Elaboración de una Evaluación Ambiental Estratégica” dictada en 2018 y aprobada por XXXX. [12]

Por último, cabe destacar la recepción provincial de la EAE. Se ha relevado regulación de la EAE en Córdoba (Ley N° 10.208 de Política Ambiental), Chaco (Ley N° 5.562), Mendoza (Ley N° 8051),

Entre Ríos (Constitución provincial) y la Ciudad Autónoma de Buenos Aires (Ley N° 6.014).

La herramienta de EAE no tiene un gran desarrollo en nuestro país, sin perjuicio de los cuales pueden mencionarse antecedentes de aplicación, tales como el “Corredor Turístico Binacional de la Zona de los Lagos” (Argentina y Chile) en el marco de la Iniciativa para la Integración de la Infraestructura Regional Suramericana (IIRSA); la EAE del Sector Saneamiento de la Provincia de Buenos Aires; EAE del Sector Forestal de la Patagonia Andina, gestionada por la Unidad de Cambio de Rural (UCAR) nacional; la EAE sobre Manejo Costero Integrado Argentina; la EAE del Plan de Infraestructura Vial de la provincia de Santa Fe; entre otras.

En relación a la jurisprudencia, si bien no se refirió expresamente a la EAE, vale mencionar el antecedente de la Corte Suprema de Justicia de la Nación en la causa “Salas” [13], en que se le requirió a la provincia de Salta un estudio de impacto acumulativo respecto de una serie de permisos de desmontes que habían sido evaluados previamente de manera individual.

3. Breves menciones a la minería de litio

3.1. Aspectos generales de la minería del litio

Dado que en otros capítulos de esta obra se incluirán aportes técnicos específicos, y contemplando la formación de los autores, sólo se presentarán a continuación algunos datos clave que permiten definir a grandes rasgos los desafíos que presenta la minería del litio, básicamente para articular una integración entre los desarrollos previos de las herramientas y la realidad a la cual es aplicable.

El litio es un metal que ha permitido el desarrollo de una tecnología almacenadora de energía: la batería de iones de litio (Li-Ion). Gracias a su flexibilidad y peso liviano, es ampliamente utilizada en todo tipo de dispositivos, como teléfonos y tabletas. Asimismo, esas baterías permiten almacenar energía proveniente de fuentes renovables, como la solar y eólica, de modo que está acompañando el avance en instalación de renovables en América Latina y el Caribe. También se pueden utilizar en vehículos eléctricos (autos, colectivos, motos y bicicletas).

De este modo, y en un estadio preocupante del fenómeno del cambio climático, el litio podría ser un actor importante en el proceso de alcanzar un mundo libre de combustibles fósiles, por cuanto se espera crecimiento sostenido de la demanda en los próximos años.

Se presentan los siguientes conceptos principales informados por el BID [14], en 2019:

- *“Argentina integra el “triángulo del litio” junto con Bolivia y Chile, región que posee salares con niveles de concentración que hacen que su explotación sea sumamente rentable en relación a otros depósitos. Según datos de 2018 del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS), alrededor del 67% de las reservas probadas de litio, y cerca de la mitad de la oferta global, se concentra en esa región.”*

- *“La Argentina cuenta con 1/7 de las reservas, lo que la ubica en la cuarta posición global, y aporta cerca de 1/6 de la producción total, lo que la coloca en la tercera posición en el ranking mundial. El USGS también destaca que la Argentina es el país con mayor cantidad de “recursos” con potencial valor económico, aunque no de probada factibilidad y rentabilidad, con algo más del 20% del total mundial.”*

- *“El litio disponible allí está concentrado mayormente en tres provincias: Catamarca, Jujuy y Salta. Hasta el momento, hay solo dos emprendimientos en fase operativa a escala industrial, uno en Catamarca (en marcha desde 1998), y otro en Jujuy (en marcha desde 2015), aunque hay varios más en etapa de desarrollo.”*

- *“Aún para la Argentina se trataría de una modesta fuente de divisas: un informe del entonces Ministerio de Energía y Minería de este país señala que las exportaciones de litio en 2016 llegaron a USD 190 mn y, en 2017, la cifra aumentó a USD 224 mn. Si se concretan algunos de los proyectos en desarrollo, esa cifra podría escalar hasta USD 880 mn en los próximos años. Sin embargo, estos valores no resultan significativos cuando se comparan con las exportaciones totales del país”*

- *“No obstante, los proyectos de litio sí pueden representar un aporte relevante para las provincias que*

albergan los recursos que suelen ser, además, relegadas en términos de desarrollo, en especial en las zonas donde se encuentran los salares.”

- “Pero más allá de las divisas y empleos que pueda generar, resulta difícil pensar que en las condiciones actuales de explotación, la actividad litífera pueda convertirse en una plataforma que promueva un proceso virtuoso de cambio estructural en las economías provinciales. (...) para lograrlo debería ser capaz de generar eslabonamientos más numerosos y complejos en términos tecnológicos.”

3.2. Situación legal de la minería en Argentina

3.2.1. Breve mención a la regulación de la minería y el ambiente en Argentina

Conforme lo prevé la Constitución Nacional, la regulación de la minería es una competencia nacional a través del dictado del Código de Minería.

Además, desde la reforma constitucional de 1994, en la Argentina el dominio originario de los recursos naturales pertenece a las provincias, conforme el Art. 124. Este es un rasgo distintivo del país respecto a sus vecinos del triángulo del litio, que poseen sistemas unitarios.

El Litio, conforme el Código, es un mineral que pertenece a la Primera Categoría, siendo minas de las que el suelo es un accesorio, que pertenecen exclusivamente al Estado, y que sólo pueden explotarse en virtud de concesión legal otorgada por autoridad competente.

De ese modo, aquel que pretende explotar una mina de litio deberá seguir los procedimientos fijados en el Código Minero, y los específicos que han dictado las provincias en complemento de aquél, y en ejercicio de la regulación de sus recursos naturales conforme el Art. 124 CN.

Además, la regulación minera es atravesada transversalmente por la regulación ambiental, que, en base al artículo 41 de la CN, prevé una competencia concurrente para el dictado de normas, quedando en cabeza de la nación el dictado de normas de presupuestos mínimos de protección ambiental, y de las provincias, las normas complementarias de aquellas.

Asimismo, mediante la Ley N° 24.585 se incorporaron al Código de Minería previsiones ambientales de los proyectos mineros.

En la práctica, y sin perjuicio de la total aplicación de la normativa nacional vigente, tanto la minera como la específicamente ambiental, en términos ambientales los proyectos mineros se gestionan absolutamente en el ámbito provincial.

La Evaluación de Impacto Ambiental de los proyectos se realiza ante las autoridades provinciales, en el marco de lo previsto por la Ley N° 24.585 y regulaciones locales específicas. Aspectos como la información pública en los procedimientos y la participación ciudadana también quedan al arbitrio de las autoridades locales, sin perjuicio de la plena aplicación de las disposiciones de las Leyes de presupuestos mínimos N° 25.675 y N° 25.831.

Otros aspectos de la gestión ambiental de proyectos, como la extracción de agua, generación de efluentes líquidos, tratamiento de residuos, entre otros, son gestionados con las autoridades provinciales, existiendo, de esta forma, múltiples regímenes aplicables a los proyectos de litio, según la jurisdicción donde se ubiquen.

3.2.2. El contexto general de la explotación minera en Argentina

Puede afirmarse, de modo general, que la minería enfrenta obstáculos y desafíos relevantes para su desarrollo en Argentina.

Sin adentrarnos a evaluar el fenómeno en detalle, sin dudas complejo y multicausal, y que excede ampliamente el alcance de este trabajo, sí puede afirmarse, sin duda alguna, que dos de las razones principales para la falta de un consenso general para el desarrollo de la minería nacional son la forma en que se consideran los aspectos ambientales de los proyectos mineros y la participación ciudadana en relación a los mismos, en particular en los sitios donde habitan comunidades originarias que coexisten con la actividad, asumiendo los problemas habidos que han entrado en el túnel del tiempo judicial.

La obtención de la “licencia social”, entendida esta como el proceso de construcción de confianza entre las comunidades, empresa minera y autoridades que permite el desarrollo de la actividad, sin que ello implique un procedimiento o permiso en términos formales, es uno de los grandes retos de la minería en Argentina, toda vez que se multiplican reclamos, normativas prohibitivas, rechazos de las comunidades, etc., a los cuales la minería del litio no es ajena [15].

El diálogo con las comunidades debe ser considerado de relevancia, y en esta era de la información, en la cual las comunidades ha elevado su nivel de conocimiento de la actividad, así como sus expectativas respecto de la misma, la minería no puede pretender un rol meramente cosmético de la ciudadanía, con audiencias públicas simbólicas o acciones de responsabilidad social empresaria con efectos puntuales y acotados, sino que el componente participativo debe estar presente desde la génesis misma del proyecto y su diseño, pasando por la etapa de explotación (considerando la realización de monitoreos participativos), llegando a un cierre y uso postminero consensuado.

En la visión de los autores, y como aporte al necesario y adeudado debate nacional en la materia, la minería, en términos generales y sin adentrarnos en todos los matices y variables de la misma, es una actividad que explota recursos naturales en lugares a los que modifica de manera profunda y permanente, generando impactos ambientales relevantes.

Ello, sin embargo, no es causal suficiente para quitarla de la mesa de discusión del desarrollo nacional, considerando el potencial que presenta la actividad como factor de generación de empleo y actividad económica.

Es por ello que la minería debe elevar su desempeño ambiental, a través de mecanismos que combinen una mejora de la acción empresaria con estrictas regulaciones y controles, junto a la información integral de todo su proceso y participación de las comunidades, generando marcos de confianza en la sociedad para un desarrollo ambientalmente seguro y socialmente justo de la misma.

En efecto, sólo cambiando ciertos paradigmas habidos será viable comenzar una nueva etapa de equilibrios entre ambiente, producción, empleo, ecosistemas y sustentabilidad de la actividad en forma virtuosa.

4. Oportunidades para la EAE en la minería del litio

La importancia presente y futura del litio (al menos por las próximas décadas, hasta que el avance tecnológico descubra su reemplazo), dada por uso estratégico en materia de energía renovables y descarbonización de la economía, ponen a la Argentina, en virtud de las reservas que dispone, en un escenario indudablemente favorable para generar condiciones que favorezcan el desarrollo de la minería de litio.

En los puntos precedentes se han enumerados como aspectos de necesaria mejora para la gestión de los proyectos mineros, el desempeño ambiental de los mismos y su relacionamiento con las comunidades.

En virtud de la caracterización de la Evaluación Ambiental Estratégica (EAE) realizada al principio de este trabajo, se considera que es una herramienta que permitiría brindar un marco general de aporte relevante a la mejora en términos ambientales y participativos, conforme el detalle que se desagrega a continuación.

4.1. Aportes de la EAE a un “buen desarrollo” de la minería del litio

i) La EAE sería un punto relevante en la formulación de una “política nacional de litio”.

No debería caerse en el error de aplicar una EAE a una sumatoria de proyectos de extracción de litio, y considerar los impactos acumulativos de los mismos.

La EAE que se propone debería ser parte y acompañar la formulación de una política nacional del litio que, sin desconocer la competencia central de las provincias sobre la regulación minera, otorgue una visión estratégica de largo plazo sobre este mineral.

En este sentido, la Resolución SAyDS N° 434/19 requiere al organismo del Poder Ejecutivo Nacional promotor del PPP da inicio al procedimiento con la presentación ante la SAyDS de un documento que incluya los antecedentes del PPP, el objetivo y descripción de la misma, su ámbito de aplicación territorial y temporal, y la identificación de potenciales efectos o implicancias ambientales.

Resulta destacable en este punto hacer mención a la Resolución de la Secretaría de Minería de la Nación N° 47/20, mediante la cual se aprobaron los Programas de Gestión 2020/2023, formulados sobre la base de los objetivos estratégicos del “Plan Estratégico para el Desarrollo Minero Argentino”.

El Plan reconoce la titularidad provincial de los recursos, pero en base al interés público de la explotación de las fuentes minerales, y a que *“el Gobierno Nacional ha tomado la decisión de fomentar la actividad minera en todas sus fases y regímenes, con el fin de implementar políticas sectoriales con responsabilidad social y ambiental, impulsando el desarrollo de distintos proyectos mineros, y con la determinación de establecer reglas claras para atraer la inversión de empresas nacionales y extranjeras socialmente responsables y con altos estándares ambientales”*, se impulsó esta iniciativa, previendo, en relación al presente trabajo, como Sexto Objetivo Estratégico *“contribuir a la preservación ambiental, ejerciendo la supervisión establecida por la Ley N° 24.585 y garantizando el uso sustentable y sostenible de los recursos naturales”*, previendo tres Programas de Gestión: 15. Programa Nacional de Sustentabilidad Minera; 16. Desarrollo Comunitario; y 17. Diagnóstico de Activos y Pasivos Ambientales de la Minería.

ii) Consideración de los aspectos ambientales de forma integral.

La EAE debería permitir una mirada amplia sobre la minería y su aporte al desarrollo sostenible, para mejorar la toma de decisiones con una perspectiva ambiental.

Para ello, la EAE deberá estar conducida por objetivos, lo cual en la práctica significa que el ejercicio analítico debe consistir en verificar la consistencia y coherencia entre los proyectos actuales y las zonas potenciales de explotación, con los objetivos sectoriales, ambientales y de sostenibilidad, que se establezcan para la región.

Para ello, será necesario que se disponga para la realización de la EAE de abundante información sobre las actividades de exploración realizadas, en orden a conocer todas las áreas de explotación potencial.

La EAE debe diferenciarse de la EIA, en tanto no permitirá en este nivel identificar impactos ambientales específicos, pero sí debería permitir identificar las incidencias ambientales globales de la actividad en la región, brindando lineamientos para la toma de decisión en función de variables ambientales clave. Es decir, no debería esperarse como producto final de la EAE una determinación tajante de proyectos “viables y no viable”, sino una aproximación general de efectos ambientales generales, e idealmente criterios para la posterior evaluación ambiental específica de cada proyecto, que claramente podrá incluir una ponderación y comparación de alternativas más completa.

Un producto esperable de la EAE, entonces, podría ser un documento que sintetice lineamientos para la priorización y factibilización ambiental de proyectos en la región.

iii) Información pública y abundante en la materia.

La EAE debería realizar un aporte central a la puesta en conocimiento, tanto de la sociedad en general, como de los actores clave en la actividad (decisiones públicos, actores privados, proveedores, entre otros), de las consideraciones ambientales de la actividad, actuales y a futuro.

Considerando el contexto nacional de la minería que fue esbozado, se propone hacer fuerte hincapié en la publicidad del proceso para aportar a la transparencia de la actividad, lo cual importa como dijimos accesibilidad informativa, claridad en los documentos y resúmenes sencillos y gráficos, debiéndose considerar elaborar dichos resúmenes en los idiomas de las comunidades originarias

iv) Aumento de la participación ciudadana.

La participación ciudadana es un aspecto creciente pero aún débil en la actividad minera. En la mayoría de los casos las instancias de participación son limitadas ya sea en cuanto al número de actores como a la posibilidad de influencia de estos. La EAE debería promover el involucramiento de las partes interesadas que, sin generar un “plebiscito” sobre la realización de la actividad, sí permita incluir todas las visiones en el proceso de toma de decisión

4.2. Aspectos claves a considerar para la realización de una EAE sobre el litio en Argentina

Se enumeran a continuación algunos elementos claves a considerar:

i) Evaluar la conveniencia de la realización por el Estado Nacional en base a un acuerdo interjurisdiccional que se consensúe oportunamente.

Sin desconocer la titularidad provincial, esta propuesta parte de la identificación de que debe generarse alguna propuesta superadora del modelo minero-ambiental, tal como se ha planteado hasta ahora.

Se estima el involucramiento del estado nacional, en una actividad que no goza de alta credibilidad pública, permitiría “blindar” al proceso de solvencia técnica y social.

Se estima imprescindible, sin embargo, la conformidad de las autoridades de las tres provincias involucradas, tanto por el aporte de información que la EAE requiere, como también para acordar sobre los efectos que tendrá el resultado de la EAE sobre la posterior Evaluación de Impacto Ambiental de proyectos que realizará cada provincia.

Es decir, sin bien existe un procedimiento de EAE fijado por la Resolución SAyDS 434/19, podrá evaluarse la necesidad de fijar un procedimiento en base a acuerdos específicos.

ii) Realización por un equipo de trabajo interdisciplinario e interinstitucional

El desarrollo de la EAE requiere de un equipo técnico interdisciplinario, además del compromiso y aporte de información de las provincias productoras y las empresas.

Debe prestarse especial atención, para el éxito del proceso, al rol de consultores externos. Sin duda será deseable contratar expertos ambientales y en la actividad, que podrán cumplir un destacado rol. Pero también es clave el involucramiento de funcionarios y equipos técnicos del propio estado, que permitan la conexión y alineación de criterios.

iii) Información pública como corazón del proceso.

Se propone que, salvo aspectos específicos que requieran de confidencialidad y resguardo de datos, se ponga a disposición del público, de forma accesible, el mayor nivel de información posible, durante el desarrollo del proceso de EAE, dado que la misma permitirá incentivar la participación ciudadana oportuna.

iv) Consideración de antecedentes

Cabe destacar que en 2020 el Banco Interamericano de Desarrollo ha lanzado una convocatoria de consultoría para la realización de la “Evaluación Ambiental y Social Estratégica del Litio en el “Triangulo del Litio” y Perú” [16].

Surge como objetivos de la misma: (i) asegurar que los riesgos y oportunidades de PPP hayan sido correctamente identificados; (ii) promover desde un comienzo la participación del gobierno y las partes potencialmente afectadas en la identificación y análisis de temas estratégicos, acciones y alternativas de desarrollo; (iii) definir y acordar una secuencia de acciones destinadas a abordar de manera sistemática y estratégica cuestiones ambientales y acciones prioritarias, resumidas en un plan de acción de la EASE para seguimiento y control adecuados; y (iv) garantizar que se ha reunido la información ambiental adecuada y que se encuentra disponible para la toma de decisiones.

Conforme se tuvo conocimiento, la misma estaría completada hacia mediados de 2021. Esta

iniciativa no se solapa con la que se propone en este trabajo, dado su alcance, pero deberá ser considerada como antecedente.

Conclusiones

El tema ambiental se ha instalado a nivel social y gubernamental de forma permanente hace algunas décadas y no sólo permanecerá, sino que naturalmente debiera aumentar su peso y trascendencia en la agenda pública

Ello debido a que, en primer lugar, los problemas ambientales, o los problemas que tienen como causa un factor ambiental, se presentan de forma cada vez cotidiana y cercana a una parte creciente de la sociedad. Los problemas ambientales como la contaminación industrial, la polución del aire o cursos de agua, los efectos sanitarios de basurales, entre otros, que en otras épocas tenían como “víctimas” principalmente a sectores marginados, en la actualidad se presentan de forma cada vez más asidua a todo nivel, citando por caso a las inundaciones que afectan periódicamente a grandes centros urbanos.

Por otro lado, se advierte de forma creciente la interrelación de todo tipo de decisión humana, sea de los sectores productivos como gubernamentales, con el medio circundante. Si en otra época primaba el paradigma de una suerte de inagotabilidad de los recursos, así como el peligroso concepto de autodepuración de los cuerpos receptores, en la actualidad los aspectos ambientales están comenzando a considerarse en todo tipo de acción.

En esto último se asienta básicamente la herramienta de la Evaluación Ambiental Estratégica que se presenta en este trabajo. Todos los actores sociales tienen o deberían tener relación con los aspectos ambientales vinculados, principalmente en la etapa de diseño y planificación de acciones que puedan generar impacto ambiental, entendido éste como toda alteración (positiva o negativa) que una acción humana pueda generar en el ambiente. Sin embargo, el actor que por antonomasia tiene un peso decisivo en la posibilidad de generar cambios en el estado de situación es el estado a través de las políticas públicas.

La minería de litio, que aún se encuentra en un estadio inicial, pero con gran potencial en nuestro país, concentrada además en tres provincias en particular, permitiría la inclusión de consideraciones ambientales en el proceso de toma de decisión, identificando efectos ambientales indirectos, acumulativos y sinérgicos, en relación con los objetivos generales de desarrollo.

La Evaluación Ambiental Estratégica es considerada hoy en día uno de los más completos instrumentos de ayuda a la decisión sobre iniciativas de desarrollo de amplio alcance con potenciales efectos sobre el ambiente. Al mismo tiempo, es considerada como un proceso para integrar el concepto de sostenibilidad desde los más altos niveles en que se adoptan las decisiones acerca de los modelos de desarrollo.

Por ello, este instrumento de gestión ha tenido una amplia aceptación en el mundo y en la actualidad se la usa como una herramienta de apoyo en los procesos de toma de decisiones estratégicas. La EAE busca fomentar la integración de ambiente y sustentabilidad (incluidos aspectos ecológicos, sociales, institucionales y económicos), estableciendo condicionantes habilitantes para acoger futuras propuestas de desarrollo, así como agregar valor a la toma de decisiones a través del análisis de oportunidades y los riesgos que conllevan las opciones de desarrollo y mediante la transformación de problemas en oportunidades.

Esta herramienta es una forma de impulsar, además, la implementación de la Agenda 2030 de Naciones Unidas y sus 17 Objetivos de Desarrollo Sostenible, toda vez la misma promueve el abordaje integrado de las dimensiones de la sustentabilidad.

La EAE plantea una importante disquisición sobre el rol del estado, dado que una economía basada únicamente en mecanismos de mercado no estará direccionada a la aplicación de la EAE, ya que apunta a la regulación de los bienes ambientales a través de instrumentos de mercado. La EAE nace en la década del 60 cuando la planificación, como concepto, estaba sumamente enraizada en las autoridades, y se retoma hace algunas décadas cuando el

planeamiento vuelve a la escena central. El mercado es limitado para regular ciertas materias, y una de ellas es la ambiental.

Así, la EAE sobre la minería de litio se propone como un desafío relevante pero que podría realizar un aporte valioso al debate nacional sobre las opciones de desarrollo, que permita sentar bases sólidas sobre el modelo socioeconómico-ambiental que se pretende.

Referencias

- [1] Convenio de las Naciones Unidas sobre la Declaración de Río sobre el Medio Ambiente y el Desarrollo, 15 de junio de 1992, principio 4.
- [2] Bibiloni, Homero. "Ambiente y Política, Una visión integradora para gestiones viables". Ediciones RAP. Buenos Aires, 2008.
- [3] Sadler & Verheem, Strategic Environmental Assessment Status, challenges and future directions. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment, the EIA Commission. The Netherlands, 1996
- [4] Thérivel et al. Strategic Environmental Assessment, Earthscan Publications, Londres, 1992.
- [5] International Association for Impact Assessment (IAIA)
- [6] Banco Mundial (2005)
Las citas [4] [5] y [6] fueron extraídas de: Ministerio de Medio Ambiente de Chile, Guía de orientación para el uso de la evaluación ambiental estratégica en Chile, 2015. Disponible en: <http://portal.mma.gob.cl/wp-content/uploads/2015/12/Guia-de-orientacion-para-la-eae-en-Chile.pdf>
- [7] <http://servicios.infoleg.gob.ar/infolegInternet/anexos/330000-334999/331666/norma.htm>
- [8] <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
- [9] https://www.unece.org/fileadmin/DAM/env/eia/documents/EC_SEA-Directive/ec_0142_sea_directive_es.pdf
- [10] <https://www.boe.es/buscar/pdf/2013/BOE-A-2013-12913-consolidado.pdf>
- [11] Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación. Diagnóstico del estado de situación de la evaluación ambiental. 2018. Disponible en: https://www.argentina.gob.ar/sites/default/files/diagnostico_evaluacion_ambiental.pdf
- [12] Secretaría de Ambiente y Desarrollo Sustentable de la Nación. Guía para la Elaboración de una Evaluación Ambiental Estratégica. 2018. Aprobada por Resolución SAYDS N° 337/19. Disponible en: <https://www.argentina.gob.ar/ambiente/desarrollo-sostenible/evaluacion-ambiental/guias-de-evaluacion-ambiental/eae>
- [13] Disponible en: <http://sjconsulta.csjn.gov.ar/sjconsulta/documentos/getDocumentosExterno.html?idAnalisis=664195>
- [14] "LITIO EN LA ARGENTINA. Oportunidades y Desafíos para el desarrollo de la cadena de valor. Banco Interamericano de Desarrollo – BID", 2019
- [15] Fundación Cambio Democrático y Fundación Ambiente y Recursos Naturales, Ciudadanía Ambiental y Minería: herramientas para la transformación democrática de conflictos socioambientales. 2010. Disponible en <http://cambiodemocratico.org/portfolio-item/ciudadania-ambiental-y-mineria-2/>
Robledo, Juliana. Lumerman, Pablo. El conflicto minero: emergente de la nueva conflictividad socioambiental en Argentina. Informe Ambiental Anual 2009 FARN
Pueblos Catamarqueños en Resistencia y Autodeterminación (PUCARA). Conflictos por el agua en Antofagasta de la Sierra, provincia de Catamarca, frente a la explotación de litio en el Salar del Hombre Muerto Informe Ambiental Anual 2020 FARN. Disponible en: https://farn.org.ar/iafonline2020/wp-content/uploads/2020/06/IAF_ONLINE_2020_CAP_2_4_2_ok.pdf
- [16] RG-T3340: Development of lithium: Regional Platform for Sustainable Growth. <https://www.iadb.org/en/project/rg-t3340>

Bibliografía General:

i) Astorga Jorquera, Eduardo. "Sistema de Evaluación de Impacto Ambiental y Evaluación Ambiental Estratégica en los modelos latinoamericanos". Disponible en: <http://www.pnuma.org/gobernanza/documentos/VIProgramaRegional/9b%20PERS%20SEC%20REG%20Y%20L%20OC%20PARA%20DER%20AMB/41%20Astor%20ga%20SEIA%20y%20EAE.pdf>

ii) Barañao, Bustos Salvagno, Morales,

Palma Sierra, "Evaluación ambiental estratégica en el desarrollo de políticas de Estado". XXI Congreso Internacional del CLAD sobre la Reforma del Estado y de la Administración Pública, Santiago, Chile, noviembre 2016.

iii) CEPAL - Comisión Económica para América Latina y el Caribe (2009). Guía de evaluación ambiental estratégica. Gobierno de España.

iv) Comisión Nacional del Medio Ambiente (CONAMA) - Centro de Estudios del Desarrollo (CED). Informe Final de la Consultoría "Marco Conceptual Para La Implementación De La Evaluación Ambiental Estratégica (EAE) En Chile". 2010.

v) Corporación Andina de Fomento (CAF). "Metodología de Evaluación Ambiental y Social con Enfoque Estratégico EASE-IIRSA". 2010.

vi) Gómez Orea, Domingo. "Evaluación Ambiental Estratégica. Un Instrumento para Integrar el Medio Ambiente en la Elaboración de Planes y Programas". Ediciones Mundi-Prensa, 2007.

vii) Jiliberto, Rodrigo y Madriñán, Marcela Bonilla. "Guía de Evaluación Ambiental Estratégica". Bogotá, 2008. España, 2009.

viii) Ministerio de Medio Ambiente de Chile, "Guía de Evaluación Ambiental Estratégica para Instrumentos de Planificación Territorial". 2012.

ix) Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE). "La Evaluación Ambiental Estratégica. Una guía de buenas prácticas en la Cooperación para el Desarrollo." 2007.

x) Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) y el Instituto Internacional para el Desarrollo Sostenible (IIDS). "Manual de capacitación GEO para la realización de evaluaciones ambientales integrales y la elaboración de informes". 2007.

xi) Rinaldi, Gustavo. "La evaluación ambiental estratégica". Revista de Derecho Ambiental de Abeledo Perrot. 2012

INFORMACIÓN DE LOS AUTORES

+++++

Homero Bibiloni

Abogado. Especialista en Derecho Ambiental y en derecho administrativo. Director de la Especialización en Derecho Ambiental (FCJyS-UNLP). Titular Derecho Ambiental (UNAJ). Ex Subsecretario y Secretario de Ambiente de la Nación y presidente de ACUMAR. Capacitador y consultor público (municipios de la provincia de Buenos Aires, Provincias Argentinas, Perú, Bolivia). Ha ejecutado Proyectos CFI, PROFIP, BM, BID. Asesor en Organismos Binacionales (COBINABE, CARP).
hbibiloni8hmb@hotmail.com

Miguel B. Azarevich

Centro de Estudios Geológicos Andinos
CONICET
Universidad Nacional de Salta
Av. Bolivia 5150 – Salta - Argentina

CPA Principal CONICET, especialista informática y SIG, Instituto Superior de Correlación Geológica (INSUGEO) Centro de Estudios Geol. Andinos (CEGA-UNSa).

Guillermo Piovano

guillermopiovano@gmail.com

Abogado (UNLP). Magíster en Gestión del Desarrollo Sostenible (Universidad de Vigo). Especialista en Derecho Ambiental (UNLP). Consultor legal ambiental de organismos públicos nacionales, provinciales y municipales. Experto Legal ISO 14001 del IRAM. Ex Director de Asuntos Socioambientales de la Secretaría de Minería de La Nación. Docente Derecho Ambiental UNLP – UNAJ – UCALP.

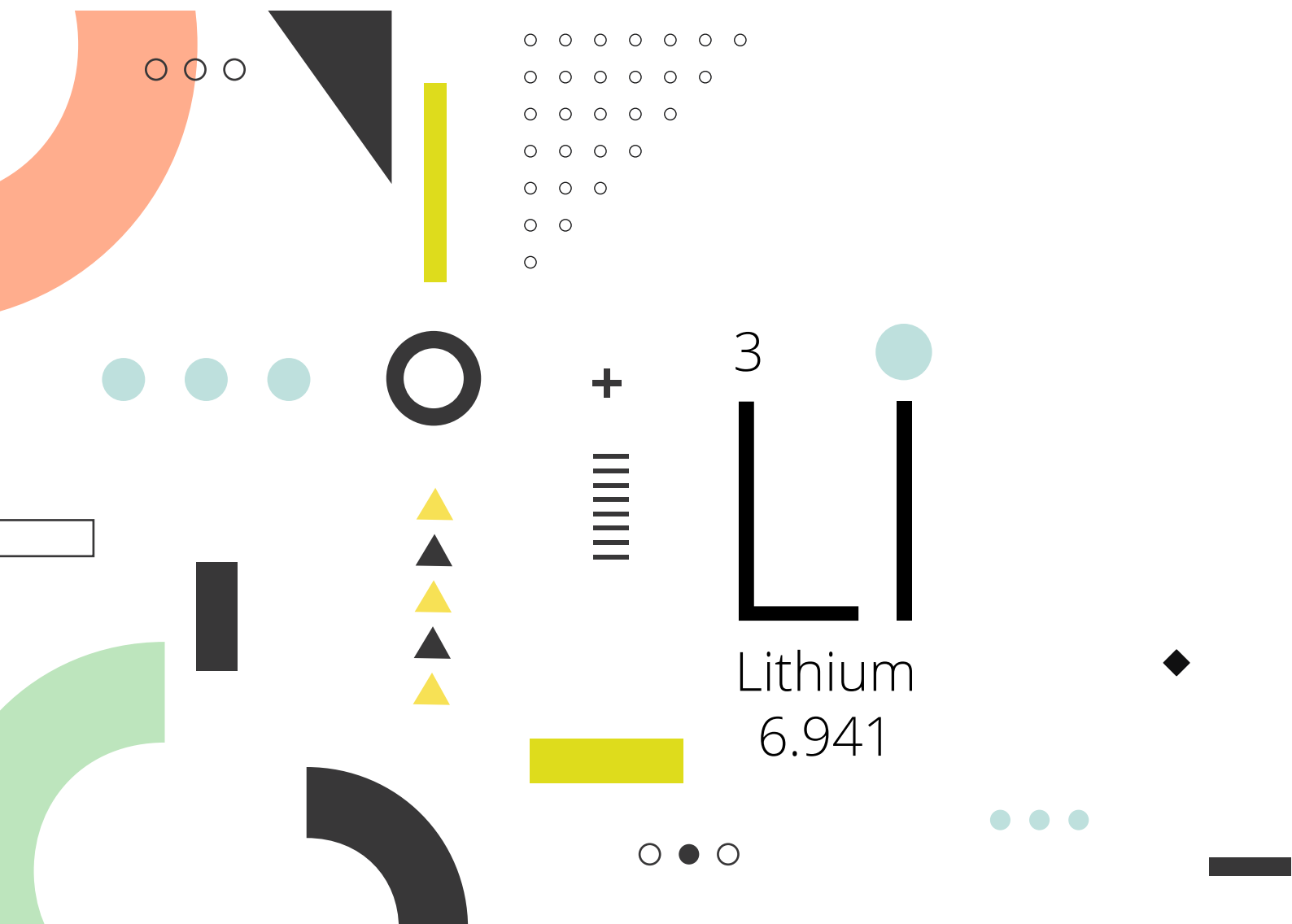
Los autores son miembros de la Mesa de litio de la UNLP desde la Especialización en Derecho Ambiental de Facultad de Ciencias Jurídicas y Sociales.

El artículo toma como base el Trabajo Final Integrador del coautor Guillermo Piovano en la Especialización en Derecho Ambiental de la Facultad de Ciencias Jurídicas y Sociales de la UNLP.

QUINTA PARTE

+++++

Material Bibliográfico para
el estudio de las propiedades y
aplicaciones de compuestos de litio



Clasificación de material bibliográfico para el estudio de las propiedades y aplicaciones de compuestos de litio

Rosana M. Romano y Carlos O. Della Védova

Resumen

La literatura científica que involucra compuestos formados por el elemento litio y sus aplicaciones alcanza a más de doscientas mil publicaciones.

Una clasificación aproximada puede apreciarse en el siguiente cuadro. Allí se observa que el enfoque saliente se orienta al estudio de las sustancias que contienen litio desde la perspectiva de la ciencia de los materiales, seguida de la fisicoquímica, electroquímica, diferentes enfoques químicos, combustibles y energía, física aplicada y física de la materia condensada. Esa misma clasificación se empleará en el presente capítulo para, arbitrariamente, clasificar temáticamente los datos publicados más relevantes. En el capítulo se incluirán también datos vinculados con especies conteniendo sodio, fundamentalmente en lo que respecta a los estudios de la aplicación tecnológica tendiente a la fabricación alternativa de baterías que emplean este átomo en sus compuestos.

Palabras clave: Litio; Bibliografía; Clasificación de propiedades; Impacto

Abstract

The scientific literature involving compounds formed by the element lithium and its applications reaches more than two hundred thousand publications.

An approximate classification can be seen in the following table. There it is observed that the outgoing approach is oriented to the study of substances that contain lithium from the perspective of materials science, followed by physical chemistry, electrochemistry, different chemical approaches, fuels and energy, applied physics and condensed matter physics. This same classification will be used in this chapter to arbitrarily classify thematically the most relevant published data. The chapter will also include data related to species containing sodium, mainly with regard to studies of the technological application for the alternative manufacture of batteries that use this atom in their compounds.

Keywords: Lithium; Bibliography; Properties classification; Impact

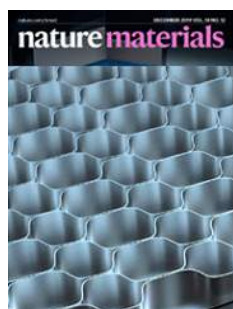
1. Introducción

El presente capítulo tiene como objetivo el de reseñar los avances científicos de la temática que involucra al elemento litio, y en menor medida sodio, fundamentalmente en referencia al diseño y elaboración de celdas de combustible amalgamando conocimientos existentes en disciplinas arbitrariamente definidas. El cuadro anterior servirá para establecer la literatura científica empleada como base. En los casos de superposición de las palabras claves definidas en el cuadro, los trabajos se listarán en la correspondiente a la de mayor número de citas.

56699 Ciencia de los materiales	30392 Química multidisciplinaria	15716 Nanociencia y nanotecnología	7799 Ciencia de los materiales, films de recubrimiento	7172 Óptica	6855 Física y química atómica y molecular	6257 Metalurgia e Ingeniería metalúrgica
49493 Fisicoquímica	21378 Combustibles, energía	12911 Química orgánica	6230 Neurociencias	5328 Ciencia Nuclear y Tecnología	4636 Polímeros	4252 Física multidisciplinaria
32474 Electroquímica	20747 Física aplicada	10785 Psiquiatría	6146 Farmacología Farmacia	4243 Ciencia de los materiales, cerámica	4146 Neurología clínica	3674 Química analítica
	18346 Física de la materia condensada	10639 Química nuclear e inorgánica	5796 Ingeniería química	4203 Ingeniería eléctrica y electrónica		

2. Clasificación de los trabajos reseñados

2.1. Ciencia de los materiales, fisicoquímica, electroquímica, física aplicada, física de la materia condensada, nanociencia y nanotecnología



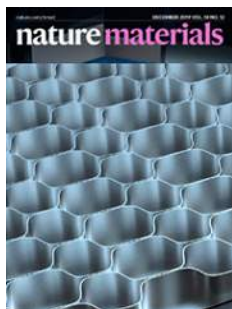
2.1.1. Materiales para capacitores electroquímicos

El artículo de mayor número de citas, más de 10500, es el que trata sobre materiales para capacitores electroquímicos [1].

En este trabajo los autores indican que los capacitores electroquímicos, también llamados supercapacitores, almacenan energía mediante adsorción de iones (capacitores electroquímicos de doble capa) o reacciones redox superficiales rápidas (pseudocapacitores). Los mismos pueden complementar o reemplazar las baterías en aplicaciones de almacenamiento y recolección de energía eléctrica, cuando se necesita una entrega o absorción de alta potencia. Se describe que se ha logrado una mejora notable en el rendimiento a través de los avances recientes en la comprensión de los mecanismos de almacenamiento de carga y el desarrollo de materiales nanoestructurados avanzados. El descubrimiento de que la desolvatación de iones ocurre en poros más pequeños que los iones solvatados ha llevado a alcanzar una mayor capacidad para capacitores electroquímicos de doble capa que emplean electrodos de carbono con poros subnanométricos, abriéndose así la posibilidad para diseñar dispositivos de alta densidad de energía utilizando una variedad de electrolitos. La combinación de nanomateriales pseudo-capacitivos, incluidos óxidos, nitruros y polímeros, con la última generación de

electrodos de litio nanoestructurados ha acercado la densidad de energía de los capacitores electroquímicos al de las baterías. La utilización de nanotubos de carbono con capacitores micro-electroquímicos más avanzados permite fabricar dispositivos flexibles y adaptables.

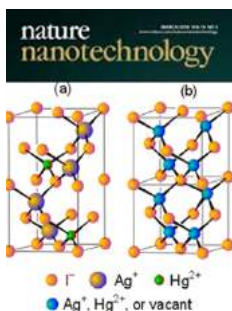
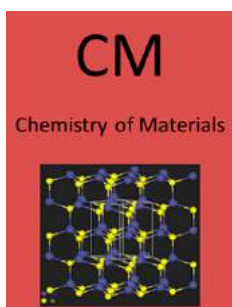
El modelado matemático y la simulación serán la clave del éxito en el diseño de los dispositivos de alta energía y potencia del futuro.



2.1.2. Materiales nanoestructurados para la conversión avanzada de energía y los diseños de almacenamiento

Otro trabajo relacionado, incluso publicado en la misma revista que el trabajo anterior, trata sobre el estudio de materiales nanoestructurados para dispositivos avanzados de conversión y almacenamiento de energía [2].

Los autores basan al trabajo argumentando que los nuevos materiales son la clave de los avances fundamentales en la conversión y almacenamiento de energía, los cuales son vitales para enfrentar el desafío del calentamiento global y la naturaleza finita de los combustibles fósiles. Los nanomateriales, en particular, ofrecen propiedades únicas o combinaciones de propiedades como electrodos y electrolitos en una gama de dispositivos de energía. La revisión describe algunos desarrollos en el descubrimiento de nanoelectrolitos y nanoelectrodos para baterías de litio, pilas de combustible y supercapacitores. Se destacan las ventajas y desventajas de la nanoescala en el diseño de materiales para dichos dispositivos.



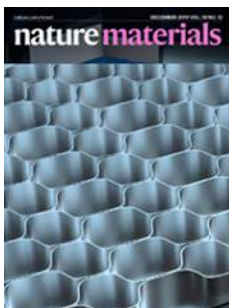
2.1.3. Desafío para la construcción de baterías de litio recargables

En el trabajo que trata sobre los desafíos para las baterías recargables de Li los autores enfocan la temática hacia el empleo de vehículos eléctricos [3].

Se requiere entonces del desarrollo de un electrolito no inflamable con una diferencia de energía mayor entre su orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) y el último orbital molecular ocupado (HOMO) o un constituyente (o aditivo) que puede desarrollar rápidamente una capa interfacial sólido/electrolito para evitar el recubrimiento de Li sobre un ánodo de carbono durante una carga rápida de la batería. Para construir una batería de potencia se necesita una alta conductividad de iones Li^+ ($\sigma(\text{Li}) > 10^{-4} \text{ S/cm}$) en el electrolito y a través de la interface electrodo/electrolito. También resulta importante un aumento en la densidad de la energía almacenada. Seguramente diseñar un ánodo mejor que el carbono puede ser poco probable, pero el carbono requiere la formación de una interface sólido/electrolito, lo que implica una pérdida irreversible de capacidad. El diseño de un cátodo compuesto de materiales ambientalmente aptos y de bajo costo que tenga su potencial electroquímico bien adaptado al nivel HOMO del electrolito y que permita el acceso a dos átomos de Li por catión de metal de transición aumentaría la densidad de energía, pero representa un desafío complicado. La compatibilidad química de la batería debe permitir una larga vida útil.

2.1.4. Baterías de Li-O-2 y Li-S con alta capacidad de almacenamiento

También relacionado es el trabajo que sobre sistemas de baterías Li-O-2 y Li-S con alto almacenamiento de energía se publicó durante el



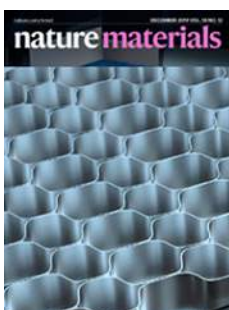
año 2012.

A esa altura de los conocimientos las baterías de iones de litio habían transformado la electrónica y se avizoraba un papel clave en la electrificación del transporte [4].

Sin embargo, el mayor almacenamiento de energía posible para las baterías de iones de litio resultaba insuficiente para las necesidades a largo plazo de la sociedad, por ejemplo, los vehículos eléctricos de largo alcance. Sobrepasar el horizonte de las baterías de iones de litio resultaba un desafío formidable. Los autores del trabajo mencionan que habrían pocas opciones. Se consideraron dos: Li-aire (O-2) y Li-S. La energía que puede almacenarse en la batería Li-aire (a base de electrolitos acuosos o no acuosos) y de Li-S se discuten en profundidad en el trabajo, al igual que los obstáculos importantes a superarse para que esas baterías tengan éxito. Los avances científicos fundamentales en la comprensión de las reacciones que ocurren en las celdas, así como los nuevos materiales, son claves para superar estos obstáculos. Los beneficios potenciales de los sistemas Li-aire y Li-S justifican el esfuerzo continuo de investigación que será necesario.

2.1.5. Ánodos de baterías de litio de alto rendimiento con nano-cables de silicio

Los autores puntualizan sobre el gran interés existente en el desarrollo de baterías de litio recargables con mayor capacidad de energía y una vida útil más larga para aplicaciones en dispositivos electrónicos portátiles, vehículos eléctricos y dispositivos médicos implantables [5]. El silicio es un material anódico atractivo para las baterías de litio porque tiene un bajo potencial de descarga y la mayor capacidad de carga teórica conocida. Aunque el valor sea más de diez veces mayor que los ánodos de grafito existentes, y mucho más grande que varios materiales de nitruros y óxidos, los ánodos de silicio tienen aplicaciones limitadas porque el volumen de silicio cambia en un 400 % con la inserción y extracción de litio, dando como resultado su pulverización. En el trabajo se demuestra que los electrodos de batería de nanocables de silicio evitan estos problemas, ya que pueden soportar grandes deformaciones sin pulverización, proporcionan un buen contacto electrónico y conducción, y muestran distancias cortas de inserción de litio. Se alcanzó así la capacidad de carga teórica para los ánodos de silicio manteniendo una capacidad de descarga cercana al 75 % de este máximo, con poco deterioro durante el ciclo.



2.1.6. Un cátodos nanoestructurado altamente ordenado de carbono-azufre para ser empleado en baterías de litio-azufre

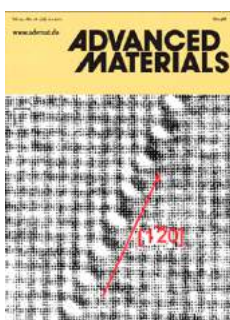
La batería de Li-S ha estado bajo un intenso estudio durante más de dos décadas, ya que ofrece la posibilidad de altas capacidades y densidades teóricas de energía que alcanzan hasta un factor cinco más allá de los sistemas convencionales de iones litio [6]. Los autores informan sobre la factibilidad de abordar tales capacidades mediante la preparación de compuestos entrelazados altamente ordenados. La estructura de carbono mesoporosa conductora restringe con precisión el crecimiento de nanofilas de azufre dentro de sus canales y genera un contacto eléctrico esencial con el azufre aislante. La estructura proporciona acceso a la entrada/salida de Li^+ para la reactividad con el azufre, y la hipótesis es que la inhibición cinética de la difusión dentro de la estructura y las propiedades de sorción del carbono ayudan a atrapar

los polisulfuros formados durante la reacción redox. La modificación polimérica de la superficie de carbono proporciona además un gradiente químico que retarda la difusión de estos aniones grandes fuera del electrodo, lo que facilita una reacción más completa. Se alcanzan capacidades reversibles significativas. El proceso de ensamblaje es simple y de amplia aplicación, y ofrece conceptualmente nuevas oportunidades para que los investigadores de materiales encuentren un diseño personalizado que se pueda extender a muchos materiales de electrodos diferentes.



2.1.7. Materiales de carbono para el almacenamiento electroquímico de energía en capacitores

En esta investigación se considera el almacenamiento electroquímico de energía en diversos materiales de carbono (carbonos activados, aerogeles, xerogeles, nanoestructuras) utilizados como electrodos condensadores [7]. Se presentan diferentes tipos de condensadores con una atracción electrostática pura y/o efectos de pseudocapacidad. El rendimiento en varios electrolitos se estudia teniendo en cuenta el diferente rango de voltaje de funcionamiento (1 V para soluciones acuosas y 3 V para soluciones apróticas). Se realizan ensayos para estimar el papel de los micro y mesoporos durante la carga de la doble capa eléctrica en ambos tipos de soluciones electrolíticas para las cuales la conductividad eléctrica y el tamaño de los iones solvatados son diferentes. El efecto de la pseudocapacidad, para maximizar la capacidad total, está especialmente documentado. Los carbonos modificados químicamente por un tratamiento de oxidación fuerte representan una región muy bien definida de propiedades de pseudocapacidad debido a las reacciones redox faradaicas de rica funcionalidad superficial. Los polímeros conductores (polianilina, polipirrol, derivados de politiofeno) y partículas metálicas oxidadas (Ru, Mn, Co,...) depositadas sobre los carbonos también generan la mejora de la capacidad final a través de efectos de pseudocapacidad faradaica. También se discute la evaluación del rendimiento del capacitor mediante diferentes técnicas, por ejemplo, voltamperometría, espectroscopia de impedancia y características de carga/descarga.



2.1.8. Materiales avanzados para el almacenamiento de energía

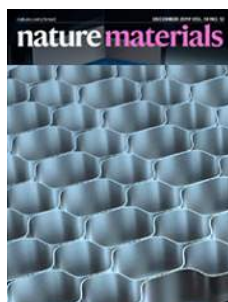
El estudio indica que la popularización de la electrónica portátil y de los vehículos eléctricos en todo el mundo estimula el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía, como baterías y supercondensadores, tendientes a generar una mayor densidad de potencia y densidad de energía, que dependen significativamente del avance de los nuevos materiales utilizados en estos dispositivos [8]. Además, los materiales de almacenamiento de energía desempeñan un papel clave en el uso eficiente, limpio y versátil de la misma, y son cruciales para el aprovechamiento de las energías renovables. Por lo tanto, los materiales de almacenamiento de energía cubren una amplia gama de especies y han recibido mucha atención desde la investigación y el desarrollo hasta la industrialización. En esta revisión, en primer lugar, se ofrece una introducción general a varios sistemas típicos de almacenamiento de energía, incluidos el almacenamiento de energía térmica, mecánica, electromagnética, de hidrógeno y electroquímica. Luego se presenta en detalle el estado actual de los materiales de almacenamiento de hidrógeno, de alto rendimiento para aplicaciones a bordo y los materiales de almacenamiento de energía electroquímica para baterías de iones de litio y supercondensadores. Se discuten las

estrategias para desarrollar estos materiales avanzados de almacenamiento de energía, incluida la nanoestructuración, la microcombinación, la hibridación, el control de la estructura de los poros, el diseño de la configuración, la modificación de la superficie y la optimización de la composición. Finalmente, se destacan las tendencias y perspectivas futuras en el desarrollo de materiales avanzados de almacenamiento de energía.



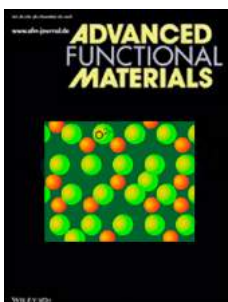
2.1.9. Baterías de litio: estatus, prospectiva y futuro

Las baterías de litio, aportan los autores, se caracterizan por una alta energía específica, alta eficiencia y larga vida. Estas propiedades únicas han hecho que las baterías de litio sean las fuentes de energía elegidas para el mercado de productos electrónicos de consumo con una producción del orden de miles de millones de unidades por año [9]. También se espera que estas baterías desempeñen un papel destacado como sistemas ideales de almacenamiento electroquímico en plantas de energía renovable, así como sistemas de energía para vehículos sostenibles, como vehículos híbridos y eléctricos. Sin embargo, ampliar la tecnología de la batería de litio para estas aplicaciones sigue siendo problemático ya que problemas como la seguridad, los costos, la amplia franja de temperaturas operativas y la disponibilidad de materiales aún no se han resuelto. Esta revisión se centra primero en el estado actual de la tecnología de baterías de litio, luego en su desarrollo futuro cercano y finalmente examina nuevas direcciones importantes destinadas a lograr saltos cuánticos en el contenido de energía y potencia.



2.1.10. Fosfato olivinas electrónicamente conductoras como electrodos de almacenamiento de litio

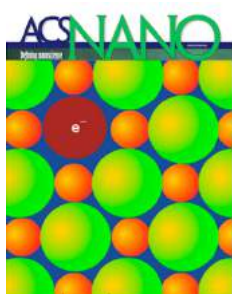
Los fosfatos de metales de transición y litio han ganado un gran interés como cátodos de almacenamiento para baterías de litio recargables debido a su alta densidad de energía, bajo costo de materias primas, respeto al medio ambiente y seguridad [10]. Su principal limitación ha sido el valor extremadamente bajo de la conductividad eléctrica que, hasta la publicación del trabajo, se cree que es intrínseca a esta familia de compuestos. En este trabajo se demuestra que la ausencia controlada de estequiometría definida de cationes combinada con un dopaje de la solución sólida por metales supervalentes al Li^+ aumenta la conductividad eléctrica de LiFePO_4 en un factor del orden de 10^8 . Los materiales resultantes muestran una densidad de energía casi teórica a bajos valores carga/descarga, y retienen una capacidad significativa con poca polarización a valores muy altos. En un diseño de celda convencional, se pudieron desarrollar baterías de litio con la mayor densidad de potencia hasta la fecha de la publicación.



2.1.11. Baterías de ion sodio

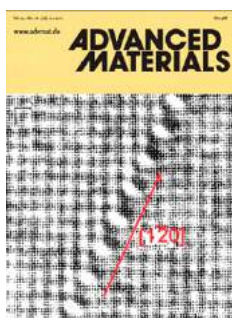
En este trabajo se revisa el estado de las baterías de iones de sodio a temperatura ambiente, a la luz de los desarrollos recientes en materiales de ánodos, electrolitos y cátodos [11]. Estos dispositivos, aunque se encontraban en una etapa temprana de desarrollo, resultaban prometedores para aplicaciones de almacenamiento en red a gran escala debido a la abundancia y al muy bajo costo de los precursores que contienen sodio utilizado para fabricar los componentes. El conocimiento de la ingeniería desarrollado recientemente para baterías de iones de litio de gran suceso se puede aprovechar para garantizar un rápido progreso en el área, aunque se

necesitarán diferentes materiales de electrodos y electrolitos para los sistemas de intercalación dual basados en sodio. En particular, deben identificarse nuevos materiales anódicos, ya que el ánodo de grafito, comúnmente utilizado en los sistemas de litio, no intercala al sodio en un grado apreciable. Se encuentra disponible una gama más amplia de opciones para cátodos, que incluyen óxidos de metales de transición en capas y compuestos polianiónicos. Los desarrollos recientes de electrodos son alentadores, pero se necesita, agregan los autores, mucha investigación, particularmente en electrolitos nuevos, y en la comprensión de la naturaleza de las películas formadas. Los cálculos de modelado de ingeniería de la densidad de energía de la batería de iones de Na^+ proyectan valores interesantes.



2.1.12. Progreso, desafíos y oportunidades en materiales bidimensionales más allá del grafeno

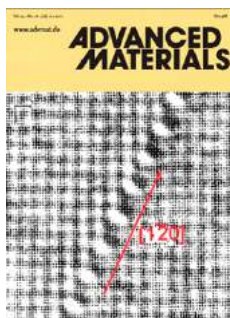
El éxito del grafeno ha demostrado que es posible crear capas estables, de un solo átomo o de pocos átomos de espesor de materiales de van der Waals, y también que estos materiales pueden exhibir propiedades interesantes y tecnológicamente útiles [12]. Se revisa en el trabajo el estado del arte de los materiales 2D que van más allá del grafeno. Inicialmente, se describen las diferentes clases químicas de materiales 2D y se discuten las diversas estrategias para preparar materiales de ensamblaje de una capa, pocas capas y capas múltiples en solución, en sustratos y a mayor escala. Además, los autores presentan una guía experimental para identificar y caracterizar materiales de una sola capa, así como también esbozan técnicas emergentes que producen información tanto local como global. Describen las diferencias que ocurren en la estructura electrónica entre varias capas y la capa única y discuten varios métodos para ajustar las propiedades electrónicas mediante la manipulación de la superficie. Finalmente, destacan las propiedades y ventajas de los materiales 2D de una, pocas y muchas capas en transistores de efecto de campo, troncales de espín, termoeléctricos y aislantes topológicos, entre otras muchas aplicaciones.



2.1.13. Micro-/nanoestructuras huecas: síntesis y aplicaciones

Quizás el ejemplo más conocido de las micro-/nanoestructuras sea el empleo de partículas huecas de cenizas generadas a partir de centrales eléctricas de carbón como reemplazo parcial del cemento Portland, para producir concreto con mayor resistencia y durabilidad [13]. Esta revisión está dedicada al progreso realizado en la última década en la síntesis y aplicaciones de huecos del tipo micro/nano estructuras. En el trabajo se describe una descripción completa de las estrategias sintéticas para estructuras huecas. Estas se clasifican en términos generales en cuatro ítems, que incluyen enfoques bien establecidos, como los métodos convencionales de modelación, así como los nuevos métodos emergentes basados en una plantilla de sacrificio y la síntesis sin plantilla. El éxito en cada uno de ellos ha inspirado múltiples variaciones que continúan impulsando la rápida evolución de la disciplina. Por lo tanto, la revisión se enfoca en los fundamentos de cada proceso, señalando ventajas y desventajas cuando sea apropiado.

También se discuten las estrategias para generar estructuras huecas más complejas, como las estructuras huecas de tipo sonajero y no esféricas. Se revisan las aplicaciones de estructuras huecas en baterías de litio, catálisis y detección, y aplicaciones biomédicas.



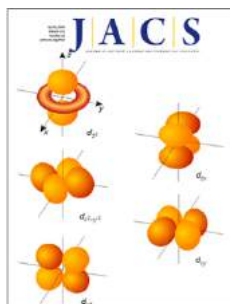
2.1.14. Materiales de inserción de electrodos para baterías de litio recargables

Esta contribución es un Review escrito sobre la temática del título [14]. El rendimiento y la seguridad de las baterías recargables dependen en gran medida de los materiales utilizados. Se revisan los materiales de inserción de litio adecuados para generar electrodos de inserción negativos y positivos. Se discuten las tendencias futuras, como materiales alternativos, para lograr cargas específicas altas.

2.1.15. Importante almacenamiento reversible de Li de familias de nanoesferas de grafeno para su uso en baterías recargables de iones de litio

En este trabajo se investigaron las propiedades de almacenamiento de litio en los materiales de nanoesferas de grafeno (GNS) como materiales anódicos de alta capacidad para baterías secundarias de litio recargables (LIB) [15]. El grafito es un material anódico práctico utilizado para LIB debido a su capacidad para la intercalación reversible de iones de litio en los cristales en capas. Las similitudes estructurales de GNS con el grafito pueden proporcionar otro tipo de compuestos anódicos de intercalación. Si bien la adaptación de litio en estos compuestos en capas está influenciada por la separación de capas entre las nanohojas de grafeno, el control de la distancia entre láminas de intergrafeno a través de moléculas interactivas como los nanotubos de carbono (CNT) o los fullerenos (C-60) podría resultar crucial para la mejora de capacidad de almacenamiento. Se descubrió que la capacidad específica de GNS era mucho mayor que la del grafito, y esta se incrementó aún más mediante la incorporación de macromoléculas de CNT y C-60 a las GNS.

2.2. Química multidisciplinaria

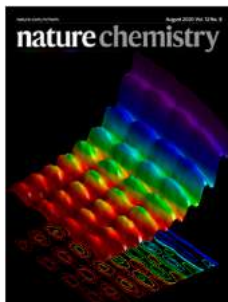


2.2.1 Conversión de luz en electricidad mediante complejos sensibilizadores de transferencia de carga cis-X₂Bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio (II) (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ y SCN⁻) sobre electrodos nanocristalinos de TiO₂

El estudio asevera que los complejos cis-X₂Bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rute-nio(II) (X = Cl⁻, Br⁻, I⁻, CN⁻ y SCN⁻) fueron preparados y caracterizados con respecto a su absorción, luminiscencia y comportamiento redox [16]. Estas especies actúan como sensibilizadores eficientes de transferencia de carga para películas de TiO₂ nanocristalinas de área superficial interna muy alta (factor de rugosidad aproximado de 1000), preparadas por sinterización de partículas de titanio coloidal de 15-30 nm en un soporte de vidrio conductor. Se encontró que el rendimiento del cis-di(tiocianato) Bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato) rutenio (II) es sobresaliente y no tiene comparación con ningún otro sensibilizador conocido. Las películas de TiO₂ nanocristalinas recubiertas con una monocapa del complejo atrapan la luz visible de manera muy eficiente, su umbral de absorción está en la cercanía de los 800 nm.

La conversión de fotones incidentes en corriente eléctrica es casi cuantitativa en un amplio rango espectral. Estas películas se incorporaron en una celda solar regenerativa de capa delgada equipada con un contra electrodo reflector de luz. Se obtuvieron fotocorrientes de cortocircuito relativamente altas simulando luz solar con yoduro de

litio/triioduro en acetonitrilo o acetonitrilo / 3-metil-2-oxazolidinona como electrolito redox. El fotovoltaje de circuito abierto fue de 0,38 V y aumentó a 0,72 V al tratar la película cubierta con el colorante 4-terc-butilpiridina. Con este sistema se logró una eficiencia del 10 % para la conversión de energía solar en eléctrica. Por primera vez, un dispositivo basado en un simple absorbente de luz molecular alcanza una eficiencia de conversión proporcional al de las celdas fotovoltaicas convencionales basadas en silicio.



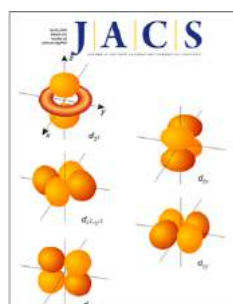
2.2.2. La química de las nanocapas de dicalcogenuros de metales de transición en capas bidimensionales

Los arreglos bidimensionales ultradelgados de dicalcogenuros de metales de transición (TMD) en capas son fundamentales y tecnológicamente interesantes [17]. Los investigadores manifiestan que a diferencia de las láminas de grafeno, estos arreglos son químicamente versátiles. Los TMD, ya sean mono o de pocas capas, obtenidos a través de la exfoliación de materiales a granel o de síntesis, son semiconductores directos cuya banda de energía prohibida, así como el tipo de portador (tipo n o p), varía entre los compuestos dependiendo de su composición, estructura y dimensionalidad. En esta revisión, los autores describen cómo la estructura electrónica ajustable de los TMD los convierte en atractivos para una variedad de aplicaciones. Los mismos han sido investigados como electrocatalizadores químicamente activos para la evolución de hidrógeno e hidrosulfuración, así también como materiales eléctricamente activos en optoelectrónica. Sus morfologías y propiedades también son ventajosas para aplicaciones de almacenamiento de energía, como electrodos para baterías de iones de litio y como supercondensadores.



2.2.3. Baterías de litio y materiales catódicos

En este review el autor describe en detalle diferentes clases de baterías de litio [18]. Ya en la época de su publicación la industria de producción observaba un crecimiento dinámico, habiendo ingresado en áreas como la computación, la telefonía celular y cámaras fotográficas. El paso a considerar era entonces el escalado hacia la utilización de vehículos híbridos. El presente es un trabajo que abarca desde un enfoque básico y explicativo hasta la profundidad de la temática.



2.2.4. La batería recargable de ion litio: una perspectiva

Cada celda de una batería almacena energía eléctrica como energía química en dos electrodos, uno reductor y otro oxidante, separados por un electrolito que transfiere el componente iónico de la reacción química dentro de la celda e impulsa al componente electrónico fuera de la batería [19]. Continúan los investigadores relatando que la salida de descarga es una corriente eléctrica externa I a un voltaje V durante un tiempo Δt . La reacción química de una batería recargable debe ser reversible en la aplicación de una corriente I y un voltaje V . Los parámetros críticos de una batería recargable son la seguridad, la densidad de energía que puede almacenarse en una entrada de energía específica y recuperarse en su salida, el ciclo y la vida útil, la eficiencia de almacenamiento y el costo de fabricación. Las baterías recargables convencionales a temperatura ambiente tienen electrodos sólidos y un electrolito líquido. El electrodo positivo consiste de una estructura en la cual el catión móvil de trabajo se inserta de forma reversible sobre un rango finito de solución sólida. El rango de solución sólida, que se reduce a una corriente más alta por la velocidad de

transferencia del ion de trabajo a través de las interfaces electrodo / electrolito y dentro del huésped, limita la cantidad de carga por unidad de fórmula de electrodo que se puede transferir a lo largo del tiempo $\Delta t = \Delta t (I)$. Además, la diferencia entre las energías LUMO y HOMO del electrolito, es decir, la ventana energética del electrolito, determina el voltaje máximo para una larga vida útil y muchos ciclos de vida. El voltaje estable máximo con un electrolito acuoso es de 1,5 V. La batería recargable de iones de litio utiliza un electrolito orgánico con una ventana más grande, que aumenta la densidad de la energía almacenada para un Δt determinado. Los potenciales electroquímicos de ánodo o cátodo fuera de la ventana del electrolito pueden aumentar, pero requieren la formación de una capa superficial pasivante que debe ser permeable al catión Li^+ y capaz de adaptarse rápidamente al área de superficie del electrodo variable a medida que el electrodo cambia de volumen durante el ciclo. Una capa superficial pasivante se suma a la impedancia de la transferencia de Li^+ a través de la interfaz electrodo / electrolito y reduce la vida útil del ciclo de una celda de batería. Además, la formación de una capa de pasivación en el ánodo sustrae Li del cátodo irreversiblemente en una carga inicial, disminuyendo aún más el valor Δt reversible. Estos problemas más el costo del control de calidad del desarrollo constituyen la parte limitante para la fabricación de baterías recargables de iones litio que pueden competir con el motor de combustión interna para alimentar automóviles eléctricos y que pueden proporcionar el almacenamiento de bajo costo necesario de la energía eléctrica generada por fuentes renovables como el viento y/o energía solar. Los químicos están contribuyendo a las mejoras incrementales de la estrategia convencional al investigar y controlar las capas de pasivación de los electrodos, mejorando la velocidad de transferencia de Li^+ a través de las interfaces de electrodos / electrolitos, identificando electrolitos más versátiles mientras conservan una conductividad de Li^+ $\sigma_{\text{Li}} > 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$, sintetizando morfologías de electrodos que reducen el tamaño de las partículas activas al tiempo que las fijan en colectores de corriente de gran superficie accesible por el electrolito, reducen el costo de fabricación de celdas, diseñan ánodos de reacción de desplazamiento de mayor capacidad que permiten una carga segura y rápida, y diseñando cátodos alternativos. Sin embargo, se necesitan nuevas estrategias para las baterías que van más allá de la alimentación de dispositivos portátiles, como el uso de electrodos con centros redox de dos electrones; reemplazar los hospedadores catódicos por materiales que experimentan reacciones de desplazamiento (por ejemplo, azufre) por cátodos líquidos que pueden contener moléculas redox de flujo, o por catalizadores para cátodos de aire; y desarrollar una membrana separadora de electrolito sólido / Li^+ que permita el empleo de un electrolito líquido orgánico y otro acuoso en los lados del ánodo y el cátodo, respectivamente. Existen oportunidades para que el químico reúna la química de los óxidos y de los polímeros o el grafeno en morfologías imaginativas.



2.2.5. Desafíos en el desarrollo de baterías de ion litio avanzadas: una revisión

La tecnología de baterías de iones de litio se ha vuelto muy importante en los últimos años, ya que estas baterías son muy prometedoras como fuentes de energía que nos pueden llevar a la revolución del vehículo eléctrico (EV), aseveraban los autores de esta obra al momento de escribir este trabajo [20]. El desarrollo de nuevos materiales para baterías de iones de litio es el foco de investigación en grupos

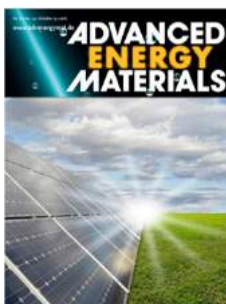
prominentes en el campo de la ciencia de materiales en todo el mundo. El desarrollo de las baterías de iones litio pueden considerarse como el éxito más impresionante de la electroquímica moderna en las últimas dos décadas. Alimentan la mayoría de los dispositivos portátiles de la actualidad y parecen superar las barreras psicológicas contra el uso de dispositivos de alta densidad de energía de mayor escala para aplicaciones más exigentes, como el EV. Dado que este campo avanza rápidamente y atrae a un número creciente de investigadores, es importante proporcionar actualizaciones periódicas y oportunas de esta tecnología en constante cambio. En esta revisión, los autores describen los aspectos clave de las baterías de iones de litio: la ciencia básica detrás de su funcionamiento, los componentes más relevantes, los ánodos, los cátodos, las soluciones de electrolitos, así como las direcciones futuras importantes para la I + D de las baterías de iones litio avanzadas para los usos más exigentes como EV y aplicaciones de nivelación de carga.

2.3. Combustibles, energía



2.3.1. Baterías de iones Na^+ , avances recientes y desafíos actuales para convertirlas en sistemas de almacenamiento de energía de bajo costo

Los autores del presente trabajo expresan que la producción y el almacenamiento de energía se han convertido en cuestiones clave relacionadas con nuestro bienestar cotidiano [21]. Los desafíos actuales para las baterías son dobles. En primer lugar, la demanda creciente de sistemas de alimentación de dispositivos electrónicos portátiles y vehículos sin emisiones estimula la investigación hacia sistemas de alta energía y alto voltaje. En segundo lugar, se requieren baterías de bajo costo para avanzar hacia las redes eléctricas inteligentes que integran el flujo de energía discontinua de fuentes renovables, optimizando el rendimiento de las fuentes de energía limpia. Las baterías de iones Na pueden ser la clave para el segundo punto, debido a la gran disponibilidad de sodio, su bajo precio y la similitud referente a la química de inserción de Li y Na. A pesar de la menor densidad de energía y voltaje que proporcionan las tecnologías basadas en iones Na, pueden enfocarse en aplicaciones donde el requisito de peso y naturaleza sea menos drástico, como el almacenamiento de la red eléctrica. Se debe realizar mucho trabajo en el campo del ion Na para ponerse al día con la tecnología del ion Li. Los materiales catódicos y anódicos deben ser optimizados y los nuevos electrolitos serán el punto clave para el éxito del ion Na. Esta revisión reúne los conocimientos actualizados sobre los materiales de las baterías de iones Na, con el objetivo de proporcionar una visión amplia de los sistemas que ya se han explorado y un punto de partida para la nueva investigación sobre esta tecnología de baterías.



2.3.2. Materiales de electrodos para baterías de iones de sodio recargables: posibles alternativas a las baterías actuales de iones de litio

Los autores consignan que las baterías de iones litio (Li) (LIB) han gobernado el mercado actual mundial de baterías recargables debido a su excelente capacidad de energía y potencia [22]. En particular, se destacó el papel de la LIB en la habilitación de vehículos eléctricos (VE) para reemplazar los vehículos actuales propulsados por derivados de

petróleo a fin de reducir el uso de los recursos petroleros y la generación de gases como CO_2 . A diferencia del Li, el Na es uno de los elementos más abundantes en la Tierra y exhibe propiedades químicas similares al Li, lo que indica que la química del Na podría aplicarse a un sistema de batería similar. En las décadas de 1970 y 1980 se investigaron los electrodos de iones de litio y sodio, pero la mayor densidad de energía de las celdas de iones litio los hizo más aplicables a dispositivos electrónicos portátiles pequeños, y los esfuerzos de investigación para baterías recargables se han concentrado principalmente en LIB desde entonces. Recientemente, el interés de la investigación en las baterías de iones Na (NIB) ha emergido nuevamente, impulsado por nuevas aplicaciones con requisitos diferentes a los de la electrónica portátil y para abordar la preocupación existente sobre la abundancia de Li. En este artículo, se revisa brevemente los materiales de electrodo negativo y positivo en NIB. Si bien el voltaje es generalmente más bajo y el cambio de volumen después de la extracción o inserción de Na es mayor para los electrodos de intercalación de Na, en comparación con sus equivalentes de Li, la capacidad de potencia puede variar según las estructuras cristalinas. Se concluye que la NIB rentable puede reemplazar parcialmente a LIB, pero requiere mayor investigación y mejoras.



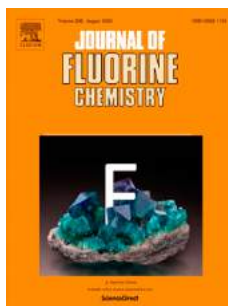
2.3.3. Baterías estacionarias de iones sodio a temperatura ambiente para el almacenamiento de energía eléctrica a gran escala

En este trabajo se reporta que las baterías estacionarias de iones sodio a temperatura ambiente han atraído una gran atención, particularmente en aplicaciones de almacenamiento de energía eléctrica a gran escala para generar energía renovable y ser empleadas en redes inteligentes debido a los enormes recursos existentes de sodio y su bajo costo [23]. En este artículo, se revisan brevemente una variedad de materiales de electrodos, incluidos cátodos y ánodos, así como electrolitos para baterías estacionarias de iones sodio a temperatura ambiente. Se comparan la diferencia en el comportamiento de almacenamiento entre Na y Li en sus electrodos análogos y se resumen los mecanismos de almacenamiento de sodio en los materiales de electrodo disponibles. Esta revisión también incluye algunos resultados nuevos del grupo y nuevas ideas sobre el desarrollo de materiales novedosos. Se señalan también algunas perspectivas y direccionamientos sobre el diseño de mejores materiales para aplicaciones prácticas en base al conocimiento de la literatura y experiencia del grupo autor de la publicación. A través de esta extensa revisión de la literatura, la búsqueda de electrodos y materiales electrolíticos adecuados para baterías estacionarias de iones sodio continúa siendo un desafío. Sin embargo, después de intensos esfuerzos de investigación, los responsables del trabajo aseguran que las baterías de iones sodio de bajo costo, larga duración y temperatura ambiente serán prometedoras para aplicaciones en sistemas de almacenamiento de energía a gran escala en un futuro próximo.

2.4. Química orgánica

2.4.1. Materiales de electrodos a base de flúor para dispositivos avanzados de almacenamiento de energía

Los autores expresan que el almacenamiento y la conversión de energía



se han convertido en un área principal de investigación para abordar tanto las preocupaciones sociales con respecto al medio ambiente y las aplicaciones tecnológicas, como el alcance de un conjunto cada vez mayor de dispositivos electrónicos portátiles [24]. Este artículo revisa el empleo de materiales de electrodos a base de flúor en dispositivos de almacenamiento de energía. La mayoría de las aplicaciones de almacenamiento y conversión de energía para materiales a base de flúor reside en la química actual y futura de las baterías de litio. El uso de fluoruros, ya sea como recubrimientos o en la formación de oxifluoruros, ha representado un marcado aumento de la estabilidad y el desarrollo morfológico de los electrodos para su uso en baterías de iones de litio. Los fluoruros puros, a pesar de sus propiedades aislantes intrínsecas, han demostrado la capacidad de exhibir densidades de energía excepcionales y presentan el potencial de abrir perspectivas a la futura tecnología de baterías de litio de alta energía.

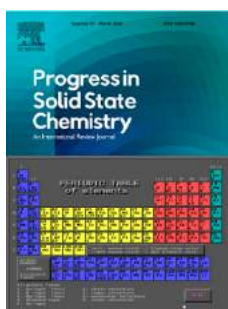
2.5. Psiquiatría



2.5.1 Un estudio doble ciego controlado con placebo de lamotrigina en monoterapia de pacientes ambulatorios con depresión bipolar I. Grupo de estudio Lamictal 602

Los compuestos de litio se emplean también en psiquiatría. Los autores del presente trabajo abogan por la necesidad de contar con más opciones para el tratamiento de la depresión bipolar [25]. Manifiestan que los antidepresivos disponibles actualmente pueden aumentar riesgos maniáticos mientras que los estabilizadores del estado de ánimo parecen ser menos efectivos en el tratamiento de la depresión que en el de la manía. Los datos preliminares sugieren que la lamotrigina, un establecido medicamento antiepiléptico, puede ser efectivo tanto para la depresión como para la manía asociada con el trastorno bipolar. Este es el primer estudio multicéntrico controlado.

2.6. Química nuclear e inorgánica



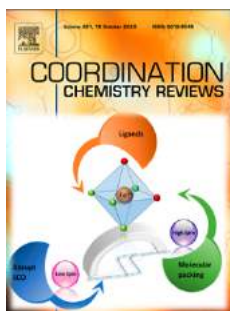
2.6.1. Óxidos de manganeso para baterías de litio

Los óxidos de manganeso han sido revisados por los autores en el contexto de su aplicación como electrodos para baterías de litio recargables [26]. El trabajo destaca la diversidad de tipos de estructuras que se encuentran en la familia de óxidos de manganeso y cómo las diferencias en la estructura afectan los perfiles electroquímicos de las celdas $\text{Li/Li}_x\text{MnO}_2$.

Los problemas asociados con la inestabilidad de los dióxidos de manganeso para la inserción y extracción de litio, que limitan el rendimiento de las celdas, particularmente referente al ciclo de vida, son discutidos así como también los métodos que se han utilizado para estabilizar varias estructuras de MnO_2 .

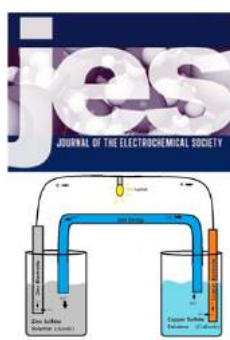
2.6.2. Diseño de MOF para el almacenamiento de energía: baterías y supercapacitores

Los marcos organometálicos (MOF) son una clase de materiales porosos que han atraído una enorme atención durante las últimas décadas debido a su áreas superficiales altas, estructuras controlables



y tamaños de poro adaptables [27]. Los autores puntualizan que los MOF presentan aplicaciones variadas en el almacenamiento y separación de gases, catálisis, sensores y suministro de medicamentos. Los MOF también están recibiendo un creciente interés en la investigación en el campo del almacenamiento de energía electroquímica. Al centrarse en los avances recientes, esta revisión proporciona una amplia descripción general de las baterías recargables de iones litio basadas en MOF o derivadas de MOF y supercondensadores.

2.7. Ciencias de los materiales, películas de recubrimiento



2.7.1. Fosfato olivinas como materiales positivos de electrode electrodo para baterías de litio recargables

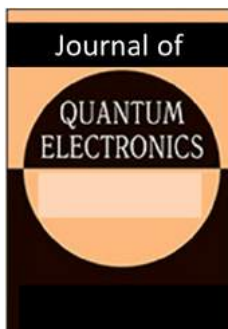
Los investigadores autores de este trabajo revelan que la extracción reversible de litio desde LiFePO_4 (trifilita) y la inserción de litio en FePO_4 define este material como un excelente candidato para ser empleado como cátodo de una batería de litio recargable de baja potencia que sea económica, no tóxica y ecológicamente apta [28]. La extracción electroquímica se limitó a un valor de 0,6 Li/fórmula, pero incluso con esta restricción, la capacidad específica alcanzó valores interesantes. La extracción completa de litio se realizó químicamente dando una nueva fase, FePO_4 , isoestructural con la heterosita, $\text{Fe}_{0,65}\text{Mn}_{0,35}\text{PO}_4$. Se retiene el arreglo de FePO_4 estructuralmente ordenado como olivino, LiFePO_4 , con pequeños ajustes de desplazamiento. Sin embargo, la reacción de inserción/extracción no procede a través de un proceso de dos fases. La pérdida reversible de capacidad con el aumento de la densidad de corriente parece estar asociada con una transferencia de litio limitada por difusión a través de la interfaz de dos fases. No fue posible la extracción electroquímica de litio desde LiMPO_4 isoestructural ($\text{M} = \text{Mn}$, Co o Ni) con un electrolito LiClO_4 , pero la extracción exitosa de litio a partir de $\text{LiFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$ se logró con la oxidación máxima de $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ con $x = 0,5$. La cupla $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ fue oxidada primero a 3,5 V seguido de la oxidación de la cupla $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ a 4,1 V vs. litio. Las interacciones $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Mn}^{2+}$ parecen desestabilizar el nivel de Mn^{2+} y estabilizar el nivel de Fe^{3+} para que la energía de la cupla $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ sea accesible.



2.7.2. LiFePO_4 optimizado para la producción de cátodos de baterías de litio

LiFePO_4 en polvo fue sintetizado en diversas condiciones evaluándose el rendimiento de los cátodos usando celdas circulares [29]. Los autores indican que las muestras se caracterizaron por difracción de rayos X, mediante observaciones de microscopio electrónico de barrido, mediciones de área de superficie de Brunauer, Emmett y Teller, mediciones de distribución del tamaño de partículas y espectroscopía de Mössbauer. El cálculo ab initio se utilizó para reproducir los potenciales redox experimentales y los parámetros de Mössbauer. La elección de una temperatura de sinterización moderada, entre 500 y 600 °C, y el empleo de un precursor homogéneo permitieron una utilización casi perfecta, mayor al 95%, de la capacidad teórica de 170 mAh/g a temperatura ambiente. Existen dos obstáculos principales para lograr un rendimiento óptimo de la relación carga/descarga de LiFePO_4 : (i) un crecimiento indeseable de partículas a T superior a 600 °C; (ii) la presencia de una fase residual Fe^{3+} no cristalina a T inferiores a 500 °C.

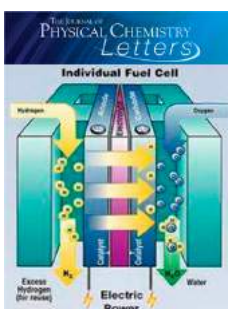
2.8. Óptica



2.8.1. Coincidencia cercana de fases de interacciones ópticas no lineales

Los autores argumentan que la coincidencia cuasi-fásica es una técnica tendiente a lograr la coincidencia de fases de interacciones ópticas no lineales en la que la fase relativa se corrige a intervalos regulares utilizando una periodicidad estructural integrada en el medio no lineal [30]. La teoría de la segunda generación de armónicos cuasi-fásica se presenta tanto en dominio espacial como en el dominio de desajuste del vector de onda. Se examina el apartamiento de la coincidencia ideal de cuasi-fase en periodicidad, la longitud de onda, el ángulo de propagación y la temperatura para determinar las propiedades de ajuste y los anchos de banda de aceptación para la generación de un segundo armónico en estructuras periódicas. Los ejemplos se tabulan para el niobato de litio periódicamente polarizado. Luego se analizan varios tipos de errores en la periodicidad de estas estructuras para encontrar su efecto en la eficiencia de conversión y en la forma de la curva de sintonización. Este análisis es útil para establecer tolerancias de fabricación para dispositivos de fase coincidente. También se describe un método para diseñar estructuras que tienen formas de curva de sintonización de adaptación de fase deseadas que hace uso de diferentes longitudes de dominio para establecer un coeficiente no lineal efectivo variable a lo largo de la longitud de interacción.

2.9. Física y química atómica y molecular



2.9.1. Batería de litio-aire: perspectivas y desafíos

El sistema litio-aire captó la atención mundial en 2009 como para generar una posible batería para aplicaciones de propulsión de vehículos eléctricos [31]. Los autores expresan allí que un desarrollo con éxito implicaría que esta batería podría proporcionar una fuente de energía para vehículos eléctricos que rivaliza con la gasolina en términos de densidad de energía utilizable. Sin embargo, puntualizan numerosos desafíos científicos y técnicos a superarse para que esta atractiva se materialice. Se cree que la química fundamental de la batería durante la descarga es la oxidación electroquímica del metal de litio en el ánodo y la reducción del oxígeno del aire en el cátodo. Con electrolitos apróticos, como se utilizan en las baterías de iones de litio, existe cierta evidencia de que el proceso puede revertirse aplicando un potencial externo, es decir, que dicha batería puede recargarse eléctricamente. Este trabajo resume la opinión de los autores sobre la promesa y los desafíos que enfrenta el desarrollo de baterías prácticas de Li-aire y la comprensión de su química. Sin embargo, debe apreciarse que esta perspectiva representa sólo una instantánea en una imagen que evoluciona muy rápidamente.



2.10. Metalurgia e Ingeniería Metalúrgica

2.10.1 Hidruros de aluminio y sodio dopados con metales como potenciales nuevos materiales de almacenamiento de hidrógeno

La termodinámica y la cinética de la disociación reversible de NaAlH_4 dopado con un metal como un sistema de almacenamiento de hidrógeno (o calor) han sido investigados con cierto detalle por los

autores [32]. Las entalpías determinadas experimentalmente para la primera (3,7 % en peso de H) y la segunda etapa de disociación de NaAlH_4 dopado con Ti (3,0 % en peso de H) de 37 y 47 kJ/mol están de acuerdo con los sistemas de hidruros metálicos reversibles de baja y media temperatura, respectivamente. Mediante la variación de los tamaños de partícula de NaAlH_4 , de catalizadores (dopantes) y procedimientos de dopaje, la cinética, así también como la estabilidad de la ciclación dentro de las pruebas de ciclo, han mejorado sustancialmente con respecto al estado anterior [B. Bogdanović, M. Schwickardi, J. Aleaciones Comp. vol. 1, pp. 253-254, 1997]. En particular, el uso de combinaciones de compuestos de Ti y Fe como dopantes genera un efecto catalítico cooperativo (sinérgico) de los metales Ti y Fe y mejora las tasas de deshidratación y deshidrogenación de NaAlH_4 dopado con Ti/Fe dentro de las pruebas de ciclo, alcanzando un almacenamiento constante. Se ha demostrado una capacidad de 4 % en peso de H_2 . Mediante la espectroscopia de ^{57}Fe Mössbauer del NaAlH_4 dopado con Ti/Fe antes y a lo largo de una prueba de ciclo, se ha comprobado que (1) durante el procedimiento de dopaje, se forman partículas metálicas de Fe de nano tamaño a partir del agente de dopaje $\text{Fe}(\text{OEt})_2$ y (2) luego de la primera deshidrogenación, las partículas de Fe de tamaño nanométrico con presencia probable de NaAlH_4 se transforman en una aleación de Fe-Al que durante todo el ciclo de prueba permanece prácticamente sin cambios.

Conclusiones

Este aporte genera un rico acervo bibliográfico que además está potencialmente enriquecido con los cientos de trabajos bibliográficos que aparecen sumados en el citado de referencias de cada trabajo. En pocos años un nuevo tema, su desarrollo y sus aplicaciones tecnológicas fueron plasmados. La dinámica indica que ahora el esfuerzo se concentrará en reemplazar al litio por sodio. Otro cúmulo de desafíos se presenta visible en la temática abordada.

Agradecimientos

A la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP), a la UNLP, al CONICET-La Plata, al CONICET, a la ANPCyT, al MINCyT nuestra gratitud de siempre.

Referencias

- [1] P. Simon and Y. Gogotsi, "Materials for electrochemical capacitors", *Nat. Mater.* vol. 7, no. 11, pp. 845-854, 2008. DOI: 10.1038/nmat2297. Veces citado hasta junio de 2020: 10791.
- [2] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.M. Tarascon and W. Van Schalkwijk, "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices", *Nat. Mater.* vol. 4, no. 5, pp. 366-377, 2005. DOI: 10.1038 / nmat1368. Veces citado hasta junio de 2020: 6743.
- [3] J.B. Goodenough and Y. Kim, "Challenges for Rechargeable Li Batteries", *Chem. Mater.* vol. 22, no. 3, pp. 587-603, 2010. DOI: 10.1021 / cm901452z . Veces citado hasta junio de 2020: 5427.
- [4] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick and J.M. Tarascon, "Li-O-2 and Li-S batteries with high energy storage", *Nat. Mater.* vol. 11, no. 1, pp.19-29, 2012. DOI: 10.1038 / nmat3191. Veces citado hasta junio de 2020: 5389.
- [5] C.K. Chan, H.L. Peng, G. Liu, G. K. Mc Ilwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggings and Y. Cui, "High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires", *Nat. Nanotechnol.* vol. 3, no. 1, pp. 31-35, 2008, DOI: 10.1038/nnano.2007.41. Veces citado hasta junio de 2020: 4499.
- [6] X.L. Ji, K.T. Lee and L.F. Nazar, "A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries", *Nat. Mater.* vol. 8, no. 6, pp. 500-506, 2009, DOI: 10.1038/NMAT2460, Veces citado hasta junio de 2020: 3483.
- [7] E. Frackowiak and F. Beguin, "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", *Carbon* vol. 39, no.6, pp.937-950, 2001. DOI: 10.1016/S0008-6223(00)00183-4 Veces citado hasta junio de 2020: 3337.
- [8] C. Liu, F. Li, L.P. Ma and H.M. Cheng, "Advanced Materials for Energy Storage", *Adv. Mater.* vol. 22, no. 8, pp. E28-E62, 2010. DOI: 10.1002/adma.200903328. Veces citado hasta junio de 2020: 3104.
- [9] B. Scrosati and J. Garche, "Lithium batteries: Status, prospects and future", *J. Power Sources* vol. 195, no. 9, pp. 2419-2430, 2010. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048. Veces citado hasta junio de 2020: 3005.
- [10] S.Y. Chung, J.T. Bloking and Y.M. Chiang, "Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes", *Nat. Mater.* vol. 1, no. 2, pp. 123-128, 2002. DOI: 10.1038/nmat732. Veces citado hasta junio de 2020: 2633.
- [11] M.D. Slater, D. Kim, E. Lee and C.S. Johnson, "Sodium-Ion Batteries", *Adv. Funct. Mater.* vol. 23, no. 8, pp. 947-958, 2013. DOI: 10.1002/adfm.20120069. Veces citado hasta junio de 2020: 2613.
- [12] S.Z. Butler et al., "Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene", *ACS Nano* vol. 7, no. 4, pp. 2898-2926, 2013. DOI: 10.1021/nn400280c. Veces citado hasta junio de 2020: 2590.
- [3] X.W. Lou, L.A. Archer and Z.C. Yang, "Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications", *Adv. Mater.* vol. 20, no. 9, pp. 3987-4019, 2008. DOI: 10.1002/adma.200800854. Veces citado hasta junio de 2020: 2434.
- [14] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr and P. Novak, "Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries", *Adv. Mater.* vol. 10, no. 10, pp. 725-763, 1998. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z. Veces citado hasta junio de 2020: 2284.
- [15] E. Yoo, J. Kim, E. Hosono, H. Zhou, T. Kudo and I. Honma, "Large reversible Li storage of graphene nanosheet families for use in rechargeable lithium ion batteries", *Nano Let.* vol. 8, no. 8, pp. 2277-2282, 2008. DOI: 10.1021/nl800957b. Veces citado hasta junio de 2020: 2266.
- [16] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Mueller, P. Liska, N. Vlachopoulos and M. Graetzel "Conversion of light to electricity by cis-X2bis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) charge-transfer sensitizers (X = Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 115, no. 14, pp. 6382-6390, 1993. DOI: 10.1021/ja00067a063. Veces citado hasta junio de 2020: 5609.
- [17] M. Chhowalla, H.S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K.P. Loh and H. Zhang, "The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets", *Nature Chem.* vol.5, no.4, pp.263-275, 2013. DOI: https://doi.org/10.1038/nchem.1589. Veces citado hasta junio de 2020: 4812.
- [18] M. Stanley Whittingham, "Lithium Batteries and Cathode Materials", *Chem. Rev.* vol. 104, no. 10, pp. 4271-4302, 2004. DOI:

<https://doi.org/10.1021/cr020731c>. Veces citado hasta junio de 2020: 3962.

[19] J.B. Goodenough and K.-S. Park, "The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective", *J. Am. Chem. Soc.* vol. 135, no. 4, pp. 1167-1176, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja3091438>. Veces citado hasta junio de 2020: 3699.

[20] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra and D. Aurbach, "Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review", *Energ. Environ. Sci.* vol. 4, no. 9, pp. 3243-3262, 2011. DOI: 10.1039/c1ee01598b. Veces citado hasta junio de 2020: 3492.

[21] V. Palomares, P. Serras, I. Villaluenga, K.B. Hueso, J. Carretero-González and T. Rojo, "Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems", *Energ. Environ. Sci.* vol. 5, no. 3, pp. 5884-5901, 2012. DOI: 10.1039/c2ee02781j. Veces citado hasta junio de 2020: 2190.

[22] S.-W. Kim D.-H. Seo, X. Ma, G. Ceder and K. Kang, "Electrode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries: Potential Alternatives to Current Lithium-Ion Batteries", *Adv. Energy Mater.* vol. 2, no. 7, pp. 710-721, 2012. DOI: 10.1002/aenm.201200026. Veces citado hasta junio de 2020: 2070.

[23] H. Pan, Y.-S. Hu and L. Chen, "Room-temperature stationary sodium-ion batteries for large-scale electric energy storage", *Energ. Environ. Sci.* vol. 6, no. 6, pp. 2338-2360, 2013. DOI: 10.1039/c3ee40847g. Veces citado hasta junio de 2020: 1866.

[24] G. G. Amatucci and N. Pereira, "Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices", *J. Fluorine Chem.* vol. 120, no. 4, pp. 243-262, 2007. DOI: 10.1016/j.jfluchem.2006.11.016. Veces citado hasta junio de 2020: 281.

[25] J.R. Calabrese, C.L. Bowden, G.S. Sachs, J.A. Ascher, E. Monaghan and G.D. Rudd, "A double-blind placebo-controlled study of lamotrigine monotherapy in outpatients with bipolar I depression. Lamictal 602 Study Group", *J. Clin. Psychiat.* vol. 60, no. 2, pp. 79-88, 1999. DOI: 10.4088/jcp.v60n0203. Veces citado hasta junio de 2020: 746.

[26] M.M. Thackeray, "Manganese oxides for lithium batteries", *Prog. Sol. State Chem.* vol. 25, no. 1-2, pp. 1-71, 1997. DOI: 10.1016/S0079-6786(97)81003-5. Veces citado hasta junio de 2020: 1225.

[27] L. Wang, Y. Han, X. Feng, J. Zhou, P. Qi and B. Wang, "Metal-organic frameworks for energy storage: Batteries and supercapacitors", *Coord. Chem. Rev.* vol.

307, no. especial, pp. 361-381, 2016. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.09.002. Veces citado hasta junio de 2020: 554.

[28] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough, "Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries", *J. Electrochem. Soc.* vol. 144, no. 4, pp. 1188-1194, 1997. DOI: 10.1149/1.1837571. Veces citado hasta junio de 2020: 6194.

[29] A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinokuma, "Optimized LiFePO₄ for Lithium Battery Cathodes", *J. Electrochem. Soc.* vol. 148, no. 3, pp. A224-A229, 2001. DOI: 10.1149/1.1348257. Veces citado hasta junio de 2020: 1680.

[30] M.M. Fejer, G.A. Magel, D.H. Jundt and R.L. Byer, "Quasi-phase-matched second harmonic generation: tuning and tolerances", *IEEE J. Quantum Electron.* vol. 28, no. 11, pp. 2631-2654, 1992. DOI: 10.1109/3.161322. Veces citado hasta junio de 2020: 1688.

[31] G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson and W. Wilcke, "Lithium-Air Battery: Promise and Challenges", *J. Phys. Chem. Lett.* vol. 1, no. 14, pp. 2193-2203, 2010. DOI: doi.org/10.1021/jz1005384. Veces citado hasta junio de 2020: 1750.

[32] A. Brand, A. Marjanović, M. Schwickardi and J. Tölle, "Metal-doped sodium aluminium hydrides as potential new hydrogen storage materials", *J. Alloy. Compd.* vol. 302, no. 1-2, pp. 36-58, 2000. DOI: [doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00663-5](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00663-5). Veces citado hasta junio de 2020: 615.

[illegible]

romano@quimica.unlp.edu.ar

carlosdv@quimica.unlp.edu.ar

EL LITIO EN LA ARGENTINA ----- 271

"Esta publicación, que apunta a difundir los aportes de nuestros investigadores desde distintas disciplinas a un tema de importancia estratégica como el litio para agregarle valor preservando la sustentabilidad ambiental y la identidad de los territorios, es un aporte al crecimiento nacional pero también un reflejo de la importancia que tiene la Universidad Pública y la capacidad y vocación de su Comunidad, como herramienta para facilitar el avance de políticas públicas indispensables para el desarrollo de nuestra Sociedad".

Dr. Arq. Fernando Tauber
Presidente de la UNLP

EDUCACIÓN
PÚBLICA
Y GRATUITA



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE LA PLATA

ISBN 978-987-8348-83-4



9 789878 348834