



LITIO

Un Recurso Natural Estratégico

Desde los depósitos minerales a las aplicaciones tecnológicas

EDITOR

Enrique J. Baran

PUBLICADO POR



ANCEFN

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

LITIO

Un Recurso Natural Estratégico

Desde los depósitos minerales a las
aplicaciones tecnológicas

EDITOR

Enrique J. Baran

**PUBLICADO POR**

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales [ANCEFN]

SERIE: PUBLICACIONES CIENTIFICAS N° 12 (2017)

Baran, Enrique José

Litio : un Recurso natural estratégico desde los depósitos minerales a las aplicaciones tecnológicas / Enrique José Baran ; coordinación general de Enrique José Baran. - 1a edición especial - Ciudad Autónoma de Buenos Aires : ANCEFN - Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales, 2017.

Libro digital, PDF - (Publicaciones científicas ; 12)

Archivo Digital: descarga y online

Edición para Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

ISBN 978-987-4111-19-7

1. Química. I. Baran, Enrique José, coord. II. Título.

CDD 543

Fecha de catalogación: Julio de 2017

Esta publicación es propiedad de la Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

ISBN 978-987-4111-19-7

Primera edición, Buenos Aires,

Copyright © by Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Toda la correspondencia referida a esta publicación debe dirigirse a:

All enquires regarding this publication should be addressed to:

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales

Av. Alvear 1711, 4º piso, (1014) Buenos Aires.

E-mail: biblio@ancefn.org.ar

Sitio web: www.ancefn.org.ar

Queda hecho el depósito previsto por la Ley 11.723

Todos los derechos reservados. Ninguna parte de esta obra puede ser reproducida o transmitida en cualquier forma o por cualquier medio electrónico o mecánico, incluyendo fotocopiado, grabación o cualquier otro sistema de archivo y recuperación de información, sin el previo permiso por escrito de la Academia.

ÍNDICE

PREFACIO.....	1
LISTADO DE AUTORES.....	3
INTRODUCCIÓN	
Enrique J. Baran	6
PRIMERA PARTE	
Aspectos generales	
CAPÍTULO 1	
Pedro J. Depetris: Comentarios sobre la geoquímica del litio.....	12
CAPÍTULO 2	
Milka K. de Brodtkorb & Julio C.Oyarzabal: Los minerales de litio.....	27
CAPITULO 3	
Milka K. de Brodtkorb: Minerales de litio en Argentina.....	32
CAPÍTULO 4	
Ricardo N. Alonso: Depósitos de litio en salares de Argentina.....	49
CAPÍTULO 5	
Ernesto Calvo: Procesos de extracción de litio de sus depósitos en salares argentinos.....	69
CAPÍTULO 6	
Enrique J. Baran: Aspectos básicos de la química del litio.....	84
CAPÍTULO 7	
Cristian Rodríguez & Norma E. Sbarbati-Nudelman: Compuestos organometálicos de litio. Fundamentos y aplicaciones.....	97
CAPÍTULO 8	
Gonzalo Piñero, Patricia Setton-Avruj & Paula V. Monje: Litio en Sistemas biológicos. Un regulador ubicuo del funcionamiento celular.....	112
SEGUNDA PARTE	
Aplicaciones del litio	
CAPÍTULO 1	
Enrique J. Baran: Litio en Medicina y Farmacología.....	128

CAPÍTULO 2	
Ernesto Calvo: Litio en baterías	137
CAPÍTULO 3	
Alberto Scian & Nicolás Rendtorff: Litio en cerámicos, esmaltes, Cementos y materiales similares.....	154
CAPÍTULO 4	
Enrique J. Baran: Litio en grasas lubricantes.....	161
CAPÍTULO 5	
Enrique J. Baran: Litio en aleaciones.....	175
CAPÍTULO 6	
Horacio R. Corti: Litio en la tecnología nuclear.....	185
CAPÍTULO 7	
Gustavo Torchia: El niobato de litio (Li_3NbO_4): Aplicaciones en óptica y fotónica.....	199
CAPÍTULO 8	
Enrique J. Baran: Otras aplicaciones del litio.....	223

PREFACIO

La Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales ha encarado un programa de publicaciones de interés general para ayudar a la difusión de aspectos importantes y actuales de la Ciencia y la Tecnología, facilitando su comprensión a la sociedad y ayudando a despertar nuevas inquietudes e intereses en torno a temáticas de relevancia para el desarrollo económico y social del país. Entiende que, de esta manera, cumple con uno de los objetivos centrales que fija su Estatuto y que es “promover el desarrollo y difusión de las ciencias exactas, físicas y naturales y de sus aplicaciones tecnológicas, con el objeto de contribuir al progreso de la Nación”.

El volumen que hoy presentamos está dedicado a difundir información detallada en torno al litio, un metal que en los últimos años ha llegado a transformarse en un elemento de importancia estratégica a nivel mundial. En gran parte, este sorpresivo y explosivo interés se debe al hecho de que el litio es el componente esencial de las baterías de ión-litio, destinadas probablemente a proveer de energía a la próxima generación de vehículos eléctricos.

Por otra parte, y debido a sus peculiares propiedades químicas, físicas y electroquímicas el litio y sus compuestos resultan también muy atractivos en varios otros campos. Aparte de los recientes avances en el campo de las baterías de litio, varios compuestos del elemento también han encontrado aplicación en la formulación de grasas lubricantes de alta temperatura y el elemento también es componente fundamental de varias de las llamadas aleaciones livianas utilizadas en la industria aeronáutica, aéreo-espacial y automotriz. Asimismo, es componente importante de materiales cerámicos y es utilizado en sistemas de refrigeración y, como LiNbO_3 , ha encontrado novedosas aplicaciones en el campo de la óptica y la fotónica. Los efectos del litio sobre el sistema nervioso central han transformado a varios de sus compuestos en fármacos ampliamente difundidos y utilizados. Asimismo, en la tecnología nuclear el ^3H es obtenido por irradiación del ^6Li y los dos isótopos naturales del elemento (^6Li y ^7Li) han mostrado otros aspectos de interés en esta área.

Nuestro país es uno de los que tiene las reservas de litio más importantes a nivel mundial y por esta razón se hace valioso conocer las múltiples propiedades y aplicaciones de este elemento para empezar a aprovechar la multiplicidad de posibilidades que el mismo puede ofrecernos.

La obra ha sido dividida en dos partes. En la primera, se presentan y discuten los aspectos generales vinculados al litio, comenzando por los de tipo mineralógico-geológico, seguido de un análisis sobre la extracción de litio de sus

depósitos en salares, pasando luego a una sucinta descripción de los aspectos básicos de la química del elemento y de sus compuestos más importantes así como de sus compuestos organometálicos, finalizando con una breve descripción de la participación del litio en sistemas biológicos y una discusión de su posible esencialidad.

En la segunda parte, y a la largo de ocho capítulos, se describen en detalle las aplicaciones más importantes del elemento y de algunos de sus compuestos.

En la preparación de todo este material, el Editor contó con la valiosa colaboración y experiencia de catorce colegas y especialistas en los diferentes temas tratados y analizados, los que participaron de la tarea en forma muy activa y entusiasta y con la mejor predisposición para llegar exitosamente a la meta final propuesta. A todos ellos, tanto el Editor, como la Academia les agradecen profundamente su desinteresada participación en este interesante proyecto conjunto que esperamos sirva de valiosa plataforma de lanzamiento para despertar nuevos intereses y motivaciones en torno a todas las temáticas aquí planteadas y discutidas.

Buenos Aires, junio de 2017

Acád. Dr. Enrique J. Baran
Editor

LISTADO DE AUTORES

Ricardo N. Alonso

Universidad Nacional de Salta y CONICET (CEGA-INSUGEO). FCN-Geología.

Enrique J. Baran

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP),
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.
Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales.

Milka K. de Brodtkorb

Geóloga independiente.

Ernesto J. Calvo

INQUIMAE, División Química Inorgánica, Analítica y Química Física,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Horacio R. Corti

Departamento de Física de la Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes,
Comisión Nacional de Energía Atómica e INQUIMAE, Facultad de Ciencias Exactas y
Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Pedro J. Depetris

Academia Nacional de Ciencias, Córdoba.

Paula V. Monje

The Miami Project to Cure Paralysis, Department of Neurological Surgery,
University of Miami Miller School of Medicine, Miami, FL, USA.

Julio C. Oyarzabal

Instituto de Ciencias Polares, Ambiente y Recursos Naturales, Universidad Nacional de
Tierra del Fuego, Ushuaia, Tierra del Fuego.

Gonzalo Piñero

Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química
y Fisicoquímica Biológicas (IQUIFIB, UBA-CONICET).

Nicolás Rendtorff

CETMIC - Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CONICET/CICPBA)
y Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La
Plata.

Cristian Rodríguez

Departamento de Química Orgánica,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.

Norma Sbarbati-Nudelman

Departamento de Química Orgánica,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires.
Academia Nacional de Ciencias Exactas Físicas y Naturales.

Alberto Scian

CETMIC - Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica (CONICET/CICPBA)
y Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La
Plata.

Patricia Setton-Avruch

Facultad de Farmacia y Bioquímica, Universidad de Buenos Aires. Instituto de Química
y Fisicoquímica Biológicas (IQUIFIB, UBA-CONICET).

Gustavo A. Torchia

Centro de Investigaciones Ópticas (CIOP, CONICET/CICPBA/UNLP) y Departamento
de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Quilmas.

INTRODUCCIÓN

Enrique J. Baran

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP),
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
Bvd.120 N° 1465,1900-La Plata, Argentina
(E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar)

y

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales,
Av. Alvear 1711, 4° piso, 1014-Buenos Aires, Argentina.

El litio es el metal más liviano del Sistema Periódico de los elementos y el más liviano de los metales alcalinos. Después de su descubrimiento en 1817 por Johan A. Arfwedson, en los laboratorios de J.J. Berzelius en Estocolmo, fue un elemento relativamente poco utilizado, despertando inicialmente escaso interés científico-tecnológico. Tal es así que el metal puro recién fue obtenido por Robert Bunsen, en la Universidad de Heidelberg, casi cuarenta años más tarde y su producción comercial recién se inició alrededor de 1920.

Hacia 1930, y fundamentalmente a través de los trabajos pioneros de Georg Wittig y Karl Ziegler en Alemania y de Henry Gilman en los EE de NA se inició el interés por la química organometálica del elemento y sus variadas e interesantes aplicaciones.

Luego, hacia fines de la Segunda Guerra Mundial y en el período inmediatamente posterior, volvió a tener un cierto auge durante el desarrollo de la llamada “bomba de hidrógeno” [1].

Pero su impacto más reciente está claramente relacionado con el desarrollo y la utilización de baterías de litio y las múltiples y potenciales aplicaciones que estos sistemas generan, transformándolo así en un elemento estratégico fundamental para la tecnología moderna. A tal punto que ha llegado a decirse que el litio se ha convertido en esta centuria en un metal tan precioso como el oro [2].

Las peculiares propiedades físicas y químicas del litio lo hacen también atractivo para aplicaciones en muchos otros campos. Aparte del reciente advenimiento de las baterías basadas en litio, se ha extendido también su uso a la formulación de grasas lubricantes, o a la preparación de aleaciones muy livianas y resistentes. Por otra parte, cantidades importantes de diversos compuestos del elemento se utilizan como aditivos a cementos y cerámicos y también se lo emplea, en pequeñas proporciones, en la mezcla electrolítica utilizada para la obtención de aluminio. También ciertos sistemas de refrigeración y de purificación de aire en espacios cerrados, utilizan sales de litio y un compuesto en particular, el LiNbO_3 , ha mostrado ser un material con importantes aplicaciones en óptica y fotónica. Está también muy difundido en la industria química fina donde diversos de sus compuestos organometálicos se utilizan como catalizadores en la síntesis de fármacos y agroquímicos, sin olvidar la importancia de estos mismos

compuestos en importantes procesos industriales, como lo son la fabricación de plásticos y gomas sintéticas. Sus efectos sobre el sistema nervioso central, han transformado a diversos de sus compuestos más simples en fármacos ampliamente difundidos y de utilización a nivel mundial. Y, finalmente, la tecnología nuclear se interesa fuertemente en las propiedades y utilización de los isótopos ^6Li y ^7Li y, en especial el primero de ellos parece destinado a tener, en un futuro próximo, una gran importancia estratégica en el desarrollo de nuevos tipos de reactores.

Todas estas aplicaciones han hecho que el consumo de litio aumentara dramáticamente durante los últimos cien años. Así, a principios del siglo XX el consumo, expresado en equivalente a carbonato de litio, era de unas 100 toneladas y a principios de este siglo ya llegó a ser de 70.000 toneladas [3].

Las empresas extractoras y productoras más importantes se encuentran radicadas en nuestro país, Australia, China, Chile, los EEUU de NA, Canadá, Rusia y Zimbabwe [3,4]. Las mayores reservas mundiales (casi un 70-80%) se encuentran en el llamado “Triángulo de Litio”, una región en la cordillera de los Andes que abarca salares de altura en la Puna (Argentina), Uyuni (Bolivia) y Antofagasta (Chile) [5], lo que ha llevado a la revista estadounidense *Forbes* a denominar a esta región como la “Arabia Saudita del litio” [6].

Según las estadísticas más recientes [4], los cuatro principales países productores son, en este orden, Australia, Chile, Argentina y China. Esto significa que nuestro país es el tercer productor a nivel mundial, lo que lo coloca en una posición envidiable en relación a todas estas nuevas tecnologías y proyectos basados en litio.

El Noroeste argentino concentró, sólo en los últimos años, inversiones en exploración por más de U\$S 100 millones. El mapa de exploración y explotación en nuestro país se divide en Salar del Rincón (Salta) que está bajo control de la firma australiana Ady Resources; Salar de Olaroz (Jujuy) que pertenece a la también australiana Orocobre, firma que posee un acuerdo con la empresa japonesa Toyota mediante el cual se compromete a proveerla de litio argentino para el desarrollo de baterías destinadas a autos eléctricos. También en el Salar de Olaroz opera Minera Exar, una firma controlada por la autopartista canadiense Magna y la japonesa Mitsubishi. Por otra parte, en el Salar de Hombre Muerto (en el límite entre Catamarca y Salta) está operando la canadiense Lithium One y en el Salar de Diablillos (Salta) la también canadiense Rodinia Lithium. En los Salares Inchausti, Pocitos y Arizaro, todos ellos localizados en Salta, opera la ya mencionada Minera Exar, vinculada con Magna y Mitsubishi y en el Salar Centenario (Salta) hay en marcha una exploración a cargo de Bolera Minera, una empresa controlada por la francesa Bolloré, vinculada a Pininfarina. En Jujuy, hay una habilitación para búsqueda y extracción de litio en el Salar Chancarí a Bolera Minera. En las Salinas Grandes (compartidas por Salta y Jujuy) opera South American Salars, firma perteneciente a Orocobre y Bolera Minera, mientras que en el Salar de Uyuni (Jujuy) la explotación está a cargo de Minera del Altiplano, subsidiaria de la estadounidense PMC. En el Salar de Pozuelos (Salta) la habilitación, exploración y búsqueda fue cedida a Ekeko, una empresa vinculada con capitales coreanos y la zona

del Salar de Llullaillaco (también en Salta) la búsqueda y potencial extracción están en poder de Minera Solitario Argentina, firma subsidiaria de la canadiense TNR Gold [6].

Históricamente, el litio ha sido obtenido a partir de dos rutas principales, minerales rocosos o salmueras de salares continentales. Tiempo atrás, en nuestro país hubo alguna actividad extractiva de litio a partir de depósitos de espodumeno, pero en la actualidad toda la actividad está centrada en los salares del norte argentino. Lo mismo ocurre en Chile, donde la mayoría de las operaciones están localizadas en el Salar de Atacama. En este caso, los concentrados salinos son luego transportados a Antofagasta donde son procesados para la obtención de carbonato, hidróxido y cloruro de litio [4].

El principal productor de litio a partir de concentrados minerales ha sido y sigue siendo Australia. Por su parte, China es el único país que produce cantidades importantes de carbonato e hidróxido de litio a partir de concentrados minerales, fundamentalmente espodumeno importado de Australia. De todas maneras, recientemente también China ha comenzado con la explotación de salares ubicados en la región del Tibet y en la provincia de Qinghai [4,7].

El agua de mar aparece también como una fuente inagotable y posible para la obtención de litio, que se encuentra allí en concentraciones del orden de los 0,18 ppm [8], pero su recuperación aparece todavía como extremadamente compleja y relativamente costosa [2].

Otro aspecto que empieza a ser crecientemente analizado es el reciclado del litio a partir de las baterías, proceso que se hará más necesario e importante a medida que avance más fuertemente la utilización de esas baterías por parte de la industria automotriz. También este es un proceso sumamente complejo y todavía muy costoso, aunque existen ya proyectos en desarrollo en Bélgica, Alemania, Japón y los EEUU de NA [4]. La complejidad de estos procesos de recuperación está relacionada al hecho de que en las baterías, el litio está asociado a otros elementos metálicos, p.ej. cobre, cobalto, hierro, manganeso, níquel o aluminio, algunos de los cuales también son relativamente caros y que convendría recuperar [9]. Por otro lado la presencia de solventes orgánicos y otro tipo de compuestos, por ej. LiClO_4 o LiBF_4 dificulta adicionalmente estas tecnologías [9,10].

Estos procesos de reciclado resultan de la combinación de varias operaciones unitarias, a saber [9,10]:

- Descarga o desactivación de la batería.
- Desarmado del sistema.
- Procesos mecánicos diversos (trituration, selección, tamizado, etc.).
- Procesos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos de recuperación final.

El análisis detallado de estas etapas muestra claramente la complejidad de estas tecnologías, las que además deben desarrollarse en marcos adecuados de seguridad y de respeto de las normas ambientales [9-11].

El litio habitualmente se comercializa en forma de soluciones concentradas de sus sales o de concentrados minerales, pero también en forma de metal, o algunos de sus compuestos (especialmente LiCl , Li_2CO_3 , $\text{Li}(\text{OH})$), dependiendo muchas veces de su uso final [4]. Asimismo, es interesante de mencionar que un elevado porcentaje de toda la producción de litio de Sudamérica es exportada hacia los EE de NA [4].

Tabla I. Usos del litio y sus compuestos según actividad industrial (2014)

Baterías	35%
Cerámicas, vidrios, cementos	32%
Grasas lubricantes	9%
Aire acondicionado	5%
Usos metalúrgicos	5%
Síntesis de polímeros	4%
Producción primaria de aluminio	1%
Otros usos	9%

Volviendo a los usos del litio y sus compuestos, brevemente comentados más arriba, en la Tabla 1 se los analiza detalladamente, en base a la información más reciente disponible [4].

Como puede verse, la utilización de litio para la fabricación de baterías ya ocupa claramente el primer lugar entre los usos del elemento, habiendo desplazado al segundo lugar a su empleo en la industria de cerámicas y cementos que hasta hace pocos años era la que mayor cantidad de compuestos de litio requería. Todos los demás usos han quedado por debajo del 10%.

Resulta evidente que el almacenamiento de energía en una forma que ayude a mitigar los problemas de contaminación y el calentamiento global, así como ante la disminución de las reservas de combustibles fósiles, se está haciendo más importante que nunca. Y, en este contexto, el desarrollo y la utilización de baterías basadas en ion-litio, resultan las tecnologías de elección para implementar sistemas de energía renovable y vehículos eléctricos.

Otro aspecto interesante e importante en relación con el litio que todavía no está totalmente clarificado y establecido es su posible esencialidad para los seres humanos. Su actividad farmacológica en relación al tratamiento de desórdenes psiquiátricos está claramente establecida y a partir de esos efectos se ha sugerido también su posible esencialidad [12,13].

Si bien hasta el presente existen muy pocas evidencias acerca de desórdenes directamente relacionables a deficiencias del elemento, experiencias con animales han demostrado bastante claramente la generación de problemas reproductivos y de crecimiento [12,13]. En este contexto resulta interesante de mencionar que algunos estudios recientes revelan una correlación inversa entre el contenido de litio en el agua

potable y diversas situaciones de violencia (por ej., suicidios, crímenes o robos realizados bajo efecto de drogas, consumo de drogas, etc.), estudios que sugieren que podría existir una relación entre los niveles de litio y el comportamiento humano, afectando los estados de ánimo y la conducta social del individuo [12-14]. Por otra parte, también se determinó que el litio parece jugar un papel importante en las primeras etapas del desarrollo fetal como lo demuestra el alto contenido de litio embrionario durante el inicio del período gestacional [15]. Y en el organismo humano sus mecanismos bioquímicos parecen ser multifuncionales estando conectado con las funciones de diversas enzimas, hormonas y vitaminas [15].

Tampoco está todavía totalmente claro si el litio es esencial para el desarrollo vegetal aunque es sabido que su administración usualmente incrementa su crecimiento [12,16].

Desde el punto de vista toxicológico, es conocido el hecho de que los efectos benéficos del litio ocurren en un rango de concentración sumamente estrecho y su exceso por encima del mismo provoca toxicidad tanto en animales como en plantas [12].

De todas maneras, todas las evidencias experimentales acumuladas hasta el presente permiten sugerir que el litio puede ser considerado como un elemento esencial para los seres humanos, recomendándose una ingesta diaria del orden de 1,00 mg para un organismo adulto normal de 70 Kg de peso [15].

REFERENCIAS

- [1] J. Deberitz & G. Boche, *Chem. Unserer Zeit* **37**, 258 (2003).
- [2] J.-M. Tarascon, *Nature Chem.* **2**, 510 (2010).
- [3] A. Ebensperger, P. Maxwell & Ch. Moscoso, *Resour. Policy* **30**, 218 (2005).
- [4] B.W. Jaskula, US Geological Survey. Minerals Yearbook: Lithium, 2014.
- [5] P. Christmann, E. Gloaguen, J.F. Labbe, J.D. Melleton & P. Piantone, Global lithium resources and sustainability issues, en *Lithium Process Chemistry. Resources, Extraction, Batteries and Recycling*, A. Chagnes & J. Swiatowska (Eds.), Elsevier, New York, 2015, pp. 1-40.
- [6] *El Inversor Energético y Minero* Nr. **111**, Enero-Febrero 2017.
- [7] U. Wietelmann & R.J. Bauer, Lithium and lithium compounds, in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [8] J.P. Riley & M. Tongudai, *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* **11**, 563 (1964).
- [9] C. Hanisch, J. Diekmann, A. Stieger, W. Haselrieder & A. Kwade, Recycling of lithium-ion batteries, en *Handbook of Clean Energy Systems*, J. Yan (Ed.), Vol. 5, Wiley-VCH, Weinheim, 2015, pp. 1-24.
- [10] A.M. Bernardes, D.C.R. Espinosa & J.A.S. Tenório, *J. Power Sourc.* **130**, 291 (2004).
- [11] L. Gaines, *Sust. Mater. Technol.* **1/2**, 2 (2014).

- [12] G.N. Schrauzer & K.-F. Klippel, *Lithium in Medicine and Biology*, VCH, Weinheim, 1991.
- [13] E.J. Baran, *Anales Soc. Cientif. Argent.* **228**, 61 (1998).
- [14] G.N. Schrauzer, K.P. Shresta & M. Flores-Arce, *Biol. Trace Elem. Res.* **34**, 161 (1992).
- [15] G.N. Schrauzer, *J. Amer. Coll. Nutrit.* **21**, 14 (2002).
- [16] C.E. Anderson, Lithium in Plants, en *Lithium and Cell Physiology*, R.O. Bach & V.S. Gallicchio (Eds.), Springer, New York, 1990, pp. 25-46.

PRIMERA PARTE

Aspectos generales

CAPÍTULO 1 COMENTARIOS SOBRE LA GEOQUÍMICA DEL LITIO

Pedro José Depetris

Academia Nacional de Ciencias, Av. Vélez Sarsfield 229, 5022-Córdoba
(E-mail: pedro.depertis@gmail.com)

Resumen

El litio ($Z = 3$), metal alcalino con el menor peso atómico, exhibe características geoquímicas que lo tornan singular en el Grupo 1 de la tabla periódica. Su abundancia en la atmósfera solar, de solo 0,41 átomos/ 10^6 átomos de silicio, es anómalamente baja, como también ocurre con el boro y el berilio. Es considerado geoquímicamente incompatible por tender a permanecer en los productos de la fusión del manto y de la corteza terrestre. Su configuración electrónica ($1s^2 2s^1$) y su potencial de ionización (5,3 eV) determinan su litofilia, con avidez por combinarse formando silicatos. En la corteza continental superior sus concentraciones medias son relativamente bajas (~20 - 30 ppm) con mayores abundancias en los granitos que en rocas máficas. En un orden similar están las concentraciones en suelos (<30 ppm) y sedimentos (<35 ppm). En rocas sedimentarias de grano fino y en lodos marinos, la concentraciones son más altas (~65 - 80 ppm) mostrando su afinidad por adsorberse en sitios de intercambio. En los grandes ríos (~2 ppm) y en el mar (~0,2 ppm) las concentraciones de Li disuelto son inferiores, con excepción de aquellos ríos menores con aportes salinos o hidrotermales. Las máximas concentraciones (~200 - 4000 ppm) están en ciertas salmueras de salares vinculados con manifestaciones volcánicas. Sus dos isótopos estables, fuertemente fraccionados en los sistemas terrestres ($\delta^7\text{Li}$ desde -20 hasta +40 ‰), promueven su empleo en la investigación de la meteorización continental, de la alteración de la corteza oceánica y del reciclado geológico, entre la corteza y el manto terrestre.

Palabras clave: Afinidad e incompatibilidad geoquímica, abundancia en la corteza terrestre, isótopos estables, adsorción en coloides.

Abstract

Comments on the geochemistry of lithium. Lithium ($Z = 3$) has the lowest atomic weight among the Periodic Table's Group 1 elements, and exhibits unusual geochemical characteristics. Just like boron and beryllium, its anomalously low abundance in the solar atmosphere (0.41 atoms/ 10^6 Si atoms), is remarkable. It is considered an incompatible element in view of its tendency to remain in the melted products of the Earth's mantle and crust. Its electronic configuration ($1s^2 2s^1$) and ionization potential (5.3 eV) determine lithium's lithophile tendency, avid to form silicates. Its mean

concentration in the Upper Continental Crust (UCC) is relatively low (~20 – 30 ppm), with higher concentrations in granites than in mafic rocks. In a similar concentration level are soils (<30 ppm) and sediments (<35 ppm). Concentrations are higher in fine-grained sedimentary rocks (e.g., mudstones), and marine muds (~65 – 80 ppm), supporting lithium's tendency to seek ion exchange sites. In large rivers (~2 ppm) and in sea water (~0.2 ppm), mean concentrations are lower, with the exception of smaller rivers, where concentrations may be larger due to saline and hydrothermal contributions. Very large concentrations are found in certain salar brines (~200 - 4000 ppm), usually connected with volcanic manifestations. Lithium's two stable isotopes exhibit a large isotopic fractionation in terrestrial systems ($\delta^7\text{Li}$ from -20 to +40 ‰) thus stimulating its use to study continental weathering processes, the alteration of the oceanic crust, and the geologic cycling mechanism between the Earth's crust and the mantle.

Keywords: geochemical affinity and incompatibility, lithium abundance in the upper crust, stable isotopes, adsorption onto colloids.

INTRODUCCION

El término *geoquímica* fue inicialmente propuesto por el químico suizo-alemán Christian F. Schönbein en 1838 [1] con el objeto de lograr una intersección formal entre Química y Geología, que resultaba evidente pero algo imprecisa en el siglo XIX. En la actualidad, los principales objetivos de la geoquímica son: a) conocer la distribución de los elementos químicos en la Tierra y en el sistema solar; b) descubrir las causas de las composiciones químicas de los materiales terrestres y extraterrestres; c) estudiar las reacciones químicas en la superficie de la Tierra, en su interior y en el sistema solar; y d) reunir información sobre los ciclos geoquímicos y conocer como estos ciclos han operado en el pasado geológico y como pueden modificarse en el futuro previsible [2].

Al iniciar estas consideraciones sobre la geoquímica del litio, corresponde reiterar brevemente las circunstancias de su descubrimiento y las características químicas más conspicuas, tratadas en detalle en el capítulo 6 de esta primera parte del volumen, que lo distinguen como un metal alcalino singular, con importantes y promisorias aplicaciones industriales.

Conviene iniciar, entonces, este capítulo señalando que el litio, con símbolo químico Li y número atómico $Z=3$, es un elemento cuyo nombre proviene del griego *lithos*, que significa roca o piedra y que le fuera conferido por su descubridor, el químico sueco Johann Arfvedson (1792-1841) en 1817, después de su identificación en muestras minerales provenientes de una mina de petalita [$\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$]. Arfvedson, quien trabajaba en el laboratorio del famoso químico Jöns Berzelius (1779-1848), optó por esta denominación porque el litio fue determinado inicialmente en una muestra mineral, en contraposición con los otros metales alcalinos, de número atómico más alto, descubiertos

en tejidos vegetales. A la luz del conocimiento actual, el nombre otorgado por Arfvedson resultaría, quizás, impropio porque el litio no es, precisamente, un elemento especialmente abundante en las rocas de la corteza terrestre, como se verá más adelante.

La media ponderada del peso atómico de sus dos isótopos estables, ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$, determina su peso atómico de 6,941 y tiene una configuración electrónica $1s^2 2s^1$. El litio exhibe una cantidad de propiedades peculiares. Es el menos denso ($0,534 \text{ g cm}^{-3}$) de todos los sólidos de la tabla periódica, por lo que flota en el agua. Tiene la mayor capacidad de calor de todos los sólidos ($5,38 \text{ kJ kg}^{-1}$). Su punto de fusión ($453,7\text{K}$) como el de ebullición (1615K), resultan los más altos del grupo 1. En su forma metálica exhibe un color blanco plata pero en contacto con la atmósfera húmeda desarrolla rápidamente una pátina oscura. Como todos los metales alcalinos es altamente reactivo e inflamable, por lo que debe almacenarse inmerso en aceite mineral.

1. Abundancia cósmica

Como el boro y el berilio, el litio exhibe una abundancia anómala en el sistema solar, de solo $0,41 \text{ átomos}/10^6 \text{ átomos de silicio}$ [3].

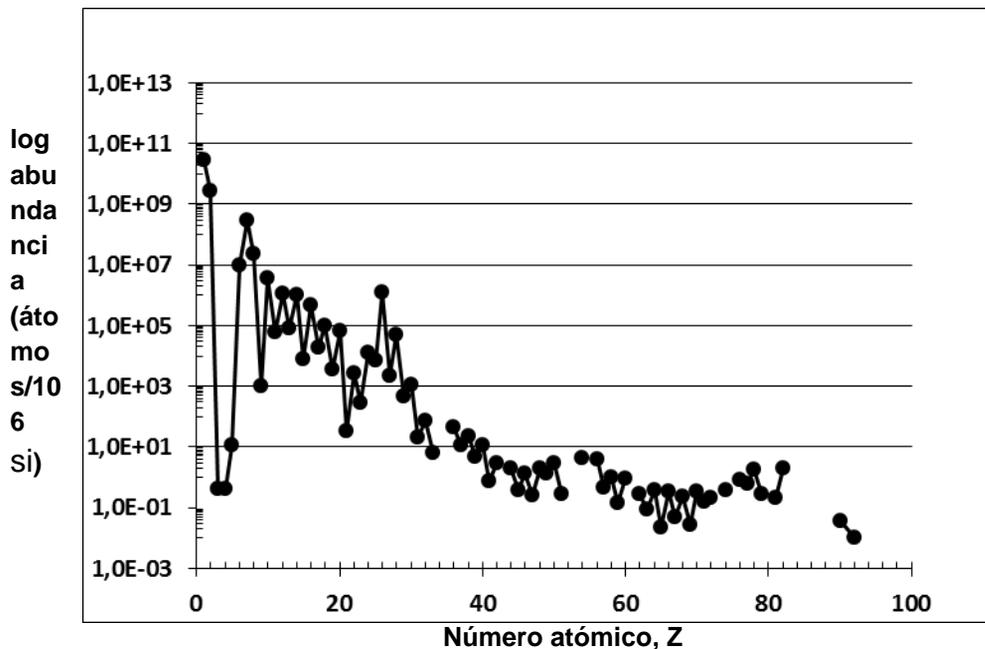


Fig.1. Curva de abundancia elemental relativa del sistema solar, conocida como Regla de Oddo-Harkins. La escala vertical corresponde al número de átomos de cada elemento, normalizados por 10^6 átomos de silicio. Los elementos con Z par son más abundantes que sus vecinos con Z impar. Los datos utilizados han sido tomados de Y-H.Li [3].

Otros metales alcalinos, como sodio ($Z = 11$) y potasio ($Z = 19$) alcanzan 60000 y 3700 átomos/ 10^6 átomos de silicio, respectivamente. Esta característica puede apreciarse más generalmente en la Fig.1, en un gráfico -conocido como la Regla de Oddo-Harkins-

que exhibe la variabilidad de la abundancia cósmica relativa, la cual tiende a decrecer en función de los correspondientes números atómicos crecientes.

Otras claras anomalías se evidencian en $Z= 23$ (Sc), que muestra una conspicua caída en su abundancia, y en $Z= 26$ (Fe) que, contrariamente, revela un alto incremento relativo. Más allá de estas características singulares, la regla descubierta en 1914 por Giuseppe Oddo (1865-1954), en Alemania, y en 1917 por William Draper Harkins (1873-1951), en los EE.UU., ambos trabajando independientemente, puso en evidencia la particularidad de que los elementos químicos con Z par son más abundantes en el cosmos que sus elementos vecinos, con Z impar [4]. Aunque el tema aún está abierto a cierta controversia, cabe señalar que las abundancias anómalamente bajas de litio, berilio y boro, han sido consideradas como relictos del *Big Bang*, producidos por la ruptura de átomos más pesados (^{12}C , ^{16}O) a partir del bombardeo de rayos cósmicos, en un proceso conocido como *espalación*. Asimismo, la Fig.2 pone en evidencia la abundancia de la mayor parte de los elementos químicos es concordante en la atmósfera solar y en los meteoritos, aunque otros elementos se apartan de la estrecha correlación, como la abundancia anómalamente baja del Li en el Sol de nuestro sistema.

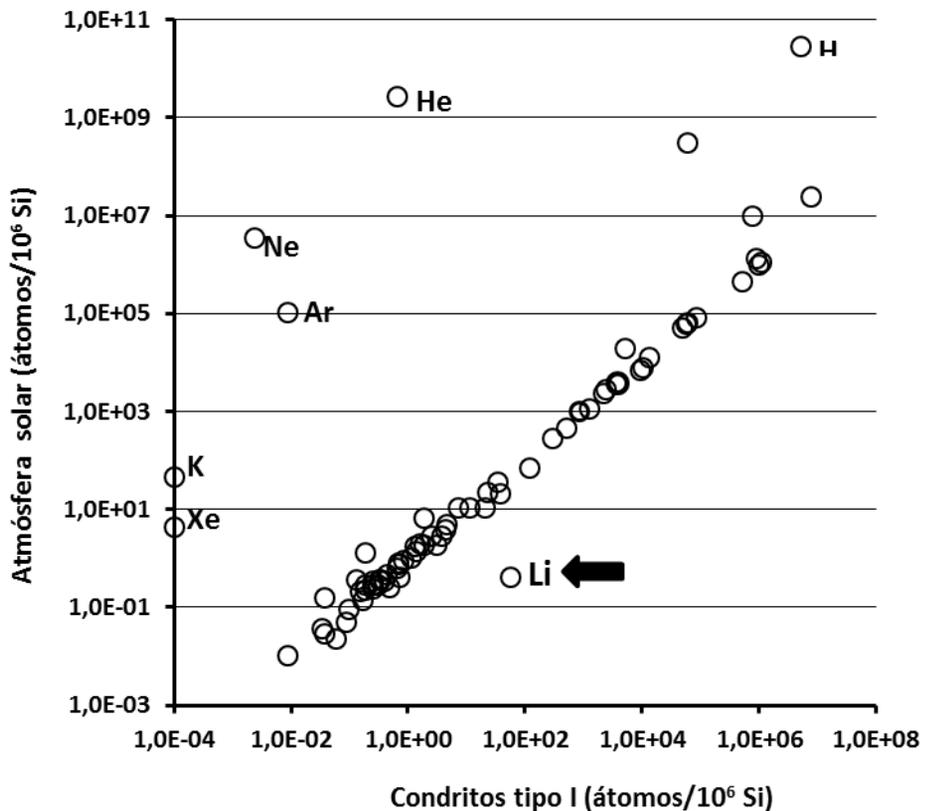


Fig. 2. Correlación entre las abundancias de los elementos químicos de meteoritos condritos Tipo I y la composición de la atmósfera solar. Los datos utilizados han sido tomados de Y-H.Li [3].

2. Afinidad y compatibilidad geoquímica

El geoquímico suizo Victor Moritz Goldschmidt (1888-1947), considerado el fundador de la geoquímica moderna, desarrolló una clasificación de los elementos químicos a partir de sus afinidades geoquímicas. Los dividió en:

- Elementos litófilos: aquellos que se concentran en la fase de los silicatos.
- Elementos siderófilos: aquellos que preferentemente se concentran en la fase metálica.
- Elementos calcófilos (del griego, *chalcos*, cobre): aquellos que tienden a concentrarse en la fase de los sulfuros, como el cobre.
- Elementos atmófilos: presentes en fase gaseosa (del griego, *atmos*, vapor).

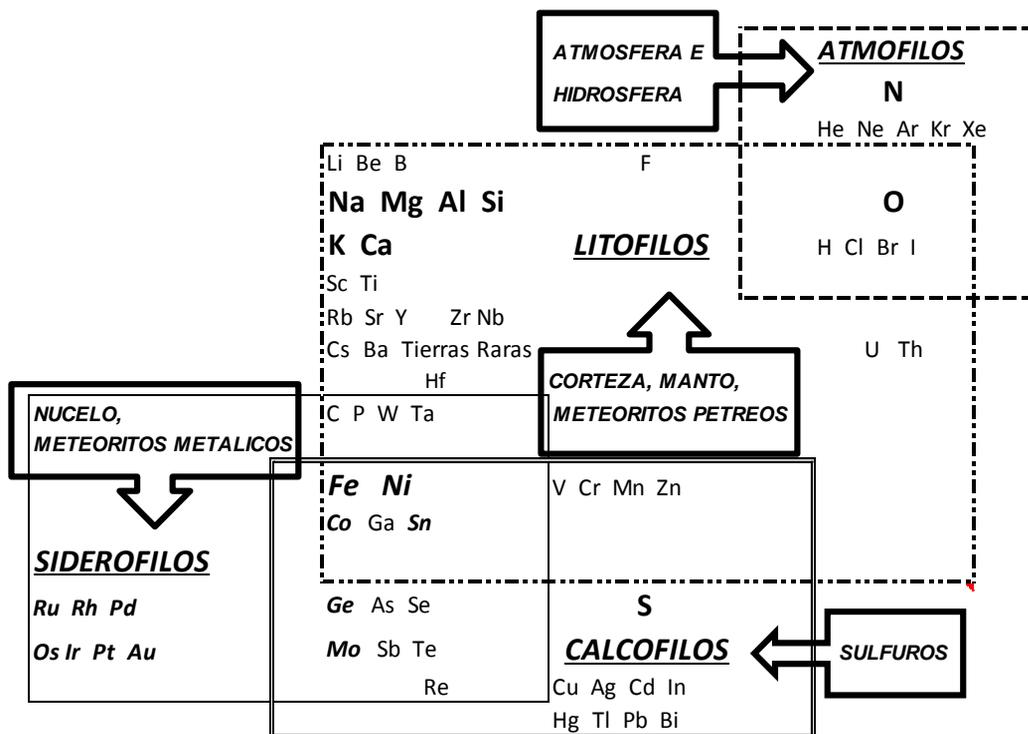


Fig. 3. Afinidades geoquímicas en la Tierra y en los meteoritos. Las áreas superpuestas muestran elementos comunes a dos o más fases. Los elementos con tipología mayor corresponden a los más importantes del conjunto. Los elementos en itálica y negrita corresponden a la fase férrica o siderófila. El diagrama ha sido modificado del original [7].

La Fig. 3 pone en evidencia que algunos elementos exhiben más de una afinidad, como el oxígeno que es, a la vez, litófilo –como constituyente principal de los silicatos- y atmófilo. La litofilia del litio se manifiesta al considerar algunos de sus minerales más conspicuos, como *espodumeno*, *petalita* y *lepidolita*, entre otros, todos ellos silicatos.

La clasificación de Goldschmidt es esencialmente empírica, pero se asienta sobre una base teórica. Muchos elementos litófilos son aquellos que mayormente tienen sus electrones de valencia afuera de orbitales cerrados, con 8 electrones, mientras que los elementos calcófilos tienen sus electrones de valencia aislados por la influencia de 18 electrones más internos. La Tabla 1 compara estas dos afinidades y pone en evidencia la mayor reactividad de los metales alcalinos, con un electrón externo fácilmente compartible. Las diferencias significativas que se aprecian entre los *potenciales de ionización* (entendidos como las energías requeridas para eliminar completamente los electrones de los átomos) explican las afinidades divergentes.

Tabla 1. Configuración electrónica y primer potencial de ionización en elementos calcófilos y siderófilos

Elemento (8 e ⁻)	I ₁ (eV)	Elemento (18 e ⁻)	I ₁ (eV)
Li	5,3		
Na	5,1		
K	4,3	Cu	7,7
Rb	4,1	Ag	7,5
Cs	3,9	Au	9,2

Como consideraciones concluyentes sobre las similitudes geoquímicas se pueden destacar dos aspectos importantes. El primero alude a que los elementos siderófilos no están químicamente combinados cuando se encuentran presentes en estado metálico o *nativo*. El segundo subraya que los elementos calcófilos y litófilos, con afinidad para combinarse químicamente con azufre y oxígeno, respectivamente, se discriminan por sus electronegatividades: los metales litófilos tienen electronegatividades inferiores a 1,7, mientras que los metales calcófilos exhiben electronegatividades entre 1,8 y 2,2. Los siderófilos, por su parte, alcanzan y superan 2 en la escala de Pauling.

En el manto o en la corteza terrestre, la compatibilidad o incompatibilidad de un elemento químico en particular está regida por su valencia y/o por el tamaño del sitio catiónico de los minerales en los cuales está alojado (i.e., el radio iónico). Durante la cristalización fraccionada de un magma o bien durante su generación, a partir de la fusión parcial del manto o de la corteza terrestre, los elementos químicos que tienen dificultad en acomodarse en los sitios catiónicos de los minerales y que son, consecuentemente, concentrados en la fase fundida (o magma), son conocidos como *incompatibles*. En consecuencia, los elementos *compatibles* están enriquecidos en el manto terrestre, pero están empobrecidos en la corteza superior. Níquel y titanio son ejemplos de elementos claramente compatibles.

El litio se comporta como un elemento moderadamente incompatible durante la fusión parcial de las rocas del manto terrestre [6]. Este comportamiento lo diferencia de los grandes iones alcalinos incompatibles, como K⁺, Rb⁺ y Cs⁺. Su radio iónico en

coordinación octaédrica (0,76 Å) es similar al del Mg^{2+} (0,72 Å), de forma tal que puede sustituirlo en minerales como olivino $[(Mg^{+2}, Fe^{+2})_2SiO_4]$, enstatita ($MgSiO_3$) y diópsido ($CaMgSi_2O_6$) [5]. Ejemplos de otros elementos, con clara incompatibilidad son bario, uranio y las tierras raras.

3. La abundancia del litio en la litosfera y la hidrosfera

La Química y las Ciencias de la Tierra (fundamentalmente Geoquímica, Mineralogía y Petrología) han estado desde siempre hermanadas en dilucidar la composición química de minerales y rocas, y fundamentalmente, la composición media de la Corteza Continental Superior (o UCC, por su sigla en inglés) y del resto del planeta. Si bien el famoso tratado sobre minería, metalurgia y geología que Georgius Agricola publicara en 1556 [8] continuó siendo una referencia obligada por más de 200 años en todo lo concerniente a la química mineral, la búsqueda de mayor conocimiento continuó hasta que R.N. Clarke publicara varias ediciones de su famoso *Data of Geochemistry* [9] a partir de los comienzos del siglo XX, compilando toda la información química existente hasta el ese momento sobre las características químicas imperantes en la superficie del planeta.

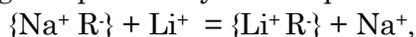
Los avances científicos y tecnológicos disponibles, siempre en permanente evolución, permiten ahora alcanzar una visión ajustada de la composición química de la Tierra. A pesar de tener más de treinta años de antigüedad, el libro de Taylor y McLennan [10] continúa siendo la referencia más citada en lo relativo a la composición media de la UCC. Según estos autores [10] la concentración media cortical del litio es de 20 ppm o $\mu g\ g^{-1}$. Este promedio fue realizado suponiendo una mezcla de 3 partes de corteza arqueana (formada entre 3850 y 2500 millones de años antes del presente) y una parte de corteza post-arqueana (más joven que 2500 millones de años). Otra alternativa para llegar a un valor promedio del litio en la corteza terrestre (23 ppm) se basa en calcular, utilizando las concentraciones publicadas por Taylor [11], una media ponderada mediante la fórmula $B/3 + 2G/3$, adonde B es la composición media del basalto y G, la del granito.

No obstante, la concentración de litio en las distintas rocas de la corteza difiere considerablemente. Esto es en parte atribuible a la compatibilidad geoquímica a la que se ha hecho referencia más arriba. La concentración de litio en estándares de rocas basálticas (W1) y de granitos (GA) es de 13 ppm y 90 ppm, respectivamente [12], demostrando así que la concentración de litio es generalmente más alta en las rocas félsicas, ricas en sílice, que en las máficas, pobres en SiO_2 .

Las rocas resultan inestables desde el punto de vista termodinámico cuando la tectónica las exhuma y expone en la superficie del planeta, experimentando un reajuste que las adapta a las condiciones imperantes en la superficie por medio de una serie de procesos físicos, biológicos y químicos que colectivamente se conocen como meteorización (ver, por ejemplo, [13]). Esta suma de mecanismos de destrucción de las rocas genera sedimentos, rocas sedimentarias y suelos, por una parte, y la mayor parte de la carga química disuelta de la hidrosfera, por la otra. Y.-H. Li [3] ha compilado de

distintas fuentes, valores medios de litio para una variedad de materiales exógenos: suelos (33 ppm), loess GSS-8 (35 ppm), lodo fluvial GSD-8 (30 ppm), lutita promedio (66 ppm), lutita SCO-1 (45 ppm) y lodo pelágico marino MAG-1 (79 ppm). Estos valores, algunos duplicando las concentraciones asignadas a la UCC, claramente muestran que el litio, cuando se encuentra en solución acuosa, manifiesta una marcada afinidad por adsorberse en los cuantiosos sitios de intercambio iónico que las muy abundantes y granulométricamente finas partículas que los sedimentos y suelos tienen disponibles. Debe tenerse presente la magnitud de la cobertura edáfica del planeta y, además, que la mayor parte de las rocas que afloran en la corteza son sedimentarias, de las cuales alrededor de un 65% son de grano fino (lutitas).

Las reacciones de adsorción-desorción entre el medio acuoso y las partículas, ocurren regidas por las leyes del equilibrio químico, por ejemplo:



cuando las condiciones físico-químicas son las apropiadas. R· simboliza la red negativamente cargada del intercambiador catiónico.

A raíz de esta posibilidad de ser adsorbido en sitios de intercambio y, también, porque las rocas corticales expuestas a la meteorización no tienen concentraciones altas de litio, los grandes ríos del planeta exhiben modestas concentraciones medias disueltas: Amazonas, ~2,5 ppm; Mississippi, ~10 ppm; Orinoco, ~0,32 ppm; Ganges, ~3,5 ppm; y Chiangjiang, ~3,44 ppm [14]. La media global calculada por Gaillardet et al. [14] para ríos caudalosos es de 1,84 ppm. En el mar (O. Atlántico, superficial), la concentración media de litio es 0,026 10⁶ nM (~0,18 ppm) [3].

En nuestro país, el río Paraná medio alcanza una media (N = 6) de 2,0 ppm; un conjunto de determinaciones efectuadas en ríos montañosos (Sierras Pampeanas, Córdoba) que discurren en cuencas graníticas o metamórficas, oscilan entre ~9 y ~10 ppm. Concentraciones más altas se observan en ríos con aportes salinos significativos, superficiales o subterráneos. Por ejemplo: Colorado, ~27 ppm; Atuel, ~31 ppm; Salado (Pcia. de Neuquén), ~ 44 ppm; y Neuquén ~110 ppm. En ríos con contribuciones hidrotermales (por ejemplo, el río Hua Hum, Pcia. de Neuquén, ~147 ppm) o volcánicas, las concentraciones son manifiestamente más elevadas, como en los cuerpos de agua directamente vinculados al volcán Copahue (Neuquén), adonde las concentraciones alcanzan ~360 – 380 ppm o más.

El litio en solución alcanza concentraciones extremas en las salmueras de determinados salares localizados, por ejemplo, en Bolivia (Uyuni), Chile (Atacama) y Argentina (Olaroz). Existen también importantes salares con concentraciones muy significativas de litio en China (por ejemplo, Zabuye) y los EE.UU. (por ejemplo, Silver Peak). Estos salares, cuyas concentraciones medias fluctúan mayormente entre ~200 y ~4000 ppm, constituyen una parte substancial de las fuentes que alimentan la producción mundial de litio metálico. La mayor parte de las salmueras con niveles importantes de litio en solución están asociados con depósitos evaporíticos de halita (NaCl), pero la situación contraria no es necesariamente correcta: la mayor parte de los cuerpos evaporíticos de NaCl no almacenan salmueras con concentraciones importantes

de litio. Las salmueras con litio están habitualmente asociadas con mineralización de boratos, en cuencas cerradas, extremadamente áridas. Si bien la presencia de litio en solución es frecuentemente vinculada a importantes manifestaciones volcánicas adyacentes a la cuenca y a la meteorización de sus productos rocosos, relativamente ricos en litio, es muy posible que en muchos casos existan importantes contribuciones hidrotermales, facilitadas por fallas activas presentes en prácticamente todos los depósitos de este tipo [15]. Buena parte de los depósitos hiper-salinos ricos en litio serían, entonces, híbridos que involucran, además de los solutos producto de las rocas circundantes, aportes hidrotermales en ambientes áridos extremos, con muy alta evaporación.

Al mencionar al hidrotermalismo, corresponde citar a una arcilla, producto de la alteración de cenizas volcánicas, conocida como *hectorita* $[\text{Na}_{0.3}(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2]$, que en algunos sitios (por ejemplo, en Hector, California, EE.UU.) resulta una importante fuente explotable de litio. Su presencia en proximidad de cuencas áridas cerradas es invariablemente un indicio de la existencia de una salmuera rica en el metal. Las características de los salares argentinos puede ser consultada detalladamente en el capítulo 4 de este volumen.

Al finalizar esta breve revisión de la abundancia del litio en la litosfera e hidrosfera, se debe mencionar que, si bien los depósitos de salmuera suministran las tres cuartas partes de la producción mundial de litio, los minerales en pegmatitas aún revisten importancia global como proveedores de minerales ricos en este elemento. Como el litio es un elemento incompatible, su mayor abundancia mineral se concentra en estas rocas intrusivas holocristalinas, usualmente asociadas con cuerpos félsicos. Los minerales de litio más frecuentes son: *espodumeno* $[\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)]$, que contiene entre 6 y 7 % de Li_2O ; *petalita* $[\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$, con 3,5 – 4,9% de Li_2O y *lepidolita* $[\text{KLi}_{1.5}\text{Al}_{1.5}(\text{Si}_3\text{AlO}_{10})(\text{F},\text{OH})_2]$, con abundancia de Li_2O que fluctúa entre 4 y 6%. Los minerales de litio están extensamente considerados en otra sección de este volumen (cap. 2 y 3).

4. Los salares y su dinámica geoquímica

En todos los continentes se encuentran salares (o playas), que genéticamente han evolucionado en el pasado geológico a partir de cuerpos lacustres con salinidad extrema. El cerramiento hidrológico que eventualmente lleva a una extraordinaria acumulación de sales puede ocurrir en los flancos de los levantamientos continentales, dentro de cuencas extensionales, en cuencas inter-montanas o en terrenos que han estado sujetos a glaciaciones. Vale decir, entonces, que en la mayor parte de los casos la tectónica cortical juega un papel preponderante. Como, por otra parte, para su desarrollo es imprescindible que las tasas de evaporación sean muy superiores a las de las precipitaciones atmosféricas, estos cuerpos que concentran sales se localizan, invariablemente, en regiones con escurrimiento impedido y considerable aridez [16].

El proceso de evaporación y subsecuente concentración en un sistema arreico conduce hacia la súper-saturación de un conjunto sales que precipitan siguiendo

conocidas leyes físico químicas. En la evaluación química de la evaporación es usualmente importante comparar la concentración de los solutos con un elemento conservativo. Este es usualmente Cl⁻ en salmueras que no se encuentran demasiado concentradas y Br⁻ en aguas súper-saturadas con respecto a halita (NaCl). El camino último en la evolución de los solutos de cualquier salmuera puede ser vinculado con un conjunto relativamente pequeño de tipos de rocas fundamentales, con su modo de reacción con aguas naturales diluidas, y con la relación resultante entre los principales aniones y cationes.

Como se espera de la solubilidad relativa, los primeros minerales que se forman en aguas sujetas a un vigoroso proceso de concentración son los carbonatos de tierras alcalinas. El equilibrio de precipitación de calcita o de aragonita (CaCO₃) ilustra un factor fundamental en la evolución de los solutos en aguas salinas, conocida como la “la división química” o “*chemical divide*”, en inglés [17,18]. La aplicación de este principio permite predecir la evolución química de una salmuera y explicar la zonificación que se observa en los salares, con los carbonatos de tierras alcalinas, más insolubles, en los bordes y la costra de halita hacia el centro de la cuenca. Cuando las concentraciones satisfacen el producto de solubilidad ($K_{ps} = [Ca] \times [CO_3] = 2,8 \cdot 10^{-9}$ a ~25°C) se produce la precipitación temprana de calcita, lo cual determina si la solución remanente resultará rica o pobre en CO₃²⁻ y la evolución subsiguiente, entonces, dependerá del posterior producto de solubilidad que se alcance [17,18]. Estos conceptos deben resultar claros para quienes aborden el estudio geoquímico de una salmuera que contiene altas concentraciones de litio en solución.

5. ⁶Li y ⁷Li, los isótopos estables del litio

El litio tiene dos isótopos estables, ⁶Li y ⁷Li, con abundancias de 7,5% y 92,5%, respectivamente. La significativa diferencia de masas (~15%) que existe entre sus dos isótopos estables, resulta en un importante fraccionamiento en los sistemas terrestres, de -20 a +40‰ [6, 19].

Como ocurre con otros isótopos estables, como ¹⁶O y ¹⁸O, o ¹²C y ¹³C, las variaciones en los isótopos de litio son informadas en términos de desviaciones, en parte por mil (‰), con respecto a un estándar internacional y son expresadas en notación delta:

$$\delta^7\text{Li} (\text{‰}) = \left[\frac{(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{muestra}}}{(^7\text{Li}/^6\text{Li})_{\text{L-SVEC}}} - 1 \right] \times 1000$$

Por convención, el estándar es un Li₂CO₃ altamente purificado, conocido como NIST (U.S. National Institute of Standards and Technology) L-SVEC (NIST RM 8545), el cual tiene una relación ⁷Li/⁶Li = 12,02 ± 0,03 [19, 20]. En comparación con el agua de mar promedio (los estándares NRC NASS-5, OSIL IAPSO e IRMM BCR-403 tienen δ⁷Li de 30,63‰, 30,84‰ y 30,8‰, respectivamente), LSVEC está empobrecido en ⁷Li en ~30‰. El estándar NIST RM 8545 fue originalmente preparado por Harry Svec, de la Universidad del Estado de Iowa, EE.UU.

Tabla 2. Composición isotópica del litio en distintos reservorios

RESERVORIO	$\delta^7\text{Li}$ ‰
Agua de mar	+30 a +33
Fluidos hidrotermales continentales	-2 a +34
Agua de mar (poros sedimentarios)	-3 a +40
Agua de ríos	+6 a +37
Agua de lagos	+15 a +32
Condritos	-4 a +5
Loess y lutitas	-3 a +7
Basaltos (islas oceánicas)	+3 a +7
Carbonatos marinos (biogénicos)	+14 a +40
Sedimentos marinos	-1 a +25
Granitos	-11 a +18
Corteza continental superior	-5 a +9
Corteza inferior (xenolitos)	-14 a +7
Ecoglitas	-10 a +8

Según la notación $\delta^7\text{Li}$, los valores positivos revelan una composición isotópica predominantemente pesada, mientras que los negativos aluden a la situación opuesta. Algunos trabajos de fines de la década de 1980 y comienzos de los 90, cuando el equipamiento analítico disponible (espectrometría de masa por ionización térmica o TIMS, su sigla en inglés) permitió superar las dificultades propias de un elemento isotópicamente liviano, frecuentemente informaban los valores para $\delta^6\text{Li}$ [21]. Esa práctica es actualmente desaconsejada [22]. El advenimiento del ICP-MS (plasma inductivamente acoplado-espectrometría de masa) ofrece la oportunidad de analizar bajas concentraciones de litio con alta precisión y exactitud [6].

La Tabla 2 reproduce la variabilidad $\delta^7\text{Li}$ en variados reservorios naturales, según una compilación efectuada por Tang et al. [6]. Los valores han sido redondeados a los valores enteros más próximos.

La Tabla 2 pone en evidencia, por una parte, el marcado fraccionamiento que experimentan los isótopos de litio en los diversos reservorios de la corteza terrestre. Por la otra –y, precisamente, a raíz del pronunciado fraccionamiento-, el valor que revisten los isótopos de litio como trazadores geoquímicos. La Tabla 2 también permite observar, por ejemplo, que los reservorios con firma isotópica más pesada ($\delta^{7}\text{Li}$ positivo) son aquellos que involucran agua: agua de mar, de ríos y de lagos; fluidos hidrotermales continentales y el agua oceánica contenida por los poros de los sedimentos del fondo oceánico. Es evidente que los valores de $\delta^{7}\text{Li}$ se tornan más negativos a medida que los reservorios considerados son menos corticales y más mantélicos.

El trabajo de Millot et al. [23] es un excelente ejemplo sobre la relevancia del litio y de sus isótopos estables como valiosa herramienta para investigar procesos corticales. El trabajo aludido [23] investiga los mecanismos de meteorización de las rocas en la cuenca del río Mackenzie (Canadá). Si bien aún hay numerosas preguntas por contestar, estudios de campo y experimentales han demostrado que ${}^6\text{Li}$ es preferencialmente retenido por los minerales secundarios, producto de la meteorización de los silicatos. Consecuentemente, el fraccionamiento de los isótopos de litio es fuertemente dependiente de la intensidad de la meteorización. El fraccionamiento significativo parece ocurrir durante la destrucción superficial de las rocas pero resulta mucho menos notorio cuando la meteorización es más intensa o prolongada en ambientes estables [21].

Las investigaciones en la cuenca del río Mackenzie (Canadá) ponen en evidencia que ${}^7\text{Li}$ está enriquecido en la carga disuelta y que $\delta^{7}\text{Li}$ puede variar hasta un 20 ‰ en el interior de la red fluvial del Mackenzie. El $\delta^{7}\text{Li}$ en los sedimentos transportados, por otra parte, refleja la composición isotópica de la litología y varía entre -2 ‰ y +3 ‰. El estudio mostró, asimismo, que el litio disuelto proviene de la meteorización de los silicatos y que la relación isotópica ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ en la fase disuelta depende fundamentalmente del régimen de meteorización que afecta la litología dominante [23]. Los autores sugieren también que los altos valores de $\delta^{7}\text{Li}$ en la fase disuelta resultarían de la adsorción de litio en las superficies de intercambio de oxihidróxidos de Mn y de Fe, productos secundarios de la meteorización [23].

Otras investigaciones recientes realizadas en salares de Nevada (EE.UU.) [24] han puesto en evidencia que los valores de $\delta^{7}\text{Li}$ son muy disímiles de los determinados en ríos caudalosos del planeta y, por el contrario, son similares a los determinados para las rocas volcánicas. Al considerar la importancia de la temperatura en el fraccionamiento del litio entre sólido y fluido, los autores concluyen que el litio concentrado en los salares de Nevada ha sido muy posiblemente el producto de la interacción agua-roca, asociada con la acción hidrotermal local.

En el Salar del Hombre Muerto, en el NW argentino, las investigaciones realizadas por Godfrey et al. [25] han destacado el control climático y orígenes múltiples para el litio acumulado en la salmuera. Sobresale entre las fuentes posibles de litio, el río Los Patos, que suministra ~90% del escurrimiento superficial que alimenta el salar y

cuyo $\delta^7\text{Li} = +3,4\%$, indicaría un aporte hidrotermal. La extrema aridez habría llevado hacia la constitución de una salmuera por evaporación/concentración, si bien esta condición habría fluctuado en el tiempo geológico, con períodos húmedos. Los autores también destacan el rol de los mecanismos de adsorción en superficies de intercambio. El flujo actual hacia el salar exhibe una señal $\delta^7\text{Li}$ de $-0,3\%$ a $+6,4\%$, que no resulta distinguible de la correspondiente a las rocas del basamento [25].

CONCLUSIONES

La geoquímica del litio es singular por varias razones, pero la más sobresaliente es su anómalamente baja abundancia en el Sol y en los meteoritos, claramente demostrada en la Regla de Oddo-Harkins. Otros aspectos que lo distinguen son, por una parte, su incompatibilidad geoquímica moderada que lo lleva a concentrarse en los productos de la fusión del manto y de la corteza terrestre. Por la otra está su condición de elemento litófilo, que resulta en su preferente asociación con oxígeno para formar silicatos, usualmente presentes en rocas pegmatíticas, adonde otros elementos incompatibles también tienden a concentrarse en la fase mineral.

El litio tiene importantes aplicaciones de variada naturaleza pero, fundamentalmente y, como se aprecia en este volumen, ha alcanzado relevancia global en la producción de pilas y baterías. La mayor parte del litio actualmente explotado a nivel mundial proviene de salmueras en salares, generalmente asociados con zonas volcánicas e/o hidrotermales. Es por esta razón que resulta de interés e importancia el conocimiento de la dinámica geoquímica de estas salmueras portadoras de litio en solución, la cual es controlada por un proceso conocido científicamente como “*chemical divide*” [17, 18]. Esta división química se produce a partir de un punto de inflexión particular en la secuencia de evolución *solución diluida* \rightarrow *salmuera* a partir del cual la precipitación de un mineral reduce la concentración en el agua de ciertos aniones y cationes mientras que la evaporación continuada impulsa la composición de la solución salina a lo largo de una trayectoria claramente identificable y predecible. Un resultado de este proceso es que las pequeñas diferencias en las relaciones iónicas de la solución diluida inicial, son amplificadas a medida que se produce la eventual evolución hacia salmueras de composición diversa [17].

Un aspecto final, aunque importante, es la gran diferencia en abundancia que exhiben los dos isótopos estables del litio: ^6Li y ^7Li . Esta característica promueve un vigoroso fraccionamiento isotópico que pone en relevancia el valor que reviste la determinación de $\delta^7\text{Li}$, como valioso auxiliar para determinar eventuales fuentes y procesos. Estos estudios deben ser promovidos en las salmueras argentinas y de la región, a fin de lograr una ajustada imagen de la dinámica de los recursos y de su eventual evolución futura

AGRADECIMIENTOS

Deseo extender mi agradecimiento al Académico Titular Dr. Enrique J. Baran, por su amable invitación a contribuir con este artículo al presente volumen y, asimismo, a la ANCEF, la que oportunamente me distinguiera como Académico Correspondiente.

REFERENCIAS

- [1] C. Reinhardt. *Chemical Sciences in the 20th Century: Bridging Boundaries*. Wiley, New York, 2008.
- [2] G. Faure. *Principles and Applications of Geochemistry*. 2nd Edition. Prentice-Hall, Upper Saddle River, 1998.
- [3] Y.-H. Li. *A Compendium of Geochemistry. From Solar Nebula to the Human Brain*. Princeton University Press, Princeton, 2000.
- [4] E. Anders & M. Ebihara, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2363 (1982).
- [5] H.-M. Steitz & A.B. Woodland, *Chem. Geol.* **166**, 47 (2000).
- [6] Y.-J. Tang, H.-F. Zhang, & J.-F. Ying. *Intl. Geol. Rev.* **49**, 374 (2007).
- [7] R. Gill. *Chemical Fundamentals of Geology*. 2nd Edition. Chapman & Hall, Londres, 1996.
- [8] G. Agricola (traducción al inglés de H. Hoover). *De Re Metallica*, Martino Fine Books, Eastford, 2014.
- [9] F.W. Clarke. *The Data of Geochemistry*. USGS Bull. 330. U.S. Government Printing Office, Washington, D.C., 1908.
- [10] S.R. Taylor & S.M. McLennan. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Science Publications, Oxford, 1985.
- [11] S.R. Taylor. *Geochim. Cosmochim. Acta* **28**, 1273 (1964).
- [12] K. Govindaraju. 1989 compilation of working values and sample description for 272 geostandards. *Geostand. Newslett.* **13**, 1 (1989).
- [13] P.J. Depetris, A.I. Pasquini, & K.L. Lecomte. *Weathering and the Riverine Denudation of Continents*. Springer, Dordrecht, 2014.
- [14] J. Gaillardet, J. Viers & B. Dupré. Trace Elements in River Waters, en *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*, J.I Drever (Ed.), Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, 2005, pp. 225-272.
- [15] D. Bradley, L. A. Munk, H. Jochens, S. Hynek & K. Labay. *A Preliminary Deposit Model for Lithium Brines*. U.S.G.S. Open-File Report 1006, Washington, 2013.
- [16] H.P. Eugster & L.A. Hardie. *Geol. Soc. Am. Bull.* **86**, 319 (1975).
- [17] J.I. Drever. *The Geochemistry of Natural Waters. Surface and Groundwater Environments*, 3^a Edic. Prentice Hall, Upper Saddle River, 1997.
- [18] D.F. Jones & D.M. Deocampo, Geochemistry of Saline Lakes, en *Surface and Ground Water, Weathering, and Soils*, J.I Drever (Ed.), Vol. 5, Elsevier, Amsterdam, 2005, pp. 393-424.
- [19] P.B. Tomascak, T. Magna & R. Dohmen. *Advances in Lithium Isotope*

- Geochemistry*. Springer, Heidelberg, 2016.
- [20] W.A. Brand, T. B. Coplen, J. Vogl, M. Rosner & T. Prohaska. *Pure Appl. Chem.* **86**, 425 (2014).
- [21] Y. Huh, L.H. Chang, L. Zhang & J.M. Edmond. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 2039 (1998).
- [22] T.B. Coplen. *Pure Appl. Chem.* **68**, 2339 (1996).
- [23] R. Millot, N. Vigier & J. Gaillardet. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 3897 (2010).
- [24] D. Araoka, H. Kawahata, T. Takagi, Y. Watanabe, K. Nishimura & Y. Nishio. *Mineral. Deposita* **49**, 371 (2014).
- [25] L.V. Godfrey, L.-H. Chan, R.N. Alonso, T.K. Lowenstein, W.F. McDonough, J. Houston, J. Li, A. Bobst & T.E. Jordan. *Appl. Geochem.* **38**, 92 (2013).

CAPÍTULO 2 LOS MINERALES DE LITIO

Milka K. de Brodtkorb^{1,} y Julio César Oyarzabal²*

¹ Geóloga independiente
(E-mail: milkabro@gmail.com)

²Instituto de Ciencias Polares, Ambiente y Recursos Naturales,
Universidad Nacional de Tierra del Fuego, Ushuaia, Tierra del Fuego

Resumen

Se conocen 114 especies de litio en diferentes ambientes geológicos en el mundo, de los cuales se dan a conocer en este trabajo los 23 principales minerales y sus propiedades determinativas. En Argentina se conocen al presente solo 13 especies. Ellas son amblygonita, elbaíta, espodumeno, eucryptita, ferrosicklerita, holmquistita, lepidolita, litiofillita, litioforita, montebrasita, sicklerita, trifulita y zinnwaldita.

Palabras clave: Litio; minerales; propiedades.

Abstract

The lithium minerals. 114 lithium minerals in different geological environments in the world are known. In this paper 23 of the most important lithium minerals and their determining properties are given. In Argentina until the present only 13 species were identified. There are amblygonite, elbaite, eucryptite, ferrosicklerite, holmquistite, lepidolite, litiofillite, litioforite, montebrasite, sicklerite, spodumene, trifulite and zinnwaldite.

Keywords: Lithium; minerals; properties.

INTRODUCCIÓN

Según la Asociación Internacional de Mineralogía (Internacional Mineralogical Association, IMA) al presente han sido identificados 114 minerales conteniendo litio en su fórmula estructural [1]. En Argentina sólo 13 han sido fehacientemente reconocidos, la mayoría de ellas formando asociaciones minerales en pegmatitas graníticas. Ellos son amblygonita, elbaíta, espodumeno, eucryptita, ferrosicklerita, holmquistita, lepidolita, litiofillita, litioforita, montebrasita, sicklerita, trifulita y zinnwaldita.

Aquí se exponen los 23 principales minerales que de acuerdo a la Clasificación Sistemática de Strunz [2] pertenecen a las clases: **4** (óxidos e hidróxidos), **8** (fosfatos, arseniados y vanadatos), y **9** (silicatos). Para ellos se mencionan su composición de acuerdo a la IMA, el origen del nombre, su sistema cristalino, su forma

de presentación y sus propiedades más trascendentes. Las especies más frecuentes están señaladas con (+), mientras que las que se hallaron sólo en algunas pocas localidades con (-).

Los principales minerales de litio

(-)Ambligonita, $\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F}$. Del griego *ambly* (obtusos) y *gonios* (ángulo), por su clivaje con un ángulo aproximado de 90° . Forma serie con montebrasita. Cristaliza en el sistema triclinico, en cristales con desarrollos complejos. Su color predominante es blanco lechoso, amarillento o gris pero también con tonalidades rosadas, verdosas o azuladas, posee brillo vítreo a resinoso. Dureza 5,5 a 6. Mineral típico de pegmatitas graníticas, en vetas de Sn de alta temperatura y en greisen. No muy frecuente.

(-)Bikitaita, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Su nombre deriva de la pegmatita en que se la descubrió, Bikita, Zimbabue. Cristaliza en el sistema monoclinico o pseudomonoclinico, con hábito prismático o elongado, también granular grueso o fino. Transparente, incoloro a blanco y con brillo vítreo. Dureza = 6. Se presenta como un mineral tardío en fracturas de relleno en pegmatitas ricas en litio.

(+)Elbaíta, $\text{Na}(\text{Al}_{1.5}\text{Li}_{1.5})\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)(\text{OH})_4$. Nombre dado por su presencia en la isla de Elba, Italia. Forma serie con dravita. Cristaliza en el sistema trigonal. Se presenta en cristales prismáticos a aciculares, fibrosa y también masiva. Dureza = 7. Transparente a traslúcida. Color verde, azul, amarillo, frecuentemente exhibe zonación de color. Brillo vítreo a resinado. Se halla en granitos, pegmatitas graníticas y en vetas de alta temperatura. Algunas veces en rocas metamórficas.

(+)Espodumeno, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$. Del griego *spodumenos* (cenizas) en alusión al aspecto y color gris que toma al ser calcinado. Pertenece al grupo de los piroxenos. Cristaliza en el sistema monoclinico, en prismas, también masivo. Dureza = 6,5 a 7. Transparente a traslúcido, incoloro, blanco verdoso, verde amarillento, rosado, violeta. Puede presentar dos colores. Brillo vítreo a perlado. Constituyente común en pegmatitas graníticas ricas en Li, menos frecuente en aplitas y gneises.

(+)Eucryptita, LiAlSiO_4 . Del griego *eu* (bien) y *kryptos* (oculto), por su presentación como intercrecimientos en albita. Cristaliza en el sistema trigonal, en agregados cristalinos intercrecidos con albita. Dureza = 5. Transparente e incoloro. Presenta fluorescencia roja a rosada. Se presenta en pegmatitas ricas en litio, como mineral secundario derivado de espodumeno.

(-)Ferrisicklerita, $\text{Li}_{1-x}(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$. Nombre dado para identificar el término rico en hierro en la serie que forma con sicklerita. Cristaliza en el sistema ortorrómbico y se presenta en general en forma maciza, rodeando a cristales de trifilita y litiofilita. Su color es castaño y su dureza = 4. Se forma por alteración metasomática de trifilita y litiofilita, en pegmatitas graníticas complejas.

(-)Holmquistita, $\text{Li}_2(\text{Mg}_3\text{Al}_2)\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$. Nombre en homenaje a J H. Holmquist, petrólogo sueco. Cristaliza en el sistema ortorrómbico y se presenta en cristales

prismáticos a aciculares. Transparente a traslúcido, de color azul a violeta y brillo vítreo. Dureza = 5,5. Es un anfíbol de litio.

(+)Lepidolita, $K(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$. Del griego *lepidos* en alusión a su estructura micácea. Pertenece al grupo micas. Cristaliza en el sistema monoclinico y se presenta en cristales pseudohexagonales tabulares, también masivo. Transparente a traslúcido, incoloro a blanco, rosado, gris o violeta. Dureza = 2,5 a 3. Se halla en pegmatitas graníticas derivado de reemplazo metasomático de muscovita o biotita, también en vetas de cuarzo de alta temperatura, en greisen y en granitos.

(-)Liberita, $\text{Li}_2\text{Be}(\text{SiO}_4)$. Posiblemente por Li y Be en su composición. Cristaliza en el sistema monoclinico y se presenta como agregados de pequeños cristales. Transparente a traslúcido, de color amarillo claro a castaño y brillo vítreo. Dureza ~ 7. En venillas cortando un “*ribbon rock*” compuesto por lepidolita, fluorita y magnetita, en tactitas.

(+)Litiofilita, LiMnPO_4 . Su nombre refleja su contenido en litio y del griego hoja Forma una serie con trifilita. Cristaliza en el sistema ortorrómbico, desarrolla cristales prismáticos a tabulares, a menudo exhibiendo caras cristalinas. Transparente a traslúcido, en colores castaño, amarillento, gris, también rosado, gris azulado. Dureza = 4-5. Mineral primario en pegmatitas complejas.

(+)Litioforita, $(\text{Al},\text{Li})(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{3+})_2\text{O}_2(\text{OH})_2$. Nombre dado en alusión a su contenido en litio y del griego *portador*. Cristaliza en el sistema trigonal, con hábito macizo o botrioidal. De color gris azulado oscuro y brillo metálico. Dureza = 2,5-3. Es común en el “wad” de diferentes yacimientos sedimentarios de manganeso; también en pegmatitas graníticas ricas en litio.

(-)Litiofosfato, $\text{Li}_3(\text{PO}_4)$. Su nombre refleja su composición química. Cristaliza en el sistema ortorrómbico, típicamente en cristales alargados. Es incoloro a blanco, con brillo vítreo. Dureza = 4. Se forma por reemplazo hidrotermal de montebrasita en pegmatitas graníticas ricas en litio.

(-)Litiotantita, LiTa_3O_8 . Nombre dado por su contenido en Li y Ta. Cristaliza en el sistema monoclinico y se presenta en cristales tabulares pequeños. Dureza = 6-6,5. Transparente, incoloro a rosado pardo, con brillo adamantino. Se presenta en zonas de albita-microclino en pegmatitas graníticas.

(+)Montebrasita, $\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{OH})$. Su nombre deriva de su localidad de descubrimiento, Montebras, Francia. Forma serie con amblygonita. Cristaliza en el sistema triclinico, en cristales prismáticos cortos y largos, también masiva o granular. Es traslúcido a transparente, de color blanco, castaño-rosado, amarillento o gris y de brillo vítreo. Dureza = 5,5-6. Se presenta en pegmatitas graníticas zonadas ricas en litio.

(-)Nambulita, $\text{LiMn}(\text{II})_4\text{Si}_5\text{O}_{14}(\text{OH})$. Nombre en homenaje al Prof. Matsuo Nambu, profesor de Mineralogía de la Universidad de Tokio, Japón. Forma serie con natronambulita. Cristaliza en el sistema triclinico, como cristales prismáticos o

tabulares. Comúnmente presenta color pardo a naranja rojizo y brillo vítreo. Frecuentemente en vetillas en depósitos de chert.

(-)Neptunita, $\text{KNa}_2\text{LiFe}^{2+}\text{Ti}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}$. Nombre derivado por el dios del mar, Neptuno. Forma serie con manganoneptunita. Cristaliza en el sistema monoclinico, con cristales prismáticos. Casi opaco, de color negro a rojizo en esquirlas y brillo vítreo. Dureza = 5-6. Se halló en vetas de natrolita cortando esquistos glaucofánicos en cuerpos serpentínicos.

(+)Petalita, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. Del griego *petalo*, en alusión a su clivaje basal perfecto. Cristaliza en el sistema monoclinico en cristales tabulares o alongados. Transparente a traslúcido, incoloro, blanco, gris y brillo vítreo. Dureza = 6,5. Se encuentra en pegmatitas graníticas litíferas formadas a bajas presiones, algunas veces como mena explotable. Este fue el mineral en el cual se identificó por primera vez el litio (ver Cap. 6).

(-)Pezzottaita, $\text{CsLiBe}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$. Nombre en homenaje a Federico Pezzotta, del Museo Cívico de Milán, Italia. Cristaliza en el sistema trigonal, desarrollando excelentes cristales prismáticos euhedrales, de color rosado y brillo vítreo. Transparente a traslúcido. Dureza = 8. Mineral de formación tardía en oquedades de pegmatitas graníticas.

(+)Sicklerita, $\text{LiMn}(\text{PO}_4)$. Nombre dado en homenaje a la familia Sickler, coleccionistas de minerales de Pala, California, EEUU, su localidad de descubrimiento. Forma serie con ferrisicklerita. Cristaliza en el sistema ortorrómbico, de habito macizo, también en cristales prismáticos subhedrales rodeando e incluida en masas de trifilita-litiofilita, minerales de los cuales deriva por alteración. Su color es pardo, amarillo a rojo y es traslúcido a opaco. Su dureza = 4. Se forma por alteración metasomática de trifilita y litiofilita en pegmatitas graníticas zonadas complejas.

(-)Sugilita, $\text{KNa}_2\text{Fe}(\text{III})_2(\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30})$. Nombre dado en homenaje al Profesor Ken-Ichi Sugi, petrólogo japonés, quien descubrió el mineral. Cristaliza en el sistema hexagonal y se presenta en agregados compactos o masivos. Transparente a traslúcido, color amarillo castaño y brillo vítreo. Dureza 5,5-6,5. Este mineral se encontró en stocks sieníticos con aegirina y en depósitos estratiformes de manganeso.

(+)Trifilita, $\text{LiFe}(\text{PO}_4)$. Constituye el extremo rico en Fe de la serie $\text{Li}(\text{Fe},\text{Mn})\text{PO}_4$. Su nombre proviene del griego *tria* (tres) y *phylon* (familia), en alusión a sus tres cationes. Forma serie con litiofilita. Cristaliza en el sistema ortorrómbico, con cristales prismáticos subhedrales, también compacto o masivo. Transparente a traslúcido, de colores pardos, grises azulados a verdosos y brillo vítreo. Dureza = 4-5. Frecuentemente es el fosfato de litio más abundante de pegmatitas graníticas complejas.

(-)Zektzerita, $\text{NaLiZrSi}_6\text{O}_{15}$. Nombre dado en homenaje a Jack Zektzer, coleccionista de minerales de Seattle, Washington, EEUU, que presentó el mineral para su estudio. Cristaliza en el sistema ortorrómbico, pseudo-hexagonal. En cristales prismáticos. Traslúcido, incoloro a rosado. Frecuentemente zonado, fluoresce a amarillo claro. Dureza ~ 6. Se halló en cavidades miarolíticas de un granito riebeckítico.

(+)Zinnwaldita, $\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$. Nombre dado por su localidad de descubrimiento, Zinnwald (hoy Cínovec), Bohemia, República Checa. Mica trioctaédrica de la serie siderofilita-polilitionita. Cristaliza en el sistema monoclinico, en cristales prismáticos cortos pseudo hexagonales, también en rosetas. Transparente a traslúcido, de color amarillento, castaño, también violáceo, verdoso y brillo vítreo. Dureza= 3,5-4. Mineral pneumatolítico en pegmatitas ricas en casiterita y topacio.

REFERENCIAS

- [1] http://nrmima.nrm.se//IMA_Master_List_%282016-09%29.pdf
- [2] H. Strunz & E. Nickel, Strunz Mineralogical Tables. Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung. Stuttgart. 2001.

CAPÍTULO 3 MINERALES DE LITIO EN ARGENTINA

Milka K. de Brodtkorb

Geóloga independiente
(E-mail: milkabro@gmail.com)

Resumen

Se describen los minerales de litio encontrados hasta ahora en yacimientos de Argentina, y que han cristalizado en sistemas magmáticos. Estos sistemas están dominados por temperaturas y presiones elevadas, que son características de las rocas ígneas tales como granitos y otras rocas más máficas. La presencia frecuente de estos minerales está asociada a las pegmatitas graníticas. Los minerales de litio dominantes en estos yacimientos son espodumeno, elbaíta, amblygonita-montebrazita, litiofilita-trifilita y lepidolita.

Palabras clave: Litio; pegmatitas; Argentina.

Abstract

The lithium minerals of Argentina. The lithium minerals found so far in ores from Argentina, which have crystallized in magmatic systems, are described. These systems are dominated by high temperature and pressure, which is a characteristic of the igneous rocks such as granites and other mafic rocks. The most frequent occurrence of these minerals is associated with granitic pegmatites. The dominant lithium minerals in these deposits are spodumene, elbaite, amblygonite-montebrazite lithiophilite-triphyllite and lepidolite.

Keywords: Lithium; pegmatites; Argentina.

INTRODUCCIÓN

En Argentina, la mayoría de los minerales de litio se presentan asociados a rocas ígneas que se forman a mayor temperatura y presión si se comparan con otros tipos de depósitos minerales. Estos sistemas están relacionados con cuerpos magmáticos ricos en sílice, tales como los granitos y se denominan pegmatitas. Una pegmatita es una roca que se genera en los bordes y techos de las intrusiones graníticas o básicas, o también vinculadas a rocas metamórficas de condiciones de temperatura y presión más altas. En general, tienen morfología de lentes o diques y los minerales se presentan en cristales de gran tamaño, particularmente hacia el interior de los cuerpos. Se forman durante las últimas fases de enfriamiento de los magmas, por lo que contienen una alta concentración de fluidos y volátiles lo que permite la precipitación de una amplia

variedad de minerales, es decir que son el producto final de la cristalización fraccionada dentro de una cámara cerrada.

La presente síntesis está basada en una serie de trabajos realizados en el país por varias generaciones de geólogos que describieron las pegmatitas y en algunos casos caracterizaron su mineralogía. A medida que avanzó la tecnología de estudios de minerales, las investigaciones fueron más completas. En cada descripción particular de esta síntesis se acompañará la fuente del trabajo consultado, dejando constancia de los estudios realizados.

Las pegmatitas fueron clasificadas por Černý [1] en dos clases, una portadora de muscovita y otra con elementos raros. Estas últimas tienen una típica signatura LCT (litio, cesio y tantalio) y se pueden subdividir en a) tipo berilo con subtipos berilo-columbita y berilo- columbita- fosfatos; b) tipo complejo, subtipo espodumeno, petalita, lepidolita o ambligonita, c) tipo albita- espodumeno y d) tipo albita. Con el avance de datos de petrología, geoquímica y geocronología de los granitos parentales, Černý y Ercit [2] realizaron una clasificación más detallada que excede los conocimientos que se requieren para la comprensión de la presente información.

Los cuerpos pegmatíticos presentan dimensiones de pocos a cientos de metros de largo y anchos que varían de escasos centímetros hasta aproximadamente 100 metros. Las zonas de borde cristalizan más tempranamente y tienen textura aplítica más fina, mientras que los cristales tienen mayor tamaño hacia el núcleo del cuerpo. Las pegmatitas graníticas se componen esencialmente de cuarzo, feldespatos y micas. Pueden ser mineralógicamente complejas, incluyendo, en estos casos, minerales de Li, B, F, Nb, Ta, U o TR (tierras raras). Con respecto a la distribución de los minerales dentro de los cuerpos, pueden ser homogéneas o heterogéneas, y en este último caso generalmente se manifiesta una zonación. Presentan habitualmente cuatro zonas: borde, externa, intermedia y núcleo, desde el límite exterior hacia el centro del cuerpo. Hay además dos modos de emplazamientos estructural-genéticos, uno caracterizado por el relleno de fracturas y un segundo representado por cuerpos de reemplazo que se forman con posterioridad. En sus fases póstumas las pegmatitas pueden presentar alteración hidrotermal en la roca de caja, en grado mínimo que se compone básicamente de silicificación y turmalinización.

Las pegmatitas fueron y siguen siendo importantes fuentes de muscovita, cuarzo, feldespato, minerales de Li, B, F, Nb, Ta, y una variedad de materiales gemológicos como ser berilo, topacio y turmalina. La demanda específica de algunas de estas materias primas hizo que su explotación fuese disímil, priorizando en algunos casos ciertos minerales en detrimento de otros, por lo que dieron como resultado explotaciones parciales inhomogéneas. Debido a estas características los estudios mineralógicos han sido parciales y en muchos casos realizados con posterioridad a su explotación.

1. Distritos pegmatíticos litíferos argentinos

En esta síntesis se describen las pegmatitas litíferas más importantes del país, de norte a sur, comenzando por las presentes en Salta, y luego las de Catamarca, Córdoba y San Luis. Están estudiadas con enfoques heterogéneos y no siempre se conocen las leyes o los volúmenes extraídos. La mayoría de ellas han sido explotadas en canteras a cielo abierto, en rajos o socavones y solo en contadas ocasiones se han realizado laboreos subterráneos de escaso desarrollo. La selección del mineral fue generalmente manual.

Datos históricos de la explotación hasta 1980 [13] son: en Catamarca 1730 t a partir de 1964, en Córdoba 1140 t a partir de 1959 y San Luis 5000 t a partir de 1937. En esa época el litio se utilizaba en la elaboración de esmaltes cerámicos vítreos y en compuestos de litio.



Fig.1. Mapa de ubicación de los distritos y yacimientos de pegmatitas litíferas.

Los primeros estudios geológicos y mineralógicos de las pegmatitas litíferas de San Luis y Córdoba fueron realizados por Angelelli y Rinaldi [3] y por Herrera [4] y las de Catamarca por Herrera [5]. En 1994, Galliski [6,7] hace una completa recopilación de las pegmatitas argentinas conocidas hasta ese momento, presentando sus características principales y a partir de allí, junto a colegas, realiza una importante investigación alrededor de ese tema.

1.1. Distrito pegmatítico El Quemado, Salta

El distrito minero El Quemado se ubica en el tramo septentrional de la sierra de Cachi, provincia de Salta, entre los 24°40' - 25°07'LS y los 66°10' - 66°30'LO. y a una altura entre 3.800 y 4.700 msnm. La mayoría de las pegmatitas de este distrito son complejas, portadoras de elementos raros como ser Nb, Ta, Li, Be o Bi, U [8]. La roca de caja de ellas son generalmente esquistos moteados y menos frecuentemente intrusivos trondhjemíticos pertenecientes a la Formación Cachi a los cuales están espacial y temporalmente relacionados. El distrito constituye una importante concentración de Nb y Ta en Argentina habiéndose explotado entre 1943 y 1945 10 t de concentrados de columbita con leyes de Ta₂O₃ superiores al 40% y 5 t de concentrados de minerales de bismuto con leyes superiores al 50%. Es común la estructura zonal con zonas de borde y externas conteniendo cuarzo, plagioclasa y microclino, intermedias de cuarzo, plagioclasa, micas y microclino, y núcleos de cuarzo. Se distinguieron dos pulsos de reemplazo, el primero sódico y el segundo lítico.

Los minerales de litio hallados fueron espodumeno, elbaíta, lepidolita, montebrazita, trifilita y litiofilita asociados a unas 50 diferentes especies minerales entre ellas tantalita, columbita, ixiolta, tapiolita, microlita y sulfuros de bismuto.

Durante el estudio de ese distrito se reconocieron más de 30 pegmatitas, de las cuales 12 presentan laboreos, 5 con trabajos de explotación. El resto tienen simples destapes exploratorios. Estas pegmatitas fueron agrupadas en 4 sectores denominados Aguas Calientes, Santa Elena – El Quemado, Tres Tetas y El Morado – Peñas Blancas. Los cuerpos pegmatíticos son tabulares con longitudes desde pocos a cientos de metros (Santa Elena VI -800 metros) y potencias entre 4 y 30 metros, con rumbos dominantes al NO y altos buzamientos comúnmente al SO.

Para la determinación de la génesis se agruparon en 3 conjuntos. El primero está caracterizado por la carencia de minerales de litio y ser rico en potasio, el segundo rico en sodio pudiendo presentar reemplazo de litio y en el tercer grupo predomina el sodio y el litio (Santa Elena VI y Aguas Calientes).

A continuación se describirán los minerales de litio presentes:

Elbaíta, $\text{Na}(\text{Al}_{1.5}\text{Li}_{1.5})_6\text{Al}_6(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{BO}_3)_3(\text{OH})_4$, es una turmalina, relativamente abundante en algunas de las pegmatitas y alcanza su mayor distribución en la unidad de reemplazo de Li en Santa Elena I. Se encuentra asociada a lepidolita, espodumeno, cuarzo y albita. Se halla en todas sus variedades con predominio de indicolita (azul claro) y verdelita (verde claro); la indicolita puede pasar hacia fuera a tonos verdosos o verde – azulados. Menos frecuente son rubelita (rosado) y acroita (incolore). El hábito de los cristales es prismático, frecuentemente radial, con agregados de hasta 10 cm de largo.

Espodumeno, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, se encontró solo en 5 pegmatitas y con presentaciones diferentes. En Aguas Calientes y Santa Elena IV se halla propagada en

las zonas intermedia interna y núcleo, en cristales tabulares de 1-2 cm, de color blanco y asociadas a cuarzo, albita y montebrasita. En El Quemado se encuentra en las unidades de reemplazo junto a cuarzo, albita, montebrasita y lepidolita. Se presenta en cristales de hasta 15x5x1,5 centímetros. Son frecuentes los intercrecimientos con cuarzo con formas geométricas con tablas de espodumeno constituyendo lados de triángulos cuyos centros están formados por cuarzo. La alteración del espodumeno varía en diferentes formas. En Aguas Calientes se encuentra casi fresco. En El Quemado los cristales presentan bordes de color rosado o gris verdoso compuestos por mica de grano fino y albita. En Santa Elena IV está meteorizado y en la labor central de Santa Elena está completamente alterado con posible composición arcillosa.

Lepidolita, $K(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_4$. El término lepidolita se usa para designar a las micas aluminicas ricas en litio. En el distrito El Quemado se encuentra en las pegmatitas El Peñón y en Santa Elena. En el primero se halla en una unidad de reemplazo de contorno irregular, cerca del núcleo. Es de color rosado y se presenta junto a albita, cuarzo y escasa montebrasita. En Santa Elena se encuentra en la labor central, en el dique 1. Aquí se presenta en agregados muy finos de color rosado a lila y como cristales asociados a espodumeno y cuarzo. Sin embargo la mayor cantidad se localiza en Santa Elena 1, donde constituye una unidad de reemplazo lítica asociada a espodumeno, montebrasita, albita, elbaíta, cuarzo y berilo. De esta unidad se han desprendido bloques de aproximadamente 0,5 m de diámetro de lepidolita casi pura que se hallan dispersos como rodados en las cercanías. El tamaño de grano varía entre muy fina a cristales de 1 cm por 5-6 cm de largo. En general son de color lila, rosado, gris y poseen brillo vítreo.

Montebrasita, $(\text{Li},\text{Na})\text{AlPO}_4(\text{OH},\text{F})$, pertenece a la serie montebrasita-amblygonita. A la intemperie se altera rápidamente a color blanco tiza. Generalmente se presenta en nódulos redondeados pero también como componente en los bordes de núcleo, en las zonas intermedias internas y en las unidades de reemplazo en pequeños cristales anhidros. En las diferentes paragénesis se asocia a espodumeno, lepidolita, cuarzo, clevelandita, trifilina, litiofilita, Bi, bismutina y columbita. En fractura fresca es de color blanco con tonalidades lechosas, verdes o amarillentas y brillo graso.

Trifilita, $\text{Li}(\text{Fe}^{2+},\text{Mn}^{2+})\text{PO}_4$. Se halla con cierta abundancia en El Peñón, en otras pegmatitas solo en pequeña proporción. Aquí se encuentra en la parte interna de la zona intermedia y de borde del núcleo asociada a muscovita, cuarzo y albita. En general constituye nódulos de hasta 5cm de diámetro que se encuentran cubiertos por costras de manganomelanos y fosfatos secundarios.

Litiofilita, LiMnPO_4 , pertenece a la serie litiofilita – trifilita. Se identificó en El Peñón en el núcleo de algunos pequeños nódulos recubiertos por óxidos de manganeso. En fractura fresca es de color amarillento a rosado salmón y brillo resinoso.

1.2. El Distrito Vilismán, Provincia de Catamarca

Las pegmatitas litíferas del grupo Vilismán son de tipo complejo, subtipo espodumeno o de tipo albita-espodumeno que se hallan emplazados en rocas

metamórficas de la Formación Ancasti, genéticamente vinculadas al granito Vilisman [5,10]. Se trata de cuerpos tabulares de potencias de 1 a 4,50 m y largos entre 180 y 600 m, con rumbos meridionales y altos buzamientos. La roca de caja se encuentra silicificada y turmalinizada. La zonación está bien desarrollada con zonas intermedias con predominio de albita-espodumeno.

Como ejemplo se describirá aquí la pegmatita Reflejos del Mar [9]. Se encuentra en el faldeo oriental de la Sierra de Ancasti, al oeste de la localidad de Vilismán. Es de hábito lenticular de rumbo submeridional y buzamiento subvertical con un largo expuesto de unos 115 m y un espesor máximo de 4 m. La roca de caja está constituida por micacitas de grano fino, en partes gneisicas y se encuentran silicificadas y turmalinizadas. El contacto de ella con la pegmatita es neto a excepción de algunas partes en el yacimiento. La zonación es marcada, donde se distinguen las típicas 4 zonas: borde, externa, intermedia y núcleo.

La zona de borde no supera los 3 cm, está constituida por cuarzo, muscovita, plagioclasa y microclino, y los accesorios turmalina, zircón, apatita y topacio. La zona externa tiene un ancho de entre 3 a 60 cm, con un promedio de 20 cm. Está formada por muscovita, cuarzo y plagioclasa y como accesorios turmalina, zircón y rutilo. En esta zona se hace más rica la muscovita, que aparece en pequeñas planchas de 5 mm, que aumenta hacia la zona intermedia a 4-5 cm, en paquetes de 3-4 cm de espesor. La plagioclasa, que en parte es Al_{100} (clevelandita), se dispone con su eje mayor normal al contacto. Los granos más grandes de cuarzo tienen inclusiones de rutilo. El espodumeno es escaso.

La zona intermedia, de 1,20 a 2 m de espesor está formada por espodumeno, clevelandita, cuarzo, muscovita, rutilo, apatita, microclino y litiofilita. El espodumeno se presenta con su eje mayor normal al contacto pasando al interior de la pegmatita a una posición subvertical. Los cristales tienen un tamaño entre 20 y 90 cm de largo por un ancho de 6-20 cm; presentan color blanco grisáceo que hacia el interior pasan a verde. La clevelandita forma agregados radiados de hasta 20 cm de diámetro. Los cristales de Al_{98} son escasos. El cuarzo se encuentra en espacios intersticiales. La zona central está constituida por cuarzo, abundante espodumeno y como accesorio clevelandita. Sillimanita se presenta cristalizada en fracturas transversales. Es la pegmatita de Li más importante de la región de Ancasti. Hasta los años '70 se habían explotado unas 1000 toneladas [13].

Otras pegmatitas de la zona de Vilismán son La Herrumbrada, con cuerpos en rosario con un largo total de unos 280 m y anchos entre 1,60 y 2,40 m con un contenido de espodumeno de 10- 22%. Loma Pelada comprende varios cuerpos de estructura zonada con una participación de espodumeno de pequeño tamaño en la zona intermedia y cristales de hasta 30 cm en el núcleo.

1.3. El Distrito de la zona de El Taco, Provincia de Catamarca

Se conocen varias pegmatitas como ser Santa Gertrudis, Ipizca I y II, de las cuales la primera es la más importante [10]. Se ubica en el faldeo oriental de la Sierra de Ancasti, unos 6 km al sur de la localidad homónima. La pegmatita comprende 3 cuerpos de estructura zonal y simétrica, de rumbo submeridional y su roca de caja es un esquisto micáceo turmalinizado en sus bordes. El septentrional tiene una corrida de 180 m con potencias medias de 5 m y máximos de 10 metros. El central acusa un largo de 160 m y 4 m de ancho y el austral 180 y 6 m respectivamente, con rumbos submeridionales. La zona de borde no supera el centímetro, es de grano fino y contiene cuarzo, plagioclasa mica y como accesorios apatita y turmalina. La zona externa es de unos 0,50 m y se observa cuarzo, plagioclasa, microclino y mica. La intermedia es transicional al núcleo y presenta cuarzo, plagioclasa, mica, un 7% de espodumeno y como accesorios apatita, berilo y mica. El núcleo es de grano grueso, de unos 4 m de espesor y contiene cuarzo, mica, 30% de espodumeno con cristales de hasta 3 m y menor cantidad de albita, mica, amblygonita, litiofilita y columbita.

1.4. La pegmatita de la manifestación La Juana, provincia de Córdoba.

Entre Yacanto y La Población, al pie del faldeo del Co. Champaquí se halla un monzogranito muscovítico al cual se asocian cuatro pequeñas pegmatitas litíferas de similar composición [11]. La mayor de ellas tiene un largo de 15 m, presenta estructura zonada y cuerpos de relleno. En un perfil a través de la pegmatita se observa una zona de borde de unos 5 cm de grano fino compuesto por microclino, cuarzo y muscovita. Luego una zona intermedia con cristales grandes (15 cm) de microclino y cuarzo intersticial, inmediatamente una zona de 10 cm de microclino de menor tamaño, abundante muscovita y turmalina acicular, siguiendo granos de 1 a 2 cm de cuarzo, microclino, muscovita y biotita y finalmente un borde formado por muscovita, biotita, microclino y cuarzo de grano muy fino. Sobre las zonas intermedias se halla un cuerpo de reemplazo de forma lenticular con clevelandita, micas litíferas, microlita, cuarzo, topacio, apatita, granate, turmalina, elbaíta, berilo, columbita- tantalita y ocras de uranio.

1.5. Distrito Sierra de Altautina, Provincia de Córdoba

La sierra de Altautina se encuentra como contrafuerte de la Sierra Grande de Córdoba. En este distrito se halla la pegmatita Las Tapias, además de pequeños cuerpos no estudiados.

1.5.1. Las Tapias

El grupo minero Las Tapias se sitúa a 12 km al ENE de Villa Dolores, provincia de Córdoba, a 31°56'30" L.S y 65°05'30" L.O. La roca de caja es en parte una

micacita cuarzosa que fue intruida por una diorita rica en hornblenda, principal roca encajonante del cuerpo pegmatítico [12,13]. Los afloramientos que conforman la pegmatita son varios, en general tabulares de rumbos NNO- SSE, otros son de formas redondeadas. Ocho son los cuerpos que presentan laboreos, la mayoría a cielo abierto. Es compleja la interpretación de la zonación de esta pegmatita ya que no siempre se observan límites definidos de ellas. Presenta una zonación vertical asimétrica.

En un afloramiento pequeño al SE del distrito (labor 6) [14] se pudo observar en un frente de cantera de unos 10 m de altura una zonación, desde arriba hacia abajo, zona de borde - externa con un espesor de 0,15-0,20 m con cuarzo, feldespato K, plagioclasa y biotita de granulometría fina desde algunos milímetros a 1 centímetro. En el pasaje a la zona intermedia aumenta la cantidad de albita reemplazando al feldespato K. Incluida en la plagioclasa se encuentra allanita en prismas de hasta 4 x 1 cm, y como accesorios se reconocieron chorlo (turmalina negra) y apatita. En el núcleo se localiza cuarzo con soles de chorlo hacia la zona intermedia. En el cuerpo principal, labor 1, la zonación pareciera comenzar con una mineralogía y textura de zona intermedia con cuarzo, feldespato K, muscovita y berilo, con tamaños de grano grueso. En sentido vertical y hacia profundidad continúa la misma asociación, además de espodumeno con un tamaño de grano de muy gruesa a bloques. En el socavón Arce se halló gran cantidad de espodumeno que se explotó entre 1960 y 1970. El espodumeno se presentaba en cristales aislados y con maclas de penetración, cortos y gruesos y también largos de hasta 2 metros. En el límite de este cuerpo con la diorita se halló holmquistita, un anfíbol portador de litio [14] También se encontró un berilo rosado, morganita, rellenando fracturas en los berilos verdes, amarillentos [15].

Fue explotada principalmente por berilo y espodumeno en diferentes frentes. De 1939 a 1945, intensamente, mediante trabajos subterráneos en un área de unos 80 x 80 m. Se extrajeron en ese período unas 2.400 t de espodumeno y 8 t de minerales de bismuto. También tuvo una de las mejores leyes de berilo del país superando las 3200 t. No se conoce la posterior producción de mica y feldespato.

1.6. Distrito Sierra de la Estanzuela, Provincia de San Luis.

En el distrito Sierra de La Estanzuela se conocen solo pocas pegmatitas litíferas de las cuales las más importantes son La Viquita y San Elías. Estas pegmatitas fueron explotadas principalmente por litio, tantalio, berilo, lepidolita y en menor proporción feldespato y cuarzo. Menos importantes son Don Rolando y Don Carlos.

La Viquita es una característica representante de una pegmatita granítica, de clase de elementos raros del tipo complejo, subtipo espodumeno. San Elías de tipo complejo, subtipo lepidolita y Don Rolando de tipo albita- espodumeno.

1.6.1. La Viquita

La Viquita se ubica en el faldeo occidental de la Sierra de la Estanzuela, La pegmatita es lenticular con un largo de 190 m y un ancho de 40 metros, con un rumbo N42°E. En los extremos N y S se acuña dentro de los esquistos que le hacen de roca de caja. Presenta una marcada estructura zonal simétrica en la que se han reconocido las siguientes unidades: de borde, externa, 3 intermedias y núcleo, además de las de relleno y de reemplazo. [17,27]. Zona de borde con un ancho de 7 cm, está formada por un 70% de cuarzo y 30% de muscovita con apatita accesoria. El pasaje a la zona externa es transicional. Esta franja, de mayor granulometría, tiene un espesor de hasta 1 m y está formada por 50 % de microclino, 40% de cuarzo y 10% de muscovita de grano mediano a fino, con apatita accesoria. Las tres zonas intermedias tienen los mismos minerales en distinto porcentaje, en grano grueso a muy grueso. La externa contiene microclino, cuarzo, muscovita, albita, montebrasita y espodumeno, en la intermedia aumentan las cantidades de espodumeno y es de mayor tamaño, y en la interna se acrecienta el cuarzo. El núcleo está constituido por cuarzo, microclino y espodumeno. El espodumeno presenta cristales de 1,50 a 2 m de largo por 0,50 de ancho, semitransparentes. Las unidades de relleno contienen muscovita y cuarzo y las de reemplazo espodumeno, albita, cuarzo, muscovita y minerales de tantalio.

Esta pegmatita es especialmente interesante mineralógicamente por su asociación Nb, Ta, Sn, Ti con la presencia de columbita, tapiolita, casiterita, wodgenita entre otros.

Hasta 1962 se habían explotado 30 t de berilo, 55 t de espodumeno, 60 t de amblygonita, 1 t de columbita- tantalita y 600 t de feldespato [13].

1.6.2. San Elías

La pegmatita San Elías se ubica unos 400m al E de La Viquita. [17, 27] Tiene una corrida de 140 m y un ancho aflorante entre 15 y 27 metros con un rumbo meridional. Presenta las cuatro zonas clásicas. La de borde es de cuarzo y textura granítica de pocos centímetros y se encuentra silicificada. La zona externa tiene aproximadamente 1 m de espesor y contiene cuarzo, plagioclasa y muscovita. La intermedia posee 4 m de espesor y está formada cuarzo, microclino, albita. En la parte sur hay una zona no bien delimitada compuesta por clevelandita y cristales y nódulos de amblygonita – montebrasita de hasta 30 cm y en menor proporción berilo y turmalinas de colores azul, verde, rosado e incoloro. En la parte interna de esta zona se halla lepidolita masiva de grano fino (Fig.2). El núcleo está formado por cuarzo con algunos cristales grandes de feldespato K. Elbaíta se halla en algunos sectores y posee varios colores.



Fig. 2. Muestra de lepidolita de la pegmatita San Elías, San Luis. Largo del espécimen: 15 cm. (Museo de La Plata, fotografía M. Pilar Ungaro).

1.6.3. Don Rolando

Don Rolando constituye dos pegmatitas zonadas de rumbo submeridional [13]. Don Rolando 1 tiene un largo de 125 m con un ancho de 10 a 12 metros. La zonación en Rolando 1 comprende zona de borde de 1,5 cm que contiene cuarzo, muscovita y plagioclasa, zona externa de 4 cm, de igual composición pero de grano más grueso. En la intermedia aparecen espodumeno y microclino y el núcleo está formado por cuarzo, microclino y espodumeno. Este se presenta en cristales prismáticos pequeños, blanco a blanco verdosos que se tornan rosados al alterarse.

1.7. La pegmatita Yatasto-San Bernardo, provincia de San Luis.

Esta pegmatita es un único cuerpo dividido en dos pertenencias, Yatasto la austral y San Bernardo la septentrional. Pertenece a la clase de elementos raros, tipo complejo, subtipo espodumeno. Se localiza a $32^{\circ}24'34''$ LS y $65^{\circ}42'44''$ LO, a unos 10 km al oeste de La Toma [19]. Está emplazada en un granito que intruye a un esquisto cuarzo biotítico. Tiene un largo aflorante de 260 m con un ancho máximo de 14 metros. Es de morfología tabular con rumbo submeridional. En el sector Yatasto se encuentra una única cantera de explotación de unos 105 m de largo por 10-20 m de ancho y 20 m de profundidad. En el sector San Bernardo se han realizado numerosas labores.

La pegmatita muestra una estructura interna compleja, asimétrica, y comprende las cuatro zonas clásicas. La zona de borde es discontinua, de granulometría fina y está compuesta por 40-50% de albita, 30-40% de cuarzo, 10% de muscovita y como accesorios turmalina, granate y apatita. La zona externa tiene un espesor de variable entre 0,7 y 1,60 metros. Está formada por 40-50% de cuarzo, 10-20% de microclino, 15% de muscovita, 5% de albita, 5% de berilo y como accesorios chorlo, elbaíta, apatita, espodumeno y granate. La zona intermedia externa contiene 80-90% de microclino, 10-

20% de cuarzo, además de muscovita y apatita. Megacrystales de microclino y cuarzo intersticial forman una textura en bloques. Su ancho alcanza entre 6-7m en el sector central de San Bernardo, razón por la que fue intensamente explotada por feldespatos. La zona intermedia interna tiene su mayor desarrollo en el sector norte de la pegmatita teniendo un espesor de 7 m. Está compuesta por cuarzo y diferentes minerales de litio, como por ejemplo espodumeno, lepidolita, amblygonita-montebrazita, y elbaíta. El núcleo está formado íntegramente por cuarzo.

Presenta varias unidades de reemplazo. La albítica es tabular y se encuentra en el borde yacente de la pegmatita y su potencia varía entre 0,8 y 2,3 metros. Consta de 90-95% de albita, 5-10% de cuarzo, 1% de muscovita y como accesorios turmalina, granate y apatita. Otras unidades de reemplazo se desarrollan sobre minerales en particular como lepidolita sobre espodumeno, lepidolita sobre elbaíta, albita sobre microclino. Las unidades de relleno se desarrollaron sobre fracturas o son intergranulares.

A continuación se describirán los minerales de litio. El espodumeno participa en la zona intermedia y menos frecuentemente en la zona externa. Se presenta en cristales subhedrales a euhedrales con tamaños que varían desde pocos centímetros hasta 2 m cerca del núcleo. Son de color verde claro, brillo vítreo, transparentes a traslúcidos. Hay presencia de un mineral de la serie amblygonita-montebrazita que por los estudios realizados sería del extremo montebrazita. Se desarrolla en forma de nódulos subsféricos de 5 a 40 cm, de color blanco y brillo perlado, que se encuentran solamente en la zona intermedia interna. La lepidolita se presenta en la zona intermedia interna en grandes masas de reemplazo conjuntamente con cuarzo y albita y reemplazando selectivamente a espodumeno y albita. La elbaíta se halla en la zona externa e intermedia interna, aquí en cristales subhedrales de hasta 15 cm y con las variedades rubelita (rosado), verdelita (verde) y acroita (incolora). Exhiben zonación de colores en forma transversal y longitudinal.

1.8. El yacimiento Géminis, provincia de San Luis.

El yacimiento Géminis es una pegmatita litífera de composición granítica, de la clase de elementos raros, subtipo espodumeno, ubicado en el faldeo occidental de la Sierra de San Luis, al NE de la localidad de La Carolina [20]. Presenta forma tabular a lenticular, de unos 200 m aflorantes y con un rumbo de N 52° E. Los bordes se hallan cubiertos mayormente por detritos de faldeo que hacen difícil la estimación de su potencia aunque se supone un ancho de 12 metros. La roca de caja son esquistos micáceos y gneises biotíticos. Los minerales de litio identificados fueron espodumeno, amblygonita y litiofilita. Otros minerales presentes, accesorios, son columbita-tantalita y berilo.

Esta pegmatita presenta una zonación formada por una franja de borde de 0,7 a 1 m de potencia de granulometría fina, compuesta por cuarzo, microclino y muscovita; una zona externa constituida en gran parte de muscovita en paquetes de 0,15 a 0,20 m de diámetro y minoritariamente cuarzo, feldespato potásico y nódulos de

litiofilita. Le sigue una zona intermedia, de unos 2 m de espesor, compuesta por cuarzo, espodumeno, ambligonita y escaso berilo, y un núcleo con una potencia de 9 m con espodumeno, siendo minoritarios feldespatos potásico, muscovita y ambligonita.

Los cristales de espodumeno tiene un tamaño promedio de 0,50 – 0,70 m de largo por 0,20 m de ancho y 0,15 m de espesor, habiendo grandes cristales de hasta 4 m de largo por 0,75 m de ancho y 0,50 m de espesor. Ambligonita se presenta en forma de nódulos de hasta 0,40 -0,50 m de diámetro de color blanco lechoso a amarillento. Fue hallada en la zona intermedia y en menor cantidad en el núcleo.

Litiofilita se encuentra fundamentalmente en la zona externa asociada a cuarzo y muscovita. Se presenta en masas irregulares de hasta 10 cm de diámetro. Se encuentran recubiertas por costras productos de oxidación meteórica. Se observa un cambio en su coloración del rosado salmón a castaño claro en superficie fresca que a medida que avanza la oxidación se vuelve castaño oscuro por la presencia de óxidos de manganeso.

1.9. El Distrito Conlara, provincia de San Luis

En este distrito se consideran las pegmatitas que se encuentran al NE de la sierra de San Luis, entre Conlara, Quines y el norte de La Toma. Se pueden diferenciar varios conjuntos de los cuales los litíferos son el grupo San Martín –Cautana con pegmatitas del grupo elementos raros, tipo complejo, subtipo espodumeno, como por ejemplo Las Cuevas y otras del grupo albíta-espodumeno como por ejemplo Cabeza de Novillo.

1.9. 1. La pegmatita Las Cuevas.

La pegmatita se halla a 32°23'10"LS y 65°42'25"LO, en el departamento San Martín. Se encuentra emplazada en gneises y esquistos micáceos. El cuerpo principal de la pegmatita tiene forma tabular con un afloramiento de 400 m de largo y unos 10 m de potencia, con un rumbo submeridional [18,27]. Fue explotada en 7 diferentes labores, en parte a cielo abierto y algunos subterráneos. Presenta 8 zonas diferenciables en distintos frentes. La zona de borde puede tener entre 3 y 10 cm, con 70% de cuarzo, 25% de muscovita y menor plagioclasa, granate, apatita y turmalina, de grano fino, que aumenta hacia la zona externa. Ésta está constituida por 80% de albíta, 15% de muscovita y 3% de cuarzo. Las especies accesorios son apatita y minerales de la familia de la columbita.

La zona intermedia externa está formada por 60% de cuarzo, 40% de microclino, además de muscovita y subordinado espodumeno. Accesorios son berilo, apatita, elbaíta, ambligonita-montebrazita, trifilita-litiofilita, mitridalita. Una zona de albíta sacaroida de 90% con 10% de cuarzo, de grano medio a grueso, de 25 cm de potencia se halla en el piso de la cantera A. Otra zona de muscovita 90%, albíta de 5-10%

y cuarzo < 5%, de grano grueso a muy grueso y un ancho de 70 cm se encuentra en el techo de la cantera A.

La zona intermedia interna contiene 50% de microclino, 40% de cuarzo, 10% de espodumeno de grano grueso, y accesorios muscovita, apatita, granate y nódulos de fosfatos. El núcleo puede ser de 99% de cuarzo con algo de albita ó 85-90% de cuarzo y 10-15% de espodumeno.

El espodumeno se encuentra en las diferentes zonas en cristales prismáticos que llegan a 3 – 5 m de largo. El color varía entre blanco y gris verdoso. Frecuentemente se observa alteración que pueden ser de dos formas; venillas de albita y muscovita, y de albita y eucryptita. En la labor F, prismas alargados de espodumeno se asocian a clevelandita, lepidolita, y ocasionalmente a cristales de 25 a 30 cm de elbaíta de bordes verdes y centros rosados.

En las zonas internas de la pegmatita se pueden encontrar nódulos blancos a grisáceos de ambligonita-montebrazita y en todo el cuerpo pequeños nódulos de trifilita-litiofilita.

Fue explotada primeramente por berilo, luego por espodumeno y minerales de Nb-Ta y finalmente por albita, feldespato K y cuarzo.

1.9.2. La pegmatita Cabeza de Novillo.

Esta pegmatita se encuentra a unos 15 km al OSO de la localidad de Santa Rosa. [4,13]. Se halla a lo largo del filo de una elevación de rumbo meridional. Se trata de tres cuerpos con un total de 200 m de largo. La zona borde-externa de unos 20 cm está compuesta por microclino, cuarzo y plagioclasa en porcentajes parejos de 30 a 50 %. La zona intermedia contiene microclino, cuarzo, plagioclasa y espodumeno, en cristales tabulares alargados con longitudes de 2 a 10 cm, en proporciones de 10 a 30%. En esta zona también se presentan pequeñas fracturas rellenas por cristales tabulares de espodumeno. El núcleo está formado por cuarzo, plagioclasa y espodumeno; este último se presenta en un 20 a 30 %, en cristales euhedrales tabulares elongados.

1.10. El Distrito Totoral, provincia de San Luis

Las numerosas pegmatitas del Distrito Totoral pertenecen a la familia petrogenética LCT de elementos raros. Se encuentra en una franja de 17 km de largo, de rumbo NNE-SSO que se halla en el flanco occidental del granito aflorante desde Cerro La Torre a Paso del Rey. Corresponden a diferentes grupos de las cuales las litíferos conciernen a: tipo complejo, subtipo espodumeno (San Luis II), tipo albita espodumeno (San Luis I) y tipo albita (Independencia Argentina) [27]. Las pegmatitas Cacique Canchuleta y Santa Ana son de tipo berilo pero son mencionadas aquí por su especial mineralogía.

En la figura 3 se puede observar un cristal subidiomorfo de espodumeno de la pegmatita Víctor Hugo.



Fig.3. Cristal subidiomorfo de espodumeno de la pegmatita Víctor Hugo, San Luis. Largo del espécimen: 18 cm (Museo Edelmira Tórtola, Facultad de Cs. Exactas y Naturales, UBA, fotografía: Teresita Montenegro).

1.10.1. Las pegmatitas San Luis I y II.

Se hallan a 300 m al este del granito Paso del Rey intruidas en esquistos micáceos y muestran evidencias de deformación durante y después de su emplazamiento [21,27]. Probablemente la pegmatita SLI fue emplazada antes de la SLII. Las dos pegmatitas corresponden al grupo de elementos raros, emplazadas en el mismo lugar.

La pegmatita SLI tiene más de 100 m de largo con anchos variables entre 2 y 12 metros, que en el borde están silicificados y turmalinizados. La zona externa tiene 0,40 m de ancho y está formada por cristales prismáticos de espodumeno totalmente reemplazados por muscovita en una matriz de 40% de cuarzo, 30% de albita, 25% de feldespato K, y accesorios granate y apatita. En la externa se observa microclino, cuarzo, muscovita, espodumeno. La zona interna es homogénea y tiene megacrystales de microclino de 0,50 a 1-2 m de largo en una matriz de 50-25% cuarzo, 25-35% albita, 25 a 35% de espodumeno y menor muscovita, apatita, granate y turmalina. Esta asociación está atravesada por unidades de relleno en fracturas, compuestas por microclino, cuarzo, espodumeno y muscovita. Se conocen unidades de reemplazo de albita, muscovita, con columbita y tantalita.

El afloramiento principal de la pegmatita SLII se encuentra en el centro de un plegamiento de la SLI. La zona de borde es visible en la parte occidental de la cantera y está formada por cuarzo y muscovita. En la zona intermedia se encuentran cristales de espodumeno de hasta 1,50 m, microclino de hasta 2 m y cuarzo, albita y muscovita intersticial. El núcleo está compuesto por cuarzo y espodumeno. En la margen del núcleo suelen presentarse nódulos de fosfatos, berilo y unidades de reemplazo constituidos por muscovita, albita y minerales de niobio. Resumiendo la mineralogía de litio de SLII, el espodumeno se halla: a) en cristales prismáticos de 3 por 12 cm en una matriz de albita,

cuarzo y muscovita, b) de 30 cm de largo en unidad de relleno de SLII que corta SLI, y c) cristales gigantes en la zona intermedia y núcleo. La trifilita se presenta como nódulos oscuros de 10 a 20 cm de diámetro en la zona marginal del núcleo de SLII. En una fase secundaria se halló ferrisicklerita.

1.10.2. La pegmatita Independencia Argentina

Se encuentra a unos 5 km al norte de la localidad de Santo Domingo Se halla en esquistos micáceos de grano fino, turmalinizados, en cercanías del stock granítico Cerro La Torre. Presenta un rumbo entre N35-40°E con buzamiento de 45°O en el sur y 70° O en el destape principal [22]. La longitud se puede describir desde el norte, unos 120 m y 1 a 2 m de ancho solo con laboreos superficiales, luego una corrida explotada de 200 por 30 metros. Al sur del cuerpo principal afloran 3 segmentos que no fueron explotados y son de 45 x 5 m, 22 x 3 m y 65 x 6 metros. La zonación es irregular en especial en el cuerpo II. La zona de borde se observa en la margen oeste, es de 5 cm de ancho, de grano fino y está compuesta por albita y cuarzo y de accesorios muscovita y apatita. La zona externa tiene 10 cm y está formada por albita, y cuarzo en granos y en venillas que reemplazan a albita. La zona intermedia externa tiene hasta 3 m de espesor y está compuesta por albita rosada, tabular, de grano fino en cristales < a 1 cm, cuarzo en dos generaciones, una primaria y otra hidrotermal, y escasa muscovita. La zona intermedia central presenta cristales de formas prismáticas mayores de 10 cm constituidas por una asociación de mica blanca y albita que reemplazan totalmente a cristales de espodumeno. Se infiere su presencia original por el hábito que indica esa pseudomorfosis. La zona intermedia interna es de gran desarrollo y está formada por muscovita y cuarzo. Cerca del centro se observan sectores irregulares de 1 a 2 m² donde se halla clevelandita, cuarzo y columbita. En el núcleo se presenta una albita laminar, variedad clevelandita, en cristales tabulares de hasta 2 – 3 cm en agregados puros o asociados a cuarzo y muscovita. Se reconoce una unidad de reemplazo formada por albita de grano muy fino (< 1mm) y textura sacaroide de color blanco rosado.

1.10.3. La pegmatita Cacique Canchuleta.

Se encuentra a 5 km al este de la localidad de Paso del Rey a 32°56'53'' LS y 65°57'23'' LO. Corresponde a la clase elementos raros, tipo berilo, subtipo berilo – columbita – fosfatos de signatura geoquímica LCT [23]. El yacimiento se halla emplazado en una lente granito- pegmatítica de tamaño reducido. Es un cuerpo subtabular de rumbo NE-SO de unos 63 m de largo por 18 m de ancho. La estructura interna está formada por las zonas de borde, externa, intermedia y núcleo, y diferentes unidades de reemplazo y de relleno.

Es mencionada en esta síntesis por la presencia de trifilita en la zona intermedia, en el sector SO de la pegmatita. Los nódulos de fosfatos tienen tamaños de hasta 1,50 m y se encuentran muy alterados. Como remanentes se presentan trifilita íntimamente asociada a graffonita, rodeados por una aureola de fosfatos secundarios, entre ellos ferrisicklerita, además de óxidos de Mn y cuarzo. La trifilita se halla como

cristales tabulares subidiomorfos de 50 x 20 x 5-10 cm, relativamente frescos, que pueden estar alterados a muscovita de grano mediano y teñidos por óxidos de hierro.

1.10.4. La pegmatita Santa Ana.

La pegmatita Santa Ana se encuentra al este del Cerro La Torre, pertenece a la clase de elementos raros, tipo berilo, subtipo berilo- columbita – fosfatos, y es de tamaño intermedio. [24]. Su característica es la presencia, en la zona intermedia, de nódulos formados por fosfatos de 0,3 a 1 m, levemente elipsoidales. Los minerales primarios están, en general, muy alterados a una masa de óxidos de Fe y de Mn, gris a negra. En las zonas menos alteradas se halla sicklerita, de color castaño oscuro, como también huréaulita. En una esquina de la cantera se halla un nódulo fresco formado por beusita castaño claro que contiene lamelas paralelas de litiofilita, de varios centímetros de largo. Venillas de unos 0,5 cm de qingheíta de color verde oscuro cortan la asociación anterior.

El primer hallazgo mundial de beusita $(\text{Mn,Fe,Ca,Mg})_2(\text{PO}_4)_2$ fue realizado en la provincia de San Luis, en las pegmatitas Los Aleros, Amanda y San Salvador [25]. Corresponde al extremo de Mn de la serie con graftonita. $(\text{Fe,Mn,Ca,Mg})_2(\text{PO}_4)_2$. Los Aleros es una pequeña pegmatita que se encuentra a 800 m al oeste de Santa Ana. La gingheíta $\text{Na}_2\text{Na}(\text{Mn,Mg,Fe}^{2+})_6(\text{Al,Fe})(\text{PO}_4)_6$ de la pegmatita Santa Ana es la segunda mención mundial [26].

CONCLUSIONES

La presente síntesis muestra la variedad de pegmatitas graníticas portadoras de litio conocidas en el sector norte y central de nuestro país. Las mismas han sido explotadas básicamente para la extracción de espodumeno y se encuentran actualmente casi todas paradas. Sin embargo, hoy día la fuente principal de litio está en los depósitos evaporíticos, los que serán analizados en el próximo capítulo.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Dra. Teresita Montenegro la lectura crítica del manuscrito.

REFERENCIAS

- [1] P. Černý, *Geosci. Canada* **18**, 49 (1991).
- [2] P. Černý & T.S. Ercit, *Can.Mineral.* **43**, 2005 (2005).
- [3] V. Angelelli & C.A. Rinaldi, *Yacimientos de minerales de litio de las provincias de San Luis y Córdoba*. Publicación Informe 91. Buenos Aires. 1963.

- [4] A. Herrera, *Rev. Asoc. Geol. Arg.* **18**, 43 (1963).
- [5] A. Herrera, *Rev. Asoc. Geol. Arg.* **19**, 35 (1964).
- [6] M.A. Galliski, *Rev. Asoc. Geol. Arg.* **49**, 99 (1994).
- [7] M.A. Galliski, *Rev. Asoc. Geol. Arg.* **49**, 113 (1994).
- [8] M.A. Galliski, *Rev. Asoc. Geol. Arg.* **38**, 340 (1983).
- [9] J.C. Fernandez Lima, C.A. Rinaldi & G. Turazzini, *4° Jorn. Geol. Arg.* **3**, 43 (1970).
- [10] A.N. Balmaceda, *5° Cong. Latinoam.*, Argentina **2**, 751 (1982).
- [11] H.D. Gay, J. Sfragulla & R. Becchio, *11° Cong. Geol. Arg.* **1**, 418 (1990).
- [12] M.A. Galliski. Mina Las Tapias y otras pegmatitas del distrito Altautina, Córdoba. En *Recursos Minerales de la República Argentina*. E. Zappettini (ed.), SEGEMAR, Anales 35. Buenos Aires. 1999. pp.357-360.
- [13] V. Angelelli, *Yacimientos metalíferos de la República Argentina*. Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, La Plata, 1984.
- [14] G.Porta, H. D. Gay, M. J. Dorais & R. Lira. *2° Reun. Min. Met.*, La Plata, **1**, 315 (1994).
- [15] F. Colombo, E.V.Pannuncio Miner, R.E. Carbonio, J. Sfragulla & R. Lira, *7° Cong. Minl. Met.* Río Cuarto, 39, (2004).
- [16] M.A. Galliski. Distrito pegmatítico La Estanzuela, San Luis. En *Recursos Minerales de la República Argentina*. E. Zappettini (ed.), SEGEMAR, Anales 35. Buenos Aires. 1999. pp.405-409.
- [17] V.A. Martinez & M.A. Galliski, *5° Cong. Min. Met. INREMI* **6**, 295 (2000).
- [18] V.A. Martinez & M.A. Galliski. *Rev. Asoc. Geol. Arg.* **68**, 520 (2011).
- [19] S. Cadile, J.C.Oyarzabal & M.B. Roquet, *7° Cong. Min. Met.* 155 (2004).
- [20] R.E. de Barrio & H.J. Echeveste, *4° Cong. Nac. Geol. Ec.* 30 (1992).
- [21] J.C. Oyarzabal & M.A. Galliski, *12° Cong. Geol. Arg. y 2° Cong. Expl. Hidrocar.* **5**, 167 (1993).
- [22] M.A. Galliski, M.F. Marquez Zavalía, J.C. Oyarzabal & O. Cortona, *Rev. Asoc. Geol. Arg.* **49**, 308 (1994).
- [23] J.C. Oyarzabal & M.A. Galliski, *18° Cong. Geol. Chil.* **2**, 1082 (1997).
- [24] M.A. Galliski, J.C. Oyarzabal, M.F. Marquez Zavalía & R. Chapman, *Can. Mineral.* **47**, 1213, (2009).
- [25] S.C. Hurlbut & L.F. Aristarain. *Am. Min.* **53**, 1799 (1968).
- [26] M.A. Galliski, P. Černý, J.C. Oyarzabal, R. Chapman & M.F. Marquez Zavalía, *6° Cong. Min. Met.* 157 (2002).
- [27] M.A. Galliski & M. F. Marquez Zavalía. Granitic pegmatites of the San Luis ranges. *5th Internacional Symposium on granitic pegmatites. Field trip guide*. Mendoza. 2011.

CAPÍTULO 4 DEPÓSITOS DE LITIO EN SALARES DE ARGENTINA

Ricardo N. Alonso

Universidad Nacional de Salta y CONICET (CEGA-INSUGEO). FCN-Geología. Avda.
Bolivia N° 5150, Castañares, 4400-Salta.
(E-mail: rnalonso@unsa.edu.ar)

Resumen

Se dan a conocer en este trabajo los elementos geológicos mayores que concurren en la generación de los Andes Centrales como una región evaporítica de clase mundial donde ocurren volúmenes anómalos de nitratos, boratos, sulfatos, cloruros y salmueras de metales alcalinos y alcalino-térreos. Los Andes Centrales constituyen y son definidos aquí como una provincia metalogénica litífera. El 80% de las salmueras con litio del planeta están en el “Triángulo ABC” (Argentina, Bolivia, Chile), debiendo agregarse el sur del Perú. Las salmueras mineralizadas se presentan en las facies superficiales clásticas o cristalinas (halíticas) de los salares, tanto maduros como inmaduros y, también, en acuíferos profundos. En la última década se han realizado perforaciones hasta 400 m de profundidad que permiten comprender la arquitectura de las facies y evapofacies de algunos salares en el espacio y en el tiempo. Actualmente existen cuatro salares en explotación (Atacama, Hombre Muerto, Olaroz, Rincón) y unas veinte empresas nacionales e internacionales exploran el recurso.

Palabras clave: Andes Centrales, Puna, evaporitas, salares, litio

Abstract

Lithium deposits in salars of Argentina. In this paper we introduce the main geological features on the Central Andes as an evaporitic region of world class evaporate deposits rich in nitrates, gypsum, halite, borates and brines of alkaline and alkaline-earth elements. The Central Andes are defined as a lithium metallogenic province. The 80% of brines rich in lithium are enclosed in the Central Andes region of Peru, Bolivia, Chile and Argentina. Mineralized brines are present in both immature and mature salars, into the clastic or halitic zones. In addition to surficial brines deep aquifers rich in lithium occur at several hundred meters deep. In the last decade drillings along most of the salars have allowed to understand the architecture of the facies and evapofacies in space and in time. There are currently four salt flats in operation (Atacama, Hombre Muerto, Olaroz, Rincón) and at least twenty national and international mining companies are exploring the resource.

Keywords: Central Andes, Puna, evaporites, salars, lithium

INTRODUCCIÓN

El mundo asiste hoy a un nuevo paradigma en las energías. Las reservas de hidrocarburos convencionales tienden a agotarse. Los automóviles que queman combustibles fósiles lo que extingue paulatinamente las reservas mundiales y por otro lado genera enormes cantidades de dióxido de carbono que se inyecta en la atmósfera. Los protocolos medioambientales internacionales han puesto la mira en los llamados gases de efecto invernadero y en su reducción. Una de las soluciones pasa por la conversión de los automóviles a combustión por otros de tipo eléctrico o híbridos. Para la fabricación de autos eléctricos hay que diseñar baterías especiales y las que cumplen eficientemente ese rol son las baterías de litio. Dichas baterías se fabrican con litio (electrodo positivo), grafito (negativo), cobre y plástico. Lo mismo ocurre con las baterías de celulares y computadoras portátiles. El tema es que el litio es un elemento químico disperso, que se presenta con valor económico en ciertos tipos de rocas (pegmatitas) o bien en las aguas saladas subterráneas (salmueras) de los salares. En este sentido los salares de los Andes Centrales han demostrado ser ricos en litio. El salar de Atacama es el mayor yacimiento de litio en producción y hace de Chile el primer productor mundial. Sin embargo, las mayores reservas se encontrarían en esa extensa planicie evaporítica que es el salar de Uyuni en Bolivia con 10.000 km cuadrados de superficie. Aunque allí una relación alta magnesio/litio de 20:1 hace casi imposible su explotación por los métodos tradicionales. En la Puna Argentina se encuentra en explotación el salar del Hombre Muerto. La mayoría de los salares de la Puna, tanto de Jujuy, como de Salta y Catamarca, tienen concentraciones altas de litio, especialmente aquellos que son portadores de depósitos de boratos (ej. Hombre Muerto, Diablillos, Ratones, Centenario, Pastos Grandes, Pozuelos, Rincón, Salinas Grandes, Cauchari y Olaroz). De allí que numerosas empresas hayan comenzado a explorar el potencial de litio.

Los Andes Centrales de América del Sur (Fig. 1) contienen la mayor concentración de litio en salmueras a escala planetaria. Se calcula que el recurso se encuentra repartido entre los Andes Centrales (80%), Tibet (13%) Estados Unidos (3%) y el 4% restante en otras regiones menores. Al menos 1 Mt de litio elemental constituyen el recurso medido de los salares evaluados en Perú, Bolivia, Chile y Argentina.

La yacencia genética del litio está relacionada a la especial concurrencia de singularidades propias al edificio orogénico de los Andes Centrales (tectónica, clima, volcanismo, termalismo y cuencas cerradas). Ello tiene que ver con una particular evolución geológica, tectónica, climática y metalogénica. La importancia del litio en la industria de las baterías hizo que muchas empresas se posicionaran en la mayoría de los salares centroandinos. De esta manera comenzaron una exploración superficial y profunda, con geofísica, geoquímica y perforaciones, que permitió incrementar geométricamente el escaso conocimiento que se tenía sobre esas cuencas evaporíticas.

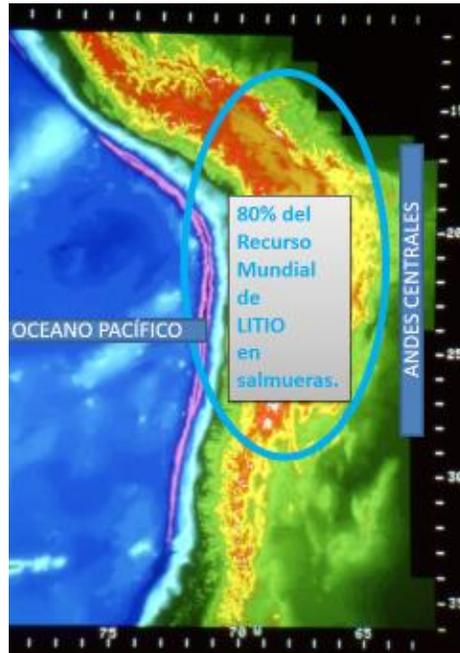


Fig.1. Un óvalo envuelve a la región de los Andes Centrales de América del Sur donde se encuentra el 80% de los recursos de litio en salmueras de salares a escala planetaria.

El litio forma parte hoy de las nuevas energías limpias. Para su obtención sólo es necesario evaporar las salmueras de los salares utilizando las energías naturales eólica y solar. De esa manera se precipitan sales como los carbonatos, sulfatos y cloruros, quedando el litio en solución dentro de la salmuera concentrada. De allí se lo obtiene precipitándolo como carbonato o cloruro de litio. Nuevas tecnologías apuntan al fosfato de litio. Las computadoras portátiles y teléfonos celulares utilizan baterías de litio. Asimismo, el elemento posee muchas otras interesantes y valiosas aplicaciones, ya mencionadas en la Introducción de este volumen, y que serán discutidas en detalle en la segunda parte del mismo.

El litio en la naturaleza

El litio es el tercer elemento químico en la tabla periódica y el más liviano de los metales alcalinos. Es un elemento litófilo, asociado con preferencia al oxígeno y forma parte de los silicatos. Está presente en la corteza terrestre en 20 partes por millón (ppm). Aunque se trata de un elemento presente en una amplia gama de minerales (contienen litio aproximadamente 115 especies minerales, ver Cap. 2) sólo algunas poseen valor económico. Se presenta mayormente en ciertos minerales de las rocas pegmatíticas o bien en las salmueras de algunos salares continentales. Entre los minerales portadores de litio económicamente explotables se tienen espodumeno, ambligonita, petalita y lepidolita, así como también la hectorita o arcilla de litio. También contienen litio algunas turmalinas (véase Cap. 2 y 3 en este volumen). Las principales explotaciones de litio en rocas pegmatíticas corresponden a Australia. Aunque también existen depósitos

en numerosos continentes y países (Estados Unidos, Rusia, China, Brasil, Argentina, entre otros). Las concentraciones de litio en minerales pegmatíticos llegan hasta el 6%. En el agua de mar la concentración de litio es de 0,17 ppm. En los salares continentales el litio se encuentra como ion en las salmueras y alcanza valores desde 100 ppm hasta máximos de 5000 ppm (Atacama, Chile). En estado natural existen dos isótopos estables: ${}^7\text{Li}$ en proporción de 92,4 % en peso y ${}^6\text{Li}$ con 7,6 % (véase el Cap. 1 de esta Primera Parte del volumen). Una síntesis sobre la isotopía de litio corresponde a Penniston-Dorland *et al.* [1].

Historia del litio en los Andes centrales

El primer autor que prestó atención al litio fue el químico y geólogo Luciano R. Catalano (1890-1970), quien exploró la Puna en las décadas de 1920 y 1930. Durante ese tiempo estudió la mayoría de los salares de la Puna, hizo importantes descubrimientos de evaporitas neógenas, especialmente el depósito de bórax de Tincalayu y publicó numerosos trabajos. Muchos de sus estudios quedaron inéditos y fueron publicados cuando asumió en el cargo de Subsecretario de Minería de la Nación durante el gobierno de Arturo Illia en la década de 1960. Entre ellos merece destacarse “Boro, Berilio, Litio: Una nueva fuente de energía” [2]. Los estudios modernos se remontan a la década de 1970 en Chile, más precisamente al salar de Atacama [3,4]. Los salares bolivianos comenzaron a ser estudiados en la década de 1970 [5,6]. En la República Argentina los primeros estudios fueron realizados casi simultáneamente por la Universidad Nacional de Salta (UNSa), Fabricaciones Militares (FM) y Comisión Nacional de Investigaciones Espaciales (CNIE). El disparador de los estudios en Salta fue una conferencia brindada en la década de 1970 por el Dr. Guillermo Chong Díaz de la Universidad de Antofagasta quien disertó sobre el litio del salar de Atacama y la posibilidad de que esas salmueras litíferas estuvieran también presentes en salares argentinos. En dicha conferencia estuvieron presentes profesores y estudiantes, entre ellos el Dr. Antonio P. Igarzábal (1925-1997) y el Ing. Rolando Poppi (1935-1983). Ambos comenzaron un plan de investigación conjunta, sinérgico, para el estudio de la geología, origen, evolución y relleno (facies y evapofacies) de los salares (A.P. Igarzábal) y por otro lado la investigación sobre la tipología, quimismo, beneficio y concentración de las salmueras (R. Poppi). Los resultados en algunos casos permanecen inéditos o fueron dados a conocer en diferentes publicaciones [7,8]. Fabricaciones Militares desarrolló el capítulo Salares en el marco del Plan NOA I, y muchos de los resultados quedaron inéditos o fueron publicados parcialmente en medios nacionales. Por su parte la Comisión Nacional de Investigaciones Espaciales, reclamaba para sí el estudio de los metales livianos y comenzó una intensiva investigación en los salares puneños a cargo de químicos y geólogos como Hugo B. Nicolli, Jorge F. Kimsa, Alejo Brodtkorb, José M. Suriano, Miguel A. Gómez Peral y Arturo J. Barros, entre otros [9,10,11]. Los estudios sobre la génesis del litio en los salares de la Puna Argentina fueron retomados en 1984 por parte de José G. Viramonte, Ricardo N. Alonso, Raúl V. Gutiérrez y Rafael A. Argañaraz [12] y en 1990 por Antonio P. Igarzábal y Ricardo N. Alonso [13]. Durante la década de 1990 cristalizó el proyecto de FMC-Minera del Altiplano, empresa que invirtió unos 150 millones de dólares en el desarrollo de las salmueras de litio del salar del Hombre Muerto. Hoy dicha empresa procesa fundamentalmente carbonato de litio en la

planta que posee en el propio salar y cloruro de litio, este último en su planta química en la ciudad de General Güemes (Salta). También están en explotación Ady en el salar del Rincón (Salta) y Oro-Cobre en el salar de Olaroz en Jujuy. Los demás salares de la Puna están en etapa de exploración por una veinte empresas nacionales e internacionales, estas últimas mayormente australianas, canadienses, norteamericanas, francesas, chinas y coreanas. En las últimas décadas se han llevado a cabo numerosas investigaciones sobre la geología de los salares y su recurso evaporítico debiendo destacarse los estudios realizados por Teresa E. Jordan, Linda Godfrey, Tim Lowenstein, John Houston, Dirk Vandervoort, Simone Kaseman, entre otros [14-19].

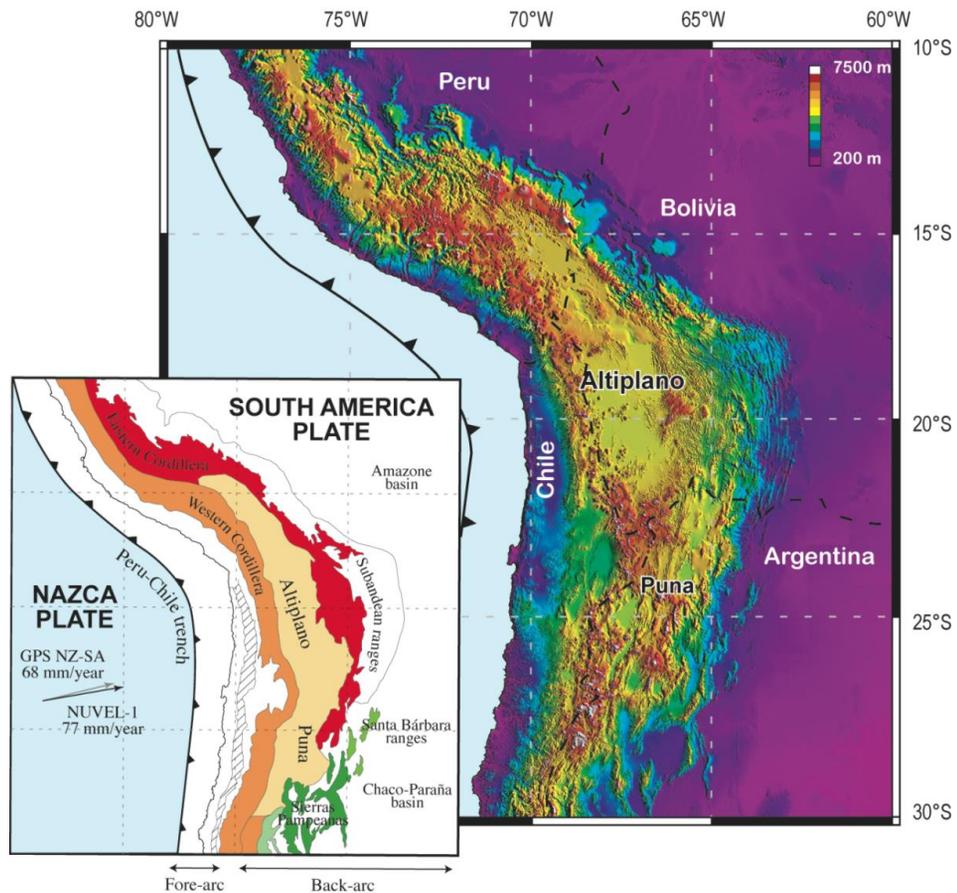


Fig. 2. Provincias geológicas y morfotectónicas de los Andes Centrales con indicación de la subducción de la placa de Nazca. Fisiografía que muestra el relieve de la cadena centroandina en el borde oriental de América del Sur.

En la actualidad se habla de la “Era del Litio”, la “fiebre del litio”, y otros calificativos similares. Conviene recordar el trabajo silencioso de los académicos universitarios y los técnicos de las reparticiones oficiales del Estado nacional, que se adelantaron decenas de años en el estudio de este interesante elemento químico.

Geología y metalogénesis del litio

Los Andes Centrales son un edificio joven, todavía en formación, producto de la subducción de la placa oceánica de Nazca por debajo de la placa continental sudamericana (Figs. 2,3). Son un orógeno no colisional de edad Neógeno. Hace 65 millones de años ellos no existían como tales. En el lugar se extendía un mar cálido y cuerpos de aguas dulces y salobres poco profundos donde se depositaban carbonatos que con el tiempo darían lugar a una formación rocosa de calizas amarillentas (F. Yacoraite, Maastrichtiano). Esas calizas formadas al nivel del mar se las encuentra desde el sur del Ecuador hasta el norte argentino, cubriendo partes de Perú, Bolivia y norte de Chile. Es una formación donde abundan las huellas de dinosaurios, las algas estromatolíticas, restos de peces, plantas, gasterópodos y bivalvos; y que contiene además concentraciones económicas de uranio, vanadio, cobre, plomo y petróleo. El litio está en valores geoquímicos de fondo (<20ppm). Esas calizas se depositaron al nivel del mar, pero luego del levantamiento de los Andes se las encuentra elevadas en el borde de la Puna a unos 4 km de altura mientras que al pie de las Sierras Subandinas yacen hasta 6 km de profundidad. Ello sugiere que en su formación el edificio de los Andes Centrales se fue rompiendo hasta lograr que las mismas rocas se encuentren hoy con un rechazo de unos 10 km en la vertical. Algunas decenas de millones de años más tarde, durante el Oligoceno-Mioceno, se produjo la fusión de la placa de Nazca a 1200°C y un canal de magma atravesó la corteza para formar la actual cordillera volcánica (CVZ).

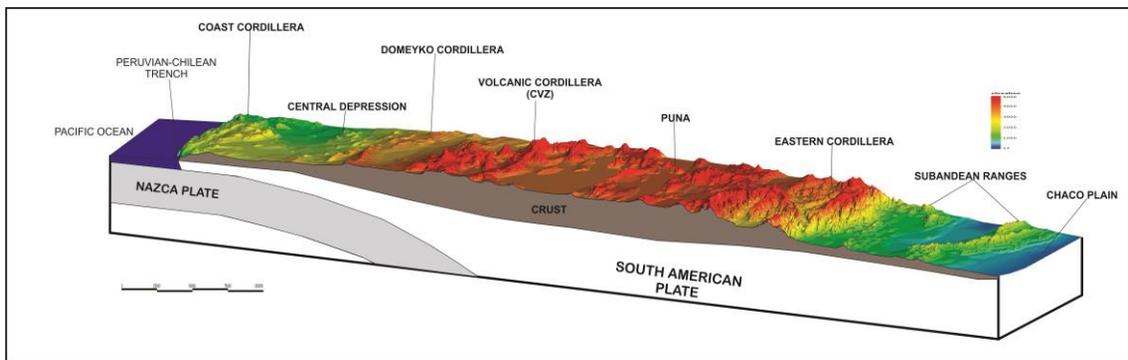


Fig. 3. Perfil esquemático de los Andes Centrales desde la costa del océano Pacífico hasta la llanura chaqueña. Se individualizan las principales provincias geológicas y morfoestructurales.

Esa cadena volcánica constituye el límite entre Argentina y Chile, y está caracterizada por contener los edificios volcánicos más altos del planeta los que rozan los 7 km de altura sobre el nivel del mar. Esa fuente de calor dio lugar a que la corteza se ablandara y comenzara a deformarse por el permanente empuje de la losa del Pacífico. De dicho acortamiento surgió una cadena de montañas que dio lugar a la llamada Cordillera Oriental, donde se distinguen sierras y nevados como los del Cachi, Chañi, Aguilar y otras que se continúan en la Cordillera Real de Bolivia. Entre la cadena de volcanes al oeste y la cadena de montañas al este quedó encerrada una amplia región endorreica que hoy alberga al Altiplano y la Puna (Fig. 4). Se trata de una gran cuenca

cerrada, de primer orden, a unos 4 km sobre el nivel del mar, donde todas las aguas confluyen en su interior. Las montañas del este actúan como un efectivo freno a las lluvias que vienen desde la gran cuenca del Amazonas.



Fig. 4. Los Andes Centrales con su dualidad climático ambiental. Una cara oriental húmeda de selva lluviosa y una cara occidental con desiertos e hiperaridez.

Por su parte el Océano Pacífico a la latitud de los Andes Centrales está controlado por la corriente de Humboldt, que es una corriente fría que viene de la Antártida y donde al no haber evaporación tampoco hay precipitaciones, convirtiendo al norte de Chile en un desierto híper árido donde cristalizan los nitratos. El Altiplano y la Puna son relativamente más húmedos hacia el norte y en su cara oriental y se hacen más secos hacia el sur y hacia su cara occidental. Reciben escasas precipitaciones lo que genera un ambiente desértico seco. Las aguas que llegan a la Puna y el Altiplano, sea por precipitaciones pluviales o nivales, se infiltran en los terrenos porosos y van a alimentar manantiales que luego brotan formando vegas y cuyas aguas pueden ser dulces o salobres según los terrenos que atraviesen. Por otro lado están las aguas termales que adquieren temperatura por su cercanía a cámaras magmáticas activas o donde el grado geotérmico es mayor. Esas aguas salen generalmente cargadas de numerosos elementos químicos que se precipitan dando distintos tipos de sales, tales como los carbonatos, sulfatos, boratos y cloruros (Fig. 5).

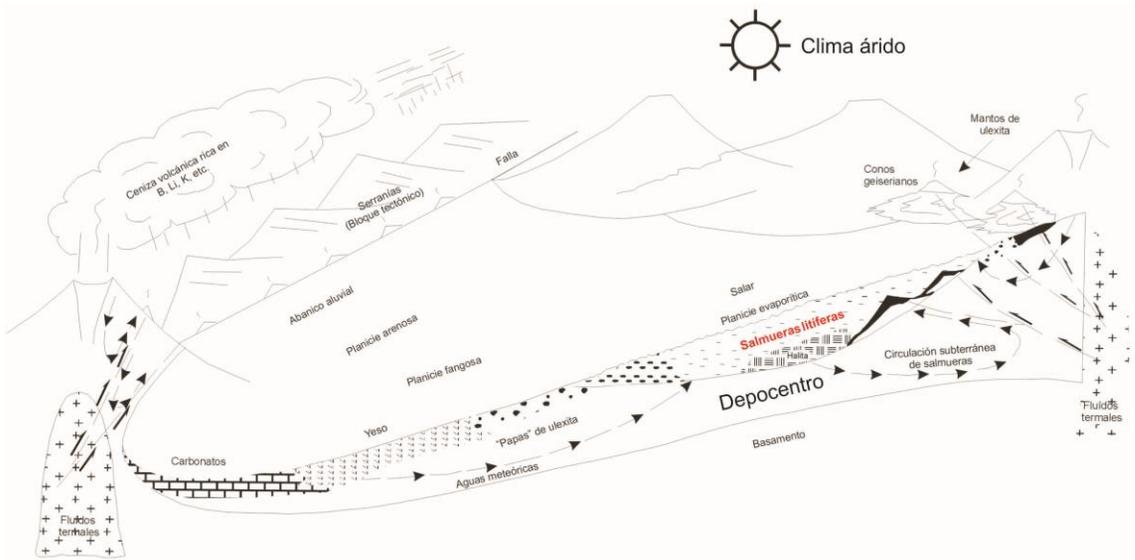


Fig. 5. Modelo esquemático de los salares de la Puna Argentina con presencia de volcanismo activo, termalismo, cuencas cerradas y clima árido que dan el marco a la sedimentación de evaporitas y salmueras enriquecidas en metales alcalinos y alcalino-térreos, entre ellos el litio.

Entre los carbonatos el más común se forma en el propio cuerpo de las fuentes y es el travertino; y cuando este tiene buena pureza y composición aragonítica da lugar al ónix. También se forma el carbonato de sodio que los nativos llaman coipa. Entre los sulfatos se forma yeso o bien el sulfato de sodio hidratado (mirabilita) del cual la Puna tiene el yacimiento más importante de América del Sur (salar de Río Grande) con más de 40 Mt de recursos medidos. Entre los boratos se forma ulexita o borato común que se explota para ácido bórico; y en casos reducidos el bórax. Entre los cloruros se forma casi exclusivamente el cloruro de sodio o sal común (halita). Los salares muestran una zonación de evapofacies desde el borde hacia el depocentro, tipo *bull-eye*, desde carbonatos, pasado por sulfatos y boratos, hasta cloruros. Ahora bien las fuentes termales acarrearán también otros elementos químicos entre ellos el litio, potasio, magnesio, cesio, rubidio, estroncio, los que no llegan a formar minerales sino que se mantienen en solución como cationes en las salmueras del interior de los salares. Los manantiales y termas se distribuyen en pequeñas quebradas laterales a los salares o bien en las márgenes de estos. Generalmente coinciden con fallas geológicas que son las que levantan y hunden los bloques montañosos que limitan a las cuencas tectónicas las que a su vez albergan a los salares. En síntesis las características de la región andina están gobernadas por los volcanes, por las fuentes termales a ellos asociadas, por las cuencas cerradas con drenaje interior y por el clima árido (Fig. 6). O sea que las aguas mineralizadas, de origen volcánico (volcanogénicas), confluyen en cuencas cerradas desde donde solo pueden escapar por evaporación. El residuo salino evaporado va a generar 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 tienen mayor interés económico.

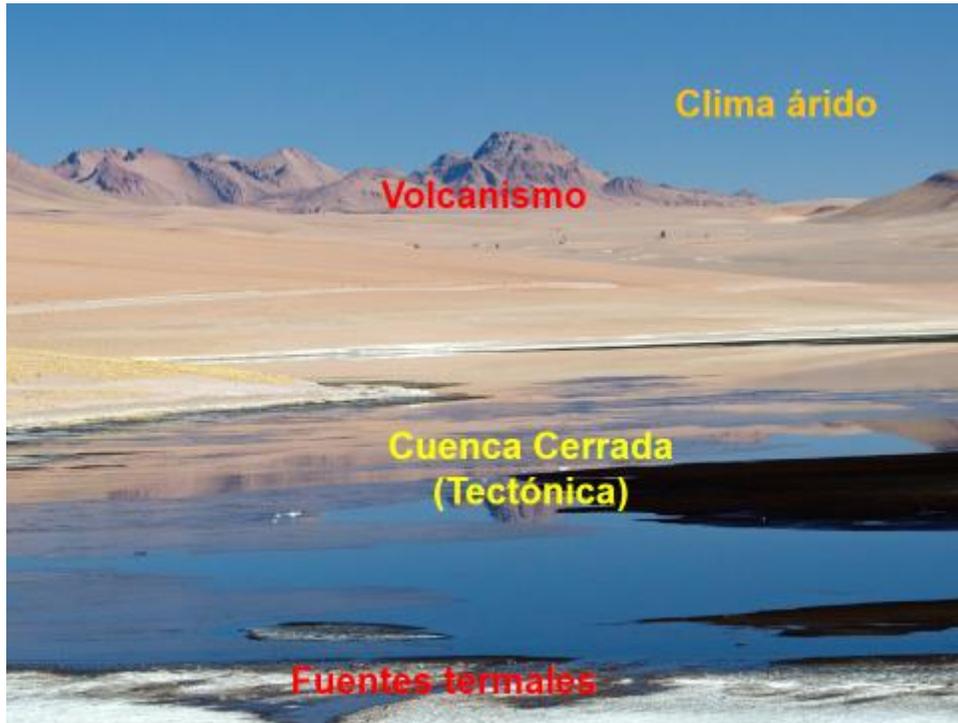


Fig. 6. Representación de la concurrencia de elementos favorables para la generación de evaporitas en la Puna Argentina.

Tipología de las cuencas y dominio evaporítico

La Puna como región fisiográfica y provincia geológica forma parte del orógeno andino [20-23]. Se ubica en el ángulo noroccidental de la República Argentina. Aunque se desarrolla a oriente del Arco Volcánico (CVZ), forma parte de éste por una rara configuración de cadenas volcánicas transversales que la atraviesan con rumbo ONO-ESE. El fallamiento en bloques de orientación submeridiana, basculados e inclinados, así como los cerramientos volcánicos al norte y sur, generan cuencas de sedimentación endorreicas definibles como de intra-arco/intra-plateau [24]. La elevación a casi 4 km sobre el nivel del mar y el balance negativo de precipitación versus evaporación, genera un marco ideal a la sedimentación evaporítica. Volcanes y salares son los rasgos fisiográficos dominantes del paisaje puneño. Existe una estrecha y directa relación de “generador” (volcanes) a “generado” (salar), lo que se logra a expensas de una apropiada condición climática [24].

La Puna Argentina se caracteriza entonces por poseer cuencas cerradas, en un clima árido, a unos 3.700 msnm, enmarcadas tanto por edificios volcánicos de diferente naturaleza y composición como por bloques tectónicos de orientación submeridiana. Este marco geológico de volcanismo y tectonismo hace que las depresiones se definan mayormente dentro de una tipología de cuencas volcano-tectónicas, esto es sus límites laterales son bloques tectónicos y sus límites al norte y/o al sur de origen volcánico (ej., salar del Rincón, salar de Pocitos, salar de Pastos Grandes). Las excepciones son las intervulcánicas, esto es depresiones contenidas íntegramente en el

condiciones de aridez, se produce una retracción del cuerpo lacustre, una erosión de los sedimentos previamente depositados y un retorno a las condiciones de salar originales. La readaptación continúa todavía y ello está produciendo una reorganización de las facies clásticas y evaporíticas, dando lugar a un tosco diseño “halita centrado”.

Provincias metalogénicas

Los Andes Centrales constituyen una provincia evaporítica mayor de edad Neógeno y que abarca las fajas peruano-chilenas del tras-arco y las fajas de Perú, Bolivia y Argentina del Altiplano-Puna. Dentro de ella se distinguen tres provincias metalogénica exógenas que son: 1) Provincia Nitratífera Centroandina (PNCA); 2) Provincia Boratífera Centroandina (PBCA) y 3) Provincia Litífera Centroandina (PLCA) (Fig. 8). La Provincia Nitratífera Centroandina reúne los depósitos de nitratos que se encuentran ubicados a lo largo de la Depresión Central entre la Cordillera de la Costa y la Cordillera de Domeyko. Esos depósitos se han formado allí en los últimos 8 Ma en razón de singulares condiciones geoquímicas y un ambiente de hiper aridez. Los nitratos están acompañados por carbonatos, sulfatos, boratos, cloruros y en menor medida por sales exóticas como los yodatos y cromatos. La Provincia Boratífera Centroandina se encuentra localizada entre la Cordillera de la Costa en Chile y el borde oriental del Altiplano-Puna. Comprende depósitos de boratos neógenos y cuaternarios, formados en los últimos 7 Ma. Los boratos neógenos yacen en serranías sobre el flanco de algunos salares mayores como Antofalla, Hombre Muerto (Tincalayu), Pastos Grandes (Sijes) y Cauchari, o bien en depocentros aislados (Loma Blanca, Morro Blanco). Todos ellos responden a secuencias volcanoclásticas, lacustres, evaporíticas, formadas en un ambiente de volcanismo activo, cuencas cerradas, termalismo hídrico y clima árido. Los minerales dominantes son bórax o tincal (Tincalayu, Loma Blanca), hidrobóracita y colemanita (Sijes), inyoita (Sijes, Loma Blanca). Ulexita está presente en todos los depósitos neógenos y cuaternarios. Los boratos cuaternarios se han formado en salares activos al menos desde el Pleistoceno medio hasta la actualidad. Los depósitos cuaternarios más antiguos corresponden a la Formación Blanca Lila (0.3 Ma) en el salar de Pastos Grandes con presencia de inyoita y ulexita. Los demás depósitos de boratos en salares se han estado formando al menos en los últimos 100 ka. Las especies boratíferas en salares corresponden mayormente a ulexita de amplia distribución y en menor medida a bórax o tincal (Cauchari, Turi Lari, Lina Lari) e inyoita (Laguna Salinas, Perú; Lagunita, Jujuy). También tiene importancia la presencia de géiseres y manantiales boratíferos, activos y extinguidos, que han derramado soluciones boratíferas (Chillicolpa, Tacna, Perú; Arituzar (Jujuy), Antuco (Salta). Para mayor referencia sobre la PBCA véase [26,27] y los trabajos allí citados.

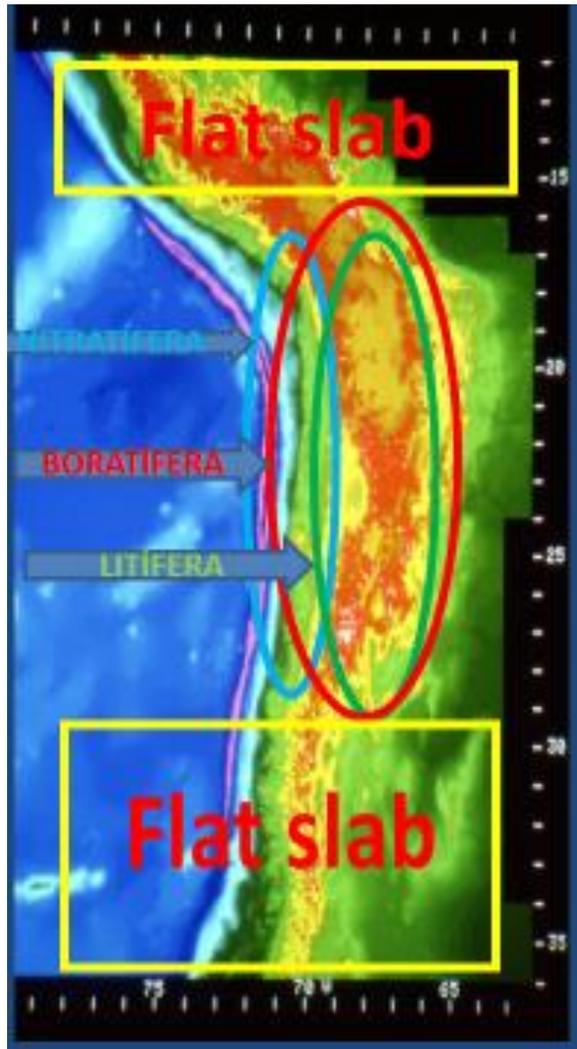


Fig. 8. Provincias metalogénicas evaporíticas de los Andes Centrales: a) Nitratífera, b) Boratífera y c) Litífera.

La Provincia Litífera Centroandina acompaña en su distribución geográfica a la PBCA. Está restringida a los modernos salares donde el ion litio se encuentra en solución. No se han encontrado especies minerales evaporíticas de litio tal el caso de la zabuyelita del Tíbet que es un carbonato de litio natural. Si se han mencionado arcillas de litio (hectorita) acompañando a los boratos en el salar de Turi Lari (Jujuy) [28]. Estas arcillas de litio pueden llegar a estar ampliamente distribuidas en los depósitos neógenos boratíferos y podrían constituir una fuente de litio no convencional. En el edificio orogénico de los Andes Centrales existen unos 100 salares distribuidos desde Perú hasta el norte chileno y argentino. Los mayores salares corresponden a Uyuni (Bolivia), Atacama (Chile) y Arizaro (Argentina). Los mayores reservorios de litio en explotación corresponden a Atacama (Chile) y Hombre Muerto (Argentina). Se han encontrado salmueras enriquecidas en litio en la mayoría de los salares boratíferos. También en salares de la Depresión Central Chilena dentro de la Provincia Nitratífera. En Perú,

Laguna Salinas es un gran yacimiento de ulexita y sus salmueras son muy ricas en potasio y tienen valores de hasta 300 ppm de litio. Uyuni es el depósito con mayor volumen de salmueras de litio pero a su vez de magnesio que lo hace económicamente inviable por los métodos tradicionales de explotación. Los demás salares del Altiplano Boliviano y en el espacio chileno altoandino son también ricos en salmueras de litio. En la Puna Argentina se tienen salmueras enriquecidas en litio en Olaroz, Cauchari, Salinas Grandes (Figs. 9, 10), Guayatayoc, Vilama, Jama, Rincón, Pocitos, Pozuelos, Pastos Grandes, Centenario, Ratonés, Diablillos, Hombre Muerto, Antofalla, Laguna Verde, como así también en Arizaro, Lullaillaco, Incahuasi, Pular, Río Grande, Tolillar, entre otros (ver otra vez Fig. 7). De acuerdo a la geología global de los distintos salares se encuentran valores desde 50 ppm hasta 3000 ppm.



Fig. 9. Vista de una superficie de salar con costra poligonada clásica (Salinas Grandes, Salta-Jujuy).



Fig. 10. Vista de piletas de evaporación cortadas en la costra del salar con presencia de salmueras sobresaturadas y enriquecidas en litio (Salinas Grandes, Salta-Jujuy).

Exploración de salares por litio

Los primeros intentos de explotación de un salar por litio en la Puna Argentina fueron llevados a cabo en el salar del Rincón por el empresario salteño Luis Party en la década de 1980. El proyecto contó con el estudio geológico del salar por parte de la Escuela de Geología de la Universidad Nacional de Salta bajo la dirección del Dr. Antonio P. Igarzábal y el desarrollo tecnológico de obtención del litio de las salmueras por parte del Ing. Rolando Poppi del Instituto de Beneficio de Minerales (INBEMI), también perteneciente a la Universidad Nacional de Salta. La escasa capacidad económica para un proyecto de esa envergadura y los elevados valores en magnesio de las salmueras fueron causales de abandono. El proyecto “Fénix” de FMC-Minera del Altiplano, en el salar del Hombre Muerto, comenzó su producción en 1995. La dirección técnica, puesta en marcha y producción estuvo bajo la dirección del Geól. Gonzalo Tufiño y un equipo de químicos y geólogos egresados de la Universidad Nacional de Salta. En el año 2000, la empresa Ady comenzó a explorar nuevamente el salar del Rincón para la obtención de sales de magnesio. En el 2005 cambiaron el objetivo a litio y en el 2007 instalaron una planta piloto para la obtención de carbonato de litio a razón de 1200 t/año. En el 2008 con el triunfo de Barack Obama en las elecciones presidenciales de los Estados Unidos y los anuncios sobre energías limpias hubo un fuerte posicionamiento de empresas internacionales en los salares de la Puna. De esa oleada de inversiones sólo se

puso en marcha el proyecto salar de Olaroz de la empresa australiana Oro-Cobre y la japonesa Toyota-Tsusho. Hubo estudios en numerosos salares pero luego se produjo una caída brusca de las inversiones que duró hasta 2014. En 2015 volvió el interés por el litio y en 2016 se alcanzó un nuevo pico en las inversiones. Todos los salares fueron nuevamente tomados por diferentes compañías que se encuentran actualmente en distintas etapas de avance. Incluso se rompió un paradigma que estaba relacionado con la exploración superficial de los salares boratífero-litíferos de la Puna oriental para extenderse a todos los salares y buscar los acuíferos profundos. Ello en razón que la empresa francesa Eramet encontró salmueras densas ricas en litio a más de 300 m de profundidad en el salar Centenario (Salta). También se buscó evaluar la presencia positiva de potasio a los efectos de su cálculo en el contexto de los recursos de un salar. En orden a cuantificar las salmueras de litio se utilizaron variadas técnicas de geofísica (sísmica de reflexión, geoelectrica, magneto-telúrica, etc.), perforaciones (aire reversa, diamantina, sónicas), perfilajes de sondeos, geoquímica de aguas y salmueras (superficiales y profundas), balances hídricos, estudios meteorológicos, entre otros. La suma de las investigaciones realizadas han permitido conocer por primera vez la tercera dimensión de los salares, esto es la profundidad del basamento y la arquitectura de las facies de relleno tanto físicas (clásticas, piroclásticas) como químicas (evaporíticas).

Salares terrosos y cristalinos

Los salares son el reservorio de los materiales clásticos provenientes de su marco rocoso (autóctonos) como de la llegada de cenizas volcánicas y polvo eólico (alóctonos). Todo ese relleno se ha conservado y refleja la evolución tectónica y climática de cada cuenca durante el Cuaternario. De acuerdo con el relleno y distribución de las evapofacies clásticas y evaporíticas, se propuso llamarlos “salaros terrosos” y “salaros cristalinos” [13]. Los salares terrosos son aquellos en donde las facies clásticas superan en extensión superficial y en profundidad a las facies evaporitas y viceversa los salares cristalinos son aquellos en donde las facies evaporíticas, principalmente la evapofacies clorurada sódica, supera en extensión superficial y profunda a las facies clásticas. Esta clasificación fue mejorada por otros autores quienes los definieron como “mature” (maduros) e “inmature” (inmaduros), siendo los primeros del tipo halita dominante y los segundos del tipo clástico dominante [29]. O sea que existen al menos dos tipologías de salares y son los maduros o cristalinos y los inmaduros o terrosos. En los cristalinos la halita está embebida con la salmuera portadora de los iones litio. En los inmaduros las salmueras están en acuíferos confinados a distintas profundidades (Fig. 11).

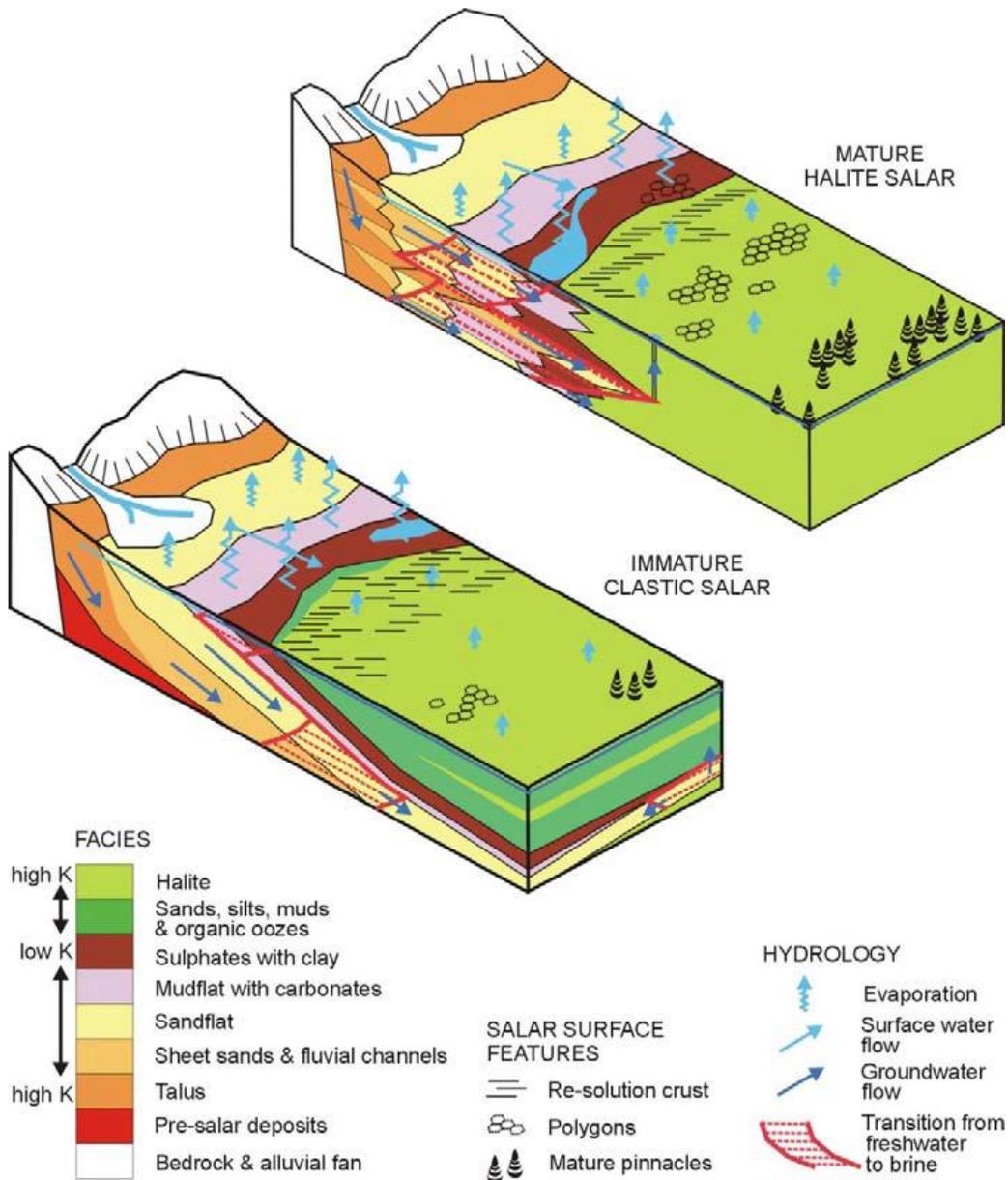


Fig. 11. Salares “maduros” con halita dominante e “inmaduros” con clásticos dominantes [29]. Corresponden a los salares “cristalinos” y “terrosos” [13].

Un salar, si se considera holísticamente, es una entidad físico-química compleja, inorgánica, corrosiva, dinámica, activa y con gran capacidad de auto organizarse facialmente. El salar es un receptáculo valioso ya que conserva en su interior la historia geológica y paleoclimática de la región. Por otro lado son grandes reservorios de sustancias minerales económicas conocidas (ulexita, mirabilita, halita), salmueras (Li, K, Mg, B) y quizás muchas aún desconocidas.

Como ejemplo de un salar típico de la Puna se aporta una imagen del salar de Pozuelos en la Puna de Salta donde los trabajos de exploración demuestran la distribución de las salmueras de litio en un mapa de isoconcentraciones (Fig. 12). Se puede observar que este salar de tipo cristalino, con un depocentro de halita profundo (aprox. 90 m), contiene una zona de máximas concentraciones en los valores de las salmueras litíferas (200 a >800 ppm).

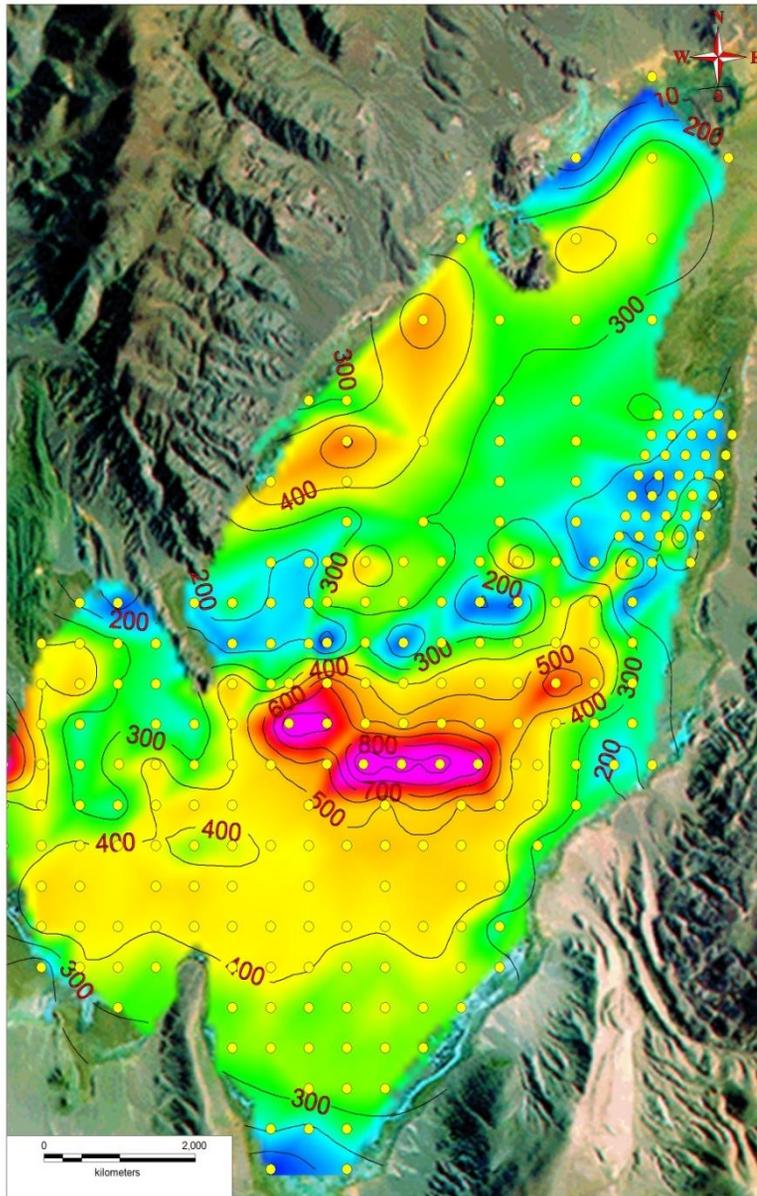


Fig. 12. Mapa de curvas de isoconcentraciones de litio (ppm) en el salar de Pozuelos (Salta).

CONCLUSIONES

Se define en este trabajo una nueva unidad metalogénica de los Andes Centrales: la Provincia Lítifera Centroandina (PLCA).

La PLCA es de naturaleza volcanogénica, exógena, neógena-cuaternaria y contiene el 80% de las reservas de litio en salmueras a escala planetaria. Dicha provincia metalogénica coincide espacial y temporalmente con la Provincia Boratífera Centroandina.

Las provincias nitratífera, boratífera y litífera de los Andes Centrales son una consecuencia directa de la convergencia de diversos fenómenos geológicos (volcanismo, cuencas cerradas, clima árido y fuentes termales), en el marco geodinámico de un orógeno no colisional con una subducción de 30°E de la Placa de Nazca por debajo de la Placa de América del Sur.

Se demuestra la estrecha relación existente entre salares con depósitos de boratos y salmueras enriquecidas en litio. Los salares pobres en boratos o con depósitos ausentes de estos minerales contienen a su vez salmueras pobres en litio. Esto es válido a nivel de la superficie.

El hallazgo de acuíferos profundos de salmueras densas enriquecidas en litio puede establecer un nuevo paradigma de exploración en salares que son superficialmente pobres en litio.

La presencia de litio en arcillas que acompañan a los boratos, tal el caso de las hectoritas, pueden crear un nuevo escenario de exploración de “litio no convencional en arcillas”, tanto en los salares modernos como en las rocas neógenas portadoras de distintas especies de boratos con edades entre 7 y 5 Ma.

La producción de sales de litio (carbonato y cloruro), colocan a la Argentina como tercer productor mundial.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se encuadra en las investigaciones que el autor lleva adelante en el marco de la Universidad Nacional de Salta-CIUNSA y CONICET (CEGA-INSUGEO). Se agradece especialmente al Dr. Víctor A. Ramos por la propuesta del tema y los aportes realizados. En el mismo sentido se agradece al Dr. Enrique J. Baran. Se agradece asimismo la colaboración de los siguientes profesionales: Dr. Carlos R.M. Sorrentino (Sidney, Australia), Dr. Manfred Strecker (Potsdam), Dra. Teresita Ruiz (UNSA), Geól. Walter Rojas (Eramet Sudamericana SA), Dr. Rodrigo Castañeda, Geól. César E. González-Barry (UNJu), Geól. Eliana Chanampa (Lithea SA) y fotógrafo Ossian Lindholm.

REFERENCIAS

- [1] S. Penniston-D., Xiao-M. Liu & R. L. Rudnick, *Rev. Miner. Geoch.* **82**, 165 (2017).
- [2] L.R. Catalano, *Boro, Berilo, Litio: Una nueva fuente de energía*. Sec. Min. Nac., Serie Argentina N° 3 (1964).
- [3] G.E. Stoertz & G.E. Ericksen, *U.S. Geol. Survey, Prof. Paper.* 811, 1 (1974).
- [4] G.E. Ericksen, G. Chong & T. Vila. *U.S. Geol. Survey, Prof. Paper.* 1005, 66 (1976).
- [5] J. Miranda Luizaga, *Rev. Bol. Química* **1**, 81 (1978).
- [6] J. Miranda Luizaga, *Rev. Bol. Química* **1**, 89 (1978).
- [7] A.P. Igarzábal & R. Poppi. *Acta Geol. Lilloana* **15**, 103 (1980).
- [8] R. Poppi, R. Borla, F. Aban & A. Gabin, *Inst. Benef. Mineral., INBEMI, UNSa*, pp. 125 (1979).
- [9] H. Nicolli, J. Kimsa & A. Brodtkorb. *Acad. Nac. Ciencias, Misc.* **63**, 1 (1980).
- [10] H. Nicolli, J. Suriano, J. Kimsa & A. Brodtkorb. *Acad. Nac. Ciencias, Misc.* **64**, 1 (1980).
- [11] H. Nicolli, J. Suriano, V. Méndez & M. Gómez, *V Cong. Geol. Lat. Geol.* **III**, 187 (1982).
- [12] J. Viramonte, R. Alonso, R. Gutiérrez & R. Argañaraz, *IX Cong. Geol. Arg.* **III**, 471 (1984).
- [13] A. Igarzábal & R. Alonso, *IV Jorn. Arg. Ing. Minas* **I**, 35 (1990).
- [14] T.E. Jordan & R. Alonso, *AAPG Bull.* **71**, 49 (1987).
- [15] T.E. Jordan, R. Alonso & L. Godfrey, *XIV Cong. Geol. Arg.* **1**, 254 (1999).
- [16] L. Godfrey, T. Jordan, T. Lowenstein & R. Alonso, *Palaeogeog. Palaeoclim. Paleocol.* **194**, 299 (2003).
- [17] D. S. Vandervoort, T. Jordan, P. Zeitler & R. Alonso, *Geology* **23**, 145 (1995).
- [18] S.A. Kassemán & et al, *J. South Amer. Earth Sci.* **16**, 685 (2004).
- [19] L. Godfrey, L.H. Chan, R.N. Alonso & et al, *Appl. Geochemistry* **38**, 92 (2013).
- [20] B. L. Isacks, *J. Geoph. Res.* **93**, 3211(1988).
- [21] R.W. Allmendinger & et al. *Ann. Rev. Earth Plan. Sci.* **25**, 139 (1997).
- [22] R.N. Alonso & et al. Tectonics, Climates, and Landscape Evolution of the Southern Central Andes, en *The Andes - Active Subduction Orogeny*, O. Oncken, et al., (Eds.), Springer, Berlin, 2006, pp. 265-283.
- [23] M.R. Strecker, R. N. Alonso, B. Bookhagen & et al., *Ann. Rev. Earth Plan. Sci.* **35**, 747 (2007).
- [24] R.N. Alonso, T. Jordan, K. Tabbutt & D. Vandervoort. *Geology* **19**, 401 (1981).
- [25] M.R. Strecker, R.N. Alonso, B. Bookhagen & et al. *Geology* **37**, 643 (2009).
- [26] R.N. Alonso & J. Viramonte, *IV Congr. Geol. Chil.* **II**, 45 (1985).
- [27] R.N. Alonso & J. Viramonte, Borate Deposits in the Andes, en

Stratabound Ore Deposits in the Andes, G.C. Amstutz (Ed.) Springer, Berlin, 1990, pp.721-732.

[28] S. Muessig, *Bull. Geol. Soc. Am.* **69**, 1696 (1958).

[29] J. Houston, A. Butcher, & *et al.*, *Econ. Geol.* **106**, 1225 (2011).

CAPÍTULO 5

PROCESOS DE EXTRACCION DE LITIO DE SUS DEPÓSITOS EN SALARES ARGENTINOS

Ernesto J. Calvo

INQUIMAE-(CONICET-UBA). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires
(E-mail: calvo@qi.fcen.uba.ar)

Resumen

Dada su alta reactividad el litio se encuentra en la naturaleza combinado con otros elementos en rocas como alúmino-silicatos o como cloruro en salmueras. La extracción de litio en salares de altura en el “triángulo del litio” en Argentina, Bolivia y Chile se lleva a cabo por un método evaporítico que consiste en la recristalización fraccionada de diversos cloruros bajo radiación solar y ulterior precipitación de carbonato de litio. Por ser un método lento con efectos sobre el frágil medio ambiente por pérdida de agua y generación de residuos químicos se han propuesto alternativas basadas en absorción ó extracción selectiva por métodos químicos y electroquímicos.

Palabras clave: Litio; salmuera; evaporítico; cal sodada; electroquímica.

Abstract

Lithium Extraction Processes from its Deposits in Salt Flats from Argentina. Lithium is found combined with other elements because of its high reactivity, in alumino-silicates or chloride in brines. The extraction of lithium in high altitude salt flats in the “lithium triangle” in Argentina, Bolivia and Chile is carried out by an evaporation method which comprises the fraction recrystallisation of different chlorides under solar radiation and further precipitation of lithium carbonate. Since this is a slow process which affects the fragile environment with water loss and generation of chemical waste, several alternatives have been proposed based on absorption or selective extraction by chemical and electrochemical methods.

Keywords: Lithium; brine; evaporation; lime soda; electrochemistry.

INTRODUCCIÓN

El litio, del griego "λιθιον" piedrita es el elemento químico de número atómico 3, siendo el metal más liviano y el elemento más electropositivo. Es muy reactivo reaccionando al aire con nitrógeno atmosférico para dar nitruro de litio, con oxígeno

óxido, con dióxido de carbono carbonato de litio y con agua hidróxido de litio e hidrógeno por lo que se lo encuentra combinado con cloruro en salmueras y agua de mar o formando parte de rocas como alúmino-silicatos. Desde su descubrimiento en 1817 por Arfvedson, en Suecia, quien lo encontró en espodumeno y lepidolita en una mina de petalita, $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$, se ha extraído litio de rocas.

El litio y sus sales tienen variadas aplicaciones, en farmacología, baterías de alta densidad de energía, aleaciones Al-Li en la industria aeroespacial, el isótopo ^6Li en la industria nuclear, grasas lubricantes, el LiOH como absorbente de CO_2 en submarinos y naves espaciales, en la industria del cerámico y vidrio, etc.

Las fuentes de litio son salmueras, aguas termales y hidrotérmicas (geisers), agua de mar, minerales como espodumeno, etc. Varios minerales contienen litio con posibilidad de extracción, entre ellos espodumeno, lepidolita, zinwaldita, ambligonita, petalita, etc.

El procesado de minerales comprende la molienda, flotación, separación visual y magnética para llegar a concentrados de alrededor de 4-6% de Li_2O que luego se tratan en horno y extraen por química húmeda con ácidos seguida de purificación por precipitación para eliminar impurezas de calcio, magnesio, aluminio, hierro, etc. y concentración mediante resinas de intercambio iónico, evaporación, cristalización, carbonatación, electrodiálisis, etc. para producir Li_2CO_3 , LiCl, LiOH y litio metálico [1].

Gran parte de las reservas mundiales de litio (> 70%) se encuentran en el "Triángulo del Litio", una región en la cordillera de los andes que abarca salares de altura en la Puna (Argentina), Uyuni (Bolivia) y Antofagasta (Chile) [2]. En la puna Argentina se destacan los salares de Hombre Muerto (Catamarca), Olaroz-Cauchari (Jujuy) y Rincón (Salta) entre otros. Más del 78% de las reservas mundiales de litio en salmueras de alto contenido en litio se encuentra en esta región, analizada en detalle en el capítulo precedente.

Los compuestos de litio de alta calidad se procesan de salmueras de salares de altura debido a su bajo costo. Sociedad Química y Minera de Chile (SQM), Foote Metal Corporation (FMC) y Chemetall SCL, actualmente controlada por Rockwood Lithium y Lithium Americas operan en Sud América. Talison Lithium Ltd. en Australia procesa la mayor mina de concentrados de mineral litio de la mina Greenbushes en el oeste de Australia que corresponde al 70% de la producción global de litio a partir de rocas en 2012. Zimbabwe Bikita Minerals y compañías en China producen 10-15% del mercado de litio [1].

En la Tabla 1 se compara la producción de litio en miles de toneladas métricas de los mayores productores mundiales: Australia, Chile, China y Argentina para los años 2010 a 2015 según datos de Roskill Company Report 2016, donde Argentina ha pasado al tercer lugar en 2014 superando la producción de China. Si se tiene en cuenta la oferta y demanda de litio en el mundo, que se compara en la Tabla 2 según la misma fuente con proyecciones hacia 2018, puede apreciarse que la demanda no

satisfecha comienza a crecer a partir de 2016 con el consecuente aumento del precio internacional de la tonelada de carbonato de litio de 6.000 a 15-20.000 dólares.

Tabla 1. Producción de litio (en miles de Tm) de los mayores productores mundiales en el período 2010-2015. Fuente: refer. [33]

País/año	2010	2011	2012	2013	2014	2015
Argentina	15.701	15.701	14.370	13.306	17.032	20.225 (11,4%)
Australia	49.205	66.530	68.127	67.594	70.708	71.320 (40%)
Chile	55.938	68.659	70.256	59.611	61.208	67.594 (38%)
China	21.923	22.035	23.951	25.015	12.242	11.709 (6,6%)

Tabla 2. Proyección de la oferta y la demanda mundial de litio entre 2012 y 2018. Fuente: refer. [33]

Ton x 10 ³	2012	2013	2014	2015	2016	2017	2018
Oferta	171	166	184	189	201	205	207
Demanda	164	171	180	188	204	229	258
Demanda no satisfecha	+7	-5	+4	+1	-3	-24	-51

El libro “ABC del Litio Latinoamericano”, recientemente publicado, compara el panorama del litio en Argentina, Bolivia y Chile desde el punto de vista socio-económico [3], Debe destacarse otro ensayo “Geopolítica del Litio. Industria, Ciencia y Energía en Argentina” [4] y el informe tecno-productivo de CIECTI “Industrialización del Litio y Agregado de Valor Local” [5].

1. Las reservas de litio en salares de Argentina

En 1964 el entonces Subsecretario de Minería del gobierno del Dr. Arturo Illia, el Dr. Luciano Catalano publicó el libro “Boro, Berilio y Litio, una nueva fuente de energía” [6] en el que describió en detalle la distribución de estos elementos en todo el territorio de la República Argentina. En particular, describió los salares Hombre de Muerto, Cauchari, Olaroz, Rincón, Centenario, etc. y las reservas de espodumeno en Córdoba.

En el prólogo dice Catalano “...Otorgamos al cuidado sagrado del pueblo de nuestra patria (...) todos sus inmensos recursos energéticos naturales (...) que poseemos en grandes reservas, propendiendo a su movilización económica industrial a total beneficio del engrandecimiento de la patria, propiciando la organización de empresas fiscales, porque la energía es el fundamento de la liberación política y económica de los pueblos soberanos si así los usan y defienden...”

1.1. Salares

Los salares de altura que contienen litio son depósitos continentales en cuencas endorreicas que no drenan al mar y son el receptáculo de aportes de sales que provienen de actividad volcánica y se acumularon como sedimentos evaporíticos y clásticos insolubles. El núcleo cristalino está impregnado de salmuera intersticial portadora de gran cantidad de sales de litio, sodio, potasio, magnesio, etc.

Tabla 3. Composición química media de distintos salares argentinos comparados con los salares de Atacama en Chile y Uyuni en Bolivia.
Fuente: refer. [34]

	Atacama	Uyuni	Hombre Muerto	Cauchari	Olaroz	Rincón
Na	7,60	8,75	9,79	9,55	9,46	9,46
K	1,85	2,72	0,617	0,47	0,656	0,66
Li	0,150	0,035	0,062	0,082	0,033	0,033
Mg	0,98	0,65	0,085	0,131	0,323	0,303
Ca	0,031	0,046	0,053	0,034	0,059	0,059
Cl	16,04	15,69	15,80	14,86	18,06	16,06
SO ₄	1,65	0,85	0,853	1,62	1,015	1,015
B	0,064	0,020	0,035	0,076	0,040	0,040
K/Li	12,33	20,57	9,95	9,04	20,12	1,220
Na/Li	50,6	250	158	116	286	286
Mg/Li	6,53	18,6	1,37	2,52	9,78	9,29

Es importante resaltar que cada salar tiene una química diferente y por lo tanto los métodos de extracción de litio deben adaptarse a la composición de las diferentes salmueras. En la Tabla 3 se compara la composición química de salmueras de varios salares en la región de la Puna, Atacama (Chile), Uyuni (Bolivia), Hombre Muerto (Catamarca), Cauchari y Olaroz (Jujuy), y Rincon (Salta). Aún, en un mismo salar difiere el contenido en litio en diferentes puntos donde se hacen perforaciones. Es importante señalar el alto contenido de magnesio, que correlaciona con el potasio, en los salares de Atacama y Uyuni que dificulta la extracción por precipitación de carbonato de magnesio por lo que debe separarse por tratamiento de la salmuera con cal.

Existen dos caminos alternativos para extraer litio a partir de salmueras por evaporación solar ó a partir de rocas como espodumeno por molienda y lixiviado químico respectivamente. El primer método se aplica en Sudamérica en salares de altura en valles internos de la cordillera de los Andes mientras que el segundo se aplica en Talison Lithium Greenbushes en Australia Occidental, actualmente la mayor productora de litio. El proceso evaporítico es más lento pero tiene menor costo que la explotación de rocas conteniendo litio. Debe tenerse en cuenta que la química involucrada en estos procesos es relativamente simple, sin embargo tienen lugar en zonas desérticas a 3000-4000 metros de altura donde los ecosistemas son frágiles e involucran el procesamiento de miles de toneladas por año.

1.2. Evaporación

La extracción de litio de salares de altura se realiza por evaporación de salmueras por radiación solar y recristalización fraccionada de diferentes sales de Li, Na, K y Mg. Para ello se bombea la salmuera que se encuentra por debajo de la capa de sal en los salares de altura y se opera la evaporación en enormes piletas de baja profundidad llamadas pozas, p.ej. 30 cm de profundidad y centenares de metros de lado construidas al costado del salar y recubiertas por una lámina plástica unida por termo fusión. La velocidad de evaporación desde la superficie del líquido, 1,5 a 6 L/m² por día depende de la composición química de la salmuera, en particular del contenido de magnesio, de la estación del año debido a las lluvias de verano y de las condiciones meteorológicas.

La superficie de evaporación es extremadamente extensa, p.ej. las pozas en Atacama, Chile cubren una superficie equivalente a 3000 estadios de fútbol. Tomando una concentración de litio de 1 g/L, cada tonelada de litio extraída representa la evaporación un millón de litros de salmuera, por lo que la pérdida de agua por evaporación no es despreciable más aún por tratarse de zonas desérticas. La operación para la extracción de 20.000 toneladas métricas de litio por año afecta la evaporación de la cuenca significativamente, por lo que es necesario desarrollar métodos alternativos.

A fin de obtener un líquido rico en litio de alta pureza deben eliminarse contaminantes tales como Ca, Mg, B, Fe, Al y trazas de otros metales (Rb, Cs, etc.) provenientes de las salmueras.

La Fig. 1 muestra un diagrama de flujo de la producción de compuestos de litio y subproductos como cloruro de potasio por evaporación de salmueras ricas en litio [1]. La primera etapa es la evaporación de la salmuera bajo radiación solar con la precipitación de sales simples como halita (NaCl), silvita (KCl) o bischofita (MgCl₂·6H₂O) y dobles como carnalita (KMgCl₃·H₂O), silvinita (NaCl·KCl), etc. La Fig. 2 muestra una foto aérea del salar de Hombre Muerto, donde se aprecian las pozas de variados colores que corresponden a diferentes etapas de la evaporación donde la coloración está determinada por coloides de diferentes cloruros dobles.

Litio. Un recurso natural estratégico

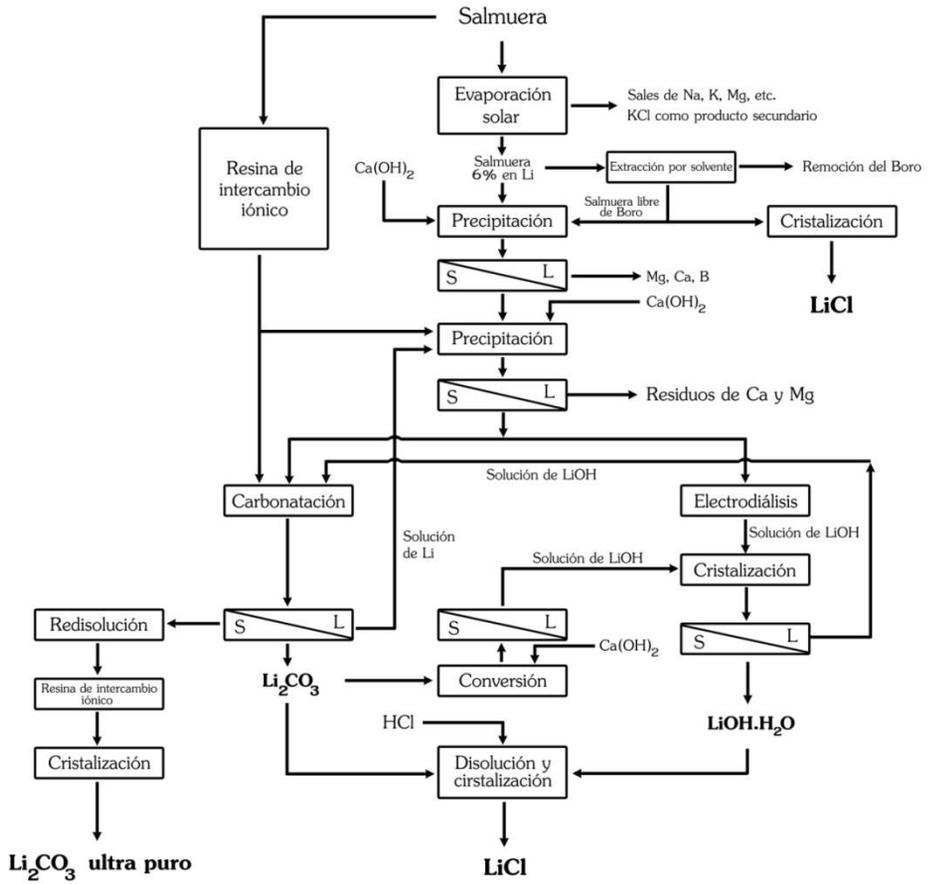


Fig. 1. Diagrama de flujo de procesos de producción de compuestos de litio a partir de salmueras. Tomado de refer. [1].



Fig. 2. Foto aérea de las pozas de evaporación en el Salar de Hombre Muerto.

En una sucesión de pozas de evaporación secuenciales como se indica en el diagrama de la Fig. 3 precipitan cloruros de sodio, sodio y potasio, potasio y magnesio debido a la solubilidad diferencial. Una vez alcanzada una concentración aproximada de 6% de LiCl se agrega cal para precipitar el magnesio y se puede eliminar el boro como éster de alcohol isopropílico por extracción por solventes con recuperación de los mismos por destilación. D. Galli ha descrito estos procesos en detalle en la patente de la empresa ADI que corresponde a la explotación del salar de Rincón en Salta [7].

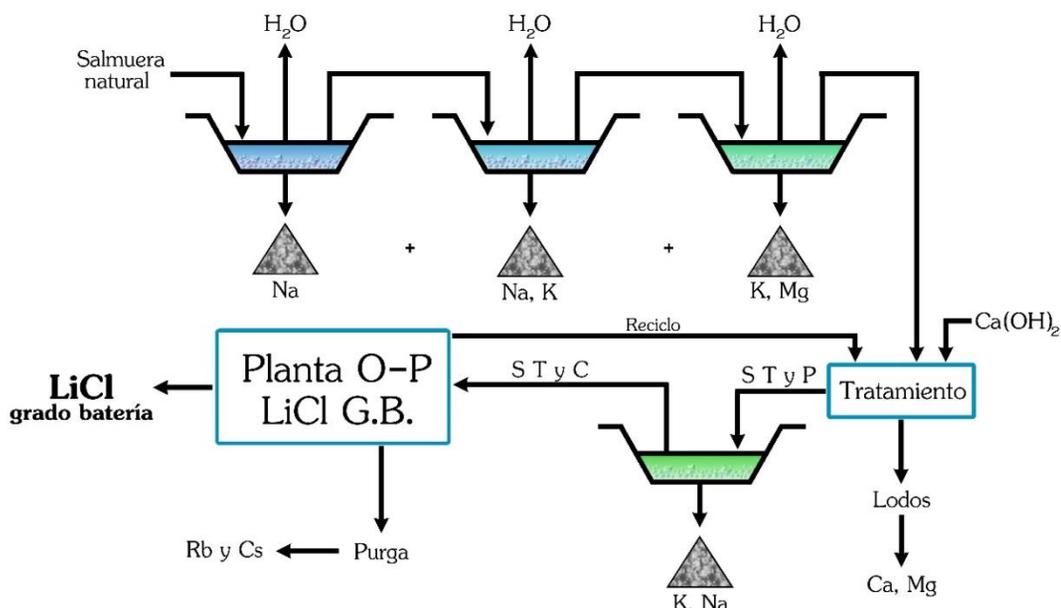


Fig. 3. Esquema de pozas en el proceso evaporítico. Fuente Dr. D. Galli [35].

Luego del agregado de cal se separan Mg, Ca y B y el proceso puede seguir diversas alternativas según el compuesto de litio que se desee obtener: mediante el agregado de soda Solvay se precipita el carbonato de litio impuro que luego por inyección de CO_2 se convierte en bicarbonato de litio, que luego de filtración y calentamiento permite obtener Li_2CO_3 grado batería. Alternativamente, por electrodiálisis de la solución concentrada de cloruro de litio se puede obtener $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ y LiCl de alta pureza. La empresa Simbol ha desarrollado un método que ha patentado para la purificación de LiOH por electrodiálisis de LiCl para obtener grado batería.

Alternativamente al proceso anterior puede tratarse la salmuera en columnas de resinas de intercambio que separan los contaminantes para luego agregar soda Solvay para obtener carbonato de litio de alta pureza. Debe señalarse que la elución y regeneración de las columnas conlleva a la formación de grandes volúmenes de residuos líquidos.

El proceso cal-sodada (soda-lime) permite la eliminación del Mg^{2+} y SO_4^{2-} por precipitación de sulfato de Mg y Ca que constituyen lodos contaminantes si bien pueden utilizarse para consolidar caminos en el desarrollo del salar o bien como material

ignífugo de relleno para construcciones. El boro debe eliminarse por su efecto negativo en la obtención de litio metálico para lo cual se procede a extracción con solventes como alcohol isopropílico que forma ésteres.

Con el método cal-sodada se obtiene Li_2CO_3 grado técnico (> 99,5%) que puede re-disolverse como bicarbonato soluble, LiHCO_3 , burbujeando CO_2 , filtrar y por aumento de la temperatura eliminar CO_2 y precipitar el carbonato de litio grado batería (>99,9%), con reciclado de CO_2 . Es importante señalar que este proceso podría implementarse como fijación de dióxido de carbono atmosférico con la consecuente ganancia en bonos verdes.

El cloruro de litio puede llevarse a alta pureza por redisolución en isopropanol que debe destilarse para recuperar el solvente. También el carbonato de litio puede disolverse en HCl y tratarse en columnas de intercambio iónico para obtener LiCl de alta pureza. Finalmente el litio metálico se obtiene por electrólisis de una mezcla eutéctica fundida de KCl-LiCl a unos 400 °C bajo atmósfera de argón.

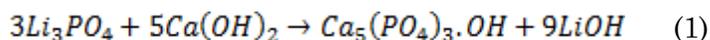
El uso de solventes más caros que el agua es costoso por lo que deben recuperarse por destilación que aumenta los costos en energía por lo que debe evaluarse cuidadosamente su incidencia en el costo del producto final.

Salares de alto contenido en Mg como Atacama y Uyuni presentan un problema por la floculación del hidróxido de magnesio durante la precipitación con cal. En esos casos es conveniente la remoción inicial del magnesio por precipitación con Ca(OH)_2 antes de la etapa de concentración por evaporación bajo radiación solar. En salares de alto contenido en magnesio se prefiere la ruta por sulfatos en lugar de cloruros.

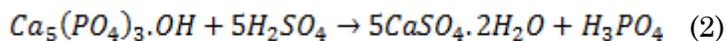
2. Recuperación selectiva de litio

La recuperación selectiva de litio a partir de salmueras con un contenido menor al 1% en presencia de altas concentraciones de otros iones alcalinos y alcalino-térreos es un objetivo industrial. Los procesos evaporíticos se basan en solubilidad diferencial de sales de litio en soluciones concentradas de las salmueras, o sea recristalización fraccionada. Alternativamente se han diseñado procesos químicos y electroquímicos selectivos a la recuperación de cloruro, hidróxido o carbonato de litio de alta pureza que buscan reducir los tiempos de proceso y disminuir el impacto ambiental por pérdida de agua y formación de residuos ambientalmente nocivos.

Recientemente se ha propuesto un método rápido basado en la precipitación de fosfato de litio, Li_3PO_4 poco soluble (0,39 g/l) por tratamiento de salmueras con ácido fosfórico; luego se trata el fosfato de litio insoluble con cal para formar hidroxiapatita muy insoluble y recuperar hidróxido de litio soluble.



En este proceso el ácido fosfórico se recupera por tratamiento de la hidroxiapatita con ácido sulfúrico, con formación sulfato de calcio hidratado (yeso) que tiene aplicaciones en construcción:



Este método ha sido patentado por la empresa siderúrgica coreana Posco [8] quienes han instalado una planta piloto en Cachauri, Jujuy, en 2015. El método no procesa salmueras por evaporación por lo que es significativamente más rápido que los métodos evaporíticos, sin embargo debido a que utiliza ácido fosfórico, que si bien se recupera, puede dejar residuos de fosfatos de magnesio y calcio en forma de lodos contaminantes.

2.1. Métodos de adsorción

Se ha estudiado extensamente la adsorción selectiva del litio contenido en salmueras (300-1000 ppm) y agua de mar (0.125 ppm) utilizando adsorbentes como MnO_2 , TiO_2 , hidróxido de aluminio, etc. La captación de litio en estos sistemas depende de la intercalación de iones litio en redes no estequiométricas de estos óxidos con una capacidad que varía con el tipo de adsorbentes en 3-35 mg/g. Cuando se extrae de soluciones ricas en iones litio como las salmueras (> 5 mg/L) se pueden lograr captaciones de > 20 mg/g. En ciertos casos existe co-inserción de otros iones presentes en las salmueras como Mg, Na, K, Ca, etc.

El óxido de manganeso se ha estudiado como adsorbente en variadas matrices como tamices iónicos de MnO_x con posterior recuperación de litio por lixiviación con ácido para dar por ejemplo $\text{Li}_{0.15}\text{H}_{0.76}\text{Mg}_{0.40}\text{Mn}^{\text{III}}_{0.08}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1.59}\text{O}_4$. El óxido de estructura cúbica espinela $\lambda\text{-MnO}_2$ puede incorporar 38 mg/g para dar LiMn_2O_4 por intercalación en la red cúbica. Esta alternativa ha sido evaluada por investigadores coreanos en Uyuni (Bolivia), sin embargo la estabilidad del óxido en columnas de lixiviado no fue suficiente para el proceso en escala industrial. Por tratamiento ácido que reemplaza al ion litio por protones en la estructura cristalina durante la elución se produce la disolución del óxido mixto y se eluyen otros iones como Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc.

Se ha prestado atención a rocas que pueden captar litio en la corteza terrestre como sistemas modelo para la adsorción y absorción de litio en sus estructuras. Por ejemplo la gibsita, un mineral de hidróxido de aluminio se ha estudiado en detalle para la captación de litio [9]. Varias empresas han patentado métodos de recuperación de litio utilizando diversas formas de hidróxido de aluminio amorfo, entre ellas Dow Chemical Co. [10], FMC (Foot Mineral Company) [11], Simbol Inc. [12,13], Posco, etc.

La corporación minera internacional FMC, con operaciones en Argentina en el Salar del Hombre Muerto (Catamarca) por medio de su subsidiaria Minera del Altiplano S.A. utiliza un método de tecnología propietaria que se basa en intercambio iónico con zeolitas, probablemente de tipo gibsita controlado por temperatura [11,14].

En estos métodos se extraen los iones litio de salmueras concentradas que contienen LiCl luego de una pre-concentración a 9 g/L generalmente por evaporación solar. Luego se circula el líquido por una columna de hidróxido de aluminio hidratado policristalino soportadas en material aglomerado hasta saturación de litio. En una segunda etapa se desplaza el LiCl del intercambiador iónico con una solución concentrada de NaCl repetitivamente y finalmente con solución diluida de LiOH.

Resinas de intercambio iónico tales como Zeo-karb 225, Dia-ion, SK, AG50W-X8, con grupos sulfonatos y agentes quelantes se han utilizado para captar litio de salmueras sintéticas. También ha sido propuesta la extracción con solventes orgánicos de litio atrapado con secuestrantes orgánicos. En estos casos es crítico el costo de las resinas, la energía involucrada en su regeneración y el costo de solventes y su posible impacto ambiental por los efluentes.

2.2. Métodos electroquímicos

Entre los métodos extractivos de litio de salmueras que tengan bajo impacto en pérdida de agua por evaporación ni alteren el ambiente con residuos químicos como NaCl o MgSO₄ y a su vez no tengan un costo excesivo se encuentran los métodos electroquímicos. Kanoh [15-19] informó la intercalación de iones litio en cátodos de λ -MnO₂ utilizando una celda electroquímica con ánodo de platino y estudió la cinética de inserción/extracción iónica λ -MnO₂/LiMn₂O₄ en contacto con soluciones de LiCl. El inconveniente de esta celda es la reacción en el ánodo que modifica el pH de la salmuera por descomposición del agua.

La Mantia y colaboradores [20,21] utilizaron celdas entrópicas para extraer litio utilizando electrodos de tipo batería cátodo de LiFePO₄ y ánodo Ag/AgCl, sin cambios de pH en la salmuera pero con un alto costo de la plata y la disolución en soluciones muy concentradas de cloruro. Más recientemente estos autores introdujeron un ánodo de hexaciano-ferrato de níquel que intercambia cationes como alternativa al electrodo de Ag/AgCl. Una celda electroquímica similar combinando λ -MnO₂ con ánodo de Ag es reportada por Lee para extraer litio de salmueras artificiales [22]. Kim [23] a su vez, utilizó el mismo cátodo de óxido de manganeso combinado con un electrodo capacitivo de carbono en una configuración de supercapacitor. Estas configuraciones han sido analizadas recientemente por Missoni [24]. Métodos similares altamente selectivos a litio respecto de sodio emplean un proceso electroquímico con un cátodo tipo batería de la estructura olivina LiFePO₄ recubierto de dopamina con I/I₃. Hoshino propuso electrodiálisis con una membrana de líquido iónico pero de muy baja velocidad de extracción [25,26].

Merece un comentario el método propuesto por Liu [27] con dos electrodos de LiFePO₄ y FePO₄ separados por una membrana permeable a los aniones para la extracción de litio de salmueras. Los iones litio producidos en el LiFePO₄ se combinan con aniones X⁻ aumentando la concentración de LiX, mientras que en el electrodo FePO₄ se intercalan iones litio disminuyendo la concentración de LiX en ese compartimento.

Investigadores argentinos en INQUIMAE han desarrollado un método alternativo de extracción de litio a partir de salmueras naturales de la Puna, que ha sido patentado por CONICET [28]. Este método electroquímico es rápido, tiene bajo impacto ambiental por no agregar sustancias químicas ni producir desechos, bajo costo energético y es altamente selectivo a la extracción de LiCl. Se ha realizado la prueba de concepto y actualmente se desarrolla la ingeniería para el desarrollo y escalado de reactores [24].

La salmuera circula por una celda electroquímica no dividida por membrana que utiliza como cátodo un óxido de litio y manganeso del tipo batería $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ (LMO) ($0 \leq x \leq 1$) que capta selectivamente Li^+ por intercalación en el sólido, y el polímero conductor polipirrol (PPy) como ánodo que capta selectivamente iones Cl^- por compensación de carga al oxidar este electrodo pseudocapacitivo.

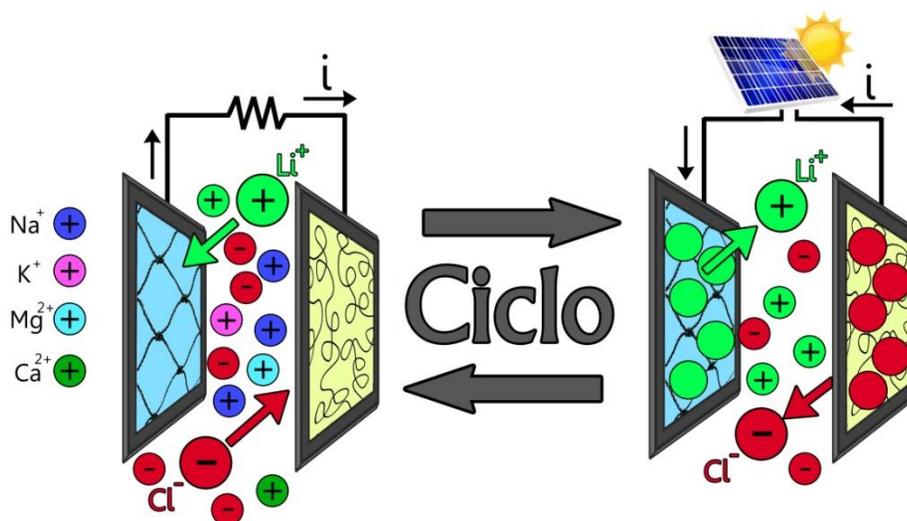


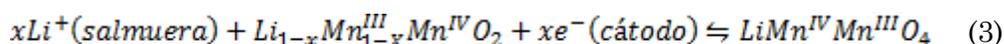
Fig. 4. Esquema del proceso en dos etapas de captación y liberación de LiCl a partir de salmueras naturales.

Se trata de un proceso de dos etapas que se muestra esquemáticamente en la Fig. 4: En primer lugar se expone la salmuera a los electrodos de $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ reducido y PPy oxidado y espontáneamente se capta el LiCl con generación de energía. Luego de enjuagar los electrodos se reemplaza la salmuera por un electrolito diluido y se invierte la polaridad de la celda con lo que se recupera el LiCl en solución. Bajo una diferencia de potencial de menos de 1 V, los iones Li^+ se intercalan en el $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ y los iones Cl^- se adsorben en el PPy oxidado. La energía necesaria para el segundo proceso y para las bombas de extracción y circulación se puede obtener de paneles solares en la región de la Puna con radiación solar de más de 2.600 kWh/m² durante todo el año, lo que la hace de las mejores regiones del planeta para la cosecha de energía solar. Se ha evaluado que la inversión de capital en paneles solares con una vida útil de 30 años es de sólo 10 dólares por tonelada de cloruro de litio extraída.

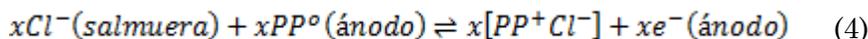
Durante la captación de LiCl, sólo los iones Li^+ se intercalan selectivamente en el óxido de manganeso en contacto con salmuera altamente concentrada que contiene sodio, potasio, magnesio, etc. La espinela LiMn_2O_4 es una fase estable con la mitad del contenido de litio en la descarga desde $\lambda\text{-MnO}_2$ a $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$. El LiMn_2O_4 tiene la estructura cúbica espinela (grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) y celda cristalina unitaria conteniendo 56 átomos: Una estructura empaquetada de iones oxígeno en 32 sitios con 16 Mn en sitios octaédricos (MnO_6) y 6 litios en sitios tetraédricos 8a. La inserción y extracción de iones Li^+ tiene lugar por un proceso topotáctico dentro de la estructura cúbica con expansión isotrópica como se revela por el corrimiento de reflexiones en difracción de rayos X [29,30].

Mediante un electrodo selectivo a iones cloruros es posible extraer cloruro de litio de las salmueras con alta selectividad ajustando el potencial redox del sistema $\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{IV}}$ en la estructura cristalina. Debido a la existencia de dos tipos de sitios tetraédricos no equivalentes para el Li^+ en la espinela se observan dos procesos de oxidación-reducción en este material de electrodo positivo en baterías.

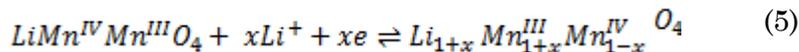
Las reacciones de electrodo en la interfaz $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4/\text{salmuera}$ son:



durante la inserción de iones litio, mientras que, tiene lugar durante la oxidación del ánodo de polipirrol:



con la adsorción simultánea de iones cloruro. Debe evitarse la reducción más allá de la estequiometría LiMn_2O_4 ya que se conoce que por distorsión Jahn-Teller se forma en el ambiente octaédrico la fase $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ con distorsión de simetría cúbica a tetragonal y formación de Mn^{III} que dismuta a Mn^{II} y Mn^{IV} con disolución parcial del óxido mixto:



El proceso de extracción de cloruro de litio de la salmuera es altamente selectivo y eficiente dentro de la estequiometría $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\lambda\text{-MnO}_2$ con alta reproducibilidad por más de 200 ciclos de carga y descarga, bajo consumo de agua, y bajo consumo energético 5 Wh/mol basado en carga y 10 Wh/mol basado en la concentración de litio recuperado [24]. No se ha observado co-inserción de iones sodio o magnesio en el óxido de manganeso por evidencia de difracción de rayos X [31]. Actualmente se desarrolla la ingeniería de detalle y escalado de reactores electroquímicos para la extracción de litio a partir de salmueras naturales mediante este método [32]. El LiMn_2O_4 tiene una capacidad de captación de litio de 38 mg/g, por ser el metal más liviano el litio puede almacenar mucha carga por unidad de masa. Sin embargo cuando se lo recupera electroquímicamente se requiere mucha carga: cada 7 g de litio requieren una carga de 1 Faraday o sea 26,8 Ah, lo que ha dado lugar a la “paradoja del litio” por

lo que es clave el cuidadoso diseño del reactor con electrodos tridimensionales de gran área específica.

CONCLUSIONES

El litio es el metal más liviano y el elemento más electropositivo por lo que encuentra varias aplicaciones, en particular en baterías de alta densidad de energía. Se lo puede extraer de minerales donde se encuentra como aluminio-silicato o por evaporación de salmueras en salares de altura. En el “triángulo del litio” en Argentina, Bolivia y Chile se encuentran las mayores reservas de litio. El método evaporítico que se utiliza actualmente consiste en la recristalización fraccionada de diversos cloruros bajo radiación solar y ulterior precipitación de carbonato de litio. Este método es de bajo costo pero, además de ser muy lento tiene efectos nocivos sobre el frágil medio ambiente por pérdida de agua y generación de residuos químicos. Por ello se han propuesto alternativas basadas en la absorción ó la extracción selectiva por métodos químicos y electroquímicos que se describen en este capítulo.

En la extracción deben tenerse en cuenta los volúmenes a procesar, miles de toneladas por año, el costo energético, la incidencia ambiental, la calidad de productos grado batería, etc. La región del “triángulo de litio” es una de las zonas del planeta con la mejor radiación solar durante todo el año, por lo que el uso de energía solar es ventajoso, tanto en el método actual de lenta evaporación en enormes extensiones de pozas poco profundas, como en la generación de energía eléctrica con paneles solares para procesar la salmuera por métodos electroquímicos.

REFERENCIAS

- [1] T. Tran & V.T. Luong, Lithium production processes, en *Lithium Process Chemistry. Resources, Extraction, Batteries and Recycling*, A. Chagnes & J. Swiatowska (Eds.), Elsevier, New York, 2015, pp. 81-124.
- [2] P. Christmann, E. Gloaguen, J.F. Labbe, J.D. Melleton & P. Piantone, Global lithium resources and sustainability issues, en *Lithium Process Chemistry. Resources, Extraction, Batteries and Recycling*, A. Chagnes & J. Swiatowska (Eds.), Elsevier, New York, 2015, pp. 1-40.
- [3] F. Nacif & M. Lacabana, *ABC del Litio Sudamericano. Soberanía, Ambiente, Tecnología e Industria*, Universidad Nacional de Quilmes, Centro Cultural de la Cooperación, Buenos Aires, 2015.
- [4] B. Fornillo, *Geopolítica del Litio. Industria, Ciencia y Energía en Argentina*, Ed. El Colectivo, CLACSO, Buenos Aires, 2015.
- [5] A. Castello & M. Kloster, *Industrialización del Litio y Agregado de Valor Local: Informe-Tecno-Productivo*, Centro Interdisciplinario de Estudios en Ciencia, Tecnología e Innovación, MINCyT, Buenos Aires, 2015.
- [6] L. Catalano, *Boro, Berilio y Litio, Una Nueva Fuente de Energía*,

- Ministerio de Economía de la Nación-Secretaría de Industria y Minería, Buenos Aires, 1964.
- [7] D.E. Galli, D. Humana, M.D.L.M. Otaiza, C.D.R. Cachagua & R.E. Santillán, *Procesos para la extracción del litio contenido en las salmueras que embeben el núcleo cristalino de los salares*, Patente US 2011/0300041 A1 (2014).
- [8] U. Chon, L. Chang, Y. Kim, G.C. Han, C.H. Song, S.R. Jung, *et al.*, *Method and manufacturing lithium hydroxide and method using same for manufacturing lithium carbonate*, Patente US 2015/0071837 A1 (2015).
- [9] K.P. Prodromu, *Eurasian J. Soil Sci.* **5**, 13 (2016).
- [10] J.M. Lee & W.C. Bauman, *USPO* **4**, 856 (1978).
- [11] P. Alurralde & V. Mehte, *Recovery of Li values from sodium saturate brine*, Patente internacional WO 2012978282 A1 (2012).
- [12] J.I. Burba *et al.*, *USPO US* **8**, 594 B1 (2014).
- [13] S. Harrison, S. Krishnamohan & B.E. Viani, *USPO US* **8**, 428 B1 (2014).
- [14] P.M. Brown, S.R. Jacob & D.A. Boryta, "Production of highly pure lithium chloride from impure brines", US Patent 4271131 A (1981).
- [15] H. Kanoh, Q. Feng, T. Hirotsu & K. Ooi, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2610 (1996).
- [16] H. Kanoh, Q. Feng, Y. Miyai & K. Ooi, *J. Electrochem Soc.* **140**, 3162 (1993).
- [17] H. Kanoh, K. Ooi, Y. Miyai & S. Katoh, *Langmuir* **7**, 1841 (1991).
- [18] H. Kanoh, K. Ooi, Y. Miyai & S. Katoh, *Separat. Sci. Technol.* **28**, 643 (1993).
- [19] H. Kanoh, W. Tang & K. Ooi, *Electrochim. Solid State Lett.* **1**, 17 (1998).
- [20] M. Pasta, A. Battistel & F. La Mantia, *Energy Environm. Sci.* **5**, 9487 (2012).
- [21] R. Traucoli, A. Battistel & F. La Mantia, *ChemSusChem* **8**, 2514 (2015).
- [22] J. Lee, S.H. Yu, C. Kim, Y.E. Sung & J. Yoon, *PhysChem.ChemPhys.* **15**, 7690 (2013).
- [23] S. Kim, J.S. Kang, K. Jo, S. Kim, Y.E. Sung & J. Yoon. *Chemosphere* **125**, 50 (2015).
- [24] L.L. Missoni, F. Marchini, M.D. Pozo & E.J. Calvo, *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1898 (2016).
- [25] T. Hoshino, *Fus. Engn. Design* **88**, 2956 (2013).
- [26] T. Hoshino, *ECS Transact.* **173** (2013).
- [27] X. Liu, X. Chen, Z. Zhao & X. Liang, *Hydrometallurgy* **146**, 24 (2014).
- [28] E.J. Calvo & F. Marchini, PCT/US2013/060713 (2014).
- [29] T.R. Thurston, N.M. Jisrawi, S. Mukerjee, X.Q. Yang, J. McBreen, M.L. Daroux & X.K. Xing, *Appl. Phys Lett.* **69**, 194 (1996).
- [30] S. Mukerjee, T.R. Thurston, N.M. Jisrawi, X.Q. Yang, J. McBeen, M.L. Daroux & X.K. Xing, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 466 (1998).
- [31] F. Marchini, D. Rubi, M. Del Pozo, F.J. Williams & E.J. Calvo, *J. Phys. Chem.*, en prensa.
- [32] V.C.E. Romero, V. Flexer & E.J. Calvo, *ISE 20th. Topical Meeting*, Buenos Aires, 2017.
- [33] I.A. Garoz, Dimensiones y atributos estratégicos de la industrialización

del litio en Bolivia. *XIII. Congreso Internac. de Metalurgia y Ciencia de los Materiales*, La Paz (Bolivia), 2016.

- [34] M. Bravo, Proceso convencional para la producción de Li_2CO_3 desde salmueras. *Jornada Minería del Litio*, Buenos Aires, 2016.
- [35] D.E. Galli, Procesos para la extracción del litio contenido en salmueras que embeben el núcleo cristalino de los salares. *Escuela de Litio*, Universidad Nacional de Jujuy, San Salvador de Jujuy, 2015.

CAPÍTULO 6

ASPECTOS BÁSICOS DE LA QUÍMICA DEL LITIO

Enrique J. Baran

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP),
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
Bvd.120 N° 1465, 1900-La Plata, Argentina
(E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar)

y
Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales,
Av. Alvear 1711, 4° piso, 1014-Buenos Aires, Argentina.

Resumen

En este capítulo se presentan los aspectos más importantes de la química del litio, comenzando con una breve introducción histórica en la que se analiza el descubrimiento del elemento y los primeros estudios realizados con el mismo. A continuación se discute la obtención y principales propiedades del metal, presentando luego sus compuestos más importantes, incluyendo sus complejos de coordinación. También se realizan diversas comparaciones del comportamiento del litio con el de los otros metales alcalinos y de algunos otros elementos relacionados.

Palabras clave: Litio; descubrimiento y primeros estudios; obtención y propiedades del metal; compuestos más importantes; complejos de litio; anomalías químicas del litio.

Abstract

Basic Aspects of Lithium Chemistry. This chapter presents the most important aspects of the chemistry of lithium, beginning with a brief historical introduction related to its discovery and initial studies of the element. Also, the preparation and properties of its most important compounds, including coordination complexes, are discussed. Comparisons of the behavior of lithium with that of the other alkaline-metals and some other related elements are also performed.

Keywords: Lithium, discovery and initial studies; preparation and properties of the metal; most important compounds; lithium complexes; chemical anomalies of lithium.

INTRODUCCIÓN

El litio es el metal más liviano del Sistema Periódico de los elementos y el más liviano de los metales alcalinos. Después de su descubrimiento (1817) fue un elemento relativamente poco utilizado, despertando inicialmente escaso interés científico-tecnológico: A partir de 1930, y fundamentalmente a través de los trabajos pioneros de Karl Ziegler (1898-1973), Georg Wittig (1897-1987) y Henry Gilman (1893-1986) se abrió el interés hacia la química organometálica del elemento y sus múltiples aplicaciones (ver Cap. 7 de esta Primera Parte). Tuvo luego un cierto auge hacia fines de la 2ª. Guerra Mundial hasta su impacto más reciente relacionado con el desarrollo y utilización de baterías de litio y otros sistemas similares (ver Cap. 2 de la Segunda Parte), transformándose así en un elemento estratégico fundamental para la tecnología moderna.

En este capítulo, luego de una breve introducción histórica en la que se describirán los aspectos fundamentales de su descubrimiento y primeros desarrollos de su química, se discutirán sus propiedades químicas y físicas más importantes, efectuando comparaciones de interés con la química de los otros elementos alcalinos y de algunos otros elementos. Asimismo, se analizarán las propiedades características y más salientes de sus compuestos más importantes.

1. Descubrimiento del elemento y primeros estudios

El litio fue descubierto por Johan August Arfwedson, un brillante discípulo de Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) durante el año 1817, y cuando tenía solamente veinticinco años de edad.

Arfwedson había nacido el 12 de enero de 1792 en Skagerholms-Bruck, en la antigua provincia sueca de Skaraborg. Era hijo de una familia de muy buena posición social y hasta los 14 años fue educado, en forma privada, en el ámbito familiar y ya en 1806 se matriculó en la Universidad de Upsala, donde realizó estudios de mineralogía. De inmediato empezó a trabajar en el Colegio Real de Minería de Estocolmo y poco después conoció a Berzelius, quien lo incorporó a su laboratorio. Allí trabajó, inicialmente con minerales y óxidos de manganeso.

Cuando finalizó con estos estudios Berzelius le encomendó el análisis de un nuevo mineral, petalita, que había sido descubierto unos años antes en una mina de hierro en la isla de Utö, en el archipiélago de Estocolmo, por el naturalista brasileño José Bonifacio de Andrada e Silva (1763-1838). El análisis del mineral mostró rápidamente que junto a silicio y aluminio, contenía algún otro elemento que inicialmente no pudo ser caracterizado, pero que finalmente resultó ser un elemento nuevo, que tenía todas las características de los metales alcalinos. Efectivamente, ahora sabemos que la petalita responde a la fórmula $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$. Berzelius denominó al nuevo elemento "lithion" (del griego "lithos", piedra), pensando que, a diferencia con el sodio y el potasio, ese elemento sólo se encontraba en el reino mineral [1,2].

Poco tiempo después Arfwedson descubrió también la presencia de litio en los minerales espodumeno y lepidolita, el primero de ellos descubierto también por Andrada e Silva. Simultáneamente comenzó a trabajar en la preparación y caracterización de las primeras sales del nuevo elemento. Así, obtuvo el acetato, cuyo calentamiento lo llevó al carbonato, del que inmediatamente notó su escasa solubilidad en agua. También logró la preparación del sulfato, bicarbonato, nitrato, cloruro, tartrato, borato e hidróxido [2].

Durante 1818 y 1819, y en parte acompañado por Berzelius, Afwerdson realizó varios largos viajes por diferentes regiones de Europa y al retornar a Suecia terminó radicándose en Hedensö, donde instaló un muy moderno laboratorio personal, incorporando muchos de los instrumentos que había adquirido en sus viajes. Asimismo, empezó a ocuparse de la administración de parte de sus propiedades familiares, lo que le restó mucho tiempo a su labor de investigación.

En 1821 fue incorporado a la Academia de Ciencias de Suecia y en su laboratorio continuó con el estudio de nuevos minerales y de óxidos. Comenzó a utilizar el H_2 elemental para tratar de obtener metales puros a partir de óxidos; entre otras cosas, y encarando un tema que estaba muy en boga en ese momento, trató de obtener, sin éxito, uranio metálico. También siguió colaborando en algunas tareas con Berzelius; en particular participó intensivamente en el ordenamiento de la colección de minerales de la Academia de Ciencias [2].

En 1823 el mineralogista británico H.J. Brooke (1771-1857) descubrió un nuevo silicato complejo, del grupo de los anfíboles y lo denominó *arfwerdsonita* en homenaje a Arfwedson, justificando la elección del nombre “por los grandes beneficios que la mineralogía obtuvo de las labores de Arfwedson” [2].

En 1840, la Academia sueca de Ciencias le otorgó su medalla de oro, como homenaje por el descubrimiento del litio y al año siguiente, el 28 de octubre de 1841, falleció en su residencia de Hedensö, a la temprana edad de 51 años [2].

Las propiedades de varios de los primeros compuestos del litio, preparados por Arfwedson fueron confirmadas, ya al año siguiente, por el notable químico francés Louis Nicolas Vauquelin (1763-1829). Y poco después, el famoso químico alemán Christian Gotlob Gmelin (1792-1860) volvió a realizar un pormenorizado análisis de la petalita y fue el primero en describir el característico color rojo brillante que dan las sales de litio a la llama y además también preparó y caracterizó una gran variedad de sales del elemento [1,3,4].

Tanto Vauquelin como Gmelin, intentaron infructuosamente aislar el elemento en su forma metálica [1,3]. Después de fracasar en la reducción del óxido con carbón o hierro, intentaron electrolizar algunas de sus sales, pero las pilas de Volta que utilizaron para ello no resultaron suficientemente potentes. Sin embargo, en 1821 el químico inglés William Thomas Brade (1788-1866) logró obtener una pequeña cantidad del metal electrolizando el óxido con una batería de mayor potencia [1]. Cantidades mayores del metal, que permitieron iniciar el estudio de muchas de sus propiedades, fueron obtenidas recién en 1855 por Robert Bunsen (1811-1899) en la Universidad de

Heidelberg, por electrólisis del cloruro de litio fundido y utilizando la llamada “pila de Bunsen” [1,5].

2. Aspectos básicos de la química del litio

La química inorgánica del litio está muy bien analizada en prácticamente todos los libros de texto corrientemente utilizados en los cursos universitarios (ver p. ej. [6-14]). Aquí presentaremos en forma resumida los aspectos más salientes de la química del elemento y de sus compuestos más importantes, enfatizando sus propiedades relevantes, así como sus similitudes y diferencias con los de compuestos análogos de los otros metales alcalinos y de algunos otros elementos químicamente relacionados.

2.1. Obtención y propiedades del litio metálico

En base al antes mencionado proceso electrolítico descrito por Bunsen, en 1923 la empresa alemana Metallgesellschaft AG, inició la producción comercial del litio metálico utilizando como electrolito una mezcla eutéctica de LiCl/KCl. Este sigue siendo el proceso que se sigue utilizando actualmente para la obtención del metal, empleando una mezcla conformada por 52% de LiCl y 48% de KCl cuyo punto de fusión está en los 352 °C. En el proceso y a la temperatura de trabajo se genera litio líquido, el que se acumula en la superficie del electrolito y puede ser fácilmente separado de la celda electrolítica.

El litio es un metal plateado y liviano. A temperatura ambiente es el más liviano de todos los elementos sólidos (densidad = 0,534 g/cm³), y posee el mayor punto de fusión (180,5 °C) y la mayor temperatura de ebullición (1326 °C), entre todos los metales alcalinos, presentando así el al mayor rango de estado líquido entre todos ellos. Al igual que los demás elementos del grupo, cristaliza en un empaquetamiento cúbico compacto centrado en el cuerpo [15]. Como elemento típicamente metálico es también un muy buen conductor del calor y de la electricidad.

En la Naturaleza se presenta en forma de dos isótopos estables, ⁶Li (abundancia 7,5%) y ⁷Li (abundancia 92,5%) [16].

2.2. Propiedades químicas generales

Como se mencionara, el litio es el primer elemento del grupo de los metales alcalinos. Estos elementos poseen un único electrón *s* por encima de una configuración de gas noble ([He] 2*s*¹ en el caso del Li). De esta manera, el único electrón *s* resulta fuertemente apantallado de la fuerza atractiva del núcleo y su energía de ionización resulta relativamente pequeña. Esto conduce, p. ej., al hecho de que la energía de ionización del cesio (Cs → Cs⁺ + e⁻), el más grande y pesado de los metales alcalinos, es la más baja de todos los elementos del sistema periódico. Obviamente, para todos estos

elementos el segundo potencial de ionización es sumamente elevado (unas diez veces mayor que el primero). Por esta razón, todos los metales alcalinos generan cationes univalentes en todas sus reacciones químicas y presentan el estado de oxidación +1 en todos sus compuestos. Es decir, toda la química de los metales alcalinos es la química de sus cationes M^+ .

El ion Li^+ , primer catión del grupo, es excepcionalmente pequeño, presentando consecuentemente una muy elevada relación carga/radio, comparable a la del Mg^{2+} , estableciendo de esta forma lo que se conoce con el nombre de “relaciones en diagonal” y que aparece aquí por primera vez, en el Sistema Periódico de los Elementos. Por esta razón, muchas de las propiedades de compuestos del litio aparecen anómalas (en relación a las de los otros elementos alcalinos). Muchas de estas anomalías se originan, en que las sales de litio con aniones pequeños son excepcionalmente estables, debido a sus elevadas energías reticulares, mientras que las sales de aniones grandes son relativamente inestables debido a deficiencias de empaquetamiento, entre iones de tamaños muy diferentes.

Así, por ejemplo, el LiH es estable hasta los $900\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que el NaH se descompone a los $350\text{ }^\circ\text{C}$. El Li_3N es estable, mientras que el Na_3N no existe por encima de los $25\text{ }^\circ\text{C}$. El $LiOH$ se descompone a temperaturas elevadas, pasando a Li_2O , mientras que los demás hidróxidos alcalinos subliman sin modificarse y el Li_2CO_3 es mucho menos estable térmicamente que los otros carbonatos alcalinos, respecto a la generación de M_2O y CO_2 . También las solubilidades de muchas sales de litio se parecen a las de los compuestos análogos de magnesio. Otra propiedad química interesante, es que el Li_2SO_4 no forma alumbres y no es isotípico con los otros sulfatos alcalinos.

A diferencia de los otros elementos del grupo, el litio sólo reacciona muy lentamente con el agua. Esta reacción se va haciendo más violenta, incluso explosiva, a medida que aumenta el peso atómico de los metales.

También el potencial de reducción del litio aparece como anómalo comparado con el de los restantes elementos del grupo. Este potencial, que se refiere al proceso $Li^+(aq) + e^- \rightarrow Li(s)$, vale $-3,03\text{ V}$, mientras que para el proceso similar en el caso del Na^+ vale $-2,73\text{ V}$. Otra vez, esta anomalía se deriva del pequeño tamaño del Li^+ , el que genera una elevada energía de hidratación de este catión, factor que influye notablemente en el valor del potencial de electrodo [11].

2.3. Disolución del litio en amoníaco líquido

Todos los metales alcalinos, y en menor medida los tres metales alcalino-térreos más pesados, Ca , Sr y Ba y los lantánidos Eu e Yb , son solubles en amoníaco líquido, generando coloración azul cuando estas soluciones son diluidas. Estas soluciones son buenas conductoras de la electricidad y se ha sugerido que los responsables del transporte de carga son electrones “libres” solvatados por NH_3 . La idea es que en estas soluciones diluidas el metal se disocia en iones metálicos solvatados y electrones:



La ancha banda de absorción que estas soluciones presentan alrededor de 15.000 Å y que es la responsable del típico color azul, debe ser asociada a los electrones solvatados, ya que los iones metálicos son incoloros.

La constitución y características de estas soluciones varían marcadamente con la concentración del metal:

- En soluciones extremadamente diluidas los átomos forman iones M^+ rodeadas por moléculas de NH_3 , con sus átomos de N dirigidos hacia el metal. Los electrones "libres" forman centros en el líquido, rodeándose de átomos de H del NH_3 . Esta disposición también explica los aumentos de volumen que acompañan a la disolución del metal.
- En soluciones moderadamente concentradas (0,05 M hasta 1 M) los iones metálicos solvatados están unidos por pares de electrones formando pequeños cúmulos de dos, tres o cuatro iones.
- En soluciones más concentradas ($> 1M$) empiezan a formarse cúmulos más grandes. Se observan cambios de color y la solución toma un color bronceado, conduciendo la electricidad casi tan bien como muchos metales, hasta que a concentraciones mucho más elevadas la conductividad eléctrica vuelve a disminuir, probablemente porque en los cúmulos que se van formando los iones metálicos comienzan a unirse cada vez más íntimamente con los electrones [7,17].

Es interesante de consignar que estos sistemas metal/amoniaco son sumamente estables y las soluciones liberan hidrógeno, sólo muy lentamente:



Sin embargo, trazas de cationes de metales de transición catalizan fuertemente esta reacción de descomposición. Por otra parte, estas soluciones M/NH_3 tienen fuertes propiedades reductoras y son usadas por esta propiedad en la química preparativa.

2.4. Compuestos importantes del litio

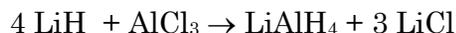
En esta Sección presentaremos un breve resumen de los compuestos de litio más importantes analizando sus características y propiedades salientes.

2.4.1. Hidruro, haluros, óxidos, hidróxido, sulfuros

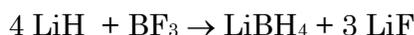
El *hidruro de litio*, LiH , ejemplo típico de un hidruro salino, puede ser obtenido por reacción directa del metal con hidrógeno, reacción que es muy rápida si se trabaja a temperaturas por encima de 600 °C. El compuesto es blanco aunque el producto comercial suele tener un tinte grisáceo. Cristaliza en la red cúbica del $NaCl$.

Es estable en medio fundido y puede ser electrolizado, desprendiendo H₂ en el ánodo, lo que significa que su ionización ocurre según: $\text{LiH} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{H}^-$.

El LiH también tiene importancia práctica porque es una de las materias primas utilizadas para la síntesis del hidruro de aluminio y litio, LiAlH₄, un importante reactivo reductor, algunas de cuyas aplicaciones serán comentadas en el Cap.8 de la Segunda Parte de esta obra:



Otro reactivo reductor similar, el LiBH₄, puede obtenerse por reacción del mismo hidruro con trifluoruro de boro, trabajando en solución de dietil-éter:



El litio forma *haluros*, LiX, con los cuatro halógenos. La síntesis de estos haluros es sencilla ya que se los puede obtener tratando p.ej. Li(OH) o Li₂CO₃ con los respectivos hidrácidos de los halógenos, HX (X = F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻). Los cuatro haluros cristalizan en la red del NaCl, si bien en base a la bien conocida “relación de radios” [7,18] se esperaría coordinación 4 para el litio en todos ellos. La razón de esta discrepancia, que si bien ha sido discutida en reiteradas oportunidades, todavía no está totalmente clara [11,18].

Usualmente se espera que todos los haluros de metales alcalinos sean fuertemente iónicos, esto es usualmente así excepto en el caso del LiI, donde se combinan el más voluminoso y polarizable de los iones haluro, con el catión más pequeño y polarizante de los alcalinos.

El LiF es el haluro alcalino más insoluble en agua y, por otra parte, los tres haluros restantes son mucho más solubles en alcohol y en éter que los haluros de los otros metales alcalinos.

Los haluros de litio también forman con bastante facilidad complejos sólidos estables con ligandos nitrogenados, como se discutirá en la Secc. 2.4.4.

El *óxido de litio*, Li₂O, puede obtenerse por combustión directa del metal en oxígeno, mientras que en el caso del sodio se obtiene el peróxido, Na₂O₂ y para los tres metales alcalinos más pesados los respectivos superóxidos, KO₂, RbO₂ y CsO₂. Estas diferencias están nuevamente originadas en el diferente poder polarizante de estos cationes.

El Li₂O cristaliza en la estructura cúbica de la antifluorita.

En el caso del litio es también posible obtener el peróxido, Li₂O₂, pero esta preparación debe hacerse en solución acuosa haciendo reaccionar Li(OH) con agua oxigenada, según:



De este producto puede obtenerse, por secado cuidadoso, el peróxido anhidro, Li_2O_2 , que es relativamente inestable.

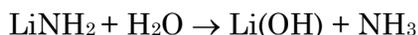
El *hidróxido de litio*, $\text{Li}(\text{OH})$, puede obtenerse por disolución del óxido en agua. Habitualmente cristaliza de agua en forma de monohidrato, $\text{Li}(\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$. Estructuralmente este compuesto se presenta en forma de cadenas dobles, en la que cada ion Li^+ está rodeado tetraédricamente por dos grupos OH^- y dos moléculas de H_2O .

El litio, al igual que los otros metales alcalinos forma una variedad de *sulfuros*. Ellos son: el sulfhidrato LiSH , el monosulfuro Li_2S y dos polisulfuros de tipo Li_2S_x (con $x = 2$ y 4). El sulfhidrato puede obtenerse saturando una solución hidroalcohólica de $\text{Li}(\text{OH})$ con SH_2 . El monosulfuro y los polisulfuros pueden obtenerse a partir del metal fundido tratado con azufre disuelto en tolueno.

2.4.2. Compuestos con nitrógeno

El nitruro de litio, Li_3N , es el único nitruro de un metal alcalino que puede ser obtenido por reacción directa del metal caliente con N_2 gaseoso. En este sentido, vuelve a parecerse al magnesio, del cual también puede obtenerse Mg_3N_2 por reacción directa entre los elementos.

Todos los metales alcalinos al ser calentados en presencia de NH_3 producen amidas cristalinas de fórmula MNH_2 , las que también pueden obtenerse a partir de las antes discutidas reacciones de los metales en amoníaco líquido. Estos compuestos son insolubles en solventes orgánicos y se descomponen inmediatamente en el agua, p.ej.:



Por otra parte, el litio es también capaz de formar una imina, siendo el único metal alcalino que lo hace. Este compuesto se obtiene al calentar la amida a una temperatura cercana a su punto de fusión, y a presión reducida:



2.4.3. Sales de oxoácidos

Se conoce una gran variedad de sales de este tipo, derivadas de casi todos los oxoácidos inorgánicos. Todos ellos pueden obtenerse en forma relativamente simple haciendo reaccionar esos ácidos con el óxido o el hidróxido de litio, así como también con el carbonato. Dado que esta última sal es muy insoluble (sólo se solubilizan 1,3 g en 100 mL de agua a 25°C), se la puede precipitar fácilmente de otras sales de litio por agregado de Na_2CO_3 .

Entre las sales mejor conocidas y más frecuentemente utilizadas, mencionaremos las siguientes: perclorato, $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; nitrato, LiNO_3 , fosfato, Li_3PO_4 ; fosfato diácido, LiH_2PO_4 ; sulfato $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y iodato, LiIO_3 .

Asimismo, existe un buen número de sales de litio derivadas de ácidos orgánicos, que han sido estudiadas y utilizadas ya durante mucho tiempo, entre ellas mencionaremos al acetato, trifluoroacetato, benzoato, citrato, formiato lactato y salicilato, muchas de las cuales incluso están incluidas en los catálogos de productos químicos comerciales. También deben recordarse aquí las sales de litio de algunos ácidos orgánicos, más complejos, utilizados como aditivos a grasas lubricantes (ver. Cap. 4 de la Segunda Parte).

El litio, el sodio y el potasio metálicos también se disuelven fácilmente en alcoholes, con evolución de H_2 , generando alcóxidos metálicos, algunos de los cuales han encontrado interesantes aplicaciones en síntesis orgánica.

2.5. Similitudes entre el comportamiento químico del litio y del magnesio

Si bien a lo largo del texto precedente se han remarcado ya algunas similitudes importantes entre litio y magnesio, es conveniente enfatizarlas un poco más, debido a que constituyen una característica central en el comportamiento químico de ambos elementos y las podemos resumir, concisamente, de la siguiente manera [19]:

1. El litio posee una entalpía de vaporización, radio metálico y coeficiente de electronegatividad que son más similares a los del magnesio que a los del sodio, el elemento siguiente de su grupo. El litio tiene, además, un punto de fusión, punto de ebullición, densidad y dureza anormalmente elevados.
2. Los carbonatos e hidróxidos de litio y magnesio son mucho menos solubles en agua que los compuestos correspondientes de Na y K. Y también los fluoruros y fosfatos de litio y magnesio son insolubles en agua.
3. Las sales de oxoaniones de litio y magnesio (CO_3^{2-} , NO_3^- y SO_4^{2-}) se descomponen rápidamente por calentamiento, generando los respectivos óxidos.
4. Ambos metales tienen un comportamiento inusual frente al N_2 , con el que reaccionan en forma directa produciendo los nitruros Li_3N y Mg_3N_2 , respectivamente.
5. Ni el litio ni el magnesio forman peróxidos estables cuando se los calienta en exceso de O_2 .
6. Tanto Li como Mg forman compuestos organometálicos con mucha facilidad. Estos compuestos poseen un marcado grado covalente, por lo que son muy solubles en solventes orgánicos. Los compuestos orgánicos del litio, LiR , y los bien conocidos reactivos de Grignard, RMgX , son utilizados con propósitos análogos en la Química Orgánica (este importante aspecto de la química del litio, será discutido en detalle en el capítulo siguiente de esta Primera Parte).

2.6. Complejos de coordinación

Tradicionalmente se pensaba que los metales alcalinos tenían escasa o nula tendencia para la formación de complejos de coordinación, fundamentalmente debido a su relativamente importante tamaño y a la baja carga de los cationes M^+ . Bajo este punto de vista y si se formaran complejos, su estabilidad debería disminuir en la secuencia $Li > Na > K > Rb > Cs$, y esto es efectivamente lo que muchas veces se ha observado, por ejemplo en el caso de ligandos orgánicos como el salicilaldehído o algunas β -dicetonas [11]. Sin embargo, en algunos otros casos, por ejemplo con ligandos como el sulfato, tiosulfato o hexacianoferrato, en solución acuosa, al secuencia puede revertirse [20].

Como ya se dijo, el litio tiene una cierta tendencia a formar complejos con ligandos nitrogenados. Así, por ejemplo, el LiI reacciona fácilmente con NH_3 generando $[Li(NH_3)_4]I$. Otros compuestos similares, incluyen a los muy estables aductos del tipo $LiX \cdot 5Ph_3PO$ o $LiX \cdot 4Ph_3PO$, donde X es un anión relativamente grande como I^- , ClO_4^- , SbF_6^- o NO_3^- . Estos compuestos son estables e insolubles en agua y funden a temperaturas por encima de 200 °C. En ellos el ligando está probablemente coordinado tetraédricamente al litio.

En el caso del aducto $LiCl \cdot C_4H_8O_2$ ($C_4H_8O_2 =$ dioxano) la determinación estructural demostró claramente la coordinación tetraédrica del litio por dos iones Cl^- y dos átomos de O del dioxano [21] y lo mismo ocurre en el caso del aducto con piridina, $LiCl \cdot 2C_5H_5N \cdot H_2O$, donde el Li^+ presenta una coordinación tetraédrica del tipo $LiClN_2O$ [22].

Un cambio muy interesante relacionado con la química de complejos de litio y los otros metales alcalinos comenzó a desarrollarse a partir de 1967 cuando Charles J. Pedersen (1904-1989) describió la síntesis de varios poliéteres macrocíclicos que demostraron formar complejos muy estables con los metales alcalinos y otros cationes metálicos (p.ej. $Ag(I)$, $Au(I)$, Ca , Sr , Ba , Cd , $Hg(I)$, $Hg(II)$, $Tl(I)$, $Ce(III)$, $Pb(II)$ y $La(III)$). La estequiometría de estos complejos es 1:1, es decir una molécula de poliéter por catión, independientemente de la valencia de este último. Varios de estos complejos pudieron aislarse en forma cristalina [23,24].

La estabilidad de estos complejos mostró ser dependiente del número y disposición geométrica de los oxígenos etéreos y del tamaño del potencial poliedro de coordinación, relativamente al tamaño de cada catión. Dos ejemplos típicos de éstos éteres “corona” se muestran en la Fig. 1, se los nombra utilizando como prefijo el número y tipo de anillos hidrocarbonatos, seguido del número total de átomos en el anillo polietérico, el término “corona” y, finalmente, el número de átomos de oxígeno en el anillo.

El “tamaño del hueco” depende del número de átomos en el anillo y es ese tamaño el que originará la especificidad para atrapar y complejar diferentes cationes de acuerdo a su tamaño.

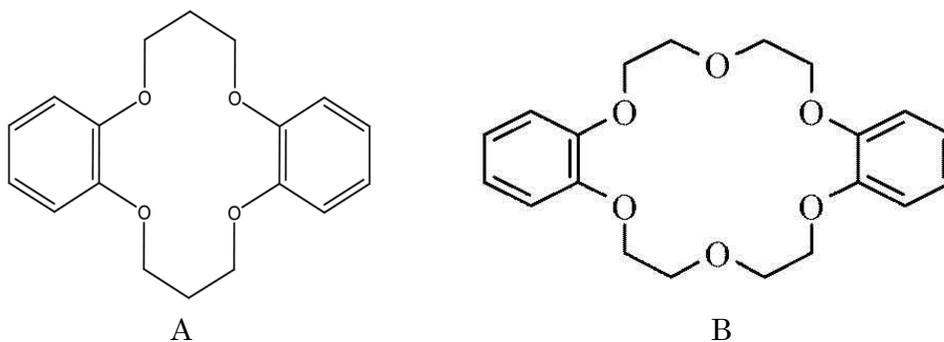


Fig. 1. Ejemplos de éteres-corona: dibenzo-14-corona-4 (A) y dibenzo-18-corona-6 (B).

En el caso de los ejemplos presentados en la Fig. 1, el éter A tiene un tamaño de hueco apropiado para captar al Li^+ , mientras que el éter B, que posee un hueco mayor, resulta adecuado para complejar al K^+ .

Es muy interesante de mencionar que este tipo de complejos de metales alcalinos con los éteres-corona han sido utilizados para modelar a los ionoforos naturales involucrados en el transporte de estos iones en sistemas biológicos [25,26].

Otro tipo de ligandos similares son los llamados criptandos. Estos proveen una selectividad tridimensional respecto a los cationes, en comparación con la selectividad bidimensional proporcionada por los éteres-corona, en términos del tamaño de la cavidad molecular. Los criptatos difieren de los éteres-corona en dos aspectos. En primer lugar, porque incorporan átomos de nitrógeno además de los de oxígeno y, en segundo término, porque son policíclicos, es decir, son capaces de rodear al catión tridimensionalmente.

En la Fig. 2 se muestran algunos ejemplos de criptandos. En este caso, la nomenclatura indica el número de átomos de oxígeno presentes en cada una de las tres cadenas, unidas a los nitrógenos, y la IUPAC recomienda anteponer el término crypt a ese número. De los tres criptandos mostrados, el A es el que forma el complejo más estable con litio.

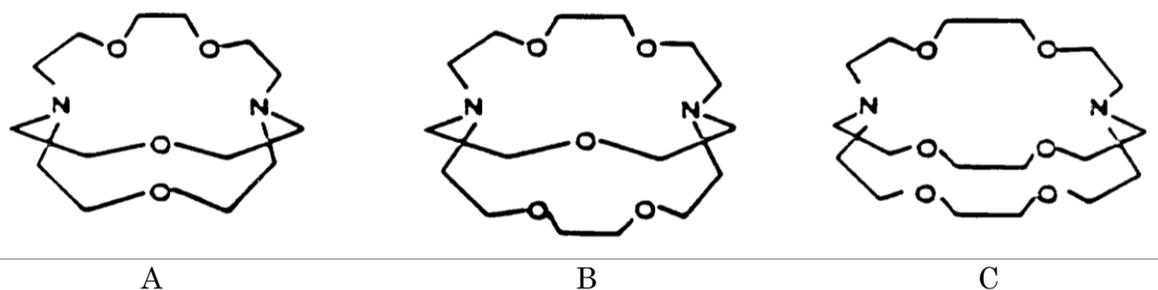
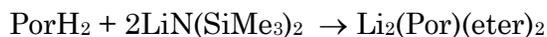


Fig. 2. Ejemplos de criptandos: crypt-211 (A), crypt-212 (B) y crypt-222 (C).

También se han descrito algunos interesantes complejos de litio con porfirinatos, que aparecen como buenos intermediarios para la síntesis de porfirinatos de metales de transición, ya que son muy solubles en solventes polares.

Estos complejos, de fórmula general $\text{Li}_2(\text{Por})(\text{eter})_2$ (con Por = dianión de la tetra-*p*-tolilporfirina o dianión de tetrakis(*p-tert*-butilfenil)porfirina y éter = dietil-éter o dibutil-éter) pueden ser obtenidos por la siguiente reacción general:



la que se realiza calentando a reflujo los reactivos en una mezcla de tolueno y éter. En estos complejos los dos átomos de litio están coordinados simétricamente a los cuatro nitrógenos porfirínicos, por encima y por debajo del plano del anillo porfirínico y cada átomo metálico se liga adicionalmente al átomo de O del éter utilizado en la reacción [27].

REFERENCIAS

- [1] M.E. Weeks, *J. Chem. Ed.* **9**, 1035 (1932).
- [2] M.E. Weeks, *J. Chem. Ed.* **14**, 403 (1937).
- [3] C.G. Gmelin, *Ann. Phys.* **62**, 399 (1819).
- [4] J. Deberitz & G. Boche, *Chem. unserer Zeit* **37**, 258 (2003).
- [5] R. Bunsen, *Annalen* **94**, 107 (1855).
- [6] C.F. Bell & K.A.K. Lott, *Un Esquema Moderno de la Química Inorgánica*, Alhambra, Madrid, 1969.
- [7] R.B. Heslop & K. Jones, *Inorganic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [8] F.A. Cotton & G. Wilkinson, *Basic Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, 1976.
- [9] V. Gutmann & E. Hengge, *Anorganische Chemie*, 3ª. Ed., Verlag Chemie, Weinheim, 1982.
- [10] G. Rayner-Canham, *Química Inorgánica Descriptiva*, 2da. Ed., Pearson, México, 2000.
- [11] N.N. Greenwood & A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford, 1984.
- [12] F.A. Cotton, G. Wilkinson, C.A. Murillo & M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th. Edit., Wiley, New York, 1999.
- [13] E. Gutiérrez-Ríos, *Química Inorgánica*, 2ª. Edic., Reverté, Barcelona, 1984.
- [14] N. Wiberg, *Holleman-Wiberg Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102a. Ed., De Gruyter, Berlin, 2008.
- [15] H. Krebs, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1968.
- [16] W. Seelmann-Eggebert, G. Pfennig & H. Münzel, *Nuklidkarte*, 4ta. Edic., Gesellschaft für Kernforschung m.b.H. Karlsruhe, 1974.
- [17] B.E. Douglas & D.H. McDaniel, *Conceptos y Modelos de Química Inorgánica*. Reverté, Barcelona, 1970.

- [18] D.M. Adams, *Inorganic Solids*, Wiley, London, 1974.
- [19] D.M.P. Mingos, *Essential Trends in Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [20] D. Midgley, *Chem. Soc. Rev.* **4**, 549 (1975).
- [21] F. Durant, Y. Gobillon, P. Piret & M. van Meerssche, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **75**, 52 (1966).
- [22] F. Durant, P. Piret & M. van Meerssche, *Acta Crystallogr.* **22**, 52 (1967).
- [23] C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 2495 (1967).
- [24] C.J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 7017 (1967).
- [25] E.J. Baran, *Química Bioinorgánica*, McGraw-Hill Interamericana de España S.A., Madrid, 1995.
- [26] S.J. Lippard & J.M. Berg, *Principles of Bioinorganic Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1994.
- [27] H. Brand, J.A. Capriotti & J. Arnold, *Inorg. Chem.* **33**, 4334 (1994).

CAPÍTULO 7

COMPUESTOS ORGANOMETALICOS DE LITIO. FUNDAMENTOS Y APLICACIONES

*Cristian Rodríguez y Norma Sbarbati Nudelman**

Depto. Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. Ciudad Universitaria, 1428 Buenos Aires.
(E-mail:sbarbati04@gmail.com)

y
*Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales,
Av. Alvear 1711, 4° piso, 1014-Buenos Aires, Argentina

Resumen

Los compuestos organolíticos (OLi) se encuentran entre los organometálicos más versátiles y sus aplicaciones se han incrementado notoriamente en las dos últimas décadas. La reactividad como nucleófilos es excepcional y su alta versatilidad está estrechamente vinculada con las variadas estructuras y agregados que pueden adoptar, tanto en fase sólida como en solución, reveladas recientemente con sofisticadas tecnologías. Las estructuras pueden además modificarse sutilmente mediante la complejación con variados aditivos, lo que expande poderosamente su capacidad para reacciones *estereoespecíficas* en *síntesis asimétrica*. Este capítulo describe someramente los fundamentos estructurales y electrónicos de los OLi y varias de sus más destacadas aplicaciones, algunas logradas en nuestro laboratorio. Reacciones de *inserción de CO y de NO* en la unión C-Li y N-Li, para generar nuevas moléculas; de *adición conjugada* a alquenos electrodeficientes; reacciones “*one-pot*” sin cambios de solventes; secuencias *tándem de litiación-sustitución-ciclación* que ofrecen notables ahorros de energía, minimización de residuos, y altos rendimientos; las reacciones de *desprotonación* con estrategias que permiten el control *regio y estereoquímico*, son algunas de las aplicaciones más recientes. En la búsqueda de reactivos y procesos más “limpios”, y de síntesis orgánica “verde”, los reactivos OLi constituyen uno de los reactivos protagónicos más destacados.

Palabras clave: Organolíticos; estructuras; inserción de CO y de NO; secuencias tándem litiación-sustitución-ciclación; control estereoquímico.

Abstract

Organo-lithium Compounds. Fundamentals and Applications. The organolithium compounds (OLi) are among the more versatile organometallic compounds and their applications have increased notoriously in the last two decades. They exhibit an exceptional reactivity as nucleophiles, and their high versatility is closely related to the several structures and aggregates they are

able to form, in solid phase and in solution, as recently shown by sophisticated technologies. The structures can be also finely modified through complexation with a variety of additives, and this feature widely opens their scope for *stereospecific reactions in asymmetric synthesis*. This chapter briefly describes the structural and electronic fundamentals of OLi and some of their most recognized applications, some of them developed in our laboratory. *CO and NO Insertion in the C-Li and N-Li bonds*, to generate new molecules; *conjugated addition to electro-deficient alkenes*; *“one-pot” reactions without solvent changing*; the *tandem lithiation-substitution-cyclization* sequences with exceptional energy savings, minimation of residues and high yields; the *deprotonation reactions* with strategies that allow the *regio- and stereochemical control* are some of the more recent applications. In the search for “cleaner” chemicals and processes, and of “green” organic synthesis, the OLi constitute one of the more convenient chemical reagents.

Keywords: Organolithiums; structures; CO and NO insertions; tandem lithiation-substitution-cyclization sequences; stereochemical control.

INTRODUCCION

Los compuestos organolíticos (OLi) se encuentran entre los organometálicos más utilizados, y su uso en Síntesis Orgánica se incrementó notoriamente en las dos últimas décadas debido a su muy amplia versatilidad [1,2]. Recientemente, también se han utilizado con nanoparticulas de Pd como catalizador [3a] y en la síntesis de nanotubos [3b]; en nuevos materiales son útiles para la funcionalización de MCM-41 mesoporoso [4].

La reactividad de los OLi como nucleófilos es excepcional, representan el tipo de reactivo más conveniente como fuente de intermediarios carbaniónicos [2,5]. También es destacable su capacidad para remover protones de escasa acidez, reemplazándolos por átomos de litio, operación conocida como litiación (protones unidos a C sp² de alquenos, o sp, de alquinos). Existen diversos trabajos de litiaciones de alquenos y alquinos, que pueden llevarse a cabo con BuLi a bajas temperaturas [6]. La desprotonación vinílica de *cis*-estilbeno se puede lograr fácilmente empleando *sec*-butil-litio (s-BuLi) en THF a -25 °C; y el protón alquínico de 10-etinil-2,5-dimetilazaferroceno puede ser fácilmente desprotonado por BuLi, en THF, a -78°C, el alquínil-litiado resultante es muy reactivo para transformaciones posteriores [7].

La desprotonación directa de compuestos orgánicos por medio de OLi, seguida de la adición subsecuente de un electrófilo representa una estrategia muy eficiente para la funcionalización de diversos sustratos [6,8]. Esta generación de compuestos litiados es altamente eficiente desde un punto de vista sintético, ya que se evitan pasos adicionales para funcionalizar el sustrato de partida. Asimismo, la litiación directa de compuestos arílicos o heteroarílicos seguida por el atrapamiento *in-situ* con electrófilos tiene amplia aplicación sintética. La versatilidad de los OLi, su reactividad, y en muchos casos la

selectividad, están estrechamente vinculadas a las muy variadas estructuras que pueden adoptar, que han sido elucidadas merced al espectacular desarrollo de las distintas espectroscopias en la última década.

1. Estructura de compuestos organolíticos

Los OLi se encuentran normalmente asociados, en forma de agregados, tanto en solución como en estado sólido, e inclusive en fase gaseosa. Dicha característica se ha establecido por diversas metodologías experimentales, tales como medidas coligativas, determinaciones estructurales de cristales por difracción de rayos X, espectroscopía de masa, y otras técnicas. Por estudios de infrarrojo se dedujo que el metil-litio (MeLi) no existe como monómero, ni aún en fase gaseosa, y los resultados de difracción de rayos X, muestran estructura tetramérica [9]. Además de las evidencias experimentales de la existencia de oligómeros, ésta se complementa con estudios teóricos, tanto con métodos “*ab-initio*” como semiempíricos [10].

La agregación de los OLi les permite alcanzar un grado de estabilidad mucho mayor que el que tendrían como especies monoméricas, ya que los cationes litio, deficientes en electrones, se encuentran de este modo en cercanía a las zonas más ricas en densidad electrónica de las porciones carbaniónicas de las moléculas. En una molécula de RLi aislada, el número de electrones de valencia es demasiado bajo como para emplear todos los orbitales de valencia disponibles en enlaces de 2 centros y 2 electrones. En cambio, en los agregados (LiR)_n esta deficiencia electrónica se compensa por la formación de enlaces multicéntricos. Los efectos de solventes son de gran importancia ya que influyen dramáticamente los estados de agregación y la reactividad de los alquil-litios, de dialquilamidos de litio y de otros OLi [11]. El grado de asociación es mayor en solventes hidrocarbonados (como hexano, pentano, éter de petróleo), que proporcionan poca coordinación a los átomos de litio, que en solventes con capacidad donora de carga, como tetrahidrofurano (THF) y éter etílico (Et₂O), capaces de coordinar fuertemente con el litio y estabilizar más adecuadamente a los OLi en solución [12]. Los solventes hidrocarbonados involucran escasa o nula coordinación a los átomos de litio, y los efectos de solventes asociados consisten primariamente en polarización dieléctrica, interacciones dispersivas y cavitación.

La hexametilfosforamida, (HMPA) constituye el otro extremo. Ésta se coordina a los átomos de litio tan intensamente, que en condiciones adecuadas, es posible detectar acoplamiento Li-P a 2 enlaces ($2J_{LiP}$) por ⁷Li- y ³¹P-RMN [13]. En soluciones de Et₃PhB-Li⁺ en THF, a -110°C, con cantidades crecientes de HMPA. En estas condiciones, el intercambio de ligandos de HMPA coordinada es suficientemente lento como para permitir diferenciar a la HMPA libre y coordinada. Puede observarse que, mientras que en ausencia de HMPA se presenta un singulete para el ⁷Li-RMN, correspondiente a Li tetraédricamente solvatado por THF, al añadir HMPA el singulete se desdobra progresivamente (al ir aumentando la concentración de HMPA), observándose las señales de una serie de complejos de coordinación conteniendo entre 1 y 4 moléculas de

HMPA unidas al Li. También se evidencia la presencia de estos complejos en el ^{31}P -RMN, desde que se comienza a añadir HMPA [14].

Para aprovechar al máximo la excepcional versatilidad de los OLi se hace cada vez más importante el conocimiento preciso de las diversas estructuras que pueden adoptar especialmente en solución. Los ligandos como THF y Et_2O dan lugar a la formación de complejos con uniones metal-ligando lábiles, el intercambio de éstas es lo suficientemente rápido como para poder observarlo en la escala de tiempo de RMN [15]. La mayor parte de los compuestos alquil-líticos son hexaméricos en solución (en solventes poco polares), excepto cuando presentan ramificaciones en posiciones α o β , por efecto de las cuales forman agregados tetraméricos, aunque cuando el grupo alquilo es muy grande (como en el caso de mentil-litio y bencil-litio), pueden formar agregados menores.

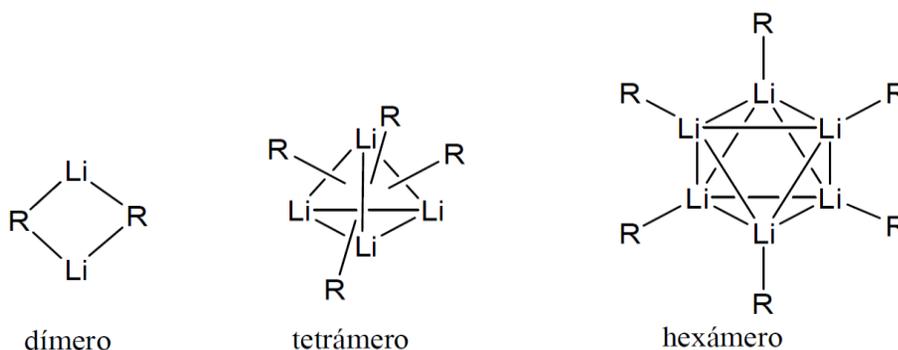


Fig. 1. Conformaciones comúnmente adoptadas por alquil-litios en solución.

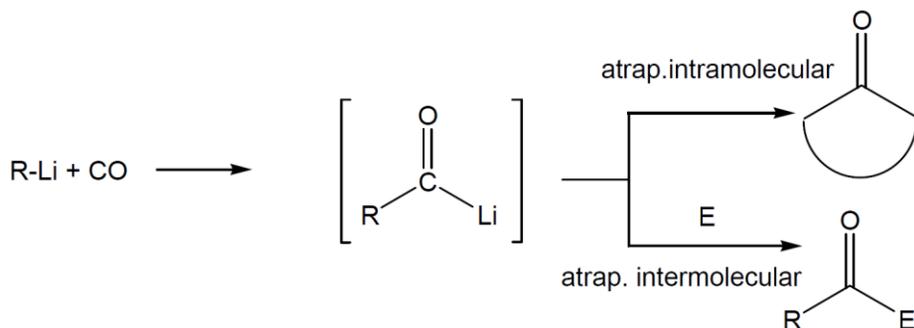
En la Fig. 1, donde R representa al grupo alquilo, se muestran conformaciones dimérica, tetramérica y hexamérica adoptadas comúnmente por muchos alquil-litios en solución [16]. El BuLi forma agregados hexaméricos en solución en hexano, mientras que en Et_2O forma tetrameros, y en THF, que posee mayor capacidad donora que el Et_2O , existe en forma de tetrameros y dímeros, en equilibrio [17]. El MeLi es tetramérico en solución 0.6M en THF a 193°K. El grado de agregación también es dependiente de la estructura (y del impedimento estérico) del OLi en cuestión. Por este motivo, en THF el MeLi es tetramérico, el BuLi existe como especies diméricas y tetraméricas en equilibrio, el s-BuLi está presente en forma de monómeros y dímeros, el fenil-litio se presenta como dímero y el *ter*-butil-litio, el más impedido, es monomérico [18].

2. Aplicaciones en síntesis

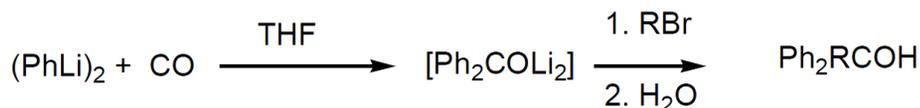
2.1. Inserción de CO

La reacción de OLi con CO constituye una importante estrategia para generar un reactivo, el “*acil-litio*”, esencial para realizar adiciones *nucleofílicas* [19]. Debido a su elevada reactividad, por mucho tiempo se consideró a esta reacción de escasa utilidad

sintética. No obstante, en nuestro grupo se desarrollaron metodologías apropiadas para la carbonilación primaria de OLi mediante el atrapamiento *in-situ* intra o intermolecular del intermediario formado, (ver Esquema 1) el cual es electrófilo, la función carbonilo se vuelve susceptible al ataque nucleofílico (constituyendo así la muy buscada *inversión* de la polaridad).



Los aniones *acilo* son de interés primario por su capacidad como *agentes nucleofílicos* poderosos, contrapuesta a la conocida capacidad *electrofílica* del grupo carbonilo. Su alta reactividad ha sido empleada de modo constructivo para la generación de nuevas moléculas y diversas aplicaciones sintéticas. La primera fue la obtención “one pot” de difenilalquilcarbinoles (Ph_2RCOH), por carbonilación de PhLi en THF, en presencia de un bromuro de alquilo apropiado (ver Esquema 2).



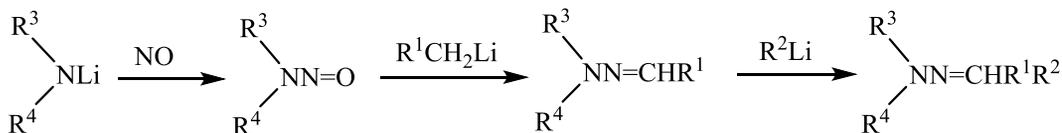
Esquema 2

La secuencia *tándem* de OLi con monóxido de carbono seguida por la reacción de electrófilos adecuados, E, provee una herramienta muy útil para la síntesis de una amplia variedad de moléculas conteniendo uno o más grupos carbonilo. Su utilidad se demostró ampliamente, con un variado número de OLi y diversos electrófilos, E [20,21].

2.2. Inserción de NO en enlaces N-Li

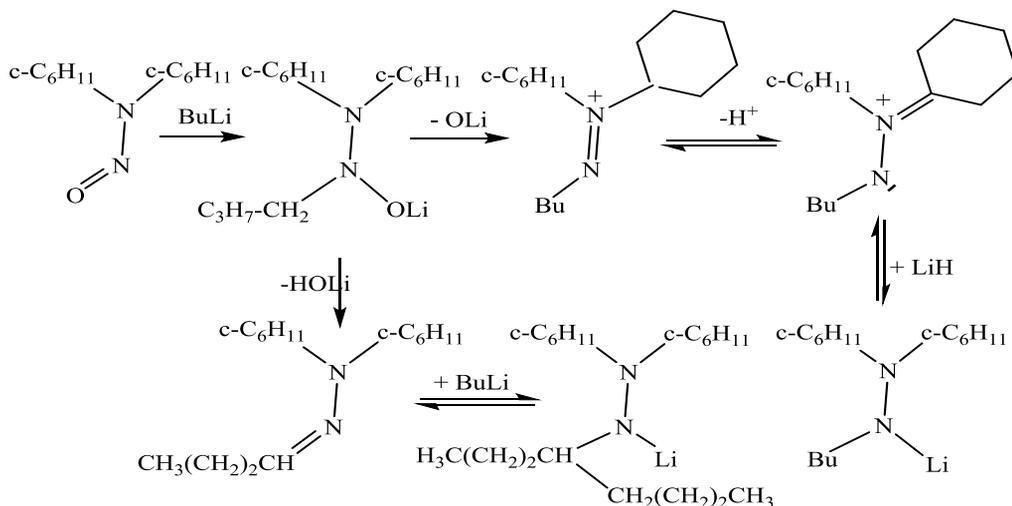
Entre los OLi los dialquil amiduros de litio se utilizan con frecuencia como bases altamente reactivas y selectivas para la formación de una amplia gama de carbaniones estabilizados, para reacciones de alquilación asimétrica y en protocolos de adición-ciclación *tándem* para *síntesis asimétrica* [22]. Por otro lado, hay muy activa investigación sobre las *nitrosaminas*, especialmente por su conocida relación con el

cáncer, además de una reciente preocupación por su presencia en el ambiente y en alimentos [23]. Los métodos de síntesis de nitrosaminas son escasos y laboriosos; en la búsqueda de nuevas estrategias, y a la luz de los buenos resultados obtenidos con la inserción de CO nos pareció interesante examinar la posible *inserción de NO* en la unión *N-Li*. Esta nueva reacción resultó ser una metodología altamente conveniente para la obtención de variadas nitrosaminas a partir de diversos amiduros de litio [2,24]



Esquema 3

La reacción es extremadamente sensible a las condiciones de reacción. Variables como: método de preparación de amiduro; presión de NO, solventes, temperatura, concentración inicial de amiduro, etc. debieron ser ajustadas en cada caso para obtener buenos rendimientos, pero al mismo tiempo nos permitieron encontrar nuevas alternativas para la síntesis de hidrazonas y de hidracinas alquil sustituidas. La primera etapa en el Esquema 3 implica la inserción de NO, luego adición de OLi en el grupo nitroso para dar un aducto que por eliminación de HO⁻ Li⁺ produce una *hidrazona*. La adición posterior de RRLi en el doble enlace puede generar una *hidracina*, y posteriormente una *trialquilhidracina*.



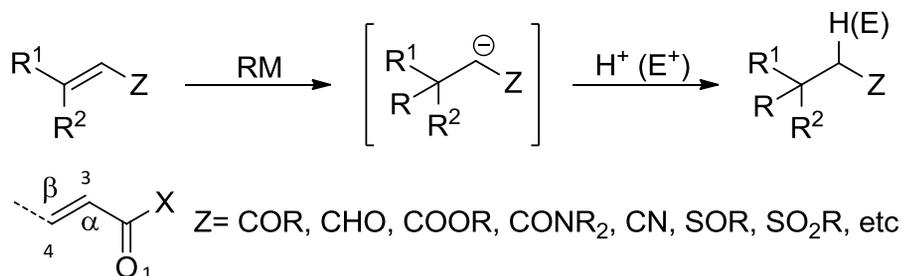
Esquema 4

Posterioros estudios mecanísticos permitieron predecir la posible existencia en solución de aductos entre nitrosaminas y amiduros, los que pudieron ser luego caracterizados por difracción de rayos X [24b] y por espectroscopia de RMN [24c] resultando ser los primeros aductos formamida-amiduros de litio descritos en la

literatura. Por determinaciones cinéticas de las distintas etapas involucradas en las reacciones descritas, pudimos establecer una serie de equilibrios cruzados mostrados en el Esquema 4 que explican los diversos productos que pueden obtenerse [2]. Merece comentarse que hay un renovado interés en las hidrazonas e hidracinas debido al reciente descubrimiento de sus destacadas actividades biológicas (como medicinas, pesticidas, y precursores de amino ácidos), además de su utilidad como bloques para síntesis de heterocíclicos [25].

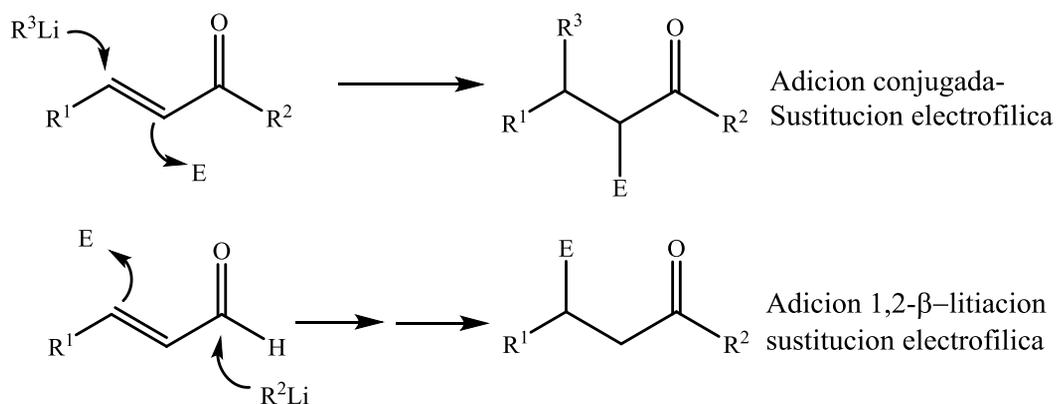
2.2. Reacciones de adición conjugada

La adición conjugada de nucleófilos carbonados a alquenos electrodeficientes, constituye uno de los principales métodos sintéticos para la formación de enlaces C-C [26]. Esta se caracteriza por la transformación de un carbono sp^2 en un carbono sp^3 mediante la adición nucleofílica del fragmento orgánico R de un reactivo organometálico RM al carbono β de un alqueno electrodeficiente, obteniéndose, en primer lugar, un carbanión estabilizado por el grupo funcional Z. La protonación o captura de dichos intermediarios con un electrófilo conduce a los productos finales, como se muestra en el Esquema 5.



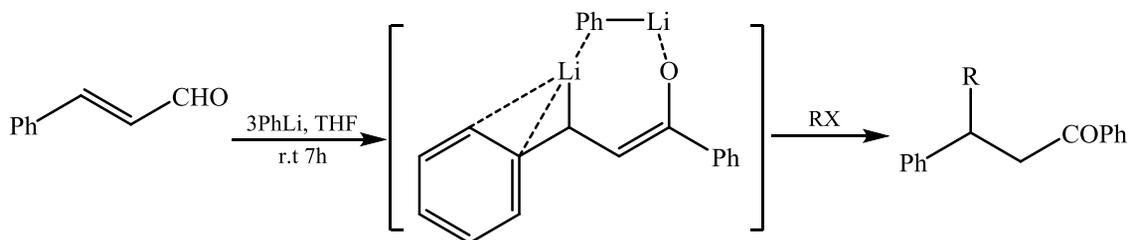
Esquema 5

En particular, la secuencia *tándem de* adición conjugada-sustitución electrofílica, es una estrategia ambientalmente benigna para la obtención de compuestos carbonílicos α,β -disustituidos. Es muy importante la búsqueda de procesos químicos más “limpios”; una secuencia *tándem* como la que se muestra en el Esquema 6, y otras generadas en nuestro laboratorio, constituyen estrategias “verdes” por cuanto suceden sin cambios de solventes, sin la utilización de agentes de derivatización y con una mínima producción de residuos [27].



Esquema 6

Este tipo de transformaciones depende fuertemente de las condiciones de reacción, que pueden ser modificadas para dar en primer lugar una adición 1,2 del OLi al carbonilo, generando un intermediario capaz de ser atrapado por un electrófilo. El producto final es otro compuesto carbonilo sustituido en la posición β. Esta nueva estrategia permite la síntesis “one pot” de dihidrochalconas β-sustituidas con un alto rendimiento [28]. Estudios por RMN de la mezcla de reacción, así también como reacciones de intercambio isotópico indican que el intermediario en esta reacción sería el precursor β-litioado que se muestra en el Esquema 7.



Esquema 7

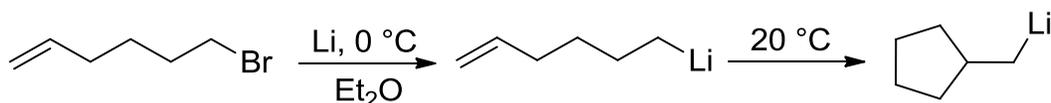
Un enfoque diferente a las secuencias litioación-sustitución son las reacciones que implican *desprotonación sustitución*, donde existe la formación de un complejo entre el OLi y el grupo funcional en cuestión, previo a la desprotonación dirigida por el Li. Este efecto se denomina efecto de proximidad inducida por complejos (CIPE) [29]. El CIPE es la clave para entender la regio- y estereoquímica de las reacciones de OLi con precursores orgánicos involucrando gran variedad de funcionalidades [30], Varios complejos de coordinación se caracterizaron estructuralmente mediante difracción de rayos X [31a] y espectroscopia de NMR [31b], entre otras. La proximidad entre el OLi y el grupo funcional inducen una estructura de transición favorable para la formación de productos inesperados [32]. La secuencia litioación-sustitución mediadas por ligandos quirales para promover la estereoselectividad en compuestos proquirales se han explotado ampliamente durante los últimos años. La desprotonación asimétrica por parte del reactivo OLi puede ser el paso enantiodeterminante en la reacción y se han utilizado

diferentes aditivos auxiliares para este fin; en particular la (-)-esparteína, es muy eficaz en este tipo de transformaciones estereoselectivas, con alto exceso enantiomérico.

2.4. Reacciones de carbolitiación

Las reacciones de carbolitiación, son aquéllas en las que un enlace C-M de un compuesto organometálico, OM, se adiciona a un enlace múltiple C-C desactivado, dando origen a un nuevo enlace C-C y a otro compuesto organometálico, el cual puede usarse en transformaciones posteriores [33]. Para que esta reacción sea un proceso útil, el nuevo derivado OM debe ser menos reactivo frente al sustrato que el OM precursor, para evitar que ocurran reacciones de polimerización del compuesto carbometalado, en otras palabras la capacidad de carbometalación del compuesto precursor debe ser superior a la del producto metalado. No ocurre así en las reacciones de carbometalación intramolecular donde el factor entrópico inhibe el proceso de polimerización y tanto el compuesto OM precursor como el producto pueden tener reactividades parecidas.

Las reacciones de carbometalación pueden llevarse a cabo con compuestos OM de litio, magnesio, cobre y zinc entre otros, siendo los compuestos organolíticos los más utilizados debido a su extraordinaria versatilidad. La reacción de carbolitiación *intramolecular* resulta un procedimiento muy atractivo para la formación de compuestos cíclicos, en particular pentaciclos y sus derivados heterocíclicos [34]. Ofrecen la ventaja de que junto con la formación del ciclo se genera un nuevo OLi, el cual puede a su vez reaccionar con un electrófilo, obteniéndose así *carbociclos funcionalizados* en un solo paso de reacción, (ver Esquema 8).

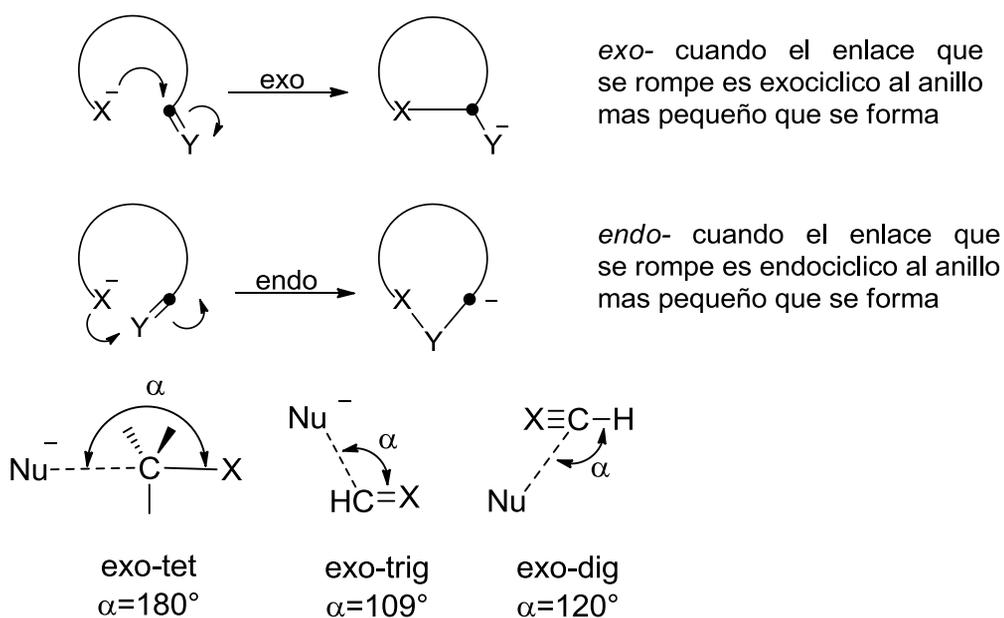


Esquema 8

Para obtener el OLi de partida se han publicado varios métodos entre ellos podemos destacar: a) intercambio yodo-litio o bromo-litio utilizando un reactivo de alquillitio; b) intercambio azufre-litio partiendo de feniltioéteres y empleando arenuros de litio; c) transmetalación estaño-litio a partir de tri-n-butilestannanos insaturados y n-butillitio y d) intercambio cianuro-litio usando arenuros de litio. De estos métodos, el más empleado es el intercambio yodo-litio o bromo-litio [35].

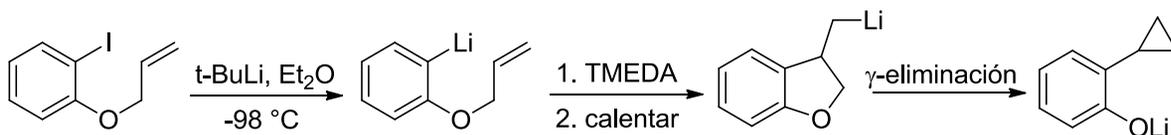
Una característica muy peculiar de los OLi, de gran utilidad en síntesis orgánica, es su capacidad para producir reacciones *estereoespecíficas* [36]. Las reacciones de carbometalación intramolecular suelen seguir las reglas de Baldwin, que predicen la factibilidad para la formación de anillos a través de ataques nucleofílicos, basándose en requerimientos estereoquímicos de los correspondientes estados de transición. Baldwin desarrolló un sistema unificado para el proceso de ciclación basado en tres factores el primero es el *número de átomos* involucrados en el anillo (5 y 6 son los anillos más

comunes); el segundo factor incluye el *tipo de proceso* involucrado en el cierre de anillo [37]. Se utiliza el sufijo *exo-* cuando el enlace que se rompe es exocíclico respecto del anillo más pequeño que puede formarse, es decir, cuando el ataque se produce sobre el penúltimo átomo de la cadena y el último átomo queda fuera del ciclo que se acaba de formar. Mientras que se llama *endo-* cuando el enlace que se rompe queda dentro del ciclo más grande que puede formarse, es decir, cuando la parte nucleofílica de la cadena ataca al extremo opuesto de la misma. Por último, se utilizan los sufijos *tet*, *trig* y *dig* según cuál sea la hibridación en el punto de cierre del anillo, es decir, si es tetraédrico (hibridación sp^3), trigonal (sp^2) o diagonal (sp), respectivamente. Las reglas se aplican cuando el nucleófilo ataca al enlace en cuestión siguiendo una trayectoria determinada, esto es con un ángulo de 180° (inversión de Walden) para *exo-tet*, 109° (trayectoria de Burgi-Dunitz) para *exo-trig* y 120° para *endo-dig* (ver Esquema 9).



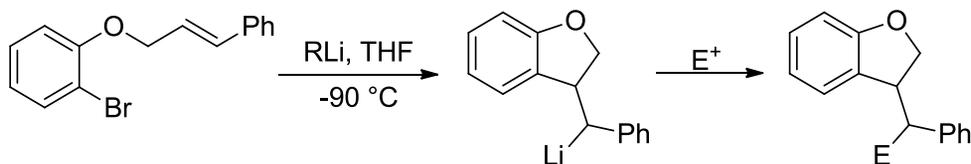
Esquema 9

Dada su gran versatilidad para la síntesis de carbociclos, la carbolitiación intramolecular es muy utilizada, y el grupo de Bailey la ha estudiado ampliamente [38]. Una limitación importante es que la metodología de intercambio halógeno-litio con ioduros secundarios puede dar lugar a productos de eliminación [38c]. Además, la carbociclación de compuestos de 5-hexenil-litio portadores de uno o dos grupos alquilo en la posición olefínica terminal usualmente no es posible [38d]. Pueden constituir excepciones, los casos en los que el organolítico intermedio pueda sufrir eliminación, o cuando los sustituyentes son fenilo, trimetilsililo, ciclopropilo o arilsulfanilo [39].



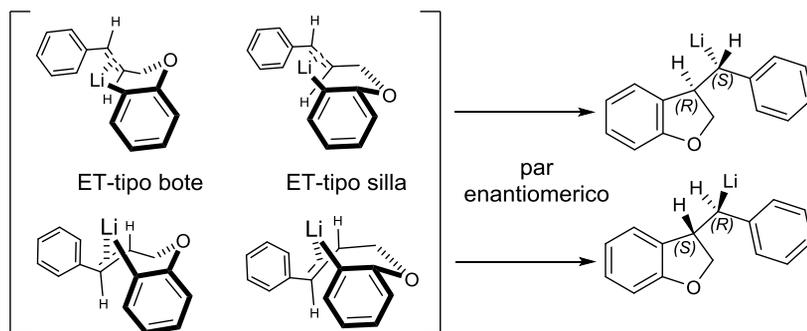
Esquema 10

Cuando Bailey trató de preparar 2,3-dihidrobenzofuranos por ciclación de 2-(2-propenoxy)-fenillitio encontró que el producto principal de la reacción era 2-ciclopropilfenol, e interpretó estos resultados proponiendo que el intermediario litiado sufría un proceso de γ -eliminación para dar el producto final como se muestra en el Esquema 10 [40]. Nuestro grupo desarrolló luego una ruta para obtener estos derivados. Para evitar la γ -eliminación, se propuso como alternativa la utilización de sustituyentes que puedan proveer estabilización por resonancia del intermediario cíclico litiado [41]. El Esquema 11 describe esta secuencia de reacción en la que se colocó un sustituyente fenilo en la posición γ , y se atrapó el intermediario utilizando diferentes electrófilos *in situ*, obteniendo así buenos resultados en el rendimiento de la ciclación (85-98%).



Esquema 11

Por otro lado, la carbolitiación intramolecular *exo-trig* es promisoriosa ya que puede conducir a ciclopentanos y sus derivados heterocíclicos y policíclicos.



Esquema 12

Nuestro grupo ha desarrollado recientemente una reacción de ciclación intramolecular con un muy interesante mecanismo de ruta *enatiosselectiva* [42]. El alto grado de stereocontrol puede ser consecuencia de la coordinación favorable entre el

átomo de Li y el doble enlace, conduciendo a un estado de transición cíclico de 6 miembros, donde los sustituyentes ocupan preferentemente posiciones pseudo-ecuatoriales (ver Esquema 12).

Se realizó un estudio detallado de los productos obtenidos según la dependencia de solvente, usando distintos tipos: polares coordinantes, polares no-coordinantes y no-polares. Los resultados muestran que las características coordinantes del solvente afectan especialmente la etapa de carbolitiación, mientras que el intercambio halógeno/Li parece muy poco afectado. Se realizaron cálculos teóricos para investigar la inesperada *diastereoselectividad* pues se genera un estereocentro en la reacción tandem; las investigaciones mecanísticas nos permiten proponer una *inversión* de la configuración en el intermediario litiado *prievio a la reacción*, donde la naturaleza del electrófilo es probablemente la causa para la inesperada diastereoselectividad observada [43].

CONCLUSIONES

El uso de intermediarios OLi en diferentes secuencias sintéticas, combina la versatilidad y su química estereoselectiva, con las ventajas económicas y ambientalmente amigables, cuando se comparan con las vías sintéticas convencionales. Las secuencias *adición-carbolitiación-sustitución* permiten modificar no solo la cadena principal sino la funcionalidad de la misma en una sola operación; si se realiza en presencia de ligandos quirales en compuestos proquirales, la reacción suele proceder con un alto control estereoquímico. Los reordenamientos estereoselectivos o translocación producen nuevos OLi difíciles de obtener de otra forma, y que son capaces de experimentar “*in situ*” nuevas transformaciones. Debido a la creciente tendencia a minimizar los gastos de energía, la producción de residuos y el uso de solventes, hay un desarrollo cada vez mayor de estrategias sintéticas en *tándem* para la producción económica y ambientalmente amigable de moléculas complejas; en este escenario los OLi son protagonistas destacados [44].

REFERENCIAS

- [1] R. Chinchilla, C. Nájera & M. Yus, *Tetrahedron* **61**, 3139 (2005).
- [2] A.J. Vázquez, R.G. Waisbaum & N.S. Nudelman, Organolithiums as useful synthetic intermediates for tandem reactions en *The Chemistry of Organolithiums Compounds*, Z. Rappoport & I. Marek (Eds.), Vol. 2, Wiley, Chichester, 2006, pp. 63-137.
- [3] a) D. Heijnen, F. Tosi, C. Vila, M.C.A. Stuart, P.H. Elsinga, W. Szymanski & B.L. Feringa, *Angew. Chemie Int. Ed.* **56**, 3354 (2017); b) V. Dhand, M. Venkateswer Rao, G. Mittal, K.Y. Rhee & S.J. Park, *Curr. Appl. Phys.* **15**, 265 (2015).
- [4] A. Schmidt, P. Köstler, F. Tambornino & T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **223**, 219 (2016).
- [5] A. Abou, F. Foubelo & M. Yus, *Tetrahedron* **63**, 6625 (2007).

- [6] a) S. Cahill & M. O'Brien, *Tetrahedron Lett.* **47**, 3665 (2006); b) J. Cotter, A.M.L. Hogan & D.F. O'Shea, *Org. Lett.* **9**, 1493 (2007).
- [7] K. Kowalski, J. Zakrzewski, N.J. Long, S. Domagala & A.J.P. White, *J. Organomet. Chem.* **691**, 3902 (2006).
- [8] I. Fernández, R.D. Price, P.D. Bolton, M.F. Mahon, M.G. Davidson & F. López-Ortiz, *J. Organomet. Chem.* **689**, 1890 (2004).
- [9] P.G. Willard, Carbanions of alkali and alkaline earth cations en *Comprehensive Organic Chemistry*, B.M. Trost & I. Fleming (Eds.), Pergamon Press, Oxford, 1991, pp 1-47.
- [10] A-M. Sapse, D.C. Jain & K.Raghavachari, Theoretical studies of aggregates of lithium compounds en *Lithium Chemistry*, A-M. Sapse, & P.v.R. Schleyer (Eds.) Wiley, New York, 1995, pp. 45-66.
- [11] L. Pratt, *J. Org. Chem.* **72**, 2962 (2007).
- [12] H.J. Reich, *Chem. Rev.* **113**, 7130 (2013).
- [13] a) G.J. Reyes-Rodríguez, R.F. Algera & D.B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 1233 (2017); b) F. López Ortiz, J. García López, M. Casimiro & M.J. Iglesias, *J. Org. Chem.* **81**, 11095 (2016).
- [14] S. Zeibi Shirejini & A. Mohammadi, *Org. Process Res. Dev.* **21**, 292 (2017).
- [15] a) B.L. Lucht & D.B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 6009 (1994); b) B.L. Lucht & D.B. Collum, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9863 (1995).
- [16] R.D. Thomas, M.T. Clarke, R.M. Jensen & T.C. Young, *Organometallics* **5**, 1851 (1986).
- [17] M.A. Nichols & P.G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1568 (1993).
- [18] W. Bauer, W.R. Winchester & P.v.R. Schleyer, *Organometallics* **6**, 2371 (1987).
- [19] N.S. Nudelman, Carbonylation of main-group organometallic compounds en *The Chemistry of Double Bonded Functional Groups*. S. Patai (Ed.), Wiley, Chichester, 1989, pp- 799-962.
- [20] P.I. Arvidsson, G. Hilmersson & Ö. Davidsson, *Chem. Eur. J.* **5**, 2348 (1999).
- [21] a) N.S. Nudelman, H.G. Schulz, G.E. García Liñares, A. Bonatti & G. Boche, *Organometallics* **17**, 146 (1998); b) N.S. Nudelman & H.G. Schulz, *J. Chem. Res. (S)* 422 (1999).
- [22] Z. Xi, *Eur. J. Org. Chem.* 2773 (2004).
- [23] a) R. Loeber, M. Rajesh, Q. Fang, A.E. Pegg & N. Tretyakova, *Chem. Res. Toxicol.* **19**, 645 (2006); b) M. Ikeda, K. Masumura, Y. Sakamoto, B. Wang, M. Neno, K. Sakuma, I. Hayata & T. Nohmi, *Toxicol. Environment. Mutagenes.* **626**, 15 (2007); c) S. Loft, P. Svoboda, H. Kasai, A. Tjonneland, P. Moller, M. Sorensen, K. Overbad, H. Autrup & O. Raaschou-Nielsen, *Int. J. Cancer* **121**, 1579 (2007); d) C. Krul, M.J. Zeilmaker, R.C. Schothorst & R. Havenaar, *Food Chem. Toxicol.* **42**, 51 (2004).
- [24] a) N.S. Nudelman & A.E. Bonatti, *Synlett.* 1825 (2000); b) M. Adler, M. Marsch, N.S. Nudelman & G. Boche, *Angew. Chem, Int. Ed.* **38**, 1261 (1999); c) N.S. Nudelman & G. García Liñares, *J. Org. Chem.* **65**, 1629

- (2000).
- [25] A. Bredihhin, U.M. Groth & U. Mäeorg, *Org. Lett.* **9**, 1097 (2007).
- [26] V.J. Lee, en *Comprehensive Organic Synthesis*, B.M. Trost & I. Fleming (Eds.), Vol. 4, Pergamon Press: Oxford, 1991, chapt. 1.2.
- [27] G.V. García & N.S. Nudelman, *Org. Prep.Proc. Int.* **35**, 445 (2003).
- [28] a) N.S. Nudelman, G.V. García & H.G. Schulz, *J. Org. Chem.* **63**, 5730 (1998); b) N.S. Nudelman & G.V. García, *J. Org. Chem.* **66**, 1387 (2001).
- [29] a) K.M. Bertini Gross & P.Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 315 (2001); b) P. Beak & A.I.Meyers, *Acc. Chem. Res.* **19**, 356 (1986).
- [30] P.G. Williard, Q.Y. Liu & L. Lochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 348 (1992).
- [31] a) R.P. Davies, P.R. Raithby & R. Snaith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1215 (1997); b) A. Sekiguchi, Y. Sugai, K. Ebata, C. Kabuto & H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 1144 (1993).
- [32] a) D.R. Anderson, N.C. Faibish & P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7553 (1999); b) P. Beak, A. Basu, D.J. Gallagher, Y.S. Park & S. Thayumanavan, *Acc. Chem. Res.* **29**, 552 (1996).
- [33] a) E.-I. Negishi & D.Y. Kondakov, *Chem. Soc. Rev.* **25**, 417 (1996); b) A.G. Fallis & P. Forgione, *Tetrahedron* **57**, 5899 (2001).
- [34] F.J. Fañanás & R. Sanz, Intramolecular carbolithiation reactions, en *Patai's Chemistry of Functional Groups*, Z. Rappoport & I. Marek (Eds.), Wiley Chichester, 2009, pp. 1-85.
- [35] S. Zeibi Shirejini & A. Mohammadi, *Org. Process Res. Dev.* **21**, 292 (2017).
- [36] A.L. Hoyt & P.R. Blakemore, *Tetrahedron Lett.* **56**, 2980 (2015).
- [37] K. Gilmore & I.V. Alabugin, *Chem. Rev.* **111**, 6513 (2011).
- [38] a) W.F. Bailey & M.W. Carson, *J. Org. Chem.* **63**, 361 (1998); b) W.F. Bailey & M.W. Carson, *Tetrahedron Lett.* **40**, 5433 (1999); c) W.F. Bailey, T.T. Nurmi, J.J. Patricia & W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 2442 (1987); d) A.R. Chamberlin, S.H. Bloom, L.A. Cervini & C.H. Fotsch, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4788 (1988).
- [39] a) W.F. Bailey & K.V. Gavaskar, *Tetrahedron* **50**, 5957 (1994); b) M.J. Woltering, R. Fröhlich & D. Hoppe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1764 (1997); c) W.F. Bailey, en *Advances in Detailed Reactions Mechanisms*, J.M. Coxon (Ed.), Vol. 3, JAI Press, Greenwich, 1994, pp. 251-273.
- [40] W.F. Bailey & M.J. Mealy, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 6787 (2000).
- [41] N. Bodineau, N.S. Nudelman, G.V. García, J.-M. Mattalia, R. Martins, M. Arbelot & M. Chanon, *Arkivoc* **5**, 139 (2002).
- [42] C. Rodríguez & N.S. Nudelman, *Synthetic Comm.* **44**, 6, 772 (2014).
- [43] C. Rodríguez & N.S. Nudelman, *J. Phys. Org. Chem.* **32**, 322 (2015).
- [44] N.S. Nudelman, Procesos “verdes” de producción “limpia” para una civilización sustentable, en H. D’Amico (Ed.) “*El Problema Ambiental en la Sociedad, la Salud y la Economía*”, Ed. Mundial, Buenos Aires, 2016, pp 83-108.

CAPÍTULO 8

LITIO EN SISTEMAS BIOLÓGICOS. UN REGULADOR UBICUO DEL FUNCIONAMIENTO CELULAR

Gonzalo Piñero¹, Patricia Setton-Avruj¹ y Paula V. Monje^{2,}*

¹ Universidad de Buenos Aires. CONICET. Instituto de Química y Físicoquímica Biológicas (IQUIFIB).
Buenos Aires, Argentina.

² The Miami Project to Cure Paralysis, Department of Neurological Surgery, University of Miami Miller
School of Medicine, Miami, Florida, U.S.A.

* (E-mail: pmonje@miami.edu)

Resumen

El litio se ha usado clínicamente para el tratamiento de enfermedades psiquiátricas por más de seis décadas, sin embargo, sólo en años recientes ha sido identificado su papel en la regulación de intermediarios claves de la transducción de señales intracelulares. El litio incrementa la sobrevivencia y el crecimiento celular a través de la inhibición de enzimas como GSK3 e IMPase, expresadas en todos los tipos celulares. También regula la proliferación, la especificidad de linaje y la diferenciación generalmente dependiendo del tipo celular, la dosis y el microambiente. El litio se encuentra como traza en seres vivos como consecuencia de los bajos niveles presentes en suelos y aguas; pese a ello, los efectos de la deficiencia y suplementación pueden ser pronunciados. Aún no está claro si el litio es esencial para el desarrollo vegetal pero su administración incrementa el crecimiento. Sin embargo, es un nutriente esencial en humanos y animales, y su deficiencia se ha correlacionado con una sobrevivencia reducida de las crías y defectos comportamentales. Los efectos biológicos del litio ocurren en un rango de concentración estrecho y el exceso provoca toxicidad tanto en plantas como animales. El sistema nervioso parece ser el blanco primario de la acción del litio en humanos; aunque todos los tipos celulares pueden ser afectados. Queda por dilucidar aun el mecanismo a través del cual el litio controla la función celular y la expresión génica. En base a sus efectos beneficiosos generalizados, se proyecta el uso de litio como alternativa para el tratamiento de una amplia gama de enfermedades.

Palabras clave: Biodisponibilidad; biodistribución; esencialidad; transporte; inhibición enzimática; fisiología celular; señalización celular; enfermedades psiquiátricas y neurodegenerativas.

Abstract

Lithium in Biological Systems. An Ubiquitous Regulator of Cell Function. Lithium has been used clinically in the treatment of psychiatric disorders for over six decades but it has been in recent years that its role in the

regulation of key signal transduction intermediaries has been identified. Lithium fosters cell survival and growth via its well-known inhibitory action on the activity of enzymes, such as GSK-3 and IMPase that are expressed in essentially all cell types. It also regulates cell proliferation, lineage specification and differentiation usually in a cell type, dose- and context-specific fashion. Even though lithium is present at trace levels in most living organisms as a reflection of the typically low levels present in soils and waters, the consequences of lithium's deficiency and supplementation can be pronounced. It is not clear yet whether lithium is essential for plant development and physiology but its administration can lead to enhanced growth. Lithium is considered an essential nutrient in humans and experimental animals and its deficiency has been correlated with reduced offspring survival and abnormal behavioral traits. Lithium's biological effects occur at a narrow range of concentrations and the excess can lead to toxicity in plants and animals. Even though the nervous system seems to be the primary target of lithium's action in humans, all cell types may be affected. Continued research is needed to fully understand lithium's action on cell function and gene expression. New trends on the use of lithium therapy in the treatment of diverse injuries and diseases are envisioned based on the widespread beneficial effects on cell function.

Keywords: Bioavailability; biodistribution; essentiality; transport; enzymatic inhibition; cell physiology; cell signaling; psychiatric and neurodegenerative disorders.

INTRODUCCION

En sistemas biológicos, el litio es estable solo en su forma iónica. Dado que su radio iónico es relativamente pequeño con una elevada densidad electrónica, es altamente polarizante y genera un ion hidratado voluminoso y estable. Se ha propuesto que el litio puede afectar la conformación específica de varias macromoléculas orgánicas a través de su interacción con los puentes de hidrógeno. A pesar de que a bajas concentraciones el litio incrementa la cantidad de agua adsorbida a macromoléculas, a altas concentraciones éste puede ejercer el efecto contrario y actuar como deshidratante desplazando la unión de moléculas de agua. De este modo, las respuestas celulares en seres vivos son de índole tanto positiva como negativa y altamente dependientes de la dosis. El litio puede ejercer efectos específicos a través de sus propiedades fisicoquímicas, así como no específicos resultantes de su similitud con otros cationes de importancia biológica. Éste puede unirse a amidas, péptidos y lípidos, así como a los grupos fosfato del ADN, influenciando de esta forma la estabilidad y su estado conformacional. Sin embargo, aún no existe evidencia acerca de la existencia de proteínas que ligan litio en las que el metal sea esencial para mantener la conformación o función, como en el caso de proteínas que tienen como cofactores calcio, magnesio o zinc. De hecho, algunas de las funciones biológicas del litio pueden adjudicarse a sus efectos competitivos por los sitios de unión a enzimas críticas del metabolismo celular que usan magnesio como cofactor, como se describe en las secciones siguientes.

1. El litio como fármaco y sus efectos a nivel celular

Desde mediados del siglo XIX hasta mediados del siglo XX, el carbonato de litio se usó sin evidencias sustentables para tratar la gota o disolver cálculos del sistema urinario. Recién en el año 1949 se introdujo una aplicación médica legítima, cuando el carbonato de litio demostró ser beneficioso para el tratamiento de la enfermedad maníaca depresiva [1]. A partir de allí, y durante más de seis décadas, las sales de litio han sido utilizadas en el tratamiento farmacológico de los trastornos bipolares y síndromes depresivos [2]. Estudios adicionales de la terapia con litio han revelado efectos neuroprotectores [3, 4], anti-inflamatorios [5], anti-oxidantes, y pro-regenerativos en el sistema nervioso [6]. Debido a estos efectos benéficos variados, el litio ha sido usado más recientemente en estudios preclínicos dirigidos al tratamiento de lesiones diversas del sistema nervioso central y periférico [7,8], así como de enfermedades neurodegenerativas crónicas del sistema nervioso central; entre las que se destacan la enfermedad de Huntington, la Esclerosis Lateral Amiotrófica, y el mal de Parkinson [9,10]. Una tendencia actual es adaptar las terapias basadas en compuestos de litio para prevenir la muerte de células del sistema nervioso (neuroprotección), así como fomentar la regeneración neuronal (neurogénesis), la remodelación y formación de nuevas sinapsis neuronales (plasticidad sináptica), y la formación de nuevas vainas de mielina (recubrimiento protector y aislante de las prolongaciones neuronales). Si bien los resultados en el área de regeneración del sistema nervioso son prometedores, aún no hay antecedentes de aplicaciones clínicas concretas en seres humanos.

Estudios de biología celular usando compuestos de litio han indicado que este catión monovalente modula la proliferación (división celular o mitosis) [11], la especificación de linaje en células madre [12], y la diferenciación (maduración) de una variedad de tipos celulares [13,14]. El metabolismo celular, la viabilidad, las respuestas a estrés y la morfología también son afectadas. El litio incrementa el metabolismo y protege a las células del estrés y/o la muerte por apoptosis (muerte celular programada) en la mayoría de los tipos celulares estudiados. Sin embargo, los efectos en proliferación, diferenciación y especificación del linaje, son variados y por lo general dependientes del tipo celular, del microambiente, y/o de variables diversas como el derivado químico y la concentración usada en el tratamiento. Otras acciones novedosas descritas para el litio incluyen la activación de la autofagia (o autofagocitosis) y el incremento de la respiración celular en las mitocondrias, los cuales a su vez representan atractivos mecanismos celulares para contrarrestar los efectos deletéreos de una variedad de enfermedades neurodegenerativas.

1.1. Mecanismos de ingreso del litio a las células y especificidad de acción

El tratamiento con sales de litio puede afectar procesos celulares de modo específico regulando rutas de señalización intracelular, o inespecífico ejerciendo efectos genéricos en la osmolaridad y el potencial de membrana. El litio es el análogo fisiológico más cercano al sodio y penetra en las células a través de los mismos sistemas de transporte de membrana utilizados por él, principalmente los intercambiadores de

sodio/protón y sus sistemas de co-transporte [15-17]. Estos transportadores unen sodio y litio con afinidades similares y permiten su entrada a las células sin consumo de energía simplemente siguiendo un gradiente de concentración. Esto hace que la permeabilidad de las membranas celulares al litio sea similar a la del sodio. Por este motivo, se han usado concentraciones equimolares de sales de sodio o potasio que se disuelven completamente en agua, y causan un aumento equivalente en la osmolaridad, como controles de especificidad de acción en los estudios de las respuestas celulares mediadas por litio [18].

1.2. Mecanismo de acción en sistemas de transducción de señales a través de la inhibición enzimática.

Estudios en el área de bioquímica y transducción de señales han puesto en evidencia que el litio tiene la capacidad de interactuar con diversos sistemas de señalización intracelular que conectan la activación de receptores en la membrana y la expresión génica (Fig. 1). En particular, se ha identificado que el litio es un inhibidor directo de la actividad de una enzima crítica del metabolismo conocida como glucógeno sintasa quinasa o GSK3 [19]. GSK3 está involucrada no sólo en la regulación de la síntesis de glucógeno como su nombre lo indica, sino también en la transcripción de múltiples genes, la plasticidad sináptica, la apoptosis, la dinámica del citoesqueleto y los ritmos circadianos, entre otros eventos celulares. Asimismo, se ha descrito que el litio ejerce un potente efecto inhibitorio sobre otra enzima clave, la inositol monofosfatasa (IMPasa), encargada de reciclar segundos mensajeros intracelulares conocidos como fosfoinosítidos [20,21]. Tanto GSK3 como la IMPasa son enzimas ubicuas que actúan como nodos moleculares de integración de señales disparadas por diversos estímulos. En base a esto se cree actualmente que las acciones farmacológicas de litio pueden atribuirse a sus efectos primarios en la inhibición de, al menos, estos dos blancos (*targets*) moleculares.

La forma en la que el litio ejerce sus efectos farmacológicos en desórdenes psiquiátricos en general sigue siendo un tema de controversia. Sin embargo, a nivel molecular, se reconoce que este ion inhibe la actividad de GSK3 a través de mecanismos directos e indirectos. Por un lado, compite y desplaza al magnesio de su sitio de unión a la enzima, siendo el magnesio un cofactor crítico para la actividad de la quinasa [22]. Por otro lado, el litio potencia el efecto inhibitorio de otras enzimas que actúan sobre GSK3, aumentando la fosforilación de un residuo inhibitorio específico, la serina-9. Esta potenciación puede ser a su vez dependiente o no de otra quinasa, conocida como Akt o proteína quinasa B [19]. Una consecuencia de la inactivación de GSK3 es la estabilización y la acumulación en el núcleo celular de una proteína reguladora de la transcripción génica conocida como β -catenina, y su acción consecuente en la expresión de genes relacionados con la proliferación. Tanto la fosforilación de GSK3 en el sitio de la serina-9, como la expresión de β -catenina, son importantes marcadores biológicos de la actividad, especificidad y potencia de las acciones del litio en sistemas celulares [18].

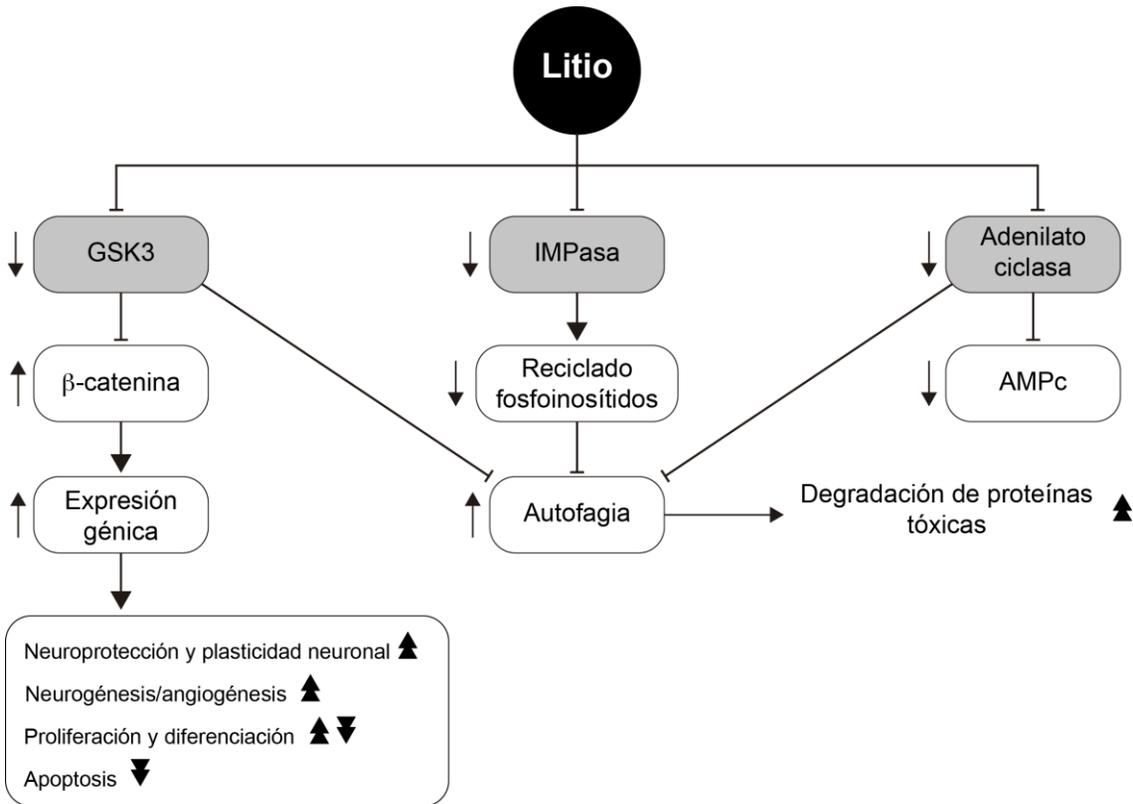


Fig. 1. Diagrama de los efectos moleculares de litio en células de mamífero. El litio es un reconocido y potente inhibidor de la actividad de la quinasa soluble GSK3, pero también se ha demostrado su efecto inhibitorio de la actividad de enzimas involucradas en la síntesis de segundos mensajeros intracelulares, entre ellas IMPasa y adenilato ciclasa. En cada vía, las flechas truncadas son indicativas de efecto inhibitorio, mientras que las flechas completas corresponden a un efecto activador. Aquellas flechas ubicadas en los laterales de los recuadros hacen referencia al efecto neto observado como consecuencia de la interacción del litio con cada una de las vías de señalización. Algunos de los efectos globales a nivel celular dependientes de transcripción génica se describen en el recuadro inferior.

Tal como se mencionó anteriormente, el litio modula los niveles de varios intermediarios dentro de la vía de los fosfoinosítidos [21]. Está bien establecido que las dosis terapéuticas de litio bloquean la actividad de IMPasa, entre otras enzimas de la vía, también a través de la competencia con el magnesio. La inhibición de IMPasa conduce al agotamiento de las reservas de fosfoinosítidos ya que las enzimas son claves en el reciclado de los mismos. Esta inhibición, a su vez, indirectamente interfiere con la biosíntesis de segundos mensajeros solubles y de membrana así como con múltiples cascadas de señalización intracelular mediadas por quinasas y factores de transcripción [20, 23]. Por otro lado, el litio puede inhibir la actividad de varias isoformas de la adenilato ciclasa [24], la enzima responsable de la síntesis de AMP cíclico, el cual tiene un rol crítico como segundo mensajero universal independientemente de los fosfoinosítidos. El diagrama presentado en la Fig. 1 ilustra las vías de transducción de señales esenciales para la fisiología celular moduladas por el litio, así como los principales blancos moleculares involucrados en su modo de acción.

2. Acciones del litio en el funcionamiento celular

2.1. Control de la proliferación, la diferenciación y la viabilidad

A través de la potente regulación de enzimas y segundos mensajeros en el citoplasma celular, el litio modifica la actividad de factores de transcripción nucleares tanto dependientes como independientes de GSK3 [25,26]. Puede, por ejemplo, regular el ciclo celular de forma positiva o negativa dependiendo de diversos factores. En las células cancerosas de colon, neuroblastoma y leucemia el litio ejerce una acción anti-mitogénica, bloqueando la división celular [27-29]. En las células normales, por el contrario, el litio estimula la proliferación. Los precursores neuronales y las células madre mesenquimales de organismos adultos, como aquellas presentes en la médula ósea, se encuentran entre los tipos celulares conocidos que responden al tratamiento con litio con un incremento de la proliferación, por lo general en una forma dependiente de GSK3 y la acumulación de β -catenina [11,12].

Estudios preclínicos han mostrado que el litio no sólo incrementa la proliferación sino también la diferenciación a formas maduras y funcionales de una población restringida de precursores neuronales residentes en el cerebro de los mamíferos adultos. Dado que esta población es crítica para la renovación de neuronas en el cerebro humano adulto, este hallazgo brinda soporte a la idea de usar litio en el abordaje farmacológico de enfermedades neurodegenerativas en las cuales la muerte neuronal conduce a pérdida cognitiva o de memoria [12].

El tratamiento con litio ayuda a mantener la viabilidad celular por varios mecanismos entre los que se encuentran la regulación de los niveles de calcio en la mitocondria -organela encargada de la respiración celular-, la protección de la integridad del ADN frente a daños causados por estrés oxidativo, y la inducción de la expresión de factores y proteínas anti-apoptóticas que protegen a las células de noxas externas inductoras de la muerte celular. En general, se ha establecido que la inhibición crónica de GSK3 es la responsable de los efectos neuroprotectores de litio a largo plazo.

Las células de Schwann son particularmente sensibles al tratamiento con compuestos de litio. Estas células son las encargadas de proteger y recubrir con su vaina de mielina a los axones de las neuronas que conforman los nervios del sistema nervioso periférico. El litio inhibe la proliferación y la diferenciación de estas células en forma reversible, de modo que las células se arrestan en el ciclo celular y no expresan los genes que darán origen a la vaina de mielina cuando el litio está presente [18]. Aún más interesante es el hecho de que vuelven a proliferar o diferenciarse, incluso con mayor vigor, cuando los compuestos de litio son eliminados (Fig. 2). La reversibilidad y el efecto anti-diferenciante en respuesta al litio de estas células son uno de los pocos ejemplos reportados en células normales cultivadas *in vitro*.

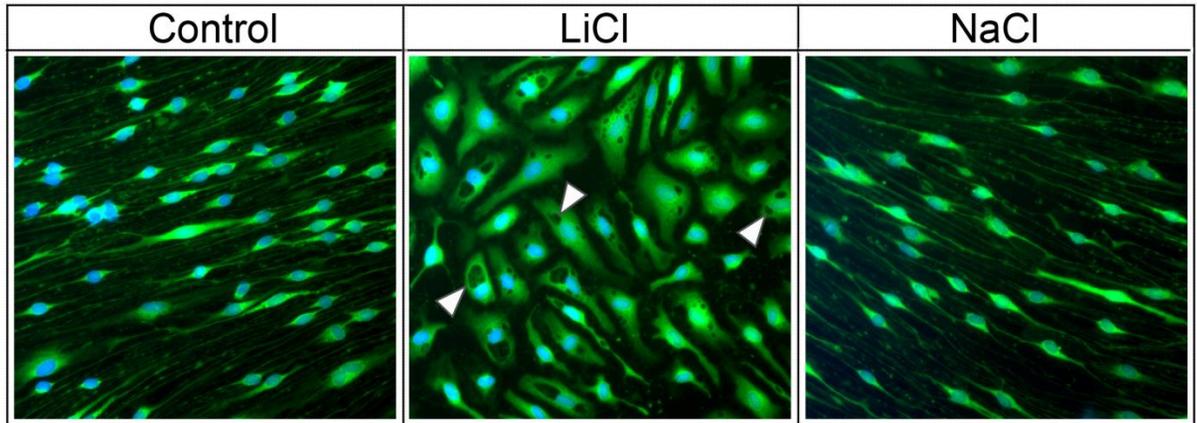


Fig. 2. Efecto de cloruro de litio (LiCl) en células de Schwann en cultivo. En células de Schwann el litio específicamente, de forma dosis-dependiente y de manera reversible, detiene las células en el ciclo celular e inhibe la diferenciación sin inducir toxicidad. La morfología de las células cambia radicalmente y las células que naturalmente tienen una forma fina y alargada (izquierda, control) se tornan grandes y aplanadas (centro, LiCl), con numerosas vacuolas intracelulares (puntas de flecha) posiblemente relacionadas con la inducción de autofagia. El cloruro de sodio administrado a la misma concentración (derecha, NaCl) no imita la acción de LiCl en la morfología, la proliferación o la diferenciación. Adaptado de [18].

2.2. Inducción de autofagia, eliminación de proteínas tóxicas y efecto neurodegenerativo

La capacidad del litio de inhibir la enzima IMPasa y disminuir los niveles de fosfoinosítidos se ha identificado recientemente como un mecanismo clave en la inducción de autofagia [30]. La autofagia es un proceso fisiológico normal de desensamblaje y reciclado de proteínas y organelas no necesarias o disfuncionales. Ocurre en el citoplasma como respuesta adaptativa ante la falta de nutrientes u otras formas de estrés, en que la degradación ordenada de componentes celulares contribuye a generar energía y mantener la viabilidad celular. A pesar de que la autofagia exacerbada conduce a la muerte celular, este proceso es vital para la homeostasis de células afectadas por cambios ambientales variados.

La activación de la autofagia es particularmente importante en el mantenimiento de la función y supervivencia de neuronas afectadas por la acumulación de ciertas proteínas difíciles de eliminar. Dado que la acumulación excesiva de dichas proteínas tóxicas ha sido vinculada con muerte neuronal en desórdenes neurodegenerativos del sistema nervioso central como la enfermedad de Alzheimer, Parkinson y Huntington, así como en la Esclerosis Lateral Amiotrófica, la capacidad del litio para inducir la autofagia lo convierte en un candidato promisorio para el tratamiento de estas enfermedades [31,32].

En sintonía con los posibles efectos benéficos en el tratamiento de patologías del sistema nervioso, un estudio reciente utilizó el litio para aumentar la captura y degradación de mielina por autofagia en segmentos de nervios sometidos a degeneración por compresión [33]. Esta acción sin precedentes del litio podría ayudar a remarcar su uso potencial en fomentar la regeneración de los nervios periféricos dañados, ya que la

remoción rápida de la mielina periférica es clave para preparar el terreno para una regeneración axonal efectiva y el restablecimiento de la conducción eléctrica.

3. Rol del litio en plantas, animales y seres humanos

El litio se encuentra principalmente en forma de sales o minerales a nivel de traza en la fracción inorgánica del suelo y en menor cantidad en la fracción orgánica [34]. También está presente en las aguas superficiales y en el mar en bajas cantidades [35], lo cual determina que la concentración de litio en organismos vivos sea en general extremadamente baja. Respecto a la esencialidad del litio para la función metabólica, cabe destacar que aún no se han descrito sistemas de coordinación que lo utilicen como ion central en moléculas biológicas. De hecho el litio está distribuido en células y tejidos de organismos vivos e interacciona con moléculas orgánicas en forma similar a macro constituyentes iónicos como el sodio y el potasio.

La esencialidad del litio en las plantas es aún un tema en discusión, ya que por un lado no es requerido para el metabolismo y propagación vegetal pero, por otro, está claro que puede estimular el crecimiento. Síntomas de toxicidad asociados a la pérdida de pigmentos fotosintéticos son usualmente evidentes en plantas sometidas a estimulación con concentraciones más elevadas de litio, de allí que el rango de acción beneficiosa en plantas sea muy estrecho.

En modelos de experimentación animal entre los que se incluyen el sapo *Xenopus laevis*, los erizos de mar y el pez cebra *Danio rerio*, se ha reportado que exposición a altas concentraciones de litio en el agua durante el desarrollo embrionario temprano causa efectos teratogénicos pronunciados (malformaciones durante la gestación). Este fenómeno dosis dependiente debe ser considerado en el abordaje terapéutico de enfermedades psiquiátricas, ya que se ve reflejado en la respuesta de pacientes tratados con carbonato de litio, dado que hay un delicado equilibrio entre las dosis que no causan efecto y aquellas que causan toxicidad por exceso en la administración. Sin embargo, el consumo humano de litio puede alcanzar a 10 mg/día sin evidencias de promover efectos adversos en la población, como ocurre en regiones en las que el agua contiene entre 150 y 500 veces más litio respecto a la concentración normal. Pese a que el litio es claramente esencial para los animales superiores, la cuota requerida de litio para las distintas especies animales no ha sido aún precisamente establecida.

3.1. Efectos y esencialidad del litio en las plantas

Si bien el litio perturba una serie de eventos fisiológicos y estimula el crecimiento vegetal cuando es administrado en bajas concentraciones, aún se desconoce si éste es un nutriente esencial para el desarrollo de las plantas. El litio tiene efectos variados dependiendo de las concentraciones y factores genéticos propios de cada especie vegetal, pero de hecho parece no ser esencial para que la mayoría de las plantas

superiores completen su ciclo de vida. Algunas especies pueden absorber cantidades considerables de litio, el cual tiene funciones en el metabolismo fotosintético, la resistencia estomática, los ritmos circadianos y caminos metabólicos variados [36]. Se ha reportado que bajos niveles de litio mejoran la productividad de los cultivos, aumentando el rendimiento, acelerando su maduración, y reforzando la resistencia a enfermedades fúngicas [37,38]. Sin embargo, para otras especies el litio puede ser tóxico cuando se encuentra en concentraciones elevadas [39], inhibiendo ciertas enzimas y vías de señalización intracelular [40,41]. El efecto tóxico del litio se potencia en suelos ácidos debido a una mayor absorción por incremento de la solubilidad [42].

3.1.1. Absorción y bioacumulación

Dado que el litio está ampliamente distribuido en suelos y aguas es esperable que las plantas puedan absorberlo fácilmente del ambiente circundante. Es absorbido por las raíces y traslocado a los tallos y hojas donde queda inmóvil. Se mueve lentamente a través del floema de forma similar al calcio. No obstante, se observan variaciones en cuanto a la absorción y acumulación entre las especies de plantas. Algunas, como la avena, son bioacumuladoras de litio [43], mientras que otras presentan niveles de absorción realmente bajos, tal es así que un aumento en la biodisponibilidad de litio puede ser nocivo para el crecimiento [38].

El mecanismo completo de absorción del litio en plantas es aún desconocido, pero algunos estudios sugieren que se comportaría de modo similar a otros metales alcalinos como el sodio y el potasio. También se ha observado competencia con el calcio y el magnesio por la unión específica a proteínas celulares. Diferencias en la absorción, disponibilidad y tolerancia al litio se ven usualmente reflejadas en la biodistribución de litio en el cuerpo vegetal. Mientras que los cultivos en suelo acumulan litio en tallos y hojas, los cultivos hidropónicos muestran una mayor distribución en raíz [44].

3.1.2. Efectos tóxicos

El exceso de litio puede conllevar una variedad de efectos nocivos en las plantas manifestados por la reducción en la tasa de crecimiento, la formación de regiones necróticas, la alteración en el movimiento rítmico de los pétalos, anomalías en el desarrollo del polen y alteraciones en la estructura de las raíces, al ser éstas las primeras en entrar en contacto con los iones [41]. Otra manifestación de toxicidad inducida por litio es la clorosis foliar causada por la disminución en los niveles de clorofilas y carotenos [38,43], ambos pigmentos esenciales en la fotosíntesis. La aparición de regiones necróticas o cloróticas podría deberse a la degradación de estos pigmentos [45] o daños en la estructura misma de los cloroplastos. La sensibilidad de ciertas especies vegetales en particular se ha determinado en base a los rangos de concentración que no generan efectos adversos con respecto a aquellos que inducen toxicidad de mediana y alta magnitud. Sin embargo, el mecanismo de acción tóxica del litio en el proceso de fotosíntesis u otras manifestaciones adversas es poco claro. Algunos de los efectos negativos podrían deberse al estrés oxidativo ya que el litio potencia el proceso de

peroxidación lipídica mediante la inactivación de antioxidantes endógenos y el aumento de los niveles de radicales libres y especies reactivas del oxígeno, los cuales ocasionan un daño irreversible de diversas estructuras celulares. El litio puede sustituir hasta el 50% del contenido de potasio y reemplazar al magnesio en numerosas enzimas, alterando de esta forma varios procesos del metabolismo celular vegetal o incluso la expresión génica [46-48].

3.2. Efectos y esencialidad del litio en animales de laboratorio

Experimentos usando dietas formuladas en base a bajo contenido en litio permitieron establecer su esencialidad en los animales y el hombre. A mediados de los 70s, Patt, Pickett y O'Dell [49] diseñaron una dieta baja en litio y determinaron por primera vez alteraciones importantes en los tiempos de concepción, gestación, peso al nacer y sobrevivencia de las crías provenientes de ratas deficientes en litio. A pesar de que la tasa de crecimiento y el comportamiento de las ratas no se modificaron con respecto a animales mantenidos con una dieta estándar, la reducida supervivencia posnatal y el tamaño disminuido de las crías se mantuvo por varias generaciones. Curiosamente, ratas adultas deficientes en litio retuvieron rangos normales del metal en las glándulas pituitaria y adrenal, sugiriendo que esos órganos requieren litio diferencialmente para funciones aún no determinadas. A la fecha no hay estudios concluyentes al respecto.

Ensayos independientes confirmaron que a diferencia de las glándulas endócrinas, los tejidos, incluyendo sangre, cerebro, hígado, riñón, bazo, y corazón, reducen su contenido de litio en un 20-50% a consecuencia de la deficiencia nutricional. Otros estudios observaron retención marcada de litio no sólo en la glándula adrenal y pituitaria sino también en hipocampo, glándula mamaria, ovario y tiroides y en menor medida en timo y páncreas. En particular, revelaron que el hueso tiene la capacidad tanto de retener como de liberar litio a la circulación [1].

Ensayos en ratas permitieron evaluar el efecto reversible de la deficiencia de litio en parámetros conductuales, mostrando que la respuesta disminuida en la actividad motora y las determinaciones experimentales de dolor en modelos de miedo-evitación, se normalizan como consecuencia de la suplementación de litio en la ingesta.

3.3. Fuentes de litio y consumo dietario en seres humanos

La agencia para la protección ambiental de Estados Unidos estimó que la ingesta diaria de litio necesaria para un adulto normal de 70 kg debe ser entre 0.65 y 3.1 mg. En general, se considera que las dietas ricas en granos y vegetales proveen más litio que aquellas ricas en proteínas animales. Sin embargo, debido a la distribución dispar del litio en la corteza terrestre, una dieta predominantemente vegetariana no es necesariamente rica en litio, de allí a que el consumo dietario promedio en distintas poblaciones pueda variar en un amplio rango. El agua de red y las bebidas comerciales pueden contribuir significativamente al total de la ingesta de litio.

Existe poca información en cuanto a la cantidad de litio presente en el agua que consumen las poblaciones de algunas regiones y los efectos que este elemento pueda tener en la salud. En algunas regiones de Estados Unidos el nivel de litio en el agua de red puede alcanzar 170 g/L. En Argentina no hay datos oficiales sobre el consumo de litio en la población. Sin embargo, en la provincia de Salta se han reportado niveles elevados de litio junto a otros metales como el arsénico no solo en el agua de red sino también en la orina de seres humanos. Es probable que los efectos en los adultos que consumen agua enriquecida en litio puedan ser similares a los efectos adversos ocasionados en tiroides y riñón como consecuencia de la administración farmacológica del mismo en pacientes maníaco-depresivos [50]. Es importante destacar que la cantidad de litio que usualmente se ingiere a través del agua equivale aproximadamente a la décima parte de la dosis diaria recomendada en psiquiatría. Sin embargo, es difícil determinar de qué manera el litio repercute en la salud de aquellas personas adultas sometidas a una dieta incrementada en litio, incluso desde antes de nacer.

Se ha determinado que los niveles de litio en el cuero cabelludo humano y el pelo animal representan un método no invasivo para determinar la ingesta de litio ya que reflejan el promedio de la ingesta de litio biodisponible por períodos que van de semanas a meses. Sin embargo, la proporcionalidad de esta medida no se extiende a la toma de litio farmacológica, de allí a que mediciones en el cabello no puedan utilizarse como confirmación de la ingesta en pacientes que reciben tratamiento con carbonato de litio [1].

3.3.1. Distribución en órganos y tejidos

La absorción del litio ingerido como sal soluble ocurre en el intestino delgado a través de los canales de sodio. Se absorbe y se distribuye uniformemente en el agua corporal, con sólo una pequeña diferencia de concentración entre los niveles intra y extracelulares, y finalmente se excreta por vía renal. Estudios realizados en autopsias de individuos adultos han puesto en evidencia que el cerebelo retiene más litio que otros órganos, seguido por el cerebro y el riñón. Durante el desarrollo embrionario, los niveles de litio alcanzan los valores máximos en el primer trimestre de gestación y disminuyen a medida que avanza el embarazo. Al final del tercer trimestre, la concentración de litio en el feto se reduce a un tercio de la inicial. Mediciones de los niveles de litio en humanos revelaron algunas diferencias de género difíciles de interpretar, como un mayor contenido de litio en el cerebelo, cerebro, riñón y corazón de las mujeres con respecto a los hombres sin cambios apreciables en el hígado, los pulmones y la glándula tiroidea.

3.3.2. Deficiencia y suplementación de litio en humanos

El consumo de niveles bajos de litio en humanos se ha asociado tradicionalmente con alteraciones conductuales y aumento de la agresividad. Considerando que la deficiencia generalmente no alcanza los niveles de severidad observados en los modelos experimentales de animales deficientes en litio, se espera que los síntomas sean más suaves y/o se manifiesten a través de anormalidades conductuales

más que fisiológicas. La deficiencia en humanos no sólo puede ser atribuida al consumo de una dieta baja en litio sino también a acciones secundarias que ocurren como consecuencia de enfermedades como aquellas que afectan al riñón.

Numerosos estudios de correlación han apoyado la idea de que la ingesta inadecuada de litio puede ocasionar defectos conductuales [51,52]. Asimismo, la suplementación con litio en personas normales parece mejorar el estado de ánimo y bienestar emocional. En base a esto, se considera que asegurar una ingesta adecuada de litio para la población en general puede proveer beneficios sustanciales para la salud. En particular, se recomienda la suplementación con litio en personas que subsisten con dietas especiales como dietas de fórmula definida y/o nutrición parenteral. La suplementación es también recomendada en poblaciones que residen en áreas naturalmente bajas en el contenido de litio, teniendo en cuenta que las necesidades de litio pueden ser aún mayores frente al esfuerzo físico o la presencia de ciertas patologías.

Se ha destacado que el efecto estimulador del ánimo frente a la suplementación con litio puede estar relacionado con un aumento en la actividad de la enzima monoamino oxidasa, cuya actividad está a su vez disminuida frente a la deficiencia de litio; o al transporte de folato y vitamina B12 en células cerebrales, el cual es inhibido por la deficiencia de litio y restituido por su suplementación [1].

CONCLUSIONES

Los datos bibliográficos presentados en este capítulo demuestran que el mecanismo de acción del litio es extraordinariamente complejo, multifactorial y fuertemente interrelacionado con las funciones de otros elementos, drogas, enzimas, hormonas, vitaminas y factores de crecimiento. Pese a que la mayoría de los efectos biológicos del litio se han observado como resultado de la administración terapéutica, también se han visto manifestaciones a nivel nutricional tanto en plantas como animales. El hecho que las concentraciones de litio embrionarias sean más elevadas durante el desarrollo fetal humano temprano sugiere que el litio es específicamente necesario, aunque su mecanismo de acción aun no esté claramente definido.

La interacción del litio con vías clásicas de señalización intracelular presentes en todos los organismos eucariotas ha proporcionado la base molecular para entender su amplio y conocido papel en el metabolismo celular, las respuestas protectoras a estrés, la especificación y mantenimiento de linaje, la proliferación y la diferenciación en una variedad de tipos celulares. Los efectos biológicos del litio son variados tanto en el corto plazo, con cambios en vías de transducción, como en el largo plazo, con cambios selectivos en la expresión de genes y patrones de comportamiento. Algunas de las acciones biológicas del litio pueden ser atribuidas a su poder polarizante, y su capacidad de desplazar y sustituir al sodio, potasio, magnesio y calcio de sus sitios de unión a membranas o enzimas. Aunque la investigación actual apoya la idea de que GSK3 y las enzimas del metabolismo de fosfoinosítidos son fuertes candidatos para mediar los efectos del litio en células de mamíferos en general, se requieren investigaciones

particulares y detalladas para dilucidar el mecanismo de acción y el *target* molecular del litio en cada modelo de estudio. Ensayos en los que se bloquea por manipulación genética, o se inhibe farmacológicamente la actividad de un blanco determinado (por ejemplo GSK3), han sido efectivos en la identificación del mecanismo de acción. Los resultados promisorios recientemente reportados en el área de neuroprotección y neuroregeneración han revitalizado la potencialidad de uso de las terapias de litio en aplicaciones clínicas alternativas a las tradicionalmente conocidas para tratar desordenes psiquiátricos.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece la contribución de Priscilla Calva en las tareas de traducción. Paula V. Monje recibió financiamiento de las siguientes instituciones: The Craig H. Nielsen Foundation, The Miami Project to Cure Paralysis and The Buoniconti Fund. Gonzalo Piñero es becario doctoral del CONICET y docente de la Facultad de Farmacia y Bioquímica de la Universidad de Buenos Aires (FFyB – UBA). Recibió una beca del Programa BecAr para realizar una estadía en Miami, en el laboratorio de la Dra. Monje. Patricia Setton-Avruj es Profesora de la FFyB – UBA, e investigadora del CONICET. Recibió financiamiento del CONICET y de la UBA.

REFERENCIAS

- [1] G.N. Schrauzer, *J. Am. Coll. Nutr.* **21**, 14 (2002).
- [2] T. Bschor, *Drugs* **74**, 855 (2014).
- [3] H. Li, Q. Li, X. Du, Y. Sun, X. Wang, G. Kroemer, K. Blomgren & C. Zhu, *J. Cereb. Blood Flow Metab.* **31**, 2106 (2011).
- [4] O. Cabrera, J. Dougherty, S. Singh, B.S. Swiney, N.B. Farber & K.K. Noguchi, *Brain Res.* **1545**, 54 (2014).
- [5] P. De Sarno, R.C. Axtell, C. Raman, K.A. Roth, D.R. Alessi & R.S. Jope, *J. Immunol.* **181**, 338 (2008).
- [6] K. Huo, Y. Sun, H. Li, X. Du, X. Wang, N. Karlsson, C. Zhu & K. Blomgren, *Mol. Cell. Neurosci.* **51**, 32 (2012).
- [7] M.L. Yang, J.J. Li, K.F. So, J.Y. Chen, W.S. Cheng, J. Wu, Z.M. Wang, F. Gao & W. Young, *Spinal Cord.* **50**, 141 (2012).
- [8] J. Dill, H. Wang, F. Zhou & S. Li, *J. Neurosci.* **28**, 8914 (2008).
- [9] C.A. Lazzara & Y.H. Kim, *Front. Neurosci.* **9**, 403 (2015).
- [10] B.S. Diniz, R. Machado-Vieira & O.V. Forlenza, *Neuropsychiatr. Dis. Treat.* **9**, 493 (2013).
- [11] Z. Zhu, J. Yin, J. Guan, B. Hu, X. Niu, D. Jin, Y. Wang & C. Zhang, *Febs J.* **281**, 5371 (2014).
- [12] J.S. Kim, M.Y. Chang, I.T. Yu, J.H. Kim, S.H. Lee, Y.S. Lee & H. Son, *J. Neurochem.* **89**, 324 (2004).
- [13] H. Su, W. Zhang, J. Guo, A. Guo, Q. Yuan & W. Wu, *J. Neurochem.* **108**, 1385 (2009).
- [14] M. Arioka, F. Takahashi-Yanaga, M. Sasaki, T. Yoshihara, S. Morimoto,

- M. Hirata, Y. Mori & T. Sasaguri, *Biochem. Pharmacol.* **90**, 397 (2014).
- [15] R.T. Timmer & J.M. Sands, *J. Am. Soc. Nephrol.* **10**, 666 (1999).
- [16] V.E. Iurinskaia, A.V. Moshkov, T.S. Goriachaia & A.A. Vereninov, *Tsitologiya* **55**, 703 (2013).
- [17] N.H. Holstein-Rathlou, *Kidney Int. Suppl.* **28**, S4 (1990).
- [18] G. Piñero, R. Berg, N.D. Andersen, P. Setton-Avruj & P.V. Monje, *Mol. Neurobiol.* (2016).
- [19] R.S. Jope, *Trends Pharmacol. Sci.* **24**, 441 (2003).
- [20] S. Sarkar, R.A. Floto, Z. Berger, S. Imarisio, A. Cordenier, M. Pasco, L.J. Cook & D.C. Rubinsztein, *J. Cell. Biol.* **170**, 1101 (2005).
- [21] M.J. Berridge, C.P. Downes & M.R. Hanley, *Cell* **59**, 411 (1989).
- [22] L. Morgan, K.R. Jessen & R. Mirsky, *J. Cell. Biol.* **112**, 457 (1991).
- [23] K.M. Brown & D.K. Tracy, *Ther. Adv. Psychopharmacol.* **3**, 163 (2013).
- [24] L. Mann, E. Heldman, G. Shaltiel, R.H. Belmaker & G. Agam, *Int. J. Neuropsychopharmacol.* **11**, 533 (2008).
- [25] W.H. Lien & E. Fuchs, *Genes Dev.* **28**, 1517 (2014).
- [26] S. Hoppler & C.L. Kavanagh, *J. Cell. Sci.* **120**, 385 (2007).
- [27] J.G. Pizarro, J. Folch, J.L. Esparza, J. Jordan, M. Pallas & A. Camins, *J. Cell. Mol. Med.* **13**, 3906 (2009).
- [28] D. Trnski, M. Sabol, A. Gojevic, M. Martinic, P. Ozretic, V. Musani, S. Ramic & S. Levanat, *Biochim. Biophys. Acta.* **1852**, 2574 (2015).
- [29] F. Zassadowski, K. Pokorna, N. Ferre, F. Guidez, L. Llopis, O. Chourbagi, M. Chopin, J. Poupon, P. Fenaux, R. Ann Padua, M. Pla, C. Chomienne & B. Cassinat, *Leukemia* **29**, 2277 (2015).
- [30] Y. Motoi, K. Shimada, K. Ishiguro, & N. Hattori, *ACS Chem. Neurosci.* **5**, 434 (2014).
- [31] C.T. Mendes, F.B. Mury, E. de Sa Moreira, F.L. Alberto, O.V. Forlenza, E. Dias-Neto & W.F. Gattaz, *Eur. Arch. Psychiatry Clin. Neurosci.* **259**, 16 (2009).
- [32] L. Avrahami, D. Farfara, M. Shaham-Kol, R. Vassar, D. Frenkel & H. Eldar-Finkelman, *J. Biol. Chem.* **288**, 1295 (2013).
- [33] J.A. Gomez-Sanchez, L. Carty, M. Iruarrizaga-Lejarreta, M. Palomo-Irigoyen, M. Varela-Rey, M. Griffith, J. Hantke, N. Macias-Camara, M. Azkargorta, I. Aurrekoetxea, V.G. De Juan, H.B. Jefferies, P. Aspichueta, F. Elortza, A.M. Aransay, M.L. Martinez-Chantar, F. Baas, J.M. Mato, R. Mirsky, A. Woodhoo & K.R. Jessen, *J. Cell. Biol.* **210**, 153 (2015).
- [34] S.A. Sapek, Lithium content in profiles of organic soils, en *Proceedings 4. Spurenelement Symposium*, M. Anke, H. Braünlich & C. Brückner (Eds.), VEB Kongressdruck, Jena, 1983, pp. 6-39.
- [35] J. Lambert, Lithium content in the grassland vegetation, en *Proceedings 4. Spurenelement Symposium*, M. Anke, H. Braünlich & C. Brückner (Eds.), VEB Kongressdruck, Jena, 1983, pp. 32-38.
- [36] L. Jiang, L. Wang, S.Y. Mu & C.Y. Tian, *Flora Morphol. Distrib. Funct. Ecol. Plants.* **209**, 285 (2014).
- [37] V.G.R. Bradford, Lithium, en *Diagnostic Criteria for Plants*, H.D. Champan (Ed.), Univ. of Cal. Div. of Agr. Sci., 1966, pp. 218-224.

- [38] B. Hawrylak-Nowak, M. Kalinowska & M. Szymanska, *Biol. Trace Elem. Res.* **149**, 425 (2012).
- [39] A. Kabata-Pendias & A.B. Mukherjee, *Trace Elements from Soil to Human*, Springer, Berlin, 2007.
- [40] M.J. Berridge, *Nature* **361**, 315 (1993).
- [41] M.A. Naranjo, C. Romero, J.M. Belles, C. Montesinos, O. Vicente & R. Serrano, *Planta* **217**, 417 (2003).
- [42] H. Aral & A. Vecchio-Sadus, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **70**, 349 (2008).
- [43] X. Li, P. Gao, B. Gjetvaj, N. Westcott & M.Y. Gruber, *Plant Sci.* **177**, 68 (2009).
- [44] M. Kalinowska, B. Hawrylak-Nowak & M. Szymanska, *Biol. Trace Elem. Res.* **152**, 251 (2013).
- [45] S. Harpaz-Saad, T. Azoulay, T. Arazi, E. Ben-Yaakov, A. Mett, Y.M. Shibolet, S. Hortensteiner, D. Gidoni, A. Gal-On, E.E. Goldschmidt & Y. Eyal, *Plant Cell* **19**, 1007 (2007).
- [46] M. Kielczykowska, K. Pasternak, I. Musik & J. Wroniska, *Ann. Univ. Mariae Curie Sklodowska Med.* **59**, 140 (2004).
- [47] S. Efrati, M. Averbukh, S. Berman, L. Feldman, V. Dishy, L. Kachko, J. Weissgarten, A. Golik & Z. Averbukh, *Nephrol. Dial. Transplant.* **20**, 65 (2005).
- [48] F. Oktem, F. Ozguner, O. Sulak, S. Olgar, O. Akturk, H.R. Yilmaz & I. Altuntas, *Mol. Cell Biochem.* **277**, 109 (2005).
- [49] E.L. Patt, E.E. Pickett & B.L. O'Dell, *Bioinorg. Chem.* **9**, 299 (1978).
- [50] M. Khan & R.S. El-Mallakh, *Int. J. Psychiatry Med.* **50**, 290 (2015).
- [51] G.N. Schrauzer, K.P. Shrestha & M.F. Flores-Arce, *Biol. Trace Elem. Res.* **34**, 161 (1992).
- [52] G.N. Schrauzer & K.P. Shrestha, Lithium in Drinking Water and the Incidences of Crimes, Suicides, and Arrests Related to Drug Addictions, en *Lithium in Biology and Medicine*, G.N. Schrauzer & K.-F. Klippel (Eds.), Verlag Chemie, Weinheim, 1991, pp.189-203.

SEGUNDA PARTE

Aplicaciones del litio

CAPÍTULO 1

LITIO EN MEDICINA Y FARMACOLOGÍA

Enrique J. Baran

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP),
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
Bvd.120 N° 1465,1900-La Plata, Argentina
(E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar)

y

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales,
Av. Alvear 1711, 4° piso, 1014-Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Se presenta una síntesis de la aplicación de compuestos de litio en el tratamiento de psicosis maniáco-depresivas. Asimismo, se discuten algunos aspectos prácticos de esas terapias y se hacen comentarios sobre la toxicidad y efectos colaterales de las mismas y se analizan sus posibles mecanismos de acción. Finalmente, se analizan algunas otras aplicaciones recientes de compuestos de litio en medicina.

Palabras clave: Compuestos de litio; psicosis maniáco-depresivas; toxicidad y efectos colaterales; mecanismos de acción del litio; otras aplicaciones del litio en medicina.

Abstract

Lithium in Medicine and Pharmacology. A short review on the application of lithium compounds in the treatment of manic-depressive psychosis is presented. Some practical aspects of these therapies, and on its toxicity and side-effects as well as on its possible mechanisms of action are discussed. Finally, some recent aspects of other medical applications of lithium are analyzed.

Keywords: Lithium compounds; manic-depressive psychosis; toxicity and side-effects; mechanisms of action of lithium; other applications of lithium in medicine.

INTRODUCCIÓN

Diversos compuestos de litio se han venido utilizando en Medicina desde hace más de 150 años, inicialmente para el tratamiento de la gota y ciertas enfermedades reumáticas. La detección de la presencia de litio en diversas aguas y baños termales de

Europa, considerados como curativos, llevó a asociar este elemento con este tipo de tratamientos que tuvieron gran auge hacia fines del siglo XIX [1-4]. Asimismo, el descubrimiento de la actividad sedante de ciertos bromuros inorgánicos y la particularmente efectiva actividad del LiBr, volvió por un tiempo a dirigir la atención hacia el elemento, aunque posteriormente se asoció esta actividad sólo con el anión [1,2]. De todas maneras, el LiBr parece haber sido utilizado también por breve tiempo, en el tratamiento de epilepsia [5].

Alrededor de 1930 se reconoció que era beneficioso para pacientes hipertensos o con problemas cardíacos, reducir drásticamente el consumo de sal (cloruro de sodio). Lógicamente, una desventaja de esta propuesta era el poco gusto de las comidas preparadas con exclusión de sal. Debido a ello se iniciaron ensayos y pruebas en búsqueda de sustitutos apropiados para el sazónamiento de las comidas, encontrándose que soluciones de cloruro de litio, a veces con pequeños agregados de ácido cítrico y/o yoduro de potasio, cumplían muy bien con esa necesidad.

Después de algunos estudios, varios de estos productos fueron liberados al mercado en los EEUU de NA, hacia fines de la década de 1940. Su uso, sin control ni restricciones, provocó varias muertes por intoxicación con litio y generó un gran pánico en la población [1,2]. Se sabe actualmente, que precisamente los pacientes con problemas cardiovasculares constituyen un grupo de riesgo particularmente propenso a la intoxicación con litio [1,2]. El mencionado pánico y su prolongación a través del tiempo tuvieron un efecto largamente negativo en la historia subsecuente del litio y sus aplicaciones farmacológicas.

En la misma época, John F.J. Cade (1912-1980), un psiquiatra australiano, sin conocer los casos arriba comentados, realizaba una serie de estudios sobre el tratamiento de manías depresivas mediante el empleo de sales de litio. Estos estudios, realizados por un psiquiatra desconocido que trabajaba en un pequeño y oscuro hospital psiquiátrico australiano, lamentablemente fueron además publicados en una revista de circulación muy limitada, fuera de su Australia nativa [6], y pasaron casi inadvertidos.

Afortunadamente, el trabajo llamó la atención de un pequeño número de médicos psiquiatras europeos, en particular de Mogens Schou (1918-2005), de la Universidad de Aarhus en Dinamarca, quien rápidamente retomó estas experiencias, demostrando que el litio podía ser usado sin inconvenientes, aun trabajando en dosis más bajas que las reportadas por Cade y estas observaciones ayudaron a introducir rápidamente estas terapias basadas en litio, en la comunidad médica mundial.

El trabajo inicial de Cade, y los inmediatamente posteriores de Schou sobre el uso de sales de litio en el tratamiento de pacientes maníaco-depresivos, constituyeron la primera demostración de que un procedimiento químico podía ser utilizado en la reversión de síntomas de un desorden psiquiátrico.

Hasta ese entonces las únicas drogas conocidas para el tratamiento de esos desórdenes eran narcóticos, drogas alucinógenas o drogas que afectaban el sueño. Pero,

ninguna de esas drogas produce cambios en los procesos patológicos asociados a esos desórdenes psíquicos. En ese contexto el litio significó una verdadera revolución, debido a que mostró por primera vez un camino para la comprensión de un desorden psíquico en términos moleculares y a la posibilidad del tratamiento de desórdenes mentales. Hasta ese momento, las enfermedades psiquiátricas se consideraban como diferentes a las enfermedades somáticas y como independientes de influencias bioquímicas [4,7].

1. Psicosis maniaco-depresivas

Las psicosis maniaco-depresivas se caracterizan por la aparición de episodios recurrentes de depresión entre los cuales se intercalan períodos de manía. Estos desórdenes ocurren más frecuentemente en mujeres que en varones y, predominantemente, después de la menopausia. La depresión está usualmente caracterizada por falta de energía, lentitud en el pensamiento y en el habla, disminución de la autoestima y frecuentes deseos de suicidio. En contraste, durante la fase maníaca el individuo se torna hiperactivo, habla rápidamente y se siente contento, asimismo suele distraerse o tornarse agresivo con facilidad [1].

Usualmente se reconocen tres tipos de desórdenes afectivos periódicos. El tipo bipolar presenta tanto depresión como manía, el tipo unipolar o recurrente, presenta sólo depresiones. Un tercer tipo lo constituyen los desórdenes esquizo-afectivos, que afectan especialmente el estado de ánimo [1].

1.2. Uso clínico de compuestos de litio

Inicialmente, los compuestos de litio se consideraron especialmente efectivos en el tratamiento de los desórdenes de tipo bipolar, debiendo ser administrados regularmente y por períodos de tiempo relativamente prolongados [1,2]. Asimismo, en estos casos, el litio se mostró rápidamente como muy efectivo en la prevención de suicidios y agresiones auto inflingidas por parte de los pacientes [4,7-9]. Con el correr del tiempo se demostró que también podía ser muy efectivo en el tratamiento de casos de desórdenes de tipo unipolar, a veces combinado con otros medicamentos [10].

Por otra parte, también se ha sugerido su uso en el tratamiento de desórdenes emocionales en niños y adolescentes, en patologías agresivas, en el llamado síndrome de tensión pre-menstrual y en casos de alcoholismo y drogadicción [1,2].

1.3. Aspectos prácticos de las terapias basadas en compuestos de litio

En años recientes los tratamientos basados en compuestos de litio han alcanzado una muy amplia difusión y, si bien no existen estadísticas totalmente fehacientes, hacia fines del siglo pasado se estimaba que al menos en los países más desarrollados uno de cada 1.000 habitantes estaba recibiendo este tipo de terapias [11].

Como se ha dicho, los tratamientos con sales de litio son sumamente prolongados y, debido a los peligros de intoxicación, es usual iniciar los tratamientos con incrementos graduales de las dosis utilizadas, acompañadas por frecuentes determinaciones del nivel de litio en suero, hasta encontrar una dosis que establezca el estado de ánimo del paciente dentro de límites normales [1,2]. En muchos pacientes una dosis de carbonato de litio entre 1 y 2 g/día permiten alcanzar un “estado estacionario” satisfactorio. De todas maneras, existen variaciones individuales muy importantes, asociadas con el peso y tamaño del paciente, así como con el funcionamiento renal. Debido a que el litio se elimina totalmente en el ultrafiltrado glomerular, pacientes con función renal disminuida (p. ej., personas mayores) deben recibir dosis mucho más bajas. Por otra parte, es también usual que pacientes jóvenes requieran dosis algo más elevadas [1,2].

De todas formas, el tratamiento requiere controles bastante continuados del nivel de litio así como el control periódico de la función renal y tiroidea, y de los niveles de urea y creatinina. De esta manera se puede llegar a determinar y mantener la dosis mínima efectiva y se reducen los riesgos de intoxicación [1,2]. La necesidad y frecuencia de estos análisis también ha sido motivo de frecuentes debates en la literatura especializada, habiéndose llegado finalmente a la conclusión de que cuando el tratamiento ya está bien encaminado y avanza satisfactoriamente, no es necesario realizarlos en forma demasiado continuada [10].

Las determinaciones de litio en suero tradicionalmente se hacían por espectroscopia de absorción atómica o espectrometría por emisión de llama. Recientemente, también han comenzado a utilizarse electrodos selectivos para ión litio [12].

1.4. Compuestos de litio utilizados en estas terapias

El mercado farmacéutico muestra una variedad de compuestos de litio, con diversos nombres comerciales o denominaciones. Pero desde el punto de vista químico los compuestos actualmente en uso son relativamente pocos. Dentro de las sales inorgánicas encontramos el Li_2CO_3 y el Li_2SO_4 y, entre los compuestos orgánicos, el citrato, el glutamato, el gluconato y el acetato [13]. Entre los nombres más conocidos para estos productos podemos mencionar los siguientes: para el Li_2CO_3 , Carbolith (Canadá), Carbolithium (Brasil), Ceglution (Argentina), Litocarb (Perú), Théralite (Francia), para el Li_2SO_4 , Lithiofor (Suiza), Lithium-Duriles (Alemania) y para el citrato, Litarex (Dinamarca), Lithionate S (USA).

La mayoría de las preparaciones se presentan en forma de tabletas o cápsulas, y sólo unas pocas, fundamentalmente el citrato de litio, se comercializan también en forma de preparaciones líquidas.

La sal más utilizada es el carbonato de litio. De todas formas hay que enfatizar que no existen estudios experimentales exhaustivos y concluyentes que

permitan comparar con exactitud la eficacia relativa de los diferentes compuestos mencionados. Se supone, sin mayor fundamento, que dado que el principio activo es en todos los casos el mismo (el ion Li^+) los efectos de todas sus sales deben ser, esencialmente, equivalentes [1,14]. Sin embargo, diferentes preparaciones de litio difieren en cuanto a los problemas asociados con su aplicación y, eventualmente, en cuanto a sus costos, problema este último que no es trivial dada la magnitud que han alcanzado estos tratamientos a nivel mundial y la larga duración de los mismos.

El primer aspecto a ser evaluado al estudiar las características de un determinado compuesto de litio, son los problemas de toxicidad y los posibles efectos colaterales indeseables.

La incidencia de ambos factores se relaciona con los niveles absolutos de litio en suero y con la fluctuación de estos niveles [14]. Dado que el Li^+ se absorbe y se excreta muy rápidamente, no es fácil de mantener un nivel constante del mismo en los tejidos. Así por ejemplo, su nivel en suero tiende a incrementarse abruptamente inmediatamente después de la administración y luego declina, también muy rápidamente [14].

Dado que las sales de litio no son patentables, algunas compañías farmacéuticas han introducido formulaciones de cesión-retardada, con las que aparentemente se logra evitar los mencionados picos de concentración así como una distribución más homogénea del Li^+ en el tiempo.

1.5. Efectos colaterales y toxicidad

Efectos colaterales menores son comunes en el comienzo de todos los tratamientos con sales de litio, aunque generalmente desaparecen al cabo de unas pocas semanas. El efecto más usual suele ser un ligero temblor de las manos; a largos plazos suele observarse hipotiroidismo. Algunos síntomas que a menudo preanuncian toxicidad son vómitos y diarreas frecuentes, temblor permanente de manos, vértigo y cansancio, así como dificultades en el habla [1,2,4]. Efectos serios de intoxicación son bastante inusuales, a menos que las terapias no estén bien controladas [4]. Las sobredosis de litio usualmente producen diarreas severas, pero son fácilmente controlables a menos que el paciente no restrinja la dosis [4,12].

Algunos otros efectos colaterales transitorios, no tóxicos, tales como sequedad en la boca o náuseas son observables frecuentemente aún en casos en que las concentraciones de litio se encuentran en rangos terapéuticos. En tratamientos prolongados suelen aparecer, además, desórdenes dermatológicos e hipotiroidismo. Casos de hiperparatiroidismo han sido reportados como efectos tardíos después de varios años de tratamiento [15].

1.6. Mecanismos de acción del litio

A pesar de que los compuestos de litio se vienen utilizando desde hace ya más de medio siglo para el tratamiento de desórdenes psiquiátricos, los mecanismos específicos mediante los cuales el litio genera los efectos mencionados todavía no están claramente comprendidos [16,17].

Inicialmente, y en base a argumentos puramente químicos se sugirió que el Li^+ podría competir o interferir con sistemas dependientes de Na^+ , K^+ , Ca^{2+} o Mg^{2+} . Y, en especial, teniendo en cuenta la llamada “relación en diagonal” entre Li^+ y Mg^{2+} , discutida en el Cap. 6 de la Primera Parte de este texto, la interacción entre estos dos elementos debería ser considerada como prioritaria [1,18]. Sin embargo, muy pronto se hizo claro de que el problema era mucho más complejo e intrincado, como también quedó muy bien esbozado a lo largo del Cap. 8 de la Primera Parte.

Sabemos actualmente que el litio es capaz de inhibir un gran número de sistemas enzimáticos, de manera tal que resulta bastante improbable que su acción pueda ser asociada a la interacción con un blanco único. Esta situación permite presumir que sus efectos seguramente se derivan de múltiples interacciones farmacológicas. Y, como debido a sus características iónicas, puede atravesar rápidamente todas las membranas, ganando rápido y fácil acceso a muchos sitios importantes de control, puede afectar diverso tipo de procesos [16,18].

Todos los estudios realizados hasta ahora han reforzado claramente esta última aseveración, mostrando que el litio participa en un complejo conjunto de acciones que involucran tanto neurotransmisión como caminos de señalización celular. Un aspecto interesante es que sus efectos terapéuticos y neuroprotectivos son más pronunciados en la presencia de patologías. Por ejemplo, en estudios con pacientes no-psiquiátricos los efectos del litio parecen ser perjudiciales, pero en pacientes con desórdenes bipolares, sus efectos a largo plazo aparecen como beneficiosos. En forma similar, cuando los niveles de neurotransmisores tales como dopamina o glutamato aumentan dramáticamente en casos de manía, el litio es capaz de contrabalancear estos cambios, estabilizando la neurotransmisión mientras que en ausencia de patología genera incrementos en los niveles basales de estas sustancias excitadoras. De igual manera, el litio es capaz de remover inositol de diferentes regiones cerebrales, pero únicamente en aquellos casos en que sus niveles están significativamente incrementados, en casos de manía o depresión [17].

También está bastante claro, que los cuadros de desórdenes bipolares pueden asociarse con algún tipo de desbalance de los neurotransmisores, a interrupciones en los caminos de señalización de transducción y a ciertas anomalías en la expresión genética [16]. Asimismo, algunos aspectos en la compleja acción del litio en el tratamiento de esto desórdenes vienen emergiendo con cierta claridad y pueden ser resumidos en las siguientes breves ideas centrales [16,17,19]:

- La modulación de los neurotransmisores por litio parece reajustar los balances entre actividades excitatorias e inhibitorias, y el decrecimiento de la actividad de glutamato, parece contribuir a la neuroprotección.

- El litio parece modular la señalización que de alguna manera impacta sobre el citoesqueleto, un sistema dinámico que contribuye a la plasticidad neural, a varios niveles, incluyendo la glucógeno sintasa quinasa-GSK3, la quinasa dependiente del AMP-cíclico y la quinasa proteica C. Todos estos sistemas parecen estar involucrados en la estabilización de los estados de ánimo.

- El litio ajusta de alguna manera las actividades de señalización regulando a los segundos mensajeros, factores de transcripción y expresión genética.

También resulta evidente que la identificación de los blancos moleculares en los tratamientos con litio de duración prolongada podría llegar a conducir a proponer nuevas estrategias psico-farmacológicas y, conjuntamente con la identificación de genes susceptibles, ayudar a mejorar nuestros conocimientos acerca de la patofisiología de estos desórdenes psiquiátricos [16].

2. Otras aplicaciones médicas de compuestos de litio

Durante las últimas dos décadas, y con el descubrimiento de ciertos efectos del litio no relacionados a su uso en psiquiatría, el elemento ha despertado nuevo interés en otras áreas de la farmacología [12]. Varias de ellas se derivan directamente de las modificaciones que el litio puede inducir en los procesos hematopoiéticos, notablemente su estimulación de la leucocitosis [12,20]. En las secciones siguientes analizaremos brevemente algunas de estas nuevas aplicaciones del litio.

2.1. Litio en tratamientos dermatológicos

Entre los efectos colaterales que las terapias de litio utilizadas en el tratamiento de desórdenes psiquiátricos, se ha mencionado frecuentemente la aparición de efectos dermatológicos, tales como erupciones cutáneas y psoriasis, entre otros. Por otra parte, se han observado agravamientos de condiciones dermatológicas pre-existentes pero también efectos positivos en el caso de eczemas y herpes [21]. Esto ha llevado a investigar la posibilidad de la utilización de compuestos de litio para el tratamiento de este tipo de cuadros.

Así, algunos estudios muy detallados han demostrado que aplicaciones tópicas de pomadas a base de succinato de litio resultan muy útiles para el tratamiento de la llamada dermatitis seborreica [4,12,20]. Este tratamiento, en el cual se usan habitualmente pomadas conteniendo 8% de succinato de litio y 0.05 % de sulfato de zinc [22] mostró tener efecto tanto sobre el metabolismo del hongo *Pityrosporum ovale*, normalmente presente en la piel, pero que prolifera excesivamente durante esa condición, y también sobre la inflamación, que es la respuesta habitual a ese ataque fúngico [4,12,20]. Después de cuatro semanas de tratamiento, la piel resulta totalmente recuperada, mostrando la efectividad y el beneficio a largo plazo del mismo [22].

2.2. Litio en tratamientos de SIDA

La droga antiviral Zidovudina (AZT) ha sido utilizada intensivamente en el tratamiento del SIDA, pero su eficiencia está fuertemente limitada por los efectos tóxicos que induce sobre la médula ósea. Experimentos con animales han demostrado que si el AZT se combina con litio, estos efectos tóxicos se reducen notablemente [4,12,20]. Este hallazgo abre una nueva e interesante perspectiva para la utilización médica de compuestos de litio.

2.3. Litio en oncología

La sal de litio del ácido γ -linolénico ha demostrado poseer efectos positivos en la reducción y progreso de cierto tipo de cánceres. Esta actividad se condice también con la observada para el propio ácido orgánico y algunas otras de sus sales [20]. Es posible que la citotoxicidad de este compuesto de litio resulte de una combinación o del efecto individual del ión Li^+ y del ácido graso. En este momento, están en marcha estudios clínicos con este compuesto para el tratamiento de cánceres pancreáticos, un tumor particularmente agresivo y normalmente mortal [20].

Asimismo, se ha encontrado que la sal de litio del ácido γ -linolénico es citotóxica para células infectadas por SIDA, lo que también abre nuevas e interesantes perspectivas para el tratamiento de esa enfermedad [12,20].

2.4. Litio en enfermedades neurodegenerativas

Este es un aspecto que ha comenzado a estudiarse muy recientemente, encontrándose muy claras evidencias de que los tratamientos con litio, pueden ser útiles en el tratamiento de condiciones neurodegenerativas tales como las enfermedades de Partington, Alzheimer y Huntington así como también en el caso de la esclerosis lateral amiotrófica (ELA) [23,24].

Sin embargo, se hace necesario realizar una mayor cantidad de estudios clínicos y experimentales con litio para determinar si las propiedades biológicas y celulares de la droga pueden llegar a constituir un aporte valioso en las estrategias para el tratamiento de este tipo de enfermedades. Parecería que tratamientos basados únicamente en litio no serían eficaces. Sin embargo, el uso de bajas dosis de litio, en combinación con otros agentes terapéuticos, apunta a conformar una ruta profiláctica adecuada para reducir los síntomas y la progresión de enfermedades neurodegenerativas [24].

REFERENCIAS

- [1] E.J. Baran, *Acta Farm. Bonaerense* **7**, 187 (1988).

- [2] N. J. Birch, Lithium in Psychiatry, en *Metal Ions in Biological Systems*, H. Sigel (Ed.), Vol. 14, Marcel Dekker, New York, 1982, pp. 257-313.
- [3] N.J. Birch, *Chem. Rev.* **99**, 2659 (1999).
- [4] N.J. Birch, The Medical Use of Lithium, en: *Metal Ions in Biological Systems*, A. Sigel & H. Sigel (Eds.), Vol. 41, Marcel Dekker, New York, 2004, pp. 305-352.
- [5] M.T. Doig, M.G. Heyl & D.F. Martin, *J. Chem. Ed.* **50**, 343 (1973).
- [6] J.F.J. Cade, *Med. J. Austr.* **36**, 349 (1949).
- [7] S. Gershon & J.C. Soares, *Arch. Gen. Psych.* **54**, 16 (1997).
- [8] A. Cipriani, H. Pretty, K. Hawton & J.R. Geddes, *Amer. J. Psych.* **162**, 1805 (2005).
- [9] K.N. Fountoulakis, E.Vieta, C. Bouras, G. Notaridis, P. Giannakopoulos, G. Kaprinis & H. Akiskal, *Internat. J. Neuropsychopharmacol.* **11**, 269 (2008).
- [10] M. Schou, *Arch. Gen. Psych.* **54**, 9 (1997).
- [11] J. Bramham, Lithium in Biology, en: *Perspectives on Bioinorganic Chemistry*, R.W. Hay, J.R. Dilworth & K.B. Nolan (Eds.), Vol. 4, Jai Press, Stamford, Conn., 1999, pp. 1-50.
- [12] N.J. Birch, Biomedical Uses of Lithium, en: *Uses of Inorganic Chemistry in Medicine*, N.P. Farrell (Ed.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1999, pp. 11-25.
- [13] M. Schou, Lithium Preparations Currently Available, en: *Handbook of Lithium Therapy*, F.N. Johnson (Ed.), MTP-Press Ltd., Lancaster, 1980, pp. 237-242.
- [14] F.N. Johnson, Requirements of an Ideal Lithium Preparation, en: *Handbook of Lithium Therapy*, F.N. Johnson (Ed.), MTP-Press Ltd., Lancaster, 1980, pp. 219-224.
- [15] N.J. Birch & J.D. Phillips, *Adv. Inorg. Chem.* **36**, 49 (1991).
- [16] B. Corbella & E. Vieta, *Acta Neuropsych.* **15**, 316 (2003).
- [17] G.S. Malhi, M. Tanious, P. Das, C.M. Coulston & M. Berk, *CNS Drugs* **27**, 135 (2013).
- [18] M.N. Hughes, *The Inorganic Chemistry of Biological Processes*, 2da. Edic., Wiley, Chichester, 1981.
- [19] R.S. Jope, *Mol. Psych.* **4**, 117 (1999).
- [20] N.J. Birch, *Chem. Rev.* **99**, 2659 (1999).
- [21] R.H. Guy, J.J. Hostýnek, R.S. Hinz & C.R. Lorence, *Metals and the Skin*, Marcel Dekker, New York, 1999.
- [22] D.J. Gould, P.S. Mortimer, C. Proby, M.G. Davis, P.J.W. Kersey, R. Lindskov, A. Oxholm, A.M.M. Strong, E. Hamill, K. Kenicer, C. Green, J.J. Cream, R.J. Clayton, J.D. Wilkinson, A. Davis B.R. Allen, R. Marks, L. Lever, M.Y. Moss, P.F. Morse, S.I. Wright, D.F. Horrobin & J.C.M. Stewart, *J. Am. Acad. Dermatol.* **26**, 452 (1992).
- [23] B. Satler Diniz, R. Machado-Vieira & O.V. Forlenza, *Neuropsych. Dis. Treat.* **9**, 493 (2013).
- [24] C.A. Lazzara & Y.H. Kim, *Front. Neurosci.* **9**, 403 (2015).

CAPÍTULO 2 LITIO EN BATERIAS

Ernesto J. Calvo

INQUIMAE-(CONICET-UBA). Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires
(E-mail: calvo@qi.fcen.uba.ar)

Resumen

Por ser el metal más liviano y el elemento más electropositivo el litio es ideal para almacenar electricidad en forma química, tanto en baterías primarias como secundarias o recargables. En solventes no acuosos la ventana de potencial es mayor que en medio acuoso y por lo tanto la energía acumulada, o sea la capacidad de carga de la batería multiplicada por el valor medio del potencial es muy alta y por la baja densidad del litio la densidad de energía es muy alta. El desarrollo de baterías de ion litio comercializada en 1991 por Sony ha impactado fuertemente en la sociedad por el enorme desarrollo de la electrónica móvil (celulares, tabletas, etc.) y la posibilidad de vehículos eléctricos de gran autonomía dependerá del desarrollo de baterías de ion litio, litio-aire, litio-azufre, etc.

Palabras clave: Litio; batería; intercalación; oxígeno; azufre.

Abstract

Lithium in Batteries. Lithium the lightest metal and the most electropositive element is ideal for the storage of electricity into chemicals, both for primary batteries as well as for secondary or rechargeable batteries. In non aqueous solvents the potential window is wider than in aqueous electrolytes and hence the energy stored, the battery charge capacity multiplied times the average potential is very high. Because of the low density of lithium, the energy density is very high. The development of lithium ion batteries commercialized by Sony in 1991 has had a big impact in society for the development of mobile electronics (cell phones, tablets, etc.) and the lithium ion, lithium-air, lithium-sulphur batteries will eventually enable electric vehicles with long driving range.

Key words: Lithium; battery; intercalation; oxygen; sulphur.

INTRODUCCION

Entre los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía encontramos las baterías primarias y secundarias (recargables) y los supercapacitores. Las baterías almacenan energía química transformando energía eléctrica en energía

química en la carga y viceversa en la descarga. Mientras que en las baterías las reacciones electroquímicas convierten una energía en otra, los supercapacitores por su parte almacenan carga electrostáticamente en la doble capa eléctrica que se establece entre dos conductores de diferente conductividad eléctrica: electrónica (metal, carbón, semiconductor) y conductividad iónica en un electrolito (sal disuelta en un solvente polar) [1].

Es importante señalar algunas magnitudes relevantes en los sistemas de almacenamiento de energía eléctrica: voltaje, capacidad eléctrica, energía, potencia, etc. La capacidad de una batería es la cantidad de carga eléctrica que puede almacenar, p.ej. 1320 miliampère hora (1320 mAh) en una batería de ion litio de un teléfono celular de 3,7 V (Volt) y 4,9 Wh (Watt.hora) de energía se refiere a la carga almacenada 1320 mAh (4752 Coulombios, recordando que un mol de electrones es un Faradio ó 96.485 Coulombios, ó 26,8 Ah), 3,7 V el voltaje de la batería a circuito abierto o sea sin aplicar una carga o resistencia a la misma y 4,9 Wh la energía disponible (17,64 kJoul). La carga almacenada se relaciona con la masa del elemento activo a través de la ley de Faraday, p.ej. 1320 mAh corresponden a 345 mg de litio metálico que cuando se transforman en iones litio y pasan al electrolito liberan esa cantidad de carga. Una batería para una computadora portátil de 10 Ah, en cambio, requiere 26 g de litio, y para un auto eléctrico necesitamos unos 5 kg de litio en las baterías para 85 kWh con una autonomía de 160 kilómetros.

En 1869, 30 años antes del descubrimiento del electrón, Plantè inventó el acumulador de plomo (con electrodos de plomo/sulfato de plomo y plomo/óxido de plomo) que permitió el éxito del automóvil a combustión interna con combustibles fósiles gracias a la ignición electrónica. Sin embargo, el acumulador de plomo tiene muy baja densidad de energía, otro concepto importante en baterías para vehículos eléctricos. O sea la cantidad de energía por masa de batería. El plomo es casi 30 veces más pesado que el litio. La energía disponible en una batería viene dada por la carga y el voltaje de la misma, p.ej. $1,32 \text{ Ah} \times 3,7 \text{ V} = 4,9 \text{ Wh}$.

Además, en el caso de un vehículo eléctrico se requiere potencia (medida en Watt) instantánea en el arranque, o sea el consumo del motor para alcanzar velocidad en un dado tiempo.

En la Fig. 1 mostramos un gráfico donde se compara la densidad volumétrica de energía (tamaño) y la densidad gravimétrica de energía (peso) [2]. Aquí vemos la evolución de las baterías (plomo ácido, níquel cadmio, níquel hidruro y diversas baterías de litio) hacia más pequeñas y más livianas impulsadas fundamentalmente por el desarrollo vertiginoso de la electrónica portátil (teléfonos celulares, tabletas, herramientas eléctricas, etc.)

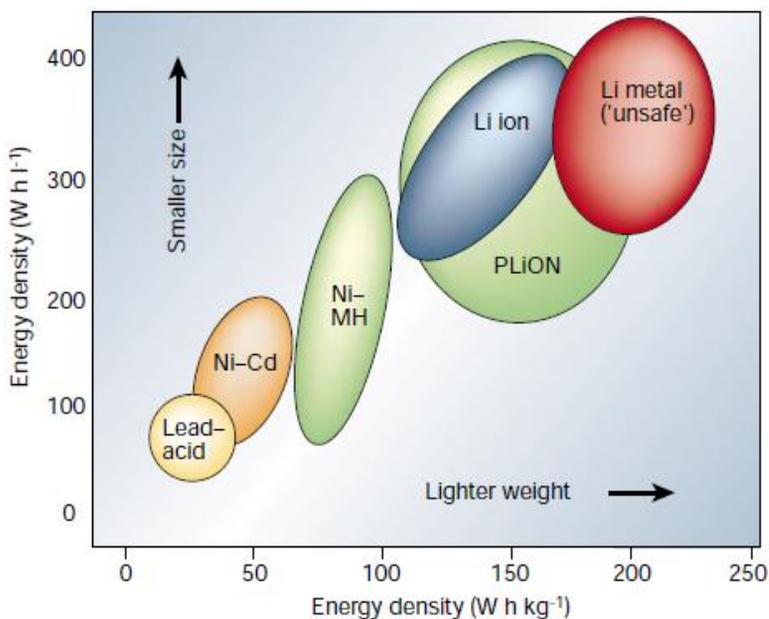
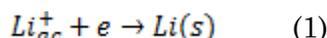


Fig. 1. Densidad de energía volumétrica vs. densidad de energía gravimétrica para distintos sistemas de baterías [2].

El litio es el metal más liviano y el más reactivo con el mayor potencial de electrodo 3,040 V vs. el electrodo normal de hidrógeno. Reacciona con oxígeno formando diversos óxidos, con nitrógeno formando nitruro de litio y descompone el agua formando hidrógeno e hidróxido de litio. Dada la alta reactividad de litio en agua, no se puede medir su potencial electroquímico en soluciones acuosas y debe obtenerse indirectamente. La reacción:



tiene un potencial de reducción respecto del electrodo normal de hidrogeno de -3,040 V. La amalgama de litio es estable en medio acuoso y puede medirse su potencial con un electrodo de referencia adecuado. El potencial del electrodo de litio depende fuertemente del solvente debido a la estabilización del ion litio por solvatación [3]. Así, en la escala del electrodo normal de hidrogeno el potencial de Li^{+}/Li varía en solventes no acuosos utilizados en baterías de litio entre -2.906 en carbonato de propileno, -3,237 en dimetil sulfóxido, -3,163 V en dimetil formamida, etc. dependiendo de las propiedades donadoras del solvente como base de Lewis.

1. Baterías de litio primarias

El litio se utiliza como electrodo negativo en varias baterías de litio de alta energía por su capacidad y alto voltaje. En electrolitos no acuosos orgánicos el litio metálico reacciona con el solvente y la sal para formar una capa delgada que impide que prosiga la reacción, la interfaz sólida de electrolito (SEI del inglés “solid electrolyte interface”), que es permeable a los iones litio pero no es conductora de electrones [4]. La

formación de esta película protectora del litio en carbonatos de alquilo es la razón del éxito y seguridad de las baterías de ion litio.

Otra característica que influyó en el éxito de las baterías de litio es la capacidad del ion litio de entrar en estructuras cristalinas de diversos materiales dando lugar a la inserción o intercalación de iones en materiales en capas. Así, la intercalación de iones litio en grafito, LiC_6 , [5] ha permitido contar con ánodos de litio seguros y la inserción de iones litio en óxidos metálicos como V_2O_5 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , etc. introducida en 1980 por John Goodenough [6] condujeron a la invención de la batería de ion litio comercializada por Sony a partir de 1991 que ha permitido un vertiginoso desarrollo de la electrónica móvil con dispositivos cada vez más pequeños, de mayor capacidad y velocidad de carga como teléfonos celulares, cámaras, tabletas, computadoras portátiles, herramientas eléctricas, etc.

Las baterías primarias de litio son utilizadas en nuestra vida diaria dado que el litio metálico tiene baja densidad ($0,535 \text{ g.cm}^{-3}$), alto potencial, buena conductividad y facilidad para formar aleaciones. El litio metálico se utiliza como electrodo negativo (ánodo) en varias baterías de alta energía y alta densidad volumétrica y gravimétrica de energía.

Tabla 1. Características de diferentes baterías de litio

Batería	Potencial	Cátodo	Anodo	Solvente	Electrolito	Reacción
Li-S	1,7 V	FeS_2	Li	1,3-dioxolano, 1,2-di metoxietano	LiI	$2\text{Li} + \text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{Li}_2\text{S}$ $2\text{Li} + \text{FeS} = \text{Fe} + \text{Li}_2\text{S}$
Li-MnO ₂	2,8 V	MnO_2	Li	PC, DME	LiClO_4 , LiCF_3SO_3	$\text{Li} + \text{MnO}_2 = \text{LiMnO}_2$
Li- CF_x	2,7 V	CF_x	Li	γ -butirolactona PC-DME	LiAsF_6 LiPF_6	$n\text{Li} + (\text{CF})_n = n\text{C} + n\text{LiF}$
Li-SO ₂	2,8 v	C	Li	SO_2 - CH_3CN	LiBr	$\text{Li} + 2\text{SO}_2 = \text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_4$
Li-SOCl ₂	3,6 V	polimero	Li	SOCl_2	LiAlCl_4	$\text{Li} + 2\text{SO}_2\text{Cl}_2 = 4\text{LiCl} + \text{SO}_2$
Li-I ₂	2,8 V	I ₂ , Poly-2-vinil piridina	Li	Electrolito sólido	P2VPy	$2\text{Li} + \text{I}_2 = 2\text{LiI}$
Li-Li ₇ Ag ₂ V ₄ O ₁₁	3.2 V		Li	PC. DME	LiAsF_6	$7\text{Li} + \text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11} = \text{Li}_7\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$

En la Tabla 1 se comparan varias baterías primarias de litio con diferentes componentes, electrolitos, solventes, reacciones químicas, y potenciales. Las baterías primarias de litio entregan corriente hasta que se consumen los materiales activos que en principio se encuentran con alto contenido energético y entregan la diferencia de energía libre con los productos finales en forma de trabajo eléctrico y calor. En las baterías primarias se utilizan solventes no acuosos con muy bajo contenido en agua (< 20 ppm): p.ej. carbonato de propileno (PC), carbonato de etileno (EC), carbonatos alifáticos, butirrolactona entre otros. Los electrolitos ionógenos más utilizados son LiPF_6 , LiClO_4 , bis(trifluorometan-sulfonil)imida de litio, (TFSLI), LiAsF_6 , LiBF_4 en solventes no acuosos con conductividades específicas en el intervalo 10^{-2} a 10^{-3} S.cm⁻¹. Los parámetros importantes en los pares solvente orgánico-electrolito son la constante dieléctrica, viscosidad y el número donador electrónico del solvente definido por Gutmann en 1976 [7]. La conductividad de los electrolitos no acuosos es significativamente menor que la de los electrolitos acuosos por la formación de pares iónicos en solventes de baja constante dieléctrica por lo que disminuye el número de cargas eléctricas móviles en el electrolito. En la selección de los electrolitos deben tenerse en cuenta la estabilidad en un amplio intervalo de potenciales y temperaturas, alta conductividad iónica, baja o nula reactividad con el litio metálico en el electrodo negativo y los materiales del electrodo positivo como también los colectores de corriente (cobre y aluminio).

Entre las baterías que utilizan un electrodo positivo soluble, la batería de litio y cloruro de tionilo, SOCl_2 , tiene un potencial más alto y tiene aplicaciones militares junto con la batería Li-SO_2 que funciona presurizada. La batería Li-I_2 en formato batería moneda es muy estable con una vida de más de 10 años y se utiliza en marcapasos. En la medida que se consume la batería una delgada película de LiI crece sobre el ánodo de litio aumentando la resistencia interna de la batería. La batería Li-FeS_2 tiene bajo potencial y compite con las baterías de Zn-C y las baterías alcalinas, tiene gran estabilidad durante su almacenamiento y puede descargarse a mayor velocidad que las baterías alcalinas.

Las baterías de litio y dióxido de manganeso tiene un potencial a circuito abierto de 3.1-3.0 V y un potencial de descarga de 2.8 V entre -40°C y $+70^\circ\text{C}$ y tienen menor costo que las baterías de Li-CF_x . Las baterías de $\text{Li}_7\text{Ag}_2\text{V}_4\text{O}_{11}$ se utilizan en desfibriladores cardíacos y puede entregar 1-2 Amperes en pulsos de 10 segundos.

2. Baterías de litio secundarias o recargables

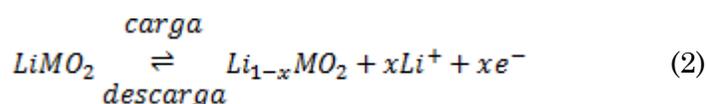
Con el desarrollo de las baterías de ion-litio desapareció el problema de la recarga de electrodos de litio metálico (formación de dendritas, etc.). Estas baterías no usan litio metálico dado que tanto el electrodo negativo como el positivo son materiales de intercalación de litio [8]. El electrodo negativo de grafito de intercalación de litio tiene un potencial de 0.05 V vs. Li/Li^+ . El electrodo positivo es un óxido metálico que también intercala iones litio y su potencial depende del nivel de Fermi del material que viene determinado por la cupla redox del metal de transición [9].

La primera batería de ion-Li fue desarrollada en Japón e introducida al mercado comercial por Sony en 1991 para teléfonos celulares y computadoras portátiles. La introducción de fuentes de poder pequeñas, livianas, compactas con alta energía reemplazó en pocos años las baterías recargables de Ni-Cd y Ni-MH de mayor tamaño y peso produciendo una revolución en la electrónica portátil que cambió hábitos de la población en los últimos 25 años. Estas baterías de ion Li son versátiles y prometen aplicaciones en el almacenamiento de energía y los vehículos eléctricos.

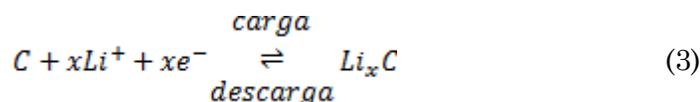
Los iones litio se intercambian entre ánodo y cátodo en un mecanismo conocido como mecedora “rocking chair” no existiendo litio metálico en la batería, lo que la hace más seguras que las baterías que utilizan litio metálico.

Las reacciones de electrodo que ocurren en estas baterías son las siguientes,

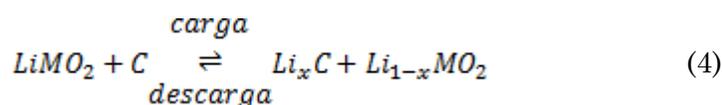
Electrodo positivo:



Electrodo negativo:



Reacción global de la batería:



donde, M = Co, Ni, Fe.

Herold [10] demostró que el litio tiene la propiedad de intercalar en la estructura laminar del grafito, incorporando al ion litio que comparte electrones del material como átomo de litio eliminando la posibilidad del crecimiento de dendritas que pueden cortocircuitar la batería. El grafito es un material relativamente inerte compuesto por placas paralelas de grafeno con carbono sp^2 que interactúan entre sí por fuerzas de van der Waals y cada átomo de litio intercalado entre planos se asocia con un anillo bencénico de seis carbonos. Cuando la estructura de grafito está totalmente cargada con litio, LiC_6 , el electrodo alcanza una capacidad de 372 mAhg^{-1} o 837 mAh.cm^{-3} .

La inserción reversible de litio en la estructura de grafito se conoce como intercalación y el grafito retiene su estructura en el proceso de intercalación/ desintercalación con una pequeña expansión/contracción de la estructura.

El litio se incorpora en el electrodo de grafito desde iones litio durante la primera carga de la batería con una capacidad inicial de 20-90 mAh.g⁻¹, durante ese proceso se forma la capa de electrolito conductora de iones litio o SEI sobre la superficie del grafito [4].

Los iones litio se intercalan reversiblemente en el electrodo positivo en estructuras de ciertos óxidos de metales de transición, como la espinela cúbica LiMn₂O₄, ó los óxidos de estructura laminar LiCoO₂ y LiNiO₂. El primer material de electrodo positivo fue el LiCoO₂ por su alto potencial y capacidad aunque el cobalto es un metal escaso y costoso. Reemplazando parcialmente el cobalto con níquel ha permitido obtener materiales de electrodo positivo con mayor capacidad y menor costo como se muestra en la Tabla 2.

Tabla 2. Materiales de cátodos de inserción de iones Li⁺

Material	Capacidad Específica mAh/g	Potencial vs. Li/Li ⁺
LiCoO ₂	155	3,88
LiNi _{0.7} Co _{0.3} O ₂	190	3,70
LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	205	3,73
LiNi _{0.9} Co _{0.1} O ₂	220	3,76
LiNiO ₂	200	3,55
LiMn ₂ O ₄	120	4,00
LiFePO ₄	170	3,20

La intercalación de iones Li⁺ en la estructura cúbica espinela del LiMn₂O₄ se evidencia por el corrimiento de las reflexiones en un difractograma de rayos X [11].

En 1997 Goodenough introdujo un nuevo material de electrodo positivo con la estructura olivina FePO₄ que permite la inserción de iones litio en canales unidimensionales con una leve variación de la estructura un potencial de 3,45 V vs. Li/Li⁺ para Li_xFePO₄ con 0 ≤ x ≤ 1 [12]. Este material con componentes abundantes y de bajo costo es más estable respecto a los óxidos frente a los solventes orgánicos y dado que tiene un menor potencial de descarga de 3,2 V es más seguro en baterías de ion-litio por su estabilidad química y térmica. Sin embargo dado su baja conductividad eléctrica debe utilizarse en forma de nano-partículas recubiertas por una delgada capa porosa de carbón conductor, o dopando el fosfato de hierro con niobio o magnesio para disminuir su alta resistividad.

En los materiales de cátodo el litio no tiene ninguna actividad de oxidación o reducción, siendo el metal de transición quien cambia su estado de oxidación durante la intercalación/desintercalación de los iones litio que compensan carga en la red cristalina

[9]. De modo tal, que el potencial de estos materiales en la escala de litio viene dado por la estructura electrónica del material, como se aprecia en la Fig. 2.

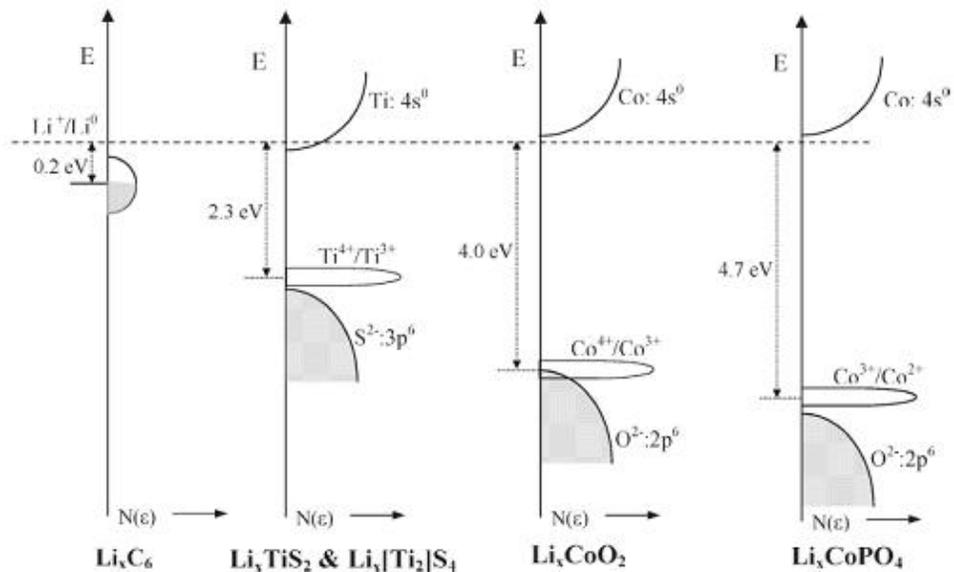
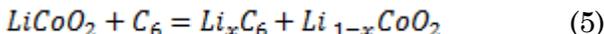


Fig. 2. Diagramas de energía de los electrodos positivos en baterías de ion litio [9].

Los electrolitos utilizados en las baterías de ion litio en solventes no acuosos incluyen carbonato de etileno (EC) combinado con carbonatos de alquilo tales como dimetil carbonato, dietil carbonato (DEC) y etilmetil carbonato (EMC) con sales como LiPF_6 o LiBF_4 para aumentar la conductividad. También se utiliza LiBF_4 con LiBOB y aditivos específicos para secuestrar trazas de agua, o facilitar la formación de la película SEI. El uso de carbonatos es fundamental porque forman películas pasivantes en el electrodo negativo que son buenos conductores de iones litio y evitan la formación de dendritas dado que no conducen electrones [4].

Las baterías de ion litio se arman en estado descargado y en la primera carga o formación de la batería el litio del electrodo positivo migra en el campo eléctrico al ánodo donde se intercala en el grafito y se forma la película superficial SEI al reaccionar el litio metálico con los carbonatos de alquilo. La reacción global de la batería es:



La película protectora SEI consiste en una mezcla compleja de productos insolubles de descomposición del electrolito: LiF , Li_2CO_3 , carbonatos de alquilo y litio, oxalato de litio, especies poliméricas oxigenadas y carbonato de etileno y litio.

3. Baterías de litio avanzadas

La energía específica de una celda electroquímica está dada por el producto de su capacidad específica en Ah/g multiplicada por el voltaje medio de operación, por lo que la combinación del elemento más electropositivo, litio, con alguno de los elementos más electronegativos con bajo peso equivalente como flúor, cloro, oxígeno o azufre permite obtener celdas de mayor densidad de energía. El mayor valor de densidad de energía podría lograrse con el sistema Li-F₂ en términos termodinámicos con un potencial de 6 V y un peso equivalente de aproximadamente 19 g/eq y una energía específica de aproximadamente 6.200 Wh/kg en base al peso de LiF; sin embargo, los sistemas Li-F₂ y Li-Cl₂ son difíciles de implementar debido a la toxicidad y reactividad de los halógenos.

3.1. Baterías de litio-oxígeno

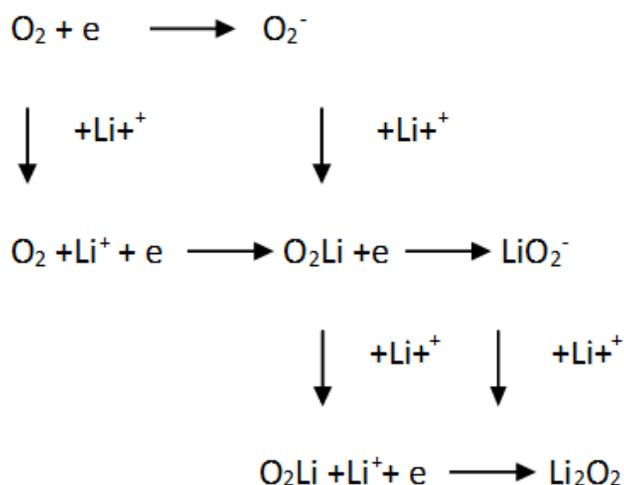
El oxígeno es abundante en la atmósfera (21%) por lo que se desarrollaron baterías de Li-O₂ tanto en medio acuoso como no acuoso, cuya química en medio no acuoso está dada por la reducción de oxígeno molecular y oxidación del litio metálico para dar peróxido de litio u óxido de litio insolubles en solventes orgánicos [13-15]:



Las reacciones ideales de este sistema son la reducción de oxígeno en la descarga (ORR en inglés) y la evolución de oxígeno en la recarga (OER en inglés). El oxígeno no está presente en la batería inicialmente sino que la batería de Li-O₂ “respira” oxígeno de la atmósfera y en el proceso de descarga se incorporan átomos de oxígeno aumentando la masa de la batería en 32 g por Faraday de carga y por ende disminuyendo su densidad de energía progresivamente. En este sentido la batería de Li-O₂ se parece a una celda de combustible pero el producto de la reacción es un sólido insoluble que se acumula en el cátodo a diferencia del agua que se elimina en la celda de combustible.

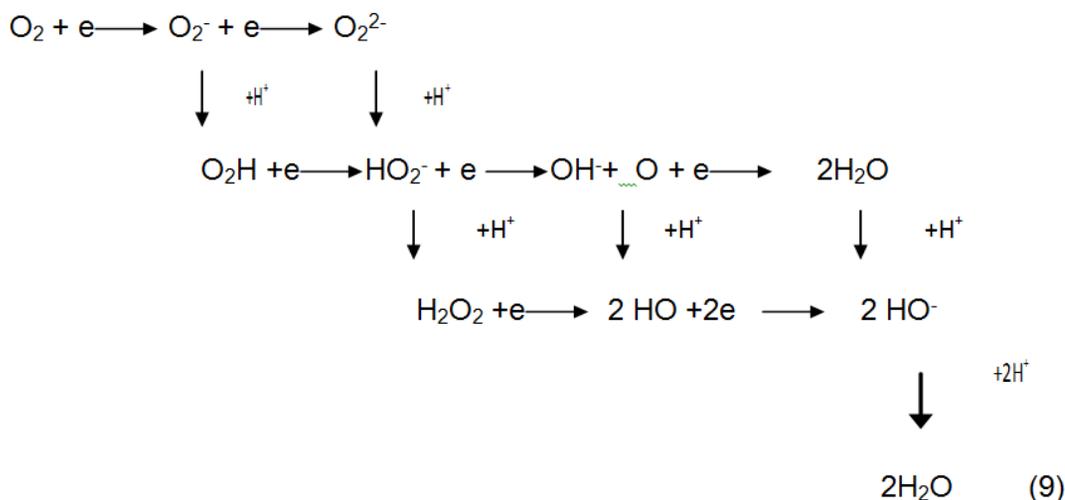
La densidad de energía teórica de esta batería considerando sólo la masa de litio es asombrosa, 11.000 Wh/kg en base a las reacciones anteriores casi tan grande como la densidad de energía de un combustible fósil como la gasolina (13.200 Wh/kg). Si en cambio tenemos en cuenta la masa del cátodo al final de la descarga la densidad de energía es aproximadamente 5.200 Wh/kg en base a la formación de Li₂O. Sin embargo, el peróxido de litio, Li₂O₂ es el producto que se forma predominantemente en el cátodo con una densidad de energía para la batería de Li-O₂ de aproximadamente 3.500 Wh/kg, que aún es alto para una batería recargable [16].

El siguiente esquema de cuadrados muestra las etapas de transferencia de carga (horizontales) y de transferencia de ion litio (verticales) en las posibles etapas elementales de la reacción del cátodo de una batería Li-O₂ [17].

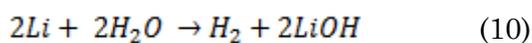


(8)

Comparativamente en medio acuoso, p.ej. en la reacción de reducción de oxígeno en una celda de combustible el rol del litio lo ocupa el protón como se muestra en el siguiente esquema de cuadrados:

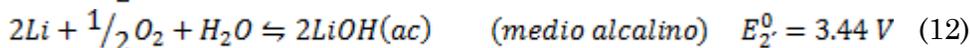
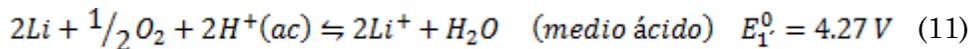


En sistemas acuosos la reactividad del litio con el agua y la protonación de los intermediarios de la reducción de oxígeno complica las reacciones, por lo que es necesario evitar el contacto entre el litio metálico y el agua que liberaría gas hidrógeno por reacción química:



Esto se puede lograr mediante una membrana permeable a los iones litio con alta conductividad iónica específica; sin embargo membranas cerámicas como Nasicon son frágiles y la conductividad de los iones litio es moderada a temperatura ambiente [18].

Las reacciones en un cátodo de Li-O₂ en medio acuoso ácido y alcalino son respectivamente:



En medio alcalino la reacción está limitada por la solubilidad del hidróxido de litio, 5.25 M a 25°C que precipita como monohidrato, LiOH.H₂O dando una densidad de energía de aproximadamente 2.200 Wh/kg y una capacidad 179 mAh/g considerando el consumo de agua en la reacción [13].

La batería de Li-O₂ en medio aprótico fue introducida por Abraham y Jiang [19] en 1996 y su descubrimiento fue casual como lo describe en “A brief history of non-aqueous metal air batteries” [20]. Consiste en un electrodo negativo de litio metálico, un electrolito de sal de litio disuelta en solvente aprótico, un separador (Celgard) y un electrodo positivo poroso de carbón que “respira” oxígeno que difunde del aire en la estructura porosa. Es extremadamente importante impedir que agua y nitrógeno y dióxido de carbono del aire ingresen al cátodo por su reactividad con el litio metálico y con los iones litio. De igual modo la formación de peróxido de litio insoluble y aislador electrónico puede taponar los poros de la estructura de carbón tridimensional impidiendo el intercambio de oxígeno en la carga y descarga.

En el ánodo de litio la formación de la interfaz de electrolito sólido (SEI) protege al metal activo litio de ulterior reacción con el solvente y sal del electrolito a la vez que debe tener buena conductividad de iones litio y ser un buen aislador electrónico. Cuando el solvente es carbonato de propileno o carbonatos de alquilo espontáneamente se forma esta película protectora; sin embargo los carbonatos de alquilo son susceptibles al ataque por intermediarios de la reducción de oxígeno como superóxido y peróxido de litio [15].

En la Fig. 3 se muestra una batería de Li-O₂ donde el oxígeno del aire entra en la estructura carbonácea porosa del electrodo positivo donde toma electrones y se reduce a superóxido y peróxido de acuerdo a las ecuaciones anteriores con iones litio que migran desde el electrodo negativo a través del electrolito.

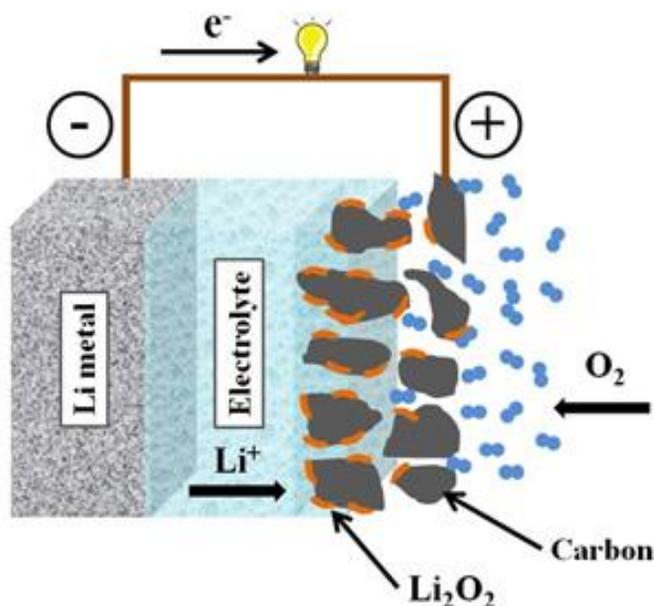


Fig. 3. Esquema de una batería de Li-O₂ en el ciclo de descarga.

Las características del carbón poroso, área superficial, porosidad y estructura de poros, determinan la capacidad del cátodo carbón en mAh/g.

Hay dos aspectos que aún no han podido resolverse en las baterías Li-aire: La pérdida de capacidad en ciclos sucesivos de carga-descarga y el alto sobrepotencial de recarga debido a limitaciones cinéticas en el cátodo de oxígeno [21]. El primer problema de pérdida de capacidad de carga se debe a reacciones espurias que tienen lugar en el cátodo por la alta reactividad de las especies formadas en la reducción de oxígeno, el radical anión superóxido y el peróxido de litio que pueden producir un ataque nucleofílico a los solventes y electrolitos y a la oxidación del carbón. A diferencia de las ecuaciones de la batería ideal, en la práctica se detecta evolución de CO₂ a partir de descomposición del electrolito y solventes y formación en el cátodo de Li₂CO₃, sales de litio de oxoácidos carbonados, LiF, etc. Esto es particularmente importante en baterías donde la relación área de electrodo a volumen de electrolito es muy alta.

Otra consecuencia de la descomposición del depósito insoluble de Li₂O₂ por reacción con el solvente es la formación de productos indeseados en el cátodo como Li₂CO₃ que aumentan el potencial de descomposición en la recarga a más de 4 V vs. Li/Li⁺ donde prácticamente ningún solvente es estable [22]. Se han examinado una variedad de solventes, carbonatos de alquilo, dimetilsulfóxido, éteres y ésteres que coordinan bien al ion Li⁺ por átomos de oxígeno de alta capacidad donadora de electrones, y todos ellos se descomponen siendo los éteres o glicinas los más estables. Asimismo, se han ensayado líquidos iónicos cuyos cationes son también susceptibles de oxidación [23] y además poseen alta viscosidad y baja conductividad eléctrica.

El desafío del desarrollo de baterías de Li-O₂ es la posibilidad de contar con fuentes de energía recargables para vehículos totalmente eléctricos con una autonomía

que supere la de las baterías de ion-litio, de 160 km. IBM ha iniciado un proyecto 500 para alcanzar una autonomía de 500 millas o sea 800 kilómetros entre cargas de la batería pero aún ningún sistema Li-O₂ ha alcanzado un número de ciclos de carga y descarga suficiente para hacerlo práctico y comercializable [24].

En cuanto a las baterías de Li-O₂ en sistemas acuosos que no adolecen de los problemas anteriores, requieren aislar al litio metálico del electrolito acuoso y aún no se cuenta con membranas de alta conductividad a iones litio que soporten las densidades de corriente de una batería real en funcionamiento y al mismo tiempo tengan la estabilidad mecánica adecuada. Se han estudiado catalizadores para la reacción de recarga incluyendo mediadores redox solubles [25,26] como TTF [27], I₂/I₃⁻, ftalocianina de hierro [28], etc.

3.2. Baterías de litio-azufre

Como alternativa a las baterías Li-O₂, se han propuesto baterías formadas por un ánodo de litio y un cátodo de carbono y azufre, con moléculas de S₈ que pueden reducirse a sulfuro de litio, Li₂S según la reacción global [21]:



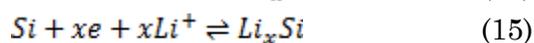
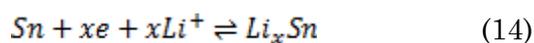
Con una densidad de energía de 2.567 Wh/Kg y 2.800 Wh/L y una capacidad de 1.167 mAh. El azufre es un material de bajo costo y abundante. Sin embargo el uso práctico de esta batería está aún limitado por varios motivos, entre ellos la formación de polisulfuros que pueden difundir hacia el ánodo de litio reduciendo la capacidad y energía y el hecho que el azufre es un aislador eléctrico (conductividad electrónica 5×10^{-30} S/cm) que requiere contacto íntimo con partículas de carbón (25-30% en peso) en el cátodo reduciendo la densidad de energía. Además, la inestabilidad del litio metálico en la interfaz electrodo-electrolito en esta batería.

Los polisulfuros que se forman en el cátodo, S₃⁻, S₅²⁻, S₆²⁻, S₇²⁻, etc. son solubles en los solventes usuales como glicimas (éteres glicólicos como 1,2-dimetoxietano), 1,3-dioxolano y también en óxido de polietileno sólido. Estos polisulfuros tienden a difundir desde el cátodo durante la descarga resultando en pérdida de capacidad, disminuyen la movilidad iónica en el electrolito por aumento de la viscosidad y se reducen en el ánodo de litio [29].

Recientemente se ha propuesto una estrategia para evitar la formación de polisulfuros utilizando partículas de Li₂S recubiertas de carbón preparadas por reducción carbotérmica de Li₂SO₄ sin prácticamente formación de polisulfuros a potenciales por encima de 2,5 V vs. Li/Li⁺ [30].

4. Otros desarrollos en batería de litio

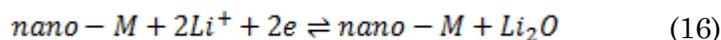
Dada la escasez de metales como cobalto, se buscan materiales abundantes en la corteza terrestre, de bajo costo y bajo impacto ambiental. Actualmente se están desarrollando materiales de ánodo alternativos al grafito como el silicio para baterías de alta densidad de energía. Mientras que la capacidad del grafito es de 372 mAh/g, el silicio y el litio pueden formar aleación $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ con una capacidad teórica de 4200 mAh/g. Sin embargo, su uso práctico en baterías recargables de ion litio está limitada por el enorme cambio de volumen (aprox. 250 veces) durante la carga, mientras que el cambio de volumen del grafito es menos del 20%. Se han ensayado varias morfologías de silicio que toleren el cambio de volumen como nanohilos de silicio, silicio poroso y nanotubos. Análogamente, también el estaño forma aleación con litio con una densidad de energía > 900 mAh/g.



Otro ánodo que se ha investigado es la estructura anatasa del TiO_2 formando nanohilos, nanotubos, etc. para reemplazar al grafito en una nueva generación de baterías recargables. Por ejemplo se ha descrito la transformación de la fase anatasa del TiO_2 en $\text{Li}_{0.59}\text{TiO}_2$ ortorrómbica en longitudes de 6,5 nm en las paredes de nanotubos durante la intercalación de litio con una capacidad de 125 mAh/g [31].

También un material de ánodo para intercalación es el $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) que puede sostener una inserción de litio reversible sin estrés en la estructura con una capacidad de 150-160 mAh/g a 1,5 V vs. Li/Li^+ [32]. Si bien este material es inferior al grafito en capacidad de carga y voltaje, sin embargo es muy rápido y por su alto potencial redox que resulta mayor que los potenciales de reducción de la mayoría de los solventes apróticos no necesita la formación de una película protectora (SEI) para garantizar estabilidad. Una batería con un ánodo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) y un cátodo de LiMn_2O_4 (LMO) tiene un potencial de 2.5 V y una gran estabilidad sobre muchos ciclos de carga-descarga lo que la hace atractiva para almacenar energía en sistemas de electrificación remota con energía solar o eólica.

Finalmente tenemos reacciones de conversión con nanopartículas de óxidos de metales de transición, CoO , CuO , Fe_3O_4 , pueden sufrir reducción reversible en presencia de iones litio [33]:



con cambio total en la estructura. Estas reacciones dan mayor capacidad que la intercalación en el grafito en el intervalo 600–1000 mAh/g.

CONCLUSIONES

El litio es el metal más liviano y el elemento químico más electropositivo por lo que permite el almacenamiento con alta densidad de energía eléctrica en baterías primarias y recargables. Existen diversas tecnologías, la más exitosa comercialmente es la batería de ion litio que ha permitido el gran desarrollo de la electrónica móvil. Otras tecnologías basadas en Li-O₂ y Li-S proyectan mayores capacidades y densidades de energía pero aún deben resolverse importantes desafíos tecnológicos debido a la inestabilidad de los componentes que resulta en bajo número de ciclos de carga y descarga, pérdida de capacidad de carga y sobrepotenciales muy elevados en la recarga.

En la Tabla 3 se comparan las diversas tecnologías de baterías de litio con la batería Zn-aire que se utiliza como batería primaria entre otras aplicaciones, en audífonos.

Tabla 3. Comparación de distintas baterías de litio y Zn-aire

Batería	Reacción	Voltaje V	Densidad de Energía
Li-ion	$0.5C_6Li + Li_{0.5}CoO_2 = 3C + LiCoO_2$	3,8	387
Li-S	$2Li + S = Li_2S$	2,2	2567
Li-O ₂ no acuoso	$2Li + O_2 = Li_2O_2$	3,0	3505
Li-O ₂ acuoso	$2Li + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2LiOH$	3,2	3582
Zn-aire	$Zn + \frac{1}{2}O_2 = ZnO$	1,65	1086

Actualmente existe una muy intensa actividad científica para resolver aspectos fundamentales de la química y la electroquímica de estos sistemas de almacenamiento de energía y en particular los desafíos planteados por las baterías de Li-O₂ y Li-S como también nuevos materiales de ánodos como silicio, Li₄Ti₅O₁₂, estaño, etc. han hecho renacer la electroquímica como disciplina con respecto a la ciencia de los materiales.

Un área en la que se prevé un gran desarrollo es el de las baterías totalmente orgánicas en particular para integrarlas en circuitos electrónicos con una vida útil tan larga como la del circuito mismo. El uso de materiales poliméricos conductores eléctricos permite además baterías de película delgada que pueden ser curvas.

Un ejemplo muy reciente de estas baterías avanzadas totalmente sólidas es la propuesta del grupo de J. Goodenough [34]. Con el advenimiento de vidrios conductores de Li^+ o Na^+ como electrolito con conductividad catiónica $\sigma_i > 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a 25°C y una entalpía de movilidad $\Delta H_m = 0.06 \text{ eV}$, se ha diseñado una batería en la que ánodos de litio ó sodio metálicos mojan el vidrio conductor iónico que actúa como electrolito en una batería recargable totalmente de estado sólido. Durante la descarga, la celda deposita el metal de un ánodo de alta energía de Fermi en un cátodo colector de corriente de baja energía de Fermi. Como resultado se tiene una batería segura, de bajo costo, alta densidad de energía y largo ciclo de vida.

Como comentario final mencionaremos porqué fallan las baterías de litio [35]. Recientemente se ha informado que las baterías de litio pueden explotar o incendiarse. Una batería es potencialmente una pequeña bomba porque almacena mucha energía en poco espacio y debe drenar altas corrientes muy rápido. Debido a que los materiales orgánicos utilizados son inflamables si la batería no tiene una disipación adecuada de calor puede entrar en ignición. Para ello las baterías de ion litio cuentan con un circuito limitador de potencial y corrientes con control de temperatura. Sin embargo una batería segura depende críticamente del diseño y de la ingeniería en su construcción.

REFERENCIAS

- [1] N. Winter & R.J. Brodd, *Chem. Rev.* **104**, 4245 (2004).
- [2] J.M. Tarascon & M. Armand, *Nature* **414** (6861), 359 (2001).
- [3] R.J. Brodd, Lithium, in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. Garche, C.K. Dyer, P.T. Moseley, Z.Ogumi, D.A.J. Rand & B. Scrosatti (Eds.), Elsevier, New York, 2009, pp. 772-783.
- [4] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra & D. Aurbach, *Energ. Environm. Sci.* **4**, 3243 (2011).
- [5] R. Yazami & P. Touzain, *J. Power Sour.* **9**, 365 (1983).
- [6] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman & J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* **15**, 783 (1980).
- [7] V. Gutmann, *Electrochim. Acta* **21**, 661 (1976).
- [8] B. Scrosatti, *Lithium Batteries. Advanced Technologies and Applications*, Wiley, New York, 2013.
- [9] J.B. Goodenough & Y. Kim, *Chem. Mater.* **22**, 587 (2010).
- [10] D. Guerard & A. Herold, *Carbon* **13**, 337 (1975).
- [11] T.R. Thurston, N.M. Jisrawi, S. Mukerjee, X.Q. Yang, J. McBreen, M.L. Daroux & X.K. Xingless, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2 (1996).
- [12] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada & J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1609 (1997).
- [13] N.S. Choi, Z. Chen, S.A. Freuenberger, X. Ji, J.K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L.F. Nazar, J. Cho & P.G. Bruce, *Angew. Chem. internat. Edit.* **51**, 9994 (2012).
- [14] C.M. Burke, V. Pande, A. Khetan, V. Viswanathan & B.D. McCloskey, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112**, 9293 (2015).
- [15] P. Bruce, *The Lithium-Air Battery; Fundamentals*, Springer, Heidelberg,

- 2014.
- [16] J. Christensen, P. Albertus, R.S. Sánchez-Carrera, T. Lohmann, B. Kozinsky, R. Liedtke, J. Ahmed & A. Kojic, *J. Electrochem. Soc.* **159**, R1 (2012).
- [17] E.J. Calvo, *Mater. Corros.* **65**, 345 (2014).
- [18] M.H. Braga, A.J. Murchison, J.A. Ferreira, P. Singh & J.B. Goodenough, *Energ. Environm. Sci.* **9**, 948 (2016).
- [19] K.M. Abraham & Z. Jiang, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1 (1996).
- [20] K.M. Abraham, *ECS Transact.* **2008**: 67.
- [21] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick & J.M. Tarascon, *Nature Mater.* **11**, 19 (2012).
- [22] F. Marchini, S Herrera, W. Torres, A.Y. Tesio, F.J. Williams & E.J. Calvo, *Langmuir* **31**, 9236 (2015).
- [23] N. Mozghukhina, A.Y Tesio, L.P. Menéndez de Leo & E.J. Calvo, *J. Electrochem. Soc.* **162**, 518 (2017).
- [24] G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson & W. Wilcke, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 2193 (2010).
- [25] L. Yang, J.T. Frith, N. García-Araez & J.R. Owen, *Chem. Comm.* **51**, 1705 (2015).
- [26] K.P.C. Yao, J.T. Frith, S.Y. Sayed, F. Bardé, J.R. Owen, Y.S. Horn & N. García-Araez, *J. Phys. Chem. C* **120**, 16290 (2016).
- [27] W.R. Torres, S.E. Herrera, A.Y. Tesio, M.D. Pozo & E.J. Calvo, *Electrochim. Acta* **182**, 1118 (2015).
- [28] D. Sun, Y. Shen, W. Zhang, L. Yu, Z. Yi, W. Yin, D. Wang, Y. Huang, J. Wang, D. Wang & J.B. Goodenough, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 8941 (2014).
- [29] X. Liang, C. Hart, Q. Pang, A. Garsuch, Th. Weiss & L.F. Nazar, *Nature Comm.* **6**, 5682 (2015).
- [30] A. Vizintin, L. Chabanne, E. Tchernvchova, I. Ardon, L. Stievano, G. Aquilanti, M. Antonietti, T.P. Fellingner & R. Dominko, *J. Power Sourc.* **344**, 208 (2017).
- [31] L.J. Hardwick, M. Holzapfel, P. Novak, L. Dupont & E. Baudrin, *Electrochim. Acta* **52**, 5357 (2007).
- [32] V. Borgel, G. Gershinsky, T. Hu, M.G. Theivanayagam & D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* **160**, A650 (2013).
- [33] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont & J.M. Tarascon, *Nature* **407** (6803), 496 (2000).
- [34] M.H. Braga, N.S. Grundisha, A.J. Murchison & J.B. Goodenough, *Energ. Environm. Sci.*, en prensa, 2017.
- [35] M.R. Palacin & A. Guibert, *Science* **351** (6273) 574 (2016).

CAPITULO 3

LITIO EN CERÁMICOS, ESMALTES, CEMENTOS Y MATERIALES SIMILARES

Alberto Scian y Nicolás Rendtorff*

CETMIC –Centro de Tecnología de Recursos Minerales y Cerámica- (CONICET La Plata – CICPBA) y Dpto. de Química, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, UNLP, La Plata, Argentina
(E-mail: sciana@cetmic.unlp.edu.ar)

Resumen

En el presente capítulo se detallan algunos de los usos tecnológicos del litio en lo referente a materiales cerámicos, cerámicos tradicionales, esmaltes, cementos tipo Portland, cementos de alta alúmina, esmaltes dentales y vidrios, así como también formulaciones cerámicas con coeficientes de dilatación extremadamente bajos. Dentro de los dos primeros grupos se describen los beneficios de la incorporación de litio a la formulación de cerámicos basados en arcilla. Respecto a los cementos Portland, se destaca su uso como inhibidor de las reacciones “álcali-agregado”, que causan colapso de estructuras cuando están presentes en cierta concentración; y en cuanto a los cementos de alta alúmina, se menciona su uso como acelerador de fraguado, detallando el mecanismo de la reacción de fragüe y la forma en la que el litio está involucrado en su modificación para la aceleración del mismo.

Palabras clave: Beneficios de la adición de litio; materiales cerámicos; cerámica tradicional; esmaltes; cementos; vidrios.

Abstract

Lithium in ceramics, glazes, cements and similar materials. This chapter details some of the technological uses of lithium in relation to ceramic materials, glazes, Portland cements, high alumina cements, dental enamels, as well as ceramic formulations with extremely low thermal expansion coefficients. Within the first two groups, the benefits of incorporating lithium into the clay-based ceramic formulation are described. Regarding Portland cements the highlights are put as an inhibitor of the "alkali-silica" reactions, causing collapse of structures when they are present in certain concentrations; and in terms of high alumina cements, its use is mentioned as a setting accelerator, detailing the reaction mechanism of setting and the way in which lithium is involved in the reaction as a catalyst.

Keywords: Lithium addition benefits; ceramic materials; traditional ceramics; enamels; cements; glazes.

INTRODUCCIÓN

En ciencia de los materiales es comúnmente aceptada una clasificación general que los divide en tres grandes grupos: metales y sus aleaciones, orgánicos naturales y sintéticos, mientras que los materiales que no responden a ninguna de las dos anteriores se consideran materiales cerámicos. Además cualquiera de estos grupos puede generar otros materiales de fase heterogénea dentro de su clase o interaccionar entre los grupos mencionados, dando origen a los llamados materiales compuestos [1,2].

Desde este punto de vista, la cantidad de materiales cerámicos que utilizó o está utilizando la humanidad, escapa a la simple consideración de lo comúnmente considerado como vajilla cerámica y los revestimientos para pisos, paredes, y techos, debiendo entonces también considerar otros materiales que por ser de vieja data no escapen a la clasificación, como por ejemplo vidrio, cemento, refractarios, esmaltados para decoración de cerámicos, etc.; así como cerámicos de avanzada como lo son los utilizados en electrónica, fibras ópticas, herramientas de corte, cuchillos, varistores, porcelanas técnicas para altas prestaciones, materiales refractarios especiales, etc. [1,2].

En este capítulo se pretende abordar el uso del litio en materiales cerámicos, tomando solo como ejemplo algunos de aquellos en los que más se lo utiliza dada la funcionalidad del mismo, como lo son los cerámicos tradicionales, los esmaltes, los cementos, los recubrimientos dentales, y otros. El hecho de que el litio y la química del litio hayan sido puestos en el foco de la comunidad científico-tecnológica, nos hace reflexionar sobre las clásicas oportunidades de incorporar valor agregado a las manufacturas cerámicas mediante la adición de este elemento.

1. Litio en materiales cerámicos tradicionales

Los materiales cerámicos tradicionales comprenden la cerámica roja para la construcción, la cerámica de revestimientos, la cerámica sanitaria, la cerámica blanca de mesa, los refractarios sílico-aluminosos y la porcelana eléctrica, todos sectores industriales activos en nuestro país [3].

Es posible definir a los materiales cerámicos tradicionales como los materiales cerámicos elaborados a partir de la calcinación de arcillas (minerales sílico-aluminosos laminares) a elevadas temperaturas (800-1350 °C). Específicamente los cerámicos tradicionales son generalmente elaborados a partir de arcillas (>50 % p/p), cuarzo (SiO_2) y fundentes. Los fundentes más difundidos son los feldspatos y el carbonato de calcio (CaCO_3). El rol que pudiera cumplir el óxido de litio (Li_2O) incorporado por diversas vías sería el de fundente; específicamente fundente secundario [4-14].

A muchos de los materiales cerámicos se les aplica una segunda capa vítrea (o semi-vítrea) llamada esmalte, con fines técnicos y/o estéticos. Este esmalte, que desde el punto de vista químico es un vidrio de sílice estabilizado por la incorporación de óxido de

aluminio y metales alcalinos, alcalino térreos, y de transición, le confiere impermeabilidad, resistencia mecánica e inercia química. En algunos casos, aporta además valores estéticos que han sido explorados y aprovechados a lo largo de la historia de la cerámica, desde el tiempo de la dinastía Han en el año 200 AC. El recubrimiento puede ser aplicado antes del tratamiento térmico principal, o puede implicar un segundo tratamiento térmico [2,5-18]. La incorporación de litio en el esmalte es descrita debajo junto con la posible incorporación al cuerpo cerámico propiamente dicho. El sodio, el potasio o el calcio son protagonistas de las particularidades de los comportamientos térmicos de los materiales cerámicos tradicionales durante su procesamiento [2,19]. Evidentemente, debido a las características del litio, su incorporación traerá consecuencias tanto en el procesamiento como en las propiedades de los cerámicos elaborados.

Las características del litio y sus compuestos han sido extensamente descritas en capítulos anteriores, sin embargo vale la pena recordar que el litio se encuentra en la parte superior de la tabla periódica con un peso atómico de 6,9 g/mol, la cual representa un tercio de la masa molar del sodio (22,9 g/mol). El litio es el elemento sólido más liviano, con una gravedad específica de 0,5334 g/cm³; el litio metálico flotaría en el agua o cualquier ----- solvente orgánico. El litio presenta el menor radio iónico y el más elevado potencial iónico dentro del grupo de los alcalinos. Es altamente reactivo, y reaccionará a menos que sea pasivado. También se diferencia del sodio por crear condiciones favorables de nucleación interna. El litio, aumenta la tensión superficial de los vidrios y los cerámicos, mientras que el sodio y el potasio la reducen. El punto de fusión del litio puro es de 180 °C y debido a su reactividad debe ser almacenado en solvente orgánico. El carbonato de litio (Li₂CO₃) presenta un punto de fusión de 720 °C y el punto de fusión del espodumeno (LiAlSiO₆) es de 1420 °C, mostrando que en materiales cerámicos debe ser empleado en combinación con otros fundentes (a base de sodio, potasio y/o calcio), para poder alcanzar rango de fusión de interés tecnológico (entre 1000 y 1350 °C) [2].

Los minerales de litio, comúnmente utilizados en la industria cerámica son los silicoaluminatos espodumeno o petalita. La Tabla 1 muestra las formulas químicas y el contenido neto de litio, junto con el carbonato de litio (Li₂CO₃). El espodumeno presenta una transformación polimórfica a beta espodumeno a los 1080 °C, la cual presenta una expansión volumétrica de alrededor de un 30%. Y luego es térmicamente estable hasta 1420 °C. Es por esta razón que debe ser siempre utilizado en combinación con otros fundentes.

La utilización de carbonato de litio (Li₂CO₃) como fuente de litio es más efectiva y controlable ya que presentará una composición definida, y una descomposición entre los 650 y 950 °C que producirá un óxido de litio de baja cristalinidad y alta reactividad junto con la emisión de dióxido de carbono. El mencionado rango de temperaturas se encuentra por debajo de muchos de los procesos térmicos de los materiales cerámicos basados en arcillas [20]. Por último cabe destacar que como toda materia prima sintética, el carbonato tendrá un costo relativo mayor.

Tabla 1. Análisis comparativo de los minerales y fuentes de litio

Mineral	Fórmula	Contenido de Litio (% p/p)
Espodumeno	LiAlSiO_6	4 - 8
Petalita	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	3,5 – 4,9
Carbonato de Litio	Li_2CO_3	19

La expansión durante el tratamiento térmico con elevados proporciones de espodumeno es la base de los vitro-cerámicos y cerámicos aptos para fuego directo [4].

Las aplicaciones de los minerales de litio son cada día más amplias. Las aplicaciones en el sector energético son abordadas en el capítulo precedente de este libro, en especial las aplicaciones en baterías de ion litio. Sin embargo, la posible aplicación de minerales de litio en la cerámica tradicional ha sido investigada por más de un siglo. Otro aspecto importante es que muchos de los beneficios de la incorporación de litio en este sector redundan en el ahorro energético, con el consecuente beneficio en términos económicos, operativos y de optimización de emisiones de gases de efecto invernadero [4]. Sin embargo los beneficios son incluso mayores a aquellos producidos por el acortamiento de los ciclos de cocción y la disminución de temperaturas de cocción.

Dentro de los efectos de la incorporación de litio en los esmaltes cerámicos se destaca la baja viscosidad de los vidrios de sílice, lo cual otorga mejores características de flujo y permite esmaltes de menor espesor y mayor homogeneidad. Estos efectos generan beneficios tales como menor desacople de las dilataciones térmicas y control del cuarteado. A su vez, un recubrimiento de menor espesor será afectado en menor medida por los cambios de temperatura.

La incorporación de litio en un esmalte aumenta el brillo de los vidrios pudiendo favorecer el desarrollo de color. La elevada capacidad fundente del litio permite acortar los rangos y ciclos de maduración de los esmaltes, haciéndolos más rápidos y de menores temperaturas.

La incorporación de este óxido permite bajar los coeficientes de dilatación de los esmaltes, con los consecuentes beneficios en la resistencia a sollicitaciones termomecánicas como el fuego directo. Los silicatos de litio son comparativamente menos densos que los silicatos de sodio y potasio.

En lo que respecta al cuerpo cerámico, se destaca el mayor poder fundente del litio en comparación con el resto de los alcalinos y alcalino térreos. Posiblemente sea el fundente más activo disponible, generando la oportunidad para reducir las demandas energéticas correspondientes en el diseño de estos materiales. La utilización de mezclas espodumeno feldespato (Na, K) ha demostrado importantes bajas en los ciclos térmicos óptimos [4-14], con evidentes mejoras en todo el costo de las plantas industriales, tanto energético como operativo. Otras mejoras incluyen la disminución de emisiones, e incluso la prolongación de la vida útil de los materiales refractarios de los hornos.

La incorporación de β -espodumeno en las microestructuras de los materiales cerámicos o vitro-cerámicos permite desarrollar materiales con excelentes performances termomecánicas que soportan holgadamente los ciclos de frío-calor, típicos del uso culinario intensivo. Además de presentar mejores comportamientos mecánicos en ensayos estáticos como la flexión en tres puntos [4-14].

A modo de conclusión parcial, la incorporación de litio presenta beneficios en ambos: el cuerpo cerámico y el esmalte. Sin embargo la desventaja en el contexto actual que en algunos casos ha retrasado la implementación del uso de estas materias primas, es el elevado costo de los minerales de litio que se encuentra emparentado con las aplicaciones tecnológicas de las baterías abordadas en el presente texto. De todas maneras, los beneficios descritos pueden llegar a justificar la aplicación de las materias primas detalladas en el diseño de estos materiales.

2. Cemento Portland y sales de litio

El cemento tipo Portland es un material inorgánico sintético en forma de polvo muy fino, el cual al reaccionar con agua forma una serie de compuestos tipo gel y cristalinos, que terminan formando una red intrincada y compleja de compuestos hidratados que endurecen y fraguan con el tiempo.

Las fases cristalinas principales de los cementos tipo Portland son: C_3S ; C_2S ; C_4AF ; C_3A ; y otros. (En la nomenclatura cementera $C = CaO$; $S = SiO_2$; $A = Al_2O_3$; $F = Fe_2O_3$; $H = H_2O$ y otras abreviaciones, que involucran la representación de carbonatos, sulfatos, hidratos, etc.). Para la representación de las fases hidratadas cristalinas se utilizan simbologías similares.

Cuando las fases presentes en el polvo de cemento se ponen en contacto con agua generan fases hidratadas complejas, siendo las principales CSH y CH, entre otras.

En la industria del cemento y materiales de construcción derivados se denomina: Álcali, a óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales alcalinos; y Agregados, a partículas inorgánicas de origen natural o artificial utilizadas en la confección de morteros y hormigones conjuntamente con cemento.

Los morteros y hormigones de construcción consisten entonces en una mezcla de distintos tipos de agregados (piedra, arena, etc.) con material cementíceo en distintas proporciones, siendo este último el que actúa como ligante.

2.1. Reacción “alcali-agregado”

La combinación de cemento con el agua en el seno de un concreto (cemento + áridos granulados) genera un medio con pH altamente alcalino, donde las partículas de los agregados se encuentran inmersas en estas condiciones. Un mortero u hormigón de construcción se elabora con mezclas como las descritas en el párrafo anterior, las cuales

luego del proceso de endurecimiento y fraguado terminan mostrando en forma macroscópica un sistema heterogéneo formado por una matriz cementícea compleja, la cual envuelve a los áridos granulados. Todo lo antedicho en conjunto forma piezas monolíticas útiles para la construcción, sean estas: hormigón estructural, morteros, u otras.

Algunos agregados activos reaccionan químicamente con el medio en contacto, dando lugar a la formación de un gel que, al absorber agua, se expande y crea presiones capaces de desintegrar el concreto.

Estas reacciones químicas, denominadas genéricamente “álcali-agregado”, han sido motivo de estudio a causa del deterioro prematuro de importantes estructuras de concreto en diversas partes del mundo [21-24].

La reacción “álcali-agregado” (RAA) es un fenómeno que afecta al concreto endurecido fabricado con un determinado tipo de agregados, en general compuestos de base silícea, silicoaluminosa u otros susceptibles de ser atacados en medio alcalino, lo que ocurre en general sobre la superficie de granos constituidos por estructuras de baja o nula cristalinidad. Este tipo de ataque es muy complejo dado que no solo se genera en matrices compuestas ricas en sistemas sol-gel, sino también debido a la diversidad de iones que pueden estar formando parte de ese sistema de acuerdo a los áridos que están siendo atacados, y a la composición misma del cemento la cual potencia dicho ataque si los tenores de sodio y potasio en su composición superan ciertos valores.

Las normas recomiendan que la composición química de los cementos no posean valores de álcalis mayores a 0,60 % Na_2O ó 0,658 de $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$. (NTP 334.067:2001 y ASTM 150)

Los sistemas donde se produce la reacción “álcali-agregado” dan origen a una expansión gradual de la pasta matriz que liga los granos hasta que se produce el desarrollo de fisuras y la desintegración de la estructura, perdiendo resistencia y módulo de elasticidad, lo cual resulta en una disminución ostensible de la durabilidad.

Este fenómeno se da mayoritariamente alrededor de las partículas gruesas de áridos susceptibles de ataque, ya que alrededor de las finas la expansión generada es absorbida por la porosidad de la matriz.

La reactividad álcali agregado puede ocurrir de tres formas: (ASR) reacción álcali sílice; (ASSR) reacción álcali silicato; y (ACR) reacción álcali carbonato.

Pueden transcurrir períodos de hasta 5 años para que comience a manifestarse esta patología, que luego progresa con el tiempo.

El tipo ASR ocurre mayoritariamente sobre sílice amorfa, formándose un gel sobre el borde del agregado grueso, el cual al expandir presiona sobre el agregado vecino,

y cuando esta presión supera la resistencia mecánica global del material éste fisura y fractura.

El tipo ASSR en general ocurre sobre silicatos con fase amorfa o con desorden cristalino. Este proceso es más lento que el anterior y no ha sido muy estudiado, aunque sí para casos de cemento silicato (a base de silicato de sodio) con chamotes silicoaluminosos, donde ocurre endurecimiento prematuro.

El tipo ACR ocurre sobre agregados calcáreos o que contienen arcillas con calcáreos, o cuando los agregados poseen dolomita (carbonato doble de Ca y Mg). Esta reacción es de mucho menor ocurrencia que las anteriores.

2.1.2. Como suprimir y/o controlar las reacciones mencionadas. Función del litio.

Los problemas de las reacciones álcali-agregado mencionadas anteriormente pueden ser mitigadas o anuladas si se toman las siguientes medidas:

- Utilizar cementos con tenores de álcali menores a 0.6 %
- Evitar la incorporación de álcalis por medio del agua de empaste, o evitar que se incorporen a través de agregados con sales alcalinas solubles.
- Reemplazar parte del cemento Portland por un material reactivo con sus productos de hidratación (ej: puzolanas).
- Utilizar agregados no atacables o muy poco atacables por álcalis.
- Adicionar sales de Li^+ , las cuales han demostrado ser eficientes en la formación de un gel no expansivo, probablemente por ser un catión más pequeño que el Na^+ y que el K^+ , que permite la formación de redes silicato amorfas de estructura más cerrada y por lo tanto menos permeable, para que los iones Na^+ y K^+ no lleguen a la superficie de los agregados.

La introducción de sales de litio en la tecnología del hormigón se remonta a la década de 1990. En aquel momento hubo poca experiencia y escasos estudios científicos sobre el uso de las mismas. Pero la aplicación principal de su uso se refiere a la mitigación del efecto álcali-agregado. Para tal fin se utilizan sales de litio como nitrato, hidróxido y carbonato. Representa otra opción el uso del mineral espodumeno, que activado térmicamente previo a la dosificación, permite la liberación de parte del litio estructural hacia la masa humectada de cemento, cumpliendo la función de atenuar o anular la reacción álcali agregado (ASR). La práctica más habitual es adicionar a las mezclas solución de LiNO_3 al 30 %.

Otra aplicación de las sales de litio en la industria de la construcción refiere al uso de la nanotecnología, en donde un producto comercial como lo es la sílice coloidal (suspensiones acuosas donde la sílice (SiO_2) se encuentra en tamaños del orden de 3 a 5 nm) se prepara con adiciones de sales de litio para su aplicación sobre superficies elaboradas con material cementíceo de base Portland [25]. Estas suspensiones se aplican generalmente sobre superficies expuestas, sean estas sobre morteros ya fraguados o solo en vías de endurecimiento y posterior fraguado.

Se requiere utilizar sílice coloidal para comenzar rápidamente y en forma acelerada la reacción del Ca(OH)_2 liberado durante la hidratación del cemento. Esta forma silicatos de calcio hidratados similares a los producidos durante la hidratación del cemento normal de base, pero en un sistema mucho más reactivo dados los tamaños de la sílice coloidal. El efecto del ión Li^+ en este caso, es la disminución de la viscosidad del fluido que actúa como medio de transporte de iones solvatados para el desarrollo de la reacción de endurecimiento y fraguado, generando los gérmenes que a su vez actúan como centros de nucleación y crecimiento para el desarrollo de los hidratos responsables del fraguado. Al formar estructuras muy cerradas inducidas por las nanopartículas y la disminución de viscosidad del sistema como ya se mencionó anteriormente, se genera una superficie mucho más dura y resistente que una generada por un sistema de cemento convencional sin dicho tratamiento, otorgando simultáneamente propiedades anti-erosivas a la superficie y de reducción de absorción de agua.

Ya que el proceso de fraguado de un cemento está controlado cinéticamente por reacciones donde la etapa lenta es la de nucleación y crecimiento, la rápida generación en superficie de los núcleos de los hidratos responsables del fraguado se propaga hacia el interior del sistema de mortero u hormigón.

Las superficies así obtenidas son más duras y lisas; pueden ser utilizadas a las dos horas de aplicado si la base ya posee resistencia adquirida, y se logra el máximo de resistencia superficial a los 7 días.

Como se puede apreciar, el ión Li^+ aportado por sales solubles o parcialmente solubles en una mezcla cementícea, brinda soluciones técnicas a la industria de la construcción civil tanto en lo referente a reacciones que producen expansiones nocivas si el cemento posee mucho álcali en presencia de áridos fácilmente atacables, como en terminaciones superficiales donde se requiere buen acabado, resistencia a la erosión o poca permeabilidad al agua. En este último caso, el ión Li^+ asociado a soluciones coloidales de sílice aporta una propiedad extra.

3. Cementos de alta alúmina y sales de litio

Los cementos de alta alúmina al igual que los tipos Portland, son materiales inorgánicos sintéticos molidos como polvo fino, que al reaccionar con el agua presentan fraguado hidráulico. Pero la diferencia fundamental es que sus fases activas principales no son silicatos de calcio, sino aluminatos de calcio. La fase buscada mayoritariamente en los cementos de este tipo, es el aluminato monocálcico ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$) –CA en la terminología descrita en la Secc.2, mientras que pueden estar presentes los aluminatos cálcicos CA_2 , C_{12}A_7 , C_3A , y en mucha menor cantidad algún otro, como por ejemplo fases con sílice y hierro para los cementos de menor calidad.

Este tipo de cementos desarrolla su máxima capacidad de fraguado dentro de las 24 horas de puesto en contacto con el agua, mientras que la ocurrencia del

endurecimiento sucede a las pocas horas, dependiendo esto último de la temperatura del sistema.

Los cementos de alta alúmina se usan principalmente para elaborar morteros y hormigones refractarios, utilizando para ello granos o áridos con características refractarias también, compatibles con la composición del cemento. La mejor propiedad de este material es que no sufre cambios volumétricos importantes durante el calentamiento o enfriamiento como sí lo hace el cemento tipo Portland. Por otra parte, oportunamente adicionado con sílice activa nanoscópica y utilizando granulometrías controladas, permite que se puedan elaborar hormigones refractarios con tenores de cemento del orden del 2%, denominados “hormigones de ultrabajocemento”.

Se busca fundamentalmente que los cementos de alta alúmina posean CA como fase mayoritaria y CA_2 como segunda, tratando de evitar las fases más ricas en calcio, como lo son $C_{12}A_7$ y C_3A , ya que éstas son las que generan un endurecimiento más rápido que el habitual.

La química de la reacción del fraguado es compleja al igual que la del Portland y controlada también por mecanismos de nucleación y crecimiento, pero en este caso acentuada por la diferencia de caminos que puede seguir según si el proceso ocurre a baja temperatura, (aproximadamente menos de 20 °C) o con temperaturas de entorno superiores a ésta.

El proceso de fraguado consiste en la generación de iones aluminio y iones calcio solvatados, que se inicia formando un sistema de geles de alta viscosidad y extremadamente sobresaturado. Al comenzar a desestabilizarse los geles por su extrema sobresaturación, comienzan a formar núcleos de material hidratado que al crecer forman una red entrecruzada de material solvatado, Este proceso conduce al endurecimiento y posterior fraguado. Cuando el sistema saturado es muy rico en iones calcio en relación con los iones aluminio, la reacción ocurre con mayor velocidad. Esto concuerda con lo previamente mencionado acerca de la mayor velocidad de fraguado de las fases con mayor contenido en calcio.

En forma simplificada se puede decir que a baja temperatura, la fase CA en presencia de agua hidrata y conduce a la fase metaestable CAH_{10} , la que con el transcurso del tiempo y temperatura se descompone formando las fases estables C_3AH_6 y AH_3 . Esto último ocurre con cambio estructural asociado a un cambio de volumen importante, lo que debilita la resistencia del material. Esta reacción llamada “conversión” es lo que limita su utilización para uso estructural en construcciones civiles. Si en cambio la reacción ocurre a temperaturas superiores a los 20 °C, el sistema evoluciona casi en forma instantánea hacia la fase estable. Es decir que el C_3AH_6 aparece casi completamente antes de que el sistema endurezca, lo que hace que aunque el sistema no sea tan fuerte como si hubiera hidratado a CAH_{10} , al no haber tensiones generadas luego del endurecimiento, el sistema se estabiliza sin una posterior conversión manteniendo su resistencia mecánica estable en el tiempo.

El agregado de sales de litio a pastas de cemento de alta alúmina, morteros u hormigones provoca la aceleración del fraguado. En variada bibliografía se menciona a las sales de litio como acelerantes de este tipo de mezclas en donde el cemento de alta alúmina es el formador de la matriz [26-29].

Generalmente, para acelerar el fraguado se utiliza entre un 0,1 a 0,5 % sobre el peso de cemento sales como: Li_2CO_3 , LiOH , LiCl ó LiNO_3 , aunque lo más común es el carbonato pues es el que mejor puede moderar la cinética de hidratación. Con el LiOH el sistema se hace bastante incontrolable por su alta velocidad, aunque a veces tiene sus ventajas, por ejemplo cuando se requiere su aplicación en zonas muy frías. La dosificación de la sal de litio debe ser muy controlada ya que de no ser así puede observarse un fraguado “flash”.

Los mecanismos químicos a través de los cuales actúa en su carácter de acelerador no están aún bien comprendidos, aunque sí se sabe que las fases que se forman en un fraguado con y sin catalizador, son distintas. Se ha notado que con acelerador de litio se desarrollan nítidamente las fases C_3AH_6 y AH_3 en forma predominante, y poco o casi nada de CAH_{10} aún a temperaturas controladas, observándose además presencia de aluminatos de litio hidratados.

Esta observación podría interpretarse como que las sales de litio desestabilizan los sistemas sol-gel de aluminatos cálcicos, acelerando la formación de precipitados de aluminatos de litio hidratados. Esto genera una notoria baja en la viscosidad de la fase fluida, así como también un enriquecimiento relativo en iones calcio en relación a los de aluminio. Como consecuencia de esto, se acelera el transporte de iones para las reacciones de nucleación y crecimiento de los hidratos de aluminatos de calcio. Esto se suma a lo ya mencionado cuando se explicó que los aluminatos más ricos en calcio fraguan más rápido que los menos ricos, concordando en ambos casos en que la relación iones $\text{Ca}^{+2}/\text{Al}^{+3}$ sería la responsable de la cinética del fraguado en este tipo de cementos.

En la confección de materiales refractarios preformados, y otros que requieren de la técnica de moldeo de hormigones para su elaboración, el uso de aceleradores como las sales de litio es de suma importancia, ya que no solo aceleran los tiempos entre moldeo y desmolde, sino que hacen que el productor requiera menor cantidad de moldes. Por otra parte, también permiten compatibilizar tiempos de producción semejantes entre verano e invierno, regulando el uso del acelerador. En el caso de los materiales refractarios, el hecho de que las fases formadas durante el fraguado con o sin litio sean diferentes no afecta finalmente al producto terminado en servicio, ya que cuando el mismo entra en el rango de las temperaturas de sinterización de los componentes del hormigón, ya han desaparecido todos los hidratos que se habían formado durante el fraguado y ha comenzado a formarse la liga cerámica. Cuando el material entra en servicio, la pequeña cantidad de litio adicionada no afecta sus propiedades térmicas.

4. Litio en cerámicos dentales

Todos los sistemas cerámicos para aplicaciones dentales investigados en años recientes se orientaron a la búsqueda de materiales que tuvieran no sólo propiedades mecánicas, sino también características de color adecuadas para su empleo a esos fines [30]. El disilicato de litio (Li_2SiO_5) es uno de esos sistemas cerámicos actualmente utilizado en restauración dental, especialmente para la construcción de coronas, puentes y carillas, debido a que su color es muy similar al del diente natural y a sus excelentes propiedades mecánicas [30,31].

Sin embargo, desde el punto de vista químico la fase binaria Li_2SiO_5 presenta algunos problemas de estabilidad, lo que ha llevado a preparar compuestos cerámicos no estequiométricos multi-componentes para mejorar su estabilidad química. Así por ejemplo la adición de Al_2O_3 y K_2O a la composición estequiométrica demostró un claro efecto estabilizante. Experiencias posteriores demostraron que también el agregado de otros óxidos como ZnO , ZrO_2 , CaO o P_4O_{10} tenía el mismo efecto positivo [31,32]. En la actualidad estos agregados son los que diferencian a los diferentes disilicatos de litio ofrecidos comercialmente.

El producto está siendo utilizado no solo para elaborar coronas dentales cerámicas, sino también para recubrimientos con este material sobre coronas cerámicas convencionales o de zirconia. En el caso de que todo el cuerpo de la corona sea cerámico, se utiliza una cerámica vítrea reforzada que contiene entre 60 y 65 % de cristales de disilicato de litio [33].

Existen ya materiales comerciales y centros odontológicos que promocionan su utilización [34-36], mostrando información técnica que avala sus ventajas frente a las porcelanas convencionales en cuanto a coloración, resistencia mecánica y otras.

Así, para coronas anatómicas individuales monolíticas el disilicato de litio es más durable que otras cerámicas de recubrimiento, incluyendo los sistemas de zirconia. Un estudio reciente sobre durabilidad a la fatiga muestra que la cerámica de recubrimiento de un sistema de zirconia es mucho más susceptible a la fractura de los movimientos de masticación y otros movimientos bucales en comparación con disilicato de litio monolítico.

El disilicato de litio es un material cerámico que posee una resistencia a la flexión de 360 a 400 MPa, mientras que los materiales de porcelana utilizados en recubrimientos de coronas de zirconia tienen una resistencia a la flexión de 80 a 110 MPa.

5. Litio en vidrios de sílice

Como se mencionó oportunamente, los vidrios de sílice generalmente son formados por una matriz de tetraedros de sílice en la cual se encuentran embebidos los átomos de aluminio y demás metales (alcalinos, alcalinos térreos y metales de

transición). Los vidriados o esmaltes cerámicos han sido y son empleados como recubrimientos vítreos estético-tecnológico desde hace siglos. Del mismo modo los vidrios de sílice tienen las más diversas aplicaciones en manufactura de uso masivo con ejemplos tales como los envases de bebidas y los vidrios planos de ventana o en la industria automotriz y son sin lugar a duda una familia de materiales que han permitido un sinnúmero de aplicaciones y usos que marcan el devenir de la vida cotidiana. Además de estas aplicaciones los vidrios son empleados en equipamiento de media y elevada tecnología tales como luminarias, pantallas, y demás aplicaciones de alta tecnología, como aplicaciones ópticas específicas.

Los méritos tecnológicos de los vidrios comprenden su inercia química, su resistencia mecánica y su interacción con la luz visible. Sin embargo la fragilidad y poca resistencia al impacto pueden ser alguno de sus desventajas. Debido al carácter covalente de los enlaces químicos dentro de los vidrios de sílice se destaca su baja conductividad, tanto térmica como eléctrica.

Como todo material las propiedades y comportamiento de los vidrios se encuentran fuertemente ligados a su procesamiento, es decir a su formulación y a sus ciclos térmicos. Estos comprenden fusiones a elevadas temperaturas, mayor a los 1500 °C, seguidas de prolongados mantenimientos a temperaturas intermedias para liberar las tensiones térmicas debidas a su baja conductividad térmica y al desacoplamiento de las dilataciones.

Respecto a la formulación de los mismos, la incorporación de cationes de litio en la composición de vidrios resulta en particulares comportamientos tanto durante el procesamiento como en las propiedades finales de interés tecnológico. Se destaca la disminución del punto de fusión y la viscosidad de los vidrios durante los tratamientos térmicos, así como la menor dilatación térmica de los vidrios con adición de litio. Esto conlleva un marcado beneficio en términos energéticos y de durabilidad de las instalaciones industriales.

Por otro lado, el litio tiende a favorecer la devitrificación (o cristalización) de los vidrios de sílice, formándose en el seno del material cristales de aluminatos y silicoaluminatos de litio. Esto ha promovido su utilización en los conocidos vitro-cerámicos recristalizados, con excelentes performances termomecánicas, que han permitido aplicaciones en utensilios de cocina y cocinas eléctricas, con la esperable modificación de la transparencia.

Asimismo, el pequeño radio iónico y el elevado potencial de ionización del litio hacen que su relativa movilidad dentro de los vidrios de sílice sea algo mayor en comparación al sodio y al potasio, resultando en menores constantes dieléctricas [37].

Por último, la relativa insolubilidad del disilicato de litio en los vidrios resulta en una elevada tendencia a formar fases amorfas inmiscibles e incluso cristalizarse y formar micro o nanocristales. Un aspecto de interés es que mediante la aplicación de radiaciones externas (Rayos X o UV) puede favorecerse la formación de estas micro o

nano gotas inmiscibles y/o micro-cristales, lo cual permite, mediante la irradiación selectiva de los vidrios de estas características, generar dibujos o patrones con elevada precisión. Esta fotosensibilidad de los vidrios de sílice con adición de litio ha sido explotada en muchas aplicaciones ópticas y electrónicas, donde se destacan los vidrios para lentes solares y máscaras para soldadores con comportamientos destacables [38].

REFERENCIAS

- [1] W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, 1960.
- [2] W.M. Carty & U. Senapati, *J. Amer. Ceram. Soc.* **81**, 3 (1998).
- [3] N.E. Quaranta, R.E. Caligaris, M.G. Caligaris, E.R. Benavidez & H.A. López, *Internat. Ceram. Rev.* **50**, 244 (2001).
- [4] C. Merivale, *Ceram. Engin. Scien. Proceed.* **24**, 211 (2009),
- [5] J. Kusnik & K.W. Terry, *Mater. Scien. Forum* **34**, 931 (1988).
- [6] I.M. Low, P.M. Suherman & P.N. Phillips, *J. Mater. Sci. Lett.* **16**, 982 (1997).
- [7] D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H.R. Fernandes & J.M.F. Ferreira, *J. Europ. Ceram. Soc.* **26**, 1131 (2006).
- [8] A. Tucci, L. Esposito, L. Malmusi & E. Rambaldi, *J. Europ. Ceram. Soc.* **27**, 1875 (2007).
- [9] M. Oberžan, J. Holc, M. Buh, D. Kuščer, I. Lavrač & M. Kosec, *J. Europ. Ceram. Soc.* **29**, 2143 (2009).
- [10] S.R. Bragança, H.C.M. Lengler & C.P. Bergmann, *Adv. Appl. Ceram.* **110**, 293 (2011).
- [11] M.F. Serra, M. Picicco, E. Moyas, G. Suárez, E.F. Aglietti & N.M. Rendtorff, *Proced. Mater. Sci.* **1**, 397 (2012).
- [12] S.M. Na & S.J. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.* **50**, 127 (2013).
- [13] T. Aydin & A. Kara, *J. Ceram. Process. Res.* **15**, 486 (2014).
- [14] L.A. Carus & S.R. Bragança, *Mater. Res.* **16**, 1398 (2013).
- [15] S.P. Rodtsevich, & S.Y. Eliseev, *Glass Ceram.* **60**, 23 (2003).
- [16] D.W.G.X.B. Qifu, *China Ceram. Indust.* **4**, 003 (2007).
- [17] F.C. Serbena, V.O. Soares, O. Peitl, H. Pinto, R. Muccillo & E.D. Zanotto, *J. Amer. Ceram. Soc.* **94**, 1206 (2011).
- [18] Y.L. Tian, X.L. Guo, J. Zhang, Y.L. Shao & S.B. Sun, *Glass & Enamel* **4**, 002 (2012).
- [19] M.F. Serra, M.S. Conconi, G. Suarez, E.F. Aglietti & N.M. Rendtorff, *Cerámica* **59**, 254 (2013).
- [20] A.N. Timoshevskii, M.G. Ktalkherman, V.A. Emel'kin, B.A. Pozdnyakov & A.P. Zamyatin, *High Temperat.* **46**, 414 (2008).
- [21] M.A. Morales & K. Martínez-Sáez, *Reacción Alcali Agregado*, Tesis presentada a la Universidad Católica Santo Toribio de Mogrovejo (Perú), Escuela Profesional de Ingeniería Civil y Ambiental, 22. 08. 2012.
- [22] UTN Regional Santa Fe. Cátedra de Tecnología del Hormigón Unidad 5. Aditivos químicos para hormigones.
- [23] D. Falcone & C. A. Milanese, *Actas del Seminario Iberoamericano sobre diseño prestacional para durabilidad de estructuras de hormigón armado.*

- La Plata, Argentina, 28-29 de octubre de 2013.
- [24] D. Yuhai, Zh. Changqing & W. Xiaosheng. *Construct. Build. Mater.* **50**, 457 (2014).
 - [25] ver Catálogos técnicos de empresas que utilizan sales de litio en conjunto con sílice coloidal para el tratamiento de superficies cementíceas: *Iter Conex, Pulimentos Molina, Ferrocement*, etc.
 - [26] Myrdal, R. Accelerating admixtures for concrete. State of the Art, SINTEF report SBF BK A 070205. ISBN 978-82-536-0989-8, Trondheim (Noruega), 2007.
 - [27] M. Kisivrska, J. Mololepszy & G. Malata, *Proced. Engin.* **108**, 363 (2015).
 - [28] S.A. Rodger & D.D. Double, *Cement Concr. Res* **14**, 73 (1984).
 - [29] T.A. Bier, A. Mathieu, B. Espinosa & C. Marcelon, UNICTER International Congress (1995), Japón.
 - [30] J. Denry & J.A. Holloway, *Materials* **3**, 351 (2010).
 - [31] N. Monmaturapoj, P. Lawita & W. Thepsuwan, *Adv. Mater. Sci. Engn.* 2013, Art. ID 763838.
 - [32] W. Höland, E. Apel, Ch. Van't Hoen & V. Rheinberger, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4041 (2006).
 - [33] R.I. Figueroa, F. Goulart Cruz, R. Furtado de Carvalho, F. Pessoa Pereira Leite & Maria das G. Alfonso de Miranda, *Internat. J. Odontostomatol.* **8**, 469 (2014).
 - [34] IPS e. max press Multi 2015 (producto comercial).
 - [35] 3M ESPE (producto comercial) www.3M. Science applied to life.
 - [36] Clínica Dental Navarro, Madrid (España) (publicidad comercial).
 - [37] S. Ross, A.M. Welch & H. Behrens, *PhysChem.ChemPhys* **17**, 465 (2015).
 - [38] A.S. Krasnikov, A.I. Berzhnoi & M.D. Krasnikova, *Glass Ceram.* **55**, 106 (1998).

CAPÍTULO 4 LITIO EN GRASAS LUBRICANTES

Enrique J. Baran

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP),
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
Bvd.120 N° 1465, 1900-La Plata, Argentina
(E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar)

y
Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales,
Av. Alvear 1711, 4° piso, 1014-Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Se discuten los aspectos fundamentales de las grasas lubricantes y en especial la utilización de jabones de litio adicionados como espesantes a las mismas. También se analiza brevemente la composición de espesantes basados en algunos otros metales y las características de los llamados jabones complejos de litio.

Palabras clave: Grasas lubricantes; composición; espesantes basados en jabones de litio; jabones de litio en espesantes complejos.

Abstract

Lithium in Lubricating Greases. Fundamental aspects of lubricating greases are discussed, and especially the use of lithium soaps added as thickeners to them. The compositions of other thickeners based on some other metals, as well as the characteristics of the so-called complex lithium salts are also briefly analyzed.

Keywords: Lubricating greases; composition; thickeners based on lithium soaps; lithium soaps in complex thickeners.

INTRODUCCIÓN

Una aplicación muy valiosa e interesante de algunos compuestos de litio es su utilización en la preparación de ciertos sistemas lubricantes. Este tema constituye una parte del campo de la tribología, la ciencia de la fricción, la lubricación y el desgaste [1].

Un lubricante líquido correctamente formulado usualmente cumple con varias de las siguientes funciones [1,2]:

- ◆ Reduce la fricción, formando una película fluida continua para evitar el contacto directo entre partes mecánicas en movimiento, sometidas a

- presión.
- ◆ Provee protección al desgaste entre superficies en movimiento.
 - ◆ Reduce la corrosión de los materiales.
 - ◆ Reduce la generación y crecimiento de sedimentos y otro tipo de depósitos, así como el deslustre de las piezas metálicas.
 - ◆ Ayuda a la transferencia de calor desde zonas calientes a zonas frías.
 - ◆ Ayuda al transporte y eliminación de partículas, desechos y contaminantes.
 - ◆ Actúa como una barrera fluida de sellado.

Por otra parte, las grasas realizan varias de las mismas funciones que las mencionadas para los lubricantes, pero existen algunas diferencias importantes entre ambos [1,2]:

- ◆ La grasa, una vez aplicada queda en el sitio de aplicación.
- ◆ Es ineficiente para participar en la disipación de calor.
- ◆ Tampoco ayuda en los procesos de eliminación de partículas y contaminantes, pero previene la entrada de contaminantes al sistema.
- ◆ Algunas grasas son capaces de absorber cantidades importantes de agua, pero aun así pueden continuar lubricando satisfactoriamente.
- ◆ Las grasas constituyen los lubricantes de elección para aplicación en maquinarias que operan en forma intermitente o bajo condiciones extremas.
- ◆ También es el lubricante elegido para partes de difícil acceso o para partes que solo deben ser lubricadas en intervalos largos de tiempo.

Resulta útil hacer una distinción clara entre lubricantes líquidos y grasas. Un lubricante líquido consiste en un aceite base, sea un aceite mineral o uno sintético y una serie de aditivos que deben ser solubles en ese aceite base para cumplir adecuadamente con sus funciones. Una grasa típica consiste en un aceite base, de origen mineral, un aditivo jabonoso espesante y una variada serie de aditivos que muchas veces son especies sólidas (sulfuro de molibdeno, grafito). Por otra parte, las grasas se diferencian de otros lubricantes por su estado físico, ya que generalmente se presentan en forma sólida o semi-sólida [2,3].

El aceite base representa aproximadamente el entre el 65 y 95% del peso de una grasa típica y el aceite base usado es casi siempre aceite mineral, un producto de la refinación del petróleo. No obstante, para algunas aplicaciones especiales suelen utilizarse también aceites bases sintéticos [2,3].

Los aceites bases minerales están constituidos por cadenas hidrocarbonadas, poseyendo entre 25 y 45 átomos de carbono, con pesos moleculares entre 350 y 700 y puntos de ebullición que pueden ir desde 350 °C hasta valores superiores a 500 °C [2]. Los aceites sintéticos incluyen hidrocarburos sintéticos (poli- α -olefinas hidrogenadas), siliconas, diésteres, fosfato-ésteres, éteres perfluorados o siliconas fluoradas [1-4].

1. Espesantes para grasas lubricantes

Los aditivos espesantes utilizados para grasas lubricantes suelen dividirse en tres grandes grupos: jabones, jabones complejos y espesantes no jabonosos. Los más habitualmente utilizados pertenecen al primer grupo [2].

Los contenidos de espesantes jabonosos de una grasa varían entre 5 y 20% en peso [1-3]. El aumento en el contenido de jabón produce un aumento en la consistencia de la grasa y tanto el catión como el anión influyen sobre las propiedades generales de la grasa. El catión influye tanto sobre el poder espesante como sobre la resistencia al agua. Por su parte, la longitud de cadena del anión del ácido graso involucrado determina la solubilidad del jabón en el aceite base, influye sobre la estabilidad a la oxidación de la grasa y sobre sus características superficiales [2].

1.2. Jabones de litio utilizados como espesantes para grasas

Actualmente un 80% de todas las grasas que utilizan jabones o jabones complejos como espesantes emplean jabones a base de litio [2]. Históricamente, vale la pena comentar que inicialmente y a partir de 1880, se comenzaron a utilizar jabones de calcio. Estas preparaciones dominaron el mercado por más de 50 años, hasta que aparecieron los jabones de sodio. Si bien éstos permiten obtener grasas capaces de resistir temperaturas más elevadas que las basadas en jabones de calcio, tienen la desventaja de su mayor solubilidad en agua. Finalmente, la introducción de los jabones de litio, entre 1940 y 1950, revolucionó toda la industria de las grasas y llevó también a la formulación de las llamadas grasa multipropósito [2,3].

Los dos jabones más comunes de litio, empleados en la industria de las grasas, son el estearato de litio y el 12-hidoxi-estearato de litio. El ácido esteárico (Fig. 1A) se encuentra en numerosas grasas vegetales y animales. Asimismo, la hidrogenación de algunos ácidos insaturados de 18 carbonos (ácidos oléico, linoleico y linoléico) también permite u obtención.

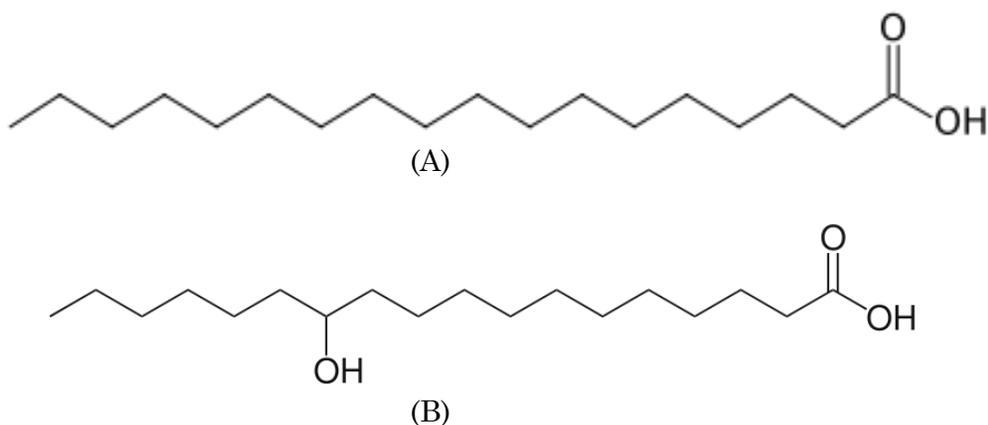


Fig. 1. Ácido esteárico (A) y ácido 12-hidoxi-esteárico (B)

Sin embargo, para la síntesis del ácido 12-hidroxi-esteárico (Fig. 1B), la única fuente de síntesis es el aceite de ricino extraído de la planta *Ricinus communis*. Este aceite tiene algunas peculiaridades bastante inusuales, dado que es una mezcla de triglicéridos en los cuales el 90% del ácido graso involucrado es el ácido ricinoleico (ácido 12-hidroxi-9-octadecenoico) (Fig. 2) y este ácido es también inusual ya que contiene un grupo oxhidrilo, cosa que no ocurre en la mayoría de los ácidos grasos. La hidrogenación y saponificación del aceite lleva finalmente al ácido puro. Por otra parte, muchas empresas que manufacturan grasas hacen reaccionar directamente el aceite hidrogenado o el 12-hidroxiestearato de metilo con LiOH para obtener el jabón [2].

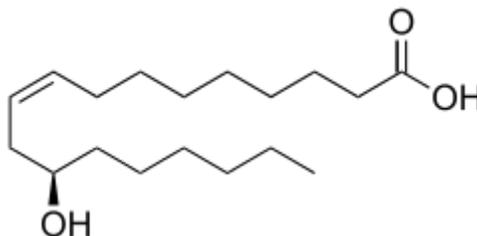


Fig.2. Ácido ricinoléico

Para la incorporación del jabón al aceite base, se pueden seguir dos procedimientos alternativos. El más usual consiste en disolver directamente el jabón preformado en el aceite a una temperatura en la cual el sistema se comporta como un fluido homogéneo; luego se enfría y se agita mecánicamente hasta que la grasa alcance la consistencia final. El segundo método consiste en disolver el ácido graso en el aceite y hacer reaccionar esta mezcla con la base para generar el jabón *in situ*. Luego se debe calentar la grasa para eliminar el agua generada en el proceso de esterificación y finalmente se vuelve a enfriar y homogenizar [3,5]. Durante el proceso de enfriamiento el jabón va adquiriendo su característica estructura fibrosa y el estricto control de este proceso es fundamental para lograr las propiedades esperadas para cada producto. Muchas veces este enfriamiento se hace con agitación continua y con enfriamiento adecuadamente programado. En algunos casos también el proceso de homogenización se realiza en forma estrictamente controlada [3].

Actualmente un 50% de la producción mundial de grasas basadas en jabones de litio, utiliza la sal del 12-hidroxiestearato y se ha dicho que esta sal ha sido la piedra fundamental de la actual generación de grasas lubricantes [3]. Estas grasas tienen propiedades un poco mejores que las que contienen estearato de litio como espesante, esto ha sido atribuido algunas veces a la posibilidad que tiene el anión 12-hidroxiestearato de formar puentes de H [2].

1.3. Espesantes basados en otros metales

Aparte del mencionado dominio de los jabones de litio en el mercado de las grasas, también debe mencionarse que a veces se siguen utilizando jabones de aluminio, calcio o sodio. Los dos primeros ocupan todavía alrededor del 15% del mercado de grasas [2,3].

Como se comentara más arriba los jabones de calcio fueron los primeros en ser utilizados y eran preparados por reacción de cal con aceites vegetales o animales. Se mostró rápidamente que estos jabones son inadecuados para trabajar a temperaturas cercanas o por encima de los 100 °C, que es aproximadamente el punto de fusión de los mismos. Actualmente estos jabones se siguen produciendo y se encontró que un cierto contenido de agua residual ayuda a su estabilización. En general, estos jabones son muy resistentes al agua y muestran buenas propiedades adhesivas, por estos motivos se los sigue utilizando en aplicaciones marinas, compartimientos de hélices y bombas de agua [3].

Los jabones basados en estearato de aluminio muestran una buena tolerancia al agua y pueden funcionar bien a temperaturas elevadas. Su mayor debilidad radica en que son extremadamente sensibles a la fricción y si están sometidas continuamente a procesos de alta fricción empiezan a degradarse, perdiendo consistencia y propiedades lubricantes. De todas, formas, sigue encontrando uso en la lubricación de sistemas planos, con baja fricción como por ejemplo, los chasis de automotores [3].

En cuanto a los jabones de sodio, fueron utilizados intensivamente a principios del siglo pasado, fundamentalmente porque permitían llegar temperaturas ligeramente por encima de los 100 °C. Pero tienen varios inconvenientes serios, entre otros su alta solubilidad en agua (similar a la de los jabones ordinarios de tocador) y su creciente endurecimiento con el transcurso del tiempo. Por otra parte, su estructura bastante peculiar en forma de fibras relativamente largas, no contribuye demasiado al poder lubricante de la grasa que los contienen [3].

Asimismo, la industria de lubricantes ha seleccionado también una serie de sólidos inorgánicos, que si bien son insolubles en el aceite base, pueden ser utilizados como espesantes de grasas. Entre ellas podemos mencionar las bentonitas y otros tipos de arcillas, la sílica gel y el grafito. Y a esta lista se pueden agregar los compuestos orgánicos polietileno y politetrafluoretileno (PTFE) [3].

1.4. Jabones de litio en espesantes complejos

La disponibilidad de una cierta cantidad de jabones, basados en diferentes metales, encaminó a los formuladores de grasas a investigar el efecto de este tipo de mezclas sobre el producto final. Estos estudios mostraron escasas mejorías sobre la calidad final y aplicación de los productos. Una idea algo diferente, se comenzó a aplicar durante los últimos treinta años, llevando a la formulación de los así llamados “jabones complejos”. Estos se generan preparando derivados de un mismo metal combinado a diferentes tipos de ácidos. Con ello se lograron generar grasas cada vez más resistentes a temperaturas más elevadas. Y también en este campo los jabones complejos de litio han ido ganando creciente popularidad durante las últimas décadas [3].

En este tipo de preparaciones habitualmente se emplean tres tipos de ácidos [2]:

- ◆ Ácidos inorgánicos (ácido fosfórico, H_3PO_4 , o ácido bórico, H_3BO_3).

- ◆ Ácidos carboxílicos pequeños (p. ej. acético o benzoico).
- ◆ Ácidos dicarboxílicos (ácido azelaico (Fig.3A), ácido sebáico (Fig. 3B) o ácido tereftálico (Fig. 3C)).

En el caso del litio la mezcla más comúnmente utilizada es la de 12-hidroxiestearato y ácido azelaico [2,3]. Este tipo de grasas y las relacionadas pueden llegar a tolerar hasta temperaturas del orden de los 240 °C por períodos breves de tiempo y se puede trabajar con ellas en forma continuada a temperaturas del orden de 150 °C sin mayores inconvenientes, utilizando grasas formuladas con aceites minerales. La temperatura de servicio se puede aumentar aún más, hasta unos 200 °C, utilizando aceites sintéticos [3].

Estos excelentes comportamientos a temperaturas elevadas resultan de un alto punto de fusión acoplado con la muy densa estructura fibrilar de estas matrices jabonosas. El tipo de estructura que estos jabones poseen provee también a la grasa de una excelente protección contra la oxidación, debido a la baja transferencia calórica que ocurre a través de la matriz [3].

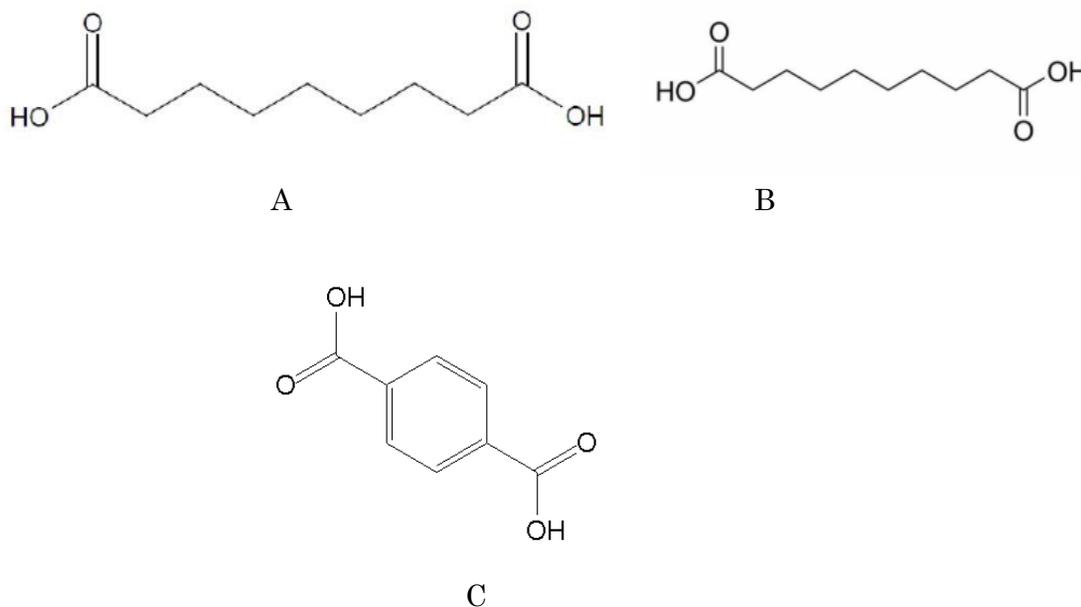


Fig. 3. Ejemplos de ácidos utilizados en la formulación de espesantes complejos: ácido azelaico (A), ácido sebáico (B), ácido tereftálico (C).

Usualmente la síntesis de estos espesantes complejos suele hacerse en dos etapas. Primero, se genera por saponificación el jabón mayoritario y luego se neutraliza el segundo ácido para obtener su sal metálica [2].

En el caso de los jabones complejos de calcio se suele utilizar como ácido complementario el ácido acético y para el caso del aluminio, el ácido benzoico [2]. Recientemente se ha encontrado también que en el caso del calcio, la utilización de ácido

sulfónico como ácido complementario, genera una grasa con excelente resistencia al agua y un muy buen comportamiento a temperaturas elevadas [3].

De todas formas las grasas que utilizan espesantes complejos a base de litio son consideradas actualmente como la nueva generación de grasas multipropósito, capaces de cubrir un amplio intervalo de temperaturas, y han ido desplazando gradualmente a los productos tradicionales a base de litio. Esta tendencia, está además exaltada por hecho de la muy buena compatibilidad de estas grasas con otros tipos de grasas [3].

REFERENCIAS

- [1] H.D. Gesser, *Applied Chemistry: A Textbook for Engineers and Technologists*, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 2002.
- [2] C.J. Donahue *J. Chem. Ed.* **83**, 862 (2006).
- [3] G. Gow, Lubricating grease, en *Chemistry and Technology of Lubricants*, 3a. edición, R.M Mortier, M.F. Fox & R.T. Orszulik (Eds.), Springer, New York, 2010, pp. 411-432.
- [4] R.L. Shubkin (Ed.), *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*, Marcel Dekker, New York, 1993.
- [5] J.N. Wilson, *J. Chem. Ed.* **39**, 187 (1962).

CAPÍTULO 5 LITIO EN ALEACIONES

Enrique J. Baran

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP),
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
Bvd.120 N° 1465, 1900-La Plata, Argentina
(E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar)

y

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales,
Av. Alvear 1711, 4° piso, 1014-Buenos Aires, Argentina.

Resumen

Las aleaciones livianas, y en especial las basadas en aluminio, conteniendo litio y otros metales, han despertado creciente interés, en particular para su utilización en la industria aeronáutica y otras aplicaciones aéreo-espaciales. En este capítulo se analizan las composiciones y algunas de las fases características de las llamadas “primera”, “segunda” y “tercera” generación de aleaciones de Al/Li así como algunos aspectos involucrados en su fabricación. Asimismo, se presentan las propiedades más importantes de las aleaciones de Mg/Li y algunas de sus novedosas aplicaciones.

Palabras clave: Aleaciones livianas; aleaciones de Al/Li; primera, segunda y tercera generación; composición y fases características; fabricación; aleaciones de Mg/Li; aplicaciones.

Abstract

Lithium in Alloys. Light alloys, and especially those based on aluminum and containing lithium and other metals, have awaked increasing interest, particularly for its applications in the aeronautic and other aero-spatial technologies. In this chapter the compositions and some characteristic phases of the so-called “first”, “second” and “third” generation of Al/Li alloys are analyzed, together with some aspects involved in their fabrication. Besides, the most important properties of Mg/Li alloys and some of their novel applications are also presented.

Keywords: Light alloys; Al/Li alloys; first, second and third generation; composition and characteristic phases; fabrication; Mg/Li alloys; applications.

INTRODUCCIÓN

Durante las últimas décadas ha habido un gran interés y una enorme actividad de investigación en torno a aleaciones de aluminio conteniendo litio [1]. Este metal participa fundamentalmente como componente de las aleaciones del tipo llamado liviano o ultraliviano. Este tipo de aleaciones posee un gran potencial para su utilización en la industria aeronáutica y para otras aplicaciones aéreo- espaciales.

Dentro de este campo, las aleaciones más estudiadas y difundidas son claramente las de aluminio/litio, aunque más recientemente ha empezado también a utilizarse litio aleado a algunos otros metales (p. ej., magnesio).

1. Aleaciones de aluminio/litio

La aparición de este tipo de aleaciones fue uno de los resultados de la larga búsqueda de nuevos materiales aptos para reducir el peso estructural de aeronaves y vehículos espaciales y, en este contexto, la reducción de la densidad es una de las formas más efectivas para alcanzar este objetivo [2,3].

El litio metálico ($\delta = 0,54 \text{ g.cm}^{-3}$) es uno de los pocos elementos que muestran una buena solubilidad en aluminio, con un máximo de aproximadamente 4% (16 átomos %) a 610 °C. Estos números son, realmente, significativos debido a que por cada 1% de adición de Li, la densidad de una aleación de aluminio se reduce en un 3%. Por otra parte el Li es también único entre todos los elementos más solubles en Al, debido a que produce un marcado aumento en el módulo elástico del aluminio (6% por cada 1% adicionado). Asimismo, la resistencia de las aleaciones binarias y otras aleaciones más complejas, conteniendo litio, puede mejorarse empleando el llamado templado por envejecimiento (proceso que en metalurgia se conoce con el nombre de “age hardening”) [3].

1.1. Desarrollo histórico y primera generación de aleaciones Al/Li

El mencionado templado por envejecimiento fue descubierto por Alfred Wilm en Berlin, en 1902 y llevó inicialmente al desarrollo de la aleación conocida como Duraluminio (Al-3,5%Cu-0,5%Mg-0,5%Mn). El fenómeno fue explicado algunos años más tarde. En esencia, se debe a una disminución en la solubilidad del elemento aleante al disminuir la temperatura. Es decir, el enfriamiento brusco de la aleación y su templado a temperaturas más bajas, genera una dispersión de partículas muy finas en la matriz metálica, que produce un aumento en la resistencia mecánica del material [1].

Estas ideas llevaron durante la década de 1920, tanto en Alemania, como en Japón y en los EEUU de NA, a la búsqueda de nuevas aleaciones que pudieran templarse de esta manera. Considerando la buena solubilidad del Li en Al a temperaturas elevadas y su disminución con la temperatura, resultó bastante obvio que el sistema Al/Li fuera uno de los más investigados. La primera aleación comercial,

conocida con el nombre de Scleron (Al-12%Zn-3%Cu-0,6%Mn-0,1%Li), fue producida en Alemania en 1924 pero su producción fue rápidamente discontinuada. Sin embargo, el desarrollo moderno de las aleaciones conteniendo litio se inicia a partir del descubrimiento de que el litio confiere notable resistencia a las aleaciones de Al/Cu [1].

Los primeros desarrollos industriales de envergadura los realizó en los EEUU de NA la empresa ALCOA (*Aluminium Co. of America*), una de las más grandes productoras mundiales de aluminio, que patentó la llamada aleación 2020 (Al-4,5%Cu-1,1%Li-0,5%Mn-0,2%Cd) en 1957. La misma, que es muy estable hasta temperaturas de 150-200 °C, fue rápidamente adoptada por la Marina y la Fuerza Aérea de los EEUU. Sin embargo, con el correr del tiempo se observaron algunos problemas de fragilidad en esas aleaciones, los que finalmente pudieron asociarse con la formación de cierto tipo irregular de granos, el exceso de cadmio, y la presencia de cantidades variables de Fe y Si (que proviene de los moldes donde se vertía y solidificaba la aleación). Estos elementos forman, entre otras, las fases $Al_{12}(Mn,Fe)_3Si$ y Al_7Cu_2Fe , las que generan efectos negativos sobre la ductilidad de las aleaciones y pueden coadyuvar a la iniciación de fracturas [1].

A comienzos de la década de 1960, y siguiendo el desarrollo de las aleaciones en base a aluminio que se venían investigando y ensayando en los EEUU de NA, también en la ex-Unión Soviética se realizaron significativos aportes a la temática los que, básicamente, estuvieron relacionados al nombre del académico I.N. Fridlyander [4]. Uno de los mayores éxitos de este grupo fue el desarrollo de la aleación denominada 1420 (Al-2%Li-5,5%Mg-0,1%Zr), que mostró la menor densidad de todas las aleaciones comerciales producidas hasta ese momento, y fue patentada en varios países. Tiempo después propusieron una modificación de la anterior, denominada 1421, y algunas otras, todas ellas conteniendo escandio, elemento que aparentemente aumentaba la resistencia mecánica del sistema [1]. Estudios con estas aleaciones mostraron que la presencia simultánea de Li y Sc no afecta mutuamente los efectos del otro elemento. Una de las fases generadas, Al_3Sc , tiene un efecto similar al de la fase δ' (ver Secc. siguiente) y la mayor resistencia parece estar también asociada a la presencia de la fase $Al_3(Sc,Zr)$ [4].

Estudios detallados de todos estos primeros sistemas mostraron que la presencia de Li, Cu y Mg contribuye al endurecimiento de las aleaciones. Por su parte, el litio forma un fino precipitado de Al_3Li (δ') que es fácilmente desplazable en las dislocaciones móviles del sólido [3].

Todas las aleaciones descritas hasta aquí constituyen lo que históricamente, se denomina primera generación de aleaciones Al/Li. Básicamente, todas estas aleaciones se caracterizaban por presentar una alta resistencia pero baja ductilidad y tenacidad [5].

1.2. Segunda generación de aleaciones Al/Li

La siguiente etapa de estudios sobre estas aleaciones se inició con varios desafíos interesantes: a) reducir en lo posible los contenidos de Fe y Si; b) reemplazar el Mn por Zr, ya que este elemento forma dispersiones muy finas de Al_3Zr que parece jugar un importante papel en el control de la recristalización y en el tamaño de los granos durante el templado; c) tratar de evitar la incorporación de Cd ya que este metal parecía incrementar la fractura intragranular [1].

La preparación de una nueva variedad de aleaciones entre fines de los 1970 y principios de la década siguiente y su pormenorizado estudio permitió avanzar en la comprensión de la formación y significación de las diferentes fases formadas. Así, se comprobó definitivamente que la presencia de Fe en estas aleaciones es fuertemente negativa y se confirmó nuevamente la generación de la fase Al_3Li (δ') que parece ser, claramente, una de las fases esenciales para la generación de resistencia de la aleación durante el proceso de templado. Por otra parte, y dependiendo de la relación Cu:Li, la adición de cobre puede formar o bien Al_2Cu (θ') o Al_2CuLi (T_1) siendo esta última fase también fuertemente responsable de la resistencia de la aleación. Las adiciones de Zr, generan Al_3Zr , que es una fase muy efectiva en el control de recristalización pero tiene también un cierto impacto negativo en la posible deformación textural. En aleaciones de Al-Mg-Li se pueden formar las fases Al_2MgLi y δ' . En aleaciones complejas de Al/Li conteniendo Cu, suele formarse Al_2CuMg (S') y puede suprimirse la generación de la fase Al_2Cu . Asimismo, durante el proceso de envejecimiento la formación de otras fases es posible y muy compleja por la competición entre esas diferentes fases [1].

En la Tabla 1 se muestran las composiciones de algunas aleaciones seleccionadas y pertenecientes a la llamada segunda generación [1].

Tabla 1. Composición de algunas aleaciones de Al/Li pertenecientes a la segunda generación (pesos %)

Aleación	Li	Cu	Mg	Si	Fe	Zr	δ (g.cm ⁻³)
2090	1,9-2,6	2,4-3,0	0,25	0,10	0,12	0,08-0,15	2,60
2091	1,7-2,3	1,8-2,5	1,1-1,9	0,20	0,30	0,04-0,10	2,58
8090	2,1-2,7	1,0-1,6	0,6-1,3	0,20	0,30	0,04-0,16	2,53
8091	2,4-2,8	1,8-2,2	0,5-1,2	0,30	0,50	0,08-0,16	2,54
8092	2,1-2,7	0,5-0,8	0,9-1,4	0,10	0,15	0,08-0,15	2,53
8192	2,3-2,9	0,4-0,7	0,9-1,4	0,10	0,15	0,08-0,15	2,51

De todas maneras, estas aleaciones de segunda generación tuvieron muy escasa aplicación, si bien algunas de ellas fueron empleadas en algunos tipos de aviones de transporte y de helicópteros. Durante su utilización mostraron bien pronto una fuerte

anisotropía mecánica así como algunos problemas de deslaminización durante la manufactura de las piezas [1,5].

1.3. Tercera generación de aleaciones Al/Li

El desarrollo de esta nueva generación comenzó a fines de la década de 1980 y con ella se apuntó a generar nuevos materiales que estuvieran constituidos por una aleación básica de aluminio, de baja densidad, soldable, y apta para aplicaciones aeroespaciales y tanques criogénicos.

Inicialmente, tomando como base la aleación 2219 (Al-(5,8-6,8)%Cu-0,3%Fe-0,02%Mg-(0,2-0,4)%Mn-0,2 %Si-(0,02-0,10)%Ti-(0,05-0,15) % V-0,1%Zn-(0,10-0,25 %) Zr), que mostraba excelentes propiedades generales, se trató de optimizar una composición cercana a la fase T_1 (Al_2CuLi), minimizando la presencia de δ' (Al_3Li). En la preparación de estas aleaciones se bajó sustancialmente el contenido de litio, encontrándose que para cantidades del orden de 1,3% se alcanza un pico máximo de resistencia mecánica. Asimismo, se agregó más Mg y además Ag, como agentes nucleantes para la fase T_1 , y Zr para el control de la estructura de grano. La composición nominal de esta nueva aleación, patentada como *Weldalita*, es la siguiente: Al-(4,6-6,3%)Cu-1,3%Li-0,4%Ag-0,4%Mg-0,14%Zr-0,06%Fe-0,03%Si y en ella se logra una distribución uniforme de T_1 [1].

Todas las aleaciones de tercera generación contienen menos de 2% de Li [1,5] y en versiones subsiguientes de *Weldalita* se incluyó también Zn para mejorar la resistencia a la corrosión [1,6].

En la Tabla 2 se muestra la composición de algunos ejemplos representativos de aleaciones pertenecientes a esta tercera generación de aleaciones [1]. Las densidades de todas estas aleaciones varían entre 2,63 y 2,72 g.cm⁻³ [2].

Tabla 2. Composición de algunas aleaciones de Al/Li pertenecientes a la tercera generación (pesos %)

Aleación	Li	Cu	Mg	Ag	Zr	Mn	Zn
2195	1,0	4,0	0,4	0,4	0,11		
2196	1,75	2,9	0,5	0,4	0,11	0,35 máx	0,35 máx
2297	1,4	2,8	0,25 máx		0,11	0,3	0,5 máx
2198	1,0	3,2	0,5	0,4	0,11	0,5 máx	0,35 máx
2199	1,6	2,6	0,2		0,09	0,3	0,6
2050	1,0	3,6	0,4	0,4	0,11	0,35	0,25 máx
2055	1,15	3,7	0,4	0,4	0,11	0,3	0,5

Estas aleaciones han empezado a utilizarse de forma creciente por parte de la industria aeronáutica, prácticamente a partir del año 2000 y en la actualidad se continúa trabajando intensivamente en su desarrollo, para ir encontrando soluciones adecuadas a problemas específicos que se han ido planteando durante su utilización. Asimismo, algunas de estas aleaciones se muestran adecuadas para ser utilizadas en traspordadores espaciales y vehículos similares y algunas han mostrado ya excelentes resultados en la construcción de tanques criogénicos para ese tipo de naves [2].

1.4. Comentarios sobre la fabricación de las aleaciones de Al/Li

Uno de los problemas que se planteó ya durante la preparación de las aleaciones de segunda generación fue el de la elección del proceso metalúrgico más adecuado, esto es metalurgia de polvos (PM) o metalurgia de lingotes (IM) [7]. Ambos métodos ofrecían ventajas y desventajas. La PM ofrecía la ventaja de una mayor flexibilidad composicional y micro-estructural y permitía elegir diferentes tipos de metodologías de producción. Sin embargo, el proceso resultaba más costoso y tenía menor capacidad de producción, resultando en lingotes de aleación de menor tamaño. El otro proceso (IM), tenía costos menores, podía producir lingotes de mayor tamaño y permitía la utilización de la mayor parte del equipamiento ya existente, pero las facilidades de templado, eran más limitadas y costosas y la composición química más difícil de controlar. En pocos años, la mayoría de las grandes empresas productoras de aluminio terminó adoptando el método de metalurgia de polvos [1,7].

Otro de los aspectos que la industria tuvo que considerar inicialmente para implementar la preparación de estas aleaciones fue su costo. Estos incluyen los costos de los procesos de fundición asociados a la gran reactividad de las aleaciones de Al conteniendo Li y las metodologías de trabajo que debían desarrollarse para controlar la reactividad del litio frente a la atmósfera durante la fundición. La reacción de las aleaciones de Al/Li fundidas con el oxígeno atmosférico y la humedad pueden causar considerables dificultades de producción, ya que las superficies fundidas muestran una gran reactividad, generando la posibilidad de formación e inclusión de óxidos, nitruros y carbonatos en el medio fundido [8]. Asimismo, hay que considerar las posibilidades de reacción de la masa fundida con los materiales de los crisoles y moldes. Estas situaciones generan la necesidad de desarrollar materiales refractarios especiales y procedimientos de desgasificación o la utilización de sistemas estancos en los que pueda trabajarse bajo capas protectoras o de flujos continuos de gases inertes protectores. Obviamente, para resolver todas estas problemáticas, existe ya una gran variedad de sistemas y procedimientos bien conocidos y desarrollados, y que han sido patentados por las grandes empresas productoras de aluminio [1].

2. Aleaciones de Mg/Li

Este tipo de sistema constituye un segundo grupo importante de aleaciones conteniendo litio, que ha ido ganando creciente interés industrial y ha encontrado diversos ámbitos de aplicación durante las últimas décadas.

El magnesio metálico de muy alta pureza es fácilmente accesible y ha sido utilizado frecuentemente en forma de diverso tipo de aleaciones, debido fundamentalmente a que su radio atómico posee un tamaño favorable para interactuar con una variedad de elementos-soluto de tamaño similar (Al, Zn, Li, Ag, Cd, Zr, Y, etc.). Aparte del sistema Mg/Cd que forma una solución sólida en todo el rango de concentraciones, el litio es el metal que muestra la mayor solubilidad en Mg (17 átomos %, comparado p.ej. con Al (11,8 at%), Ag (3,8 at%) o Zr (1 at%) [9]).

El Mg presenta un empaquetamiento hexagonal compacto (hcp, fase α) y el diagrama de fases del sistema Mg/Li, presentado en la Fig. 1, muestra claramente la fuerte solubilidad que el Li presenta en Mg. Sólo hace falta agregar del orden de un 13% de Li para empezar a generar una nueva fase (β) que presenta una estructura cúbica centrada en el cuerpo (bcc) y contenidos de Li por encima del 33% conducen a la conversión total [10]. La pendiente de la curva que separa las fases α y $\alpha+\beta$ sugiere claramente que algunas composiciones deberían ser adecuadas para templado por envejecimiento [9].

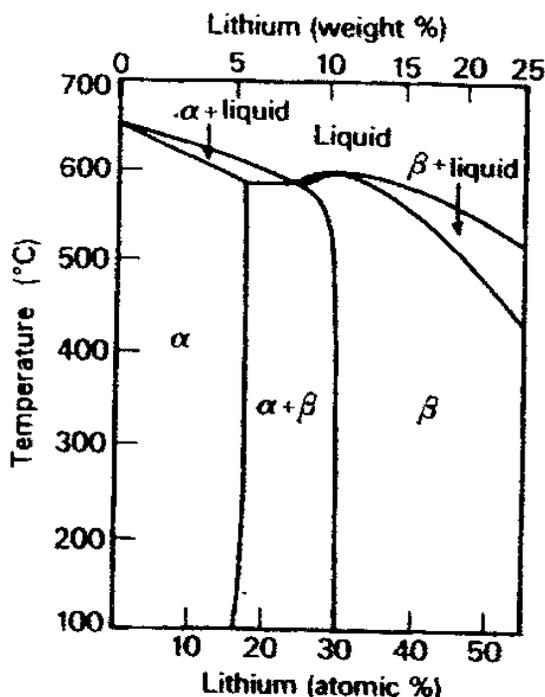


Fig. 1. Diagrama de fases del sistema binario Mg/Li (adaptado de [9])

La fase α presenta una resistencia mediana y a medida que aumente la concentración de Li el material se hace más dúctil, con disminución de la resistencia. La formación de la estructura bifásica ($\alpha+\beta$) conduce a un interesante compromiso, dado que combina la resistencia de la fase α con la ductilidad de la fase β . La resistencia de esta estructura puede ser aumentada simplemente por agregado de trazas de algunos otros elementos, por ejemplo elementos lantánidos [11].

Sin embargo, las aleaciones de Mg-Li presentan ciertas desventajas y complicaciones que pueden llegar a limitar sus aplicaciones. En primer lugar, tanto el Li como el Mg son elementos extraordinariamente reactivos, lo que dificulta la preparación y posterior procesamiento de sus aleaciones. En segundo lugar, la baja resistencia a la corrosión de estas aleaciones es uno de los aspectos que más han complicado su aplicación. No obstante, la industria gradualmente ha ido encontrando maneras adecuadas de superar estos inconvenientes y limitaciones [11].

Un problema adicional detectado ya en los primeros estudios con este sistema es que estas aleaciones binarias mostraban una cierta inestabilidad aún a temperaturas no demasiado elevadas (50-70 °C) [9,12]. A partir de ese hallazgo, se logró obtener mayor estabilidad por agregado de otros elementos. Una de esas aleaciones, llamada AL141 (Mg-14%Li-1%Al), fue desarrollada en los EEUU de NA y utilizada en componentes aeroespaciales. También en Rusia se desarrollaron algunas aleaciones de este tipo, sumamente prometedoras. Por ejemplo, la llamada MA18 (Mg-10,8%Li-2,25%Zn-0,75%Al-0,25%Ce) que posee una estructura cúbica centrada en el cuerpo y la llamada MA21 (Mg-8,75%Li-4,8%Al-4,5%Cd-1,5%Zn-0,08%Ce) que presenta una estructura mixta hcp/bcc [9], mientras que en India se logró mejorar la calidad de las aleaciones Mg-Li-Al con agregados menores de Zr [12].

En la actualidad la industria que más magnesio o aleaciones basadas en magnesio utiliza, es la automotriz y su consumo ha ido rápidamente en aumento. En la actualidad se están utilizando entre 30 y 50 Kg de Mg por unidad y la tendencia es a aumentar considerablemente esa cifra durante la próxima década [13]. La utilización de estos materiales está incentivada en gran parte para coadyuvar a la reducción del uso de combustible y concomitantemente a bajar la contaminación atmosférica por los gases de escape (se ha estimado que reducir un 10% el peso de un automóvil, reduce en un 5,5% el consumo de combustible) [14]. Por otra parte, estas aleaciones livianas también se han comenzado a utilizar en robótica, en la construcción de los cuadros de bicicletas y en la de equipos electrónicos, así como en la industria aeroespacial [13,14].

3. Otras fases intermetálicas conteniendo Li

Se conoce un número importante de fases intermetálicas binarias y ternarias de composiciones y estructuras bien definidas conteniendo litio. Una de ellas es la bien conocida Li_3Bi [15] que a veces se toma como base para la descripción de estructuras cristalinas típicas derivadas del empaquetamiento cúbico compacto (es un empaquetamiento cúbico compacto de átomos de Bi con todos los huecos, tanto octaédricos como tetraédricos, ocupados por Li) [16]. En esta red cristalizan las fases Li_3Pb , Li_3Sb , Li_2MgPb y $\text{Li}_2\text{MeMe}^{\text{IV}}$ (con Me = Zn, Cd, Hg y Me^{IV} = Ge, Sn) así como $\text{LiCu}_2\text{Me}^{\text{IV}}$ (con Me^{IV} = Si, Ge, Sn) [17,18].

También han sido descritas otras fases Li_3Me (con Me = Ag, Cd, Hg, Tl, Sb), así como LiZn , LiBi , LiCd , Li_2Te , Li_4Sn y Li_4Pb [15,18,19]. La fase LiTl cristaliza en la red del CsCl, mientras que las fases análogas, de composición LiZn , LiCd , LiGa y LiIn adoptan la llamada red del NaTl. En esta red las coordenadas de los átomos son las

mismas que en la estructura del CsCl (red cúbica centrada en el cuerpo), pero la disposición de las dos clases de átomos es tal que a cada átomo, le corresponden cuatro vecinos más próximos de la misma clase y otros cuatro de la otra clase [18].

En años recientes ha habido también un cierto interés en el sistema Li/Ag, en el que se generan fases como AgLi_{12} , $\text{Ag}_3\text{Li}_{10}$, Ag_4Li_9 y AgLi ; esta última cristaliza en la red del CsCl [20].

REFERENCIAS

- [1] E.A. Starke, jr., Historical development and present status of aluminum-lithium alloys, en *Aluminum-Lithium Alloys. Processing, Properties and Applications*, N.E. Prasad, A.A. Gokhale & R.J.H. Wanhill (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 3-26.
- [2] R.J.H. Wanhill, Aerospace applications of aluminum-lithium alloys, en *Aluminum-Lithium Alloys. Processing, Properties and Applications*, N.E. Prasad, A.A. Gokhale & R.J.H. Wanhill (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 503-535.
- [3] I.J. Polmear, *Mater. Transact.* **37**, 12 (1996).
- [4] V.I. Elagin & V.V. Zakharov, *Metal Sci. Heat Treatm.* **55**, 184 (2013).
- [5] N. Eswara Prasad & T.R. Ramachandran, Phase diagrams and phase reactions in Al-Li alloys, en *Aluminum-Lithium Alloys. Processing, Properties and Applications*, N.E. Prasad, A.A. Gokhale & R.J.H. Wanhill (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 61-97.
- [6] N.J.H. Holroyd, G.M. Scamans, R.C. Newman & A.K. Vasudevan, Corrosion and stress corrosion of aluminum-lithium alloys, en *Aluminum-Lithium Alloys. Processing, Properties and Applications*, N.E. Prasad, A.A. Gokhale & R.J.H. Wanhill (Eds.), Elsevier, Amsterdam, 2014, pp. 457-500.
- [7] W.E. Quist, G.H. Narayanan & A.L. Wingert, Aluminum-lithium alloys for aircraft structure - An overview, en *Aluminum-Lithium Alloys-II*, T.H. Sanders, jr. & E.A. Starke, jr. (Eds.), The Metallurgical Society of AIME, New York, 1983, pp. 313-334.
- [8] E.J. Lavernia & N.J. Grant, *J. Mater. Sci.* **22**, 1521 (1987).
- [9] I.J. Polmear, *Light Alloys*, 4^{ta}.edic., Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [10] R.H. Taylor, S. Curtarolo & G.L.W. Hart, *Phys. Rev.* **B81**, 024112 (2010).
- [11] R. Wu, Y. Yan, G. Wang, L.E. Murr, W. Han, Z. Zhang & M. Zhang, *Internat. Mater. Rev.* **60**, 65 (2015).
- [12] C.R. Chakravorty, *Bull. Mater. Sci.* **17**, 733 (1994).
- [13] H. Haferkamp, R. Boehm, U. Holzkamp, C. Jaschick, V. Kaese & M. Niemeyer, *Mater. Transact.* **42**, 1160 (2001).
- [14] A. Bialobrzewski, K. Saja & K. Hubner, *Arch. Found. Engin.* **7**, 11 (2007).
- [15] E. Zintl & G. Brauer, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **41**, 297 (1935).
- [16] W.G. Gehman, *J. Chem. Ed.* **40**, 54 (1963).
- [17] H. Krebs, *Grundzüge der Anorganischen Kristallchemie*, F. Enke Verlag,

Stuttgart, 1968.

- [18] A.F. Wells, *Química Inorgánica Estructural*, Ed. Reverté, Barcelona, 1978.
- [19] E. Zintl & A. Schneider, *Ber. Bunsenges. Physik. Chem.* **41**, 294 (1935).
- [20] J.A. Rodríguez & J. Hrbek, *J. Phys. Chem.* **98**, 4061 (1994).

CAPÍTULO 6 EL LITIO EN LA TECNOLOGIA NUCLEAR

Horacio R. Corti

Departamento de Física de la Materia Condensada, Centro Atómico Constituyentes,
Comisión Nacional de Energía Atómica
INQUIMAE-Instituto de Química Física de los Materiales, Medio Ambiente y Energía,
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA-CONICET)
(E-mail: hcorti@tandar.cnea.gov.ar)

Resumen

El litio es un elemento estratégico en tecnología nuclear ya que como litio-7 se utiliza para controlar la química del circuito primario en centrales nucleares del tipo de agua presurizada, como las existentes en Argentina, y también se empleará en las centrales de sal fundida de cuarta generación. Por otra parte, el litio-6 se utiliza como blindaje y detector de neutrones en facilidades de haces de neutrones como la que se construye actualmente en el reactor RA10 en CNEA. Grandes cantidades de litio-6 se usarán en los reactores experimentales de fusión que comenzarán a operar en la próxima década. En este capítulo se analizan estos usos del litio y los posibles métodos de separación isotópica que permitirían aumentar el valor de las reservas de este metal existentes en la región.

Palabras clave: Reactores nucleares; detectores de neutrones; centelladores; separación isotópica.

Abstract

Lithium in Nuclear Technology. Lithium is a strategic element in nuclear technology since lithium-7 is used in pressurized water nuclear reactors, as those existing in Argentine, for controlling the chemistry of the primary circuit, and it will be also used in the fourth generation molten salt reactors. On the other hand, lithium-6 is used as neutron shield and detector in neutron beam facilities, as that under construction at the RA10 reactor in CNEA. Large amounts of lithium-6 will be used in the experimental fusion reactors that will be in operation during the next decade. In this chapter we will analyze these uses of lithium, along with possible methods of isotopic separation that will allow increasing the value of the lithium resources in the region.

Keywords: Nuclear reactors; neutron detectors; scintillators; isotopic separation.

INTRODUCCIÓN

El geólogo Luciano Catalano (1890-1970), quien fuera Subsecretario de Minería del gobierno de Arturo Illia, publicó en 1964 un estudio que incluye un

minucioso relevamiento de los yacimientos de litio en Argentina. Sin duda, Catalano fue un visionario y un pionero absoluto en el desarrollo de la tecnología del litio en nuestro país.

En el mencionado estudio reflexiona: “El litio ha adquirido el carácter de material crítico extraordinario en la defensa nacional, lo que obliga a una sana y obligada actuación estatal para su cuidado y reserva, contrariamente a lo que está sucediendo, que es acapararlo a vil precio por países imperialistas monopolistas que los adquieren y depositan como futuras utilidades vitales en las industrias de paz y de guerra”. Más de medio siglo después se ha comenzado a tomar real conciencia del significado de sus reflexiones. Argentina posee en forma comprobada casi un tercio de las reservas de litio de Sudamérica que, junto a las de Chile y Bolivia, representan más de la mitad de la disponibilidad mundial del elemento.

El empleo de litio o sales de litio en tecnología nuclear no implica, por ahora, el empleo de enormes cantidades de este metal, como sucede en el caso de su uso en baterías, grasas o refrigeración. Por el contrario, este sector emplea una cantidad insignificante cuando se la compara con las demás aplicaciones. Sin embargo, el valor estratégico de los materiales de base litio usados en este área hace que tengan un enorme valor agregado.

Argentina tiene un desarrollo muy importante de tecnología nuclear que se ha plasmado en la construcción local de varios reactores de investigación y la operación desde hace más de 30 años de reactores de potencia que conforman actualmente el 5,6% de la energía total consumida en el país (136.505 GWh en 2016). Por otra parte, el Laboratorio Nacional de Haces de Neutrones (LAHN), una facilidad anexa al reactor RA10 que ya ha comenzado a construirse en el Centro Atómico Ezeiza, comenzará su operación alrededor de 2020 y los instrumentos que allí se instalen requieren de detectores y blindajes de neutrones. Esta aplicación constituye así una posible futura demanda de sales de litio, también con un alto valor agregado.

No muy alejado en el tiempo se visualiza un empleo más importante del litio en reactores de cuarta generación, en particular en los reactores de sal fundida, mientras que las próximas generaciones posiblemente verán el uso del litio en los reactores de fusión.

En este Capítulo se describe el uso de litio en reactores de fisión, el potencial uso en los futuros reactores de fusión, los detectores de neutrones basados en sales de ${}^6\text{Li}$ y la separación isotópica de litio para poder satisfacer las necesidades de estas aplicaciones.

1. El litio en los reactores nucleares de fisión

1.1 Reactores de agua presurizada

El control químico de una central nuclear de potencia tiene como principales objetivos minimizar la degradación de los materiales constituyentes y evitar la generación de especies radiactivas por reacciones nucleares que involucren los neutrones

generados en la reacción en cadena. De esta manera se asegura la operación segura de la instalación y se extiende el tiempo de vida de la misma.

El diseño de la química de los circuitos primario y secundario de una central nuclear depende del tipo de central y de la naturaleza de los metales utilizados en su construcción. En el caso de los denominados reactores de agua presurizada (PWR) o de agua pesada presurizada (PHWR), como los tres reactores existentes en Argentina (ver Tabla 1), se utiliza ácido bórico (H_3BO_3) en el circuito primario (ver Fig. 1) para controlar la reacción nuclear mediante la captura de neutrones: $^{10}B(n,\alpha)^7Li$.

Tabla I. Reactores nucleares de potencia en Argentina

Reactor	Tipo	Capacidad (MW)	Fecha arranque
Atucha 1	PHWR	357	03/1974
Embalse	PHWR	648	04/1983
Atucha 2	PHWR	745	06/2014

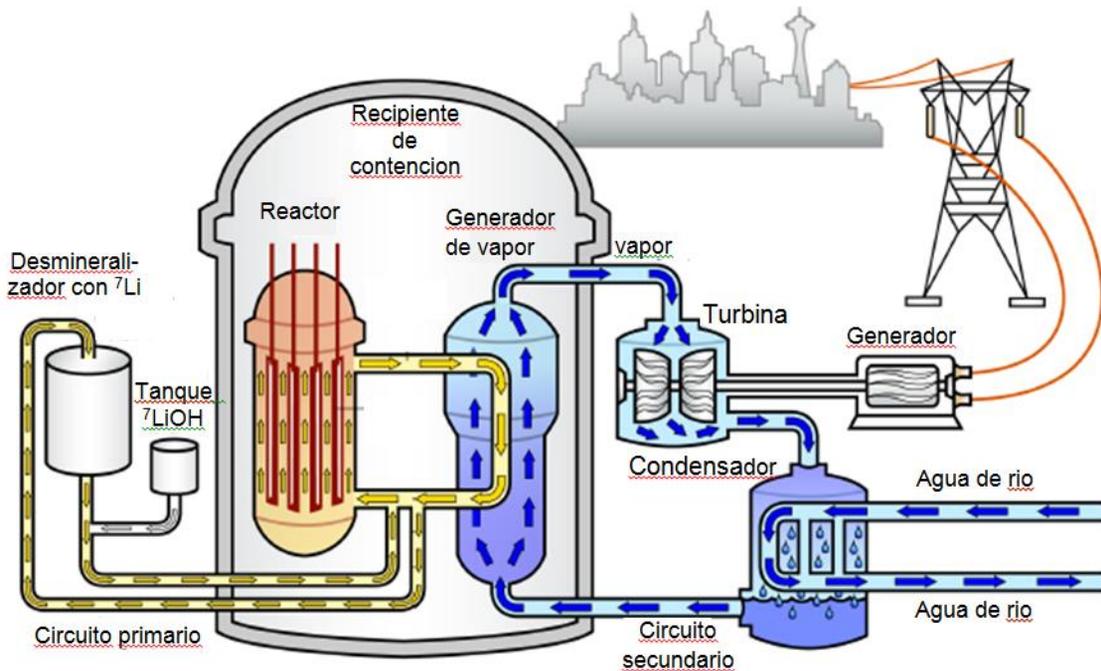


Fig. 1. Esquema de un PWR mostrando el control de pH y de concentración de 7Li en el circuito primario (basado en Ref. [5]). En un PHWR el circuito primario (moderador y refrigerante) contiene D_2O en lugar de H_2O .

Para evitar la corrosión en los materiales estructurales (principalmente aceros y aleaciones de zircaloy) se agrega $LiOH$ enriquecido 99,95% en 7Li , de modo de mantener el pD (potencial deuterio) entre 10,5 y 10,9 a 25 °C (el pD es inferior cuando se calcula a la temperatura del circuito primario, cercana a los 300 °C) que es la óptima para minimizar la corrosión en el moderador/refrigerante.

El ${}^7\text{Li}$ tiene una pequeña sección de absorción de neutrones y no produce isótopos radiactivos, como en el caso de usar NaOH, KOH o NH_3 como agente alcalinizante. Por otra parte, el uso de LiOH natural (7,5 % de ${}^6\text{Li}$) no es posible debido a que el ${}^6\text{Li}$ llevaría a la producción de tritio (vida media: 12,3 años) a través de la reacción nuclear: ${}^6\text{Li}(n,p){}^3\text{H}$.

Como se indicó antes, el ${}^{10}\text{B}$ produce ${}^7\text{Li}$ por captura de neutrones, por lo que en ciertas condiciones el ${}^7\text{Li}$ debe ser removido del circuito primario, mediante un sistema de limpieza basado en resinas de intercambio iónico. El control del pD en un reactor PHWR requiere entonces de un balance entre la cantidad de H_3BO_3 y LiOH que se inyecta al sistema.

El cálculo del pH (en PWR) o pD (en PHWR) requiere conocer la especiación de LiOH y $\text{LiB}(\text{OH})_4$, además de la disociación del H_2O (o D_2O), en función de la temperatura. En parte, este conocimiento fue generado por el grupo de Fisicoquímica de Moderador y Refrigerante del Departamento Química de Reactores de la CNEA durante fines de los 70 y principios de los 80 [2]. Esto permitió la predicción de pD en las condiciones de operación del circuito primario de un PHWR en función del contenido de litio y de ácido bórico [3] para optimizar el control químico de este sistema.

La cantidad de LiOH que se utiliza para el control de pH en una central nuclear es baja. Por ejemplo, la CNA1 consumía unos 50 kg por año hasta el 2000, cuando fue reemplazado por LiOH natural, pues se concluyó que el uso de LiOH natural incrementaba en menos de una unidad por año el consumo de elementos combustibles con uranio levemente enriquecido (ULE), y el costo de los mismos era menor que los mayores costos por usar ${}^7\text{LiOH}$ en lugar de LiOH natural [4].

El precio actual del ${}^7\text{LiOH}$ de grado nuclear es de alrededor de U\$S 10.000/kg, es decir unas mil veces más que el precio de exportación del Li_2CO_3 grado batería que se produce en los salares argentinos, y 150 veces más que el LiPF_6 que se utiliza en baterías de Li-ion. Cabe preguntarse entonces sobre la factibilidad económica de enriquecer LiOH natural para obtener un producto de grado nuclear.

Posiblemente la respuesta sería negativa si pensamos en el consumo local, que sería inferior a 250 kg. por año, pero es interesante considerar la situación internacional en el tema. Los principales proveedores de ${}^7\text{LiOH}$ grado nuclear son Rusia y China, quienes lo obtienen como subproducto de la fabricación de ${}^6\text{Li}$ para armas nucleares. EEUU dejó de producir ${}^6\text{Li}$ en sus instalaciones Y-12 en ORNL (Oak Ridge National Laboratory) en 1963, y actualmente cuenta con una reserva de solo 1300 kg de ${}^7\text{LiOH}$ [5]. Los 65 reactores PWR que funcionan en EEUU consumen alrededor de 300 kg de ${}^7\text{LiOH}$, mientras que el consumo mundial se estima en alrededor de una tonelada. La mayor parte de este producto, en forma de monohidrato con una pureza de 99,95%, es producido en Siberia por Novosibirsk Chemical Concentrates Plant (NCCP). Esta planta provee el 70% del litio-7 usado en el mundo y el proceso de obtención se basa en el intercambio de LiCl acuoso y amalgama de litio generada por electrolisis.

Esta dependencia de proveedores externos y la relativamente baja reserva de ${}^7\text{LiOH}$ existente ha promovido un reciente informe solicitado por el Department of Energy (DOE) de los EEUU a la U.S. Government Accountability Office (GAO), que expresa la preocupación por la situación y propone algunas posibles soluciones [5]. Una de ellas es la construcción de una facilidad piloto para producir 200 kg de ${}^7\text{Li}$ por año, que demandaría cinco años de trabajo y una inversión de más de 10 millones de dólares. Otra alternativa es el reemplazo de LiOH por KOH , que demandaría alrededor de 10 años de investigación para evaluar el aumento en la velocidad de corrosión de tuberías y recipientes de los actuales PWR.

Como vemos, la solución al problema no es inmediata y demanda grandes inversiones. Un productor mundial confiable de ${}^7\text{LiOH}$ sería bienvenido.

1.2. Reactores de sal fundida

La incertidumbre sobre la futura provisión de ${}^7\text{LiOH}$ a los PWR de EEUU y el resto del mundo se ve agravada por el hecho que la demanda China por litio-7 ha aumentado con la operación de reactores de sal fundida, al punto que China esta comprando ese insumo a proveedores rusos.

Los reactores de sal fundida (molten salt reactors, MSR) son un tipo de los llamados reactores de cuarta generación que se encuentran en etapa de desarrollo de prototipos. Al contrario de lo que sucede con los PWR, que requieren unos pocos kilogramos de litio-7 para operar, un MSR utilizará cerca de 1000 kg de este isótopo.

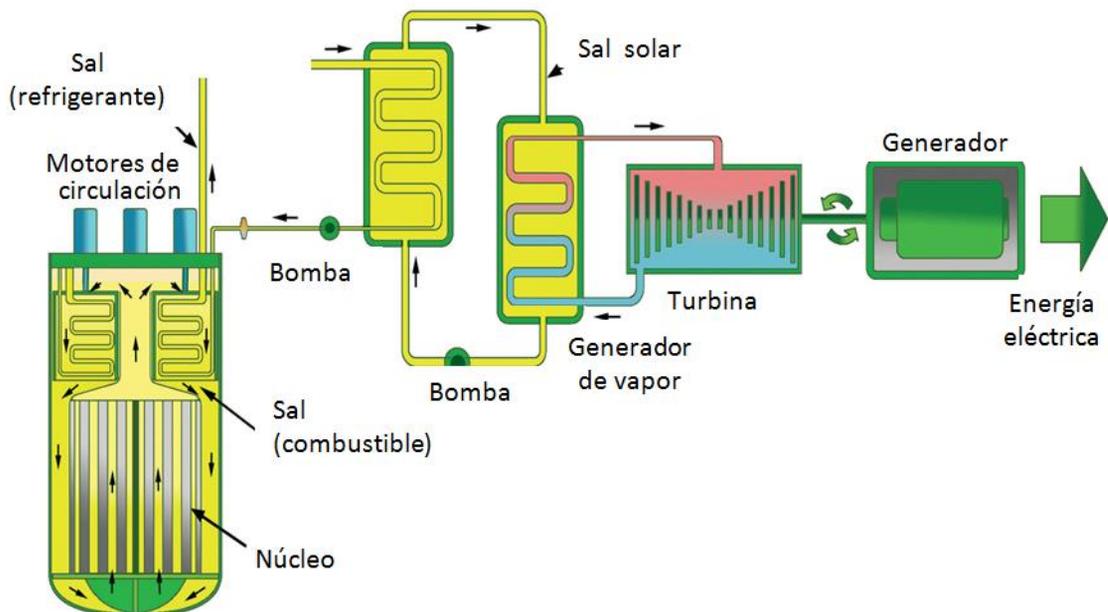


Fig.2. Esquema de un reactor de sal fundida (basado en Ref. [6]).

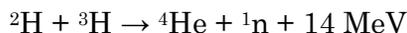
La Fig. 2 muestra un esquema simplificado de un MSR [6]. El refrigerante en este caso es una sal fundida que contiene el combustible nuclear (una mezcla de LiF-BeF₂ con UF₄) que opera a cerca de 700 °C y utiliza como refrigerante secundario una mezcla de LiF y BeF₂ en relación 2:1 (Li₂BeF₄) que tiene un punto de fusión de 459 °C. Los MSR reproductores utilizan además torio (como ThF₄) en el combustible líquido.

Aquí también es mandatorio el uso de litio-7 para evitar la formación de tritio durante la operación y las cantidades son sustancialmente mayores que en un PWR. En un MRS el nivel de enriquecimiento de litio-7 requerido es de 99.995%, lo cual implica un costo mucho mayor de este insumo.

2. El litio en los reactores de fusión nuclear

Ronald Richter, un físico austriaco refugiado en Argentina luego de la segunda guerra mundial, anunció en 1951 la obtención de energía por medio de reacciones de fusión nuclear en el marco del proyecto Huemul, que llevaba a cabo en Bariloche con el apoyo del gobierno argentino [7]. La creación de la CNEA tiene su origen en la comisión de técnicos que investigó este fraude científico. Paradójicamente, el espectacular anuncio de Richter, alentó el programa norteamericano de fusión nuclear pacífica.

La obtención de energía por fusión de núcleos de hidrogeno (como ocurre en estrellas como el sol):



requiere temperaturas del orden de 150 millones de Kelvin y solo puede llevarse a la práctica confinando el sistema en campos magnéticos.

Durante la década del 90 se construyeron prototipos en Europa (JET), EEUU (TFTR) y Japón (JT-60) para mostrar la factibilidad de la tecnología. Los resultados hasta hoy son modestos: solo se han llegado a producir hasta 16 MW de potencia intermitente y 4 MW durante más de cuatro segundos en el proyecto JET (Oxford-UK). Sin embargo, nuevos proyectos reflejan la confianza en que con los avances tecnológicos actuales sea posible llegar al rango comercial de algunos GW de forma mantenida.

Uno de esos proyectos es el ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), del que participan la Unión Europea, Japón, Estados Unidos, Corea del Sur, India, Rusia y China, para la construcción de un reactor de fusión con una inversión total de 14.000 millones de euros. Este reactor se basa en el concepto "tokamak" de confinamiento magnético, en el que se contiene el plasma de deuterio y tritio en una cámara de vacío con forma toroidal [8,9]. El proyecto ITER se instaló en Cadarache (Francia) en 2007 y actualmente se encuentra en la etapa de construcción del reactor (ver Fig. 3).

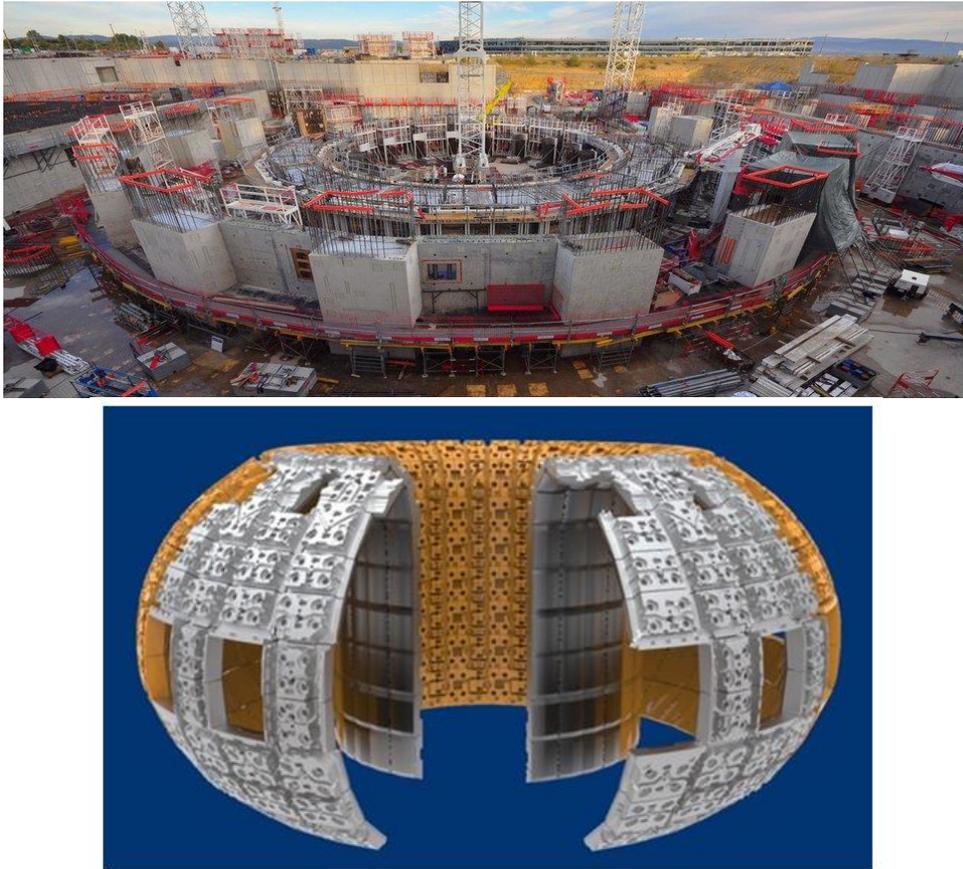


Fig.3. Arriba: construcción del escudo biológico del reactor de fusión ITER en Paul-lez-Durance, Cadarache (Francia). Abajo: diseño del módulo de 440 blankets en el recipiente de vacío (extraído de la página oficial del proyecto ITER: <https://www.iter.org>).

Se espera que el primer plasma en el ITER se genere en 2025 y los estudios continuarán por 10 años con vistas a la optimización de la tecnología para diseñar un reactor de fusión de alrededor de 1,5 GW de potencia en el marco del proyecto DEMO [10].

El reactor ITER requiere 250 kilos de combustible por año, mitad deuterio y mitad tritio. El primer isótopo es abundante en la naturaleza, mientras que el tritio debe producirse artificialmente en el reactor usando “blankets” de litio (Figura 3), aprovechando la reacción ya vista antes: ${}^6\text{Li}(n,p){}^3\text{H}$. Para el reactor DEMO se usarán alrededor de 9400 toneladas de un eutéctico de Pb-Li conteniendo 0,64% en peso de litio con un enriquecimiento de alrededor de 90% en litio-6, es decir, un total de 47 toneladas/año de ${}^6\text{Li}$ puro para una planta de 1,5 GW eléctrico [11].

De este modo el abastecimiento de litio-6 pasa a ser un tema estratégico en el futuro cercano, y lo será más aún en las próximas décadas si la energía por fusión nuclear se convierte en una realidad. Se propone que en estos “blankets” el litio se utilizará en forma líquida, confinado en sistemas capilares-porosos (CPS) [12].

3. El uso de litio en detectores de neutrones

La detección de neutrones fríos y térmicos se realiza en gran medida con contadores proporcionales de ^3He que proviene del decaimiento del tritio utilizado en armas nucleares. La restricción en la fabricación de estas, y la creciente demanda de ^3He como insumo para detectores en sistemas de seguridad ha provocado una merma en la disponibilidad de este isótopo y ha incentivado el desarrollo de nuevas tecnologías [13].

La Tabla 2 muestra las reacciones de algunos nucleídos, su sección de absorción y la energía de reacción.

Tabla 2. Sección de absorción de neutrones y energía de reacción de varios nucleídos

Nucleido	Reacción	Sección de absorción (b)	Energía de reacción (MeV)
^3He	$^3\text{He}(n,p)^3\text{H}$	5.333	0,764
^6Li	$^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}^+$	940	4,78
^{10}B	$^{10}\text{B}(n,^7\text{Li})\alpha^{2+}$	3.835	2,792
^{157}Gd	$^{157}\text{Gd}(n,\gamma)^{158}\text{Gd}$	259.000	7,94

b: barns= 10^{-24} cm².

Los materiales utilizados para la detección de neutrones fríos y térmicos se evalúan en base a su eficiencia para detectar neutrones (número de pulsos registrados por número de neutrones emitidos por la fuente), discriminación neutrón/rayo-gamma y la relación absoluta de rechazo gamma para neutrones. Otras características a tener en cuenta son la transparencia óptica, estabilidad atmosférica, bajo costo, tiempo de respuesta rápido y posibilidad de fabricarlo en grandes áreas.

Los dos métodos generales para la detección de neutrones térmicos se esquematizan en la Fig. 4.

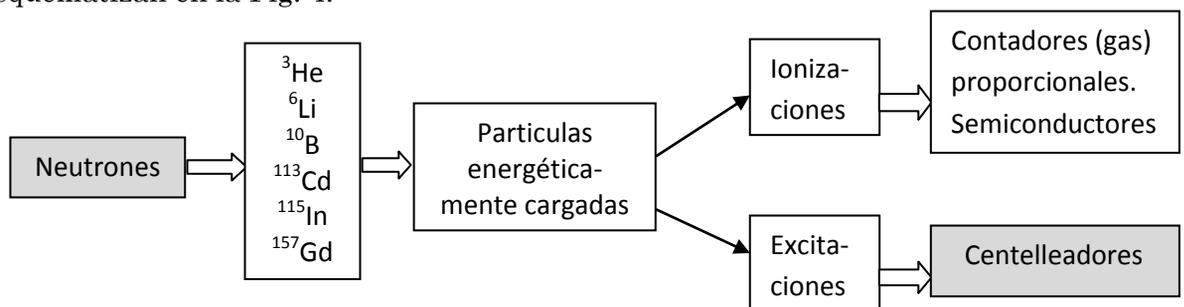


Fig.4. Esquema de procesos físicos involucrados en la detección de neutrones.

En ambos métodos el neutrón es capturado por un nucleído que emite radiación ionizante, la cual crea a su vez ionizaciones y excitaciones en el material que lo rodea.

En el primer método se aplica un potencial a lo largo del material del detector y los electrones secundarios liberados crean partículas cargadas negativa y positivamente que migran en direcciones opuestas hacia los electrodos. Cuando un ión llega al electrodo se registra una cuenta. Los detectores gaseosos son menos sensibles a la radiación gamma que los semiconductores.

En el segundo método se explotan las excitaciones electrónicas generadas por las partículas cargadas. Al decaer energéticamente el material excitado emite luz visible que es detectada por un fotomultiplicador o fotodiodo avalancha. Los materiales más representativos utilizados para detección de neutrones son: ${}^6\text{Li}$ metal en láminas (contador proporcional), vidrios de litio y litio-borato con Ce^{3+} (centellador), cristales inorgánicos de ${}^6\text{LiI}:\text{Eu}^{2+}$, ${}^6\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$, $\text{Cs}_2{}^6\text{LiYCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ o ${}^6\text{LiF}/\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ (centelladores), composito inorgánico $\text{LiF}/\text{ZnS}:\text{Ag}^+$ (centellador) y cristal orgánico de ${}^6\text{Li}$ salicilato (centellador).

Algunos materiales inorgánicos son intrínsecamente centelladores, mientras que en otros detectores se requiere de un dopante para que se produzca el centelleo (por ejemplo el vidrio de litio dopado con cerio). Los centelladores inorgánicos son comúnmente sólidos cristalinos o amorfos, mientras que los orgánicos pueden ser líquidos (compuestos por un solvente aromático, un compuesto fluorado emisor de luz y un nucleído de captura de neutrones) o cristalinos. Existen también centelladores híbridos (inorgánicos/orgánicos) y poliméricos (basados en polímeros de arilo y vinilo).

Existen numerosos trabajos dedicados al desarrollo de materiales para detectores de centelleo y se puede ver una muy completa revisión de los mismos en el trabajo de Mabe [14]. Trabajos recientes describen el uso de polímeros cargados con ${}^6\text{LiF}$ como detectores de neutrones térmicos con alta eficiencia y discriminación de rayos gamma [15,16] y también un polímero litiado de poliestireno copolimerizado con 5-fenil-2-(4-vinilfenil)oxazole (VPPO) [17]. En el campo de centelladores orgánicos se han descrito buenos detectores basados en salicilato de ${}^6\text{Li}$ [18]. Se han reportado detectores basados en $\text{ZnS}(\text{ag})/{}^6\text{LiF}$, fibras de corrimiento de longitud de onda (WLS) y fotomultiplicadores de silicio (SiPM) para difractómetros de superposición de pulsos (POLDI) [19].

Todos estos trabajos muestran la ventaja del uso de ${}^6\text{Li}$ como nucleído de captura de neutrones, de modo que la obtención de sales de litio enriquecidas en ${}^6\text{Li}$ constituye un paso previo indispensable para el desarrollo de centelladores.

4. Separación isotópica de ${}^6\text{Li}$ y ${}^7\text{Li}$

Los diversos métodos de separación isotópica de litio han sido reseñados por varios autores [11,20,21]. Básicamente se dividen en tres técnicas diferentes, basadas en: i) diferencia de masa directa de los isótopos, ii) pequeñas diferencias de velocidad de reacción por diferencia de masa, iii) propiedades no relacionadas a la masa, como ser la resonancia nuclear.

A mediados del siglo pasado se desarrolló el método de separación isotópica basada en el fraccionamiento de ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ en mercurio con el fin de obtener ${}^6\text{Li}$ utilizado en armas nucleares. El proceso usaba columnas de intercambio (COLEX) o intercambio electroquímico (ELEX). Cada etapa simple de este proceso tiene un factor de separación entre 1,049 y 1,062 [22], definido como la relación de concentración atómica ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ entre la solución y la amalgama:

$$S = \frac{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{solución}}}{({}^7\text{Li}/{}^6\text{Li})_{\text{amalgama}}}$$

Estos son valores grandes comparados a los obtenidos con otros métodos ambientalmente más benignos. Poco importaba en ese contexto el uso de enormes cantidades de mercurio, con el impacto ambiental que ello significó, por ejemplo en EEUU, en las zonas cercanas a las instalaciones Y-12 en el ORNL. En la actualidad es imposible pensar en este método en gran escala para producir litio-6 para los futuros reactores de fusión. En su lugar se están desarrollando procedimientos electroquímicos en los cuales se deposita Li metálico (enriquecido con ${}^6\text{Li}$) sobre otros metales. Un ejemplo es la electrodeposición de litio sobre níquel usando como electrolito una solución de LiClO_4 en propilen-carbonato [23] y los trabajos de Takao Oi sobre la separación isotópica en la inserción de litio sobre galio [24], cinc [25], estaño y grafito [26-28], óxidos de estaño y hierro [29] y óxidos de manganeso y cobalto [30,31]. Los factores de separación alcanzados en estos métodos se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Factor de separación isotópica ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$ para algunos métodos de enriquecimiento

Método	Medio / T (°C)	S	Ref
Electrodeposición /Hg (ELEX)	Agua / 20	1,049 - 1,062	[22]
Electrodeposición /Ni	PC		[23]
Electrodeposición /Ga	EC/MEC / 25	1,015 - 1,025	[24]
	DMSO / 25	1,017 - 1,018	[24]
Electrodeposición /Zn	EC/MEC / 25	1,005 - 1,023	[25]
Electrodeposición /Sn	EC/MEC/ 28	1,002 - 1,015	[26]
	DEME-TFSI /25	1,004 - 1,008	[28]
Electrodeposición /grafito	EC/MEC/ 25	1,007 - 1,025	[27]
	DEME-TFSI /25	0,998 - 1,001	[28]
Electrodeposición /SnO ₂	EC/MEC/ 25	0,982 - 0,999	[29]
Electrodeposición /SnO ₂ + Fe ₂ O ₃	EC/MEC/ 25	0,997 - 1,008	[29]
Electrodeposición /LiCoO ₂	EC/MEC/ 25	1,050 - 1,060	[30]
Electrodeposición /LiMn ₂ O ₄	EC/MEC/ 25	0,971 - 0,982	[31]
Intercambio agua/amalgama (COLEX)	Agua / 50 - 0	1,04 - 1,06	[21]
Intercambio líquido / amalgama	DMSO / 20	1,050 - 1,060	[33]
Intercambio líquido / amalgama	DMA-DMF / -15-0	1,080 - 1,085	[33]
Intercambio con 12-crown-4	Agua/DMSO/ 0	1,057	[34]
Intercambio con benzo-15-crown-5	Agua/DMSO/ 0	1,041	[34]

Durante las décadas del '40 y '50 se estudiaron métodos de enriquecimiento usando extracción líquido/líquido, cuyos resultados se conocieron varios años después [32]. Se obtuvieron valores muy altos de separación isotópica usando intercambio entre amalgama de litio con agua (proceso COLEX) y solventes orgánicos [21,33], con factores de separación que alcanzan el valor máximo de fraccionamiento por destilación molecular ($\text{masa } ^7\text{Li}/\text{masa } ^6\text{Li})^{1/2} = 1,080$ (ver Tabla 3). Sin embargo, el uso de grandes cantidades de mercurio hace que estas técnicas estén prohibidas en EEUU y solo se emplean en Rusia y China, donde las restricciones ambientales no son tan estrictas.

El método de enriquecimiento usando intercambio entre fases líquidas sin amalgama tomó un nuevo impulso en los años 70 cuando se descubrieron los éteres corona y los criptandos con alta selectividad para el complejamiento de cationes. Nishizawa y colaboradores han mostrado que se pueden obtener factores de separación tan altos (ver Tabla 3) como los procesos que utilizan amalgama con éteres corona como 12-crown-4 y benzo-15-crown-5 [34]. El uso de éteres corona en sistemas de intercambio parece ser un método escalable para la producción de litio-7 en las cantidades necesarias para un reactor de sal fundida [35].

Hoshino y Terai [36] han desarrollado métodos de electrodiálisis para enriquecimiento de litio-6 utilizando membranas de teflón poroso con una capa de Nafion impregnado con un líquido iónico como N-metil-N-propilpiperidinio bis(trifluorometanosulfonato)imida (PP13-TFSI). Se reportan factores de separación entre 1,1 y 1,40, que si bien son muy superiores a los reportados en la década del 60, han sido obtenidos en condiciones de muy baja corriente ($< 10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$), lo que posiblemente hagan inviable la escalabilidad del método.

Un método que ha sido muy utilizado para el enriquecimiento de uranio es la separación isotópica por láser de vapor atómico (AVLIS), pero casi no hay estudios para el litio [35,37-39]. El método se basa en la ionización del litio, cuya energía para ambos isótopos es de 5,392 eV. Se pueden usar láseres de colorantes que emitan fotones de $\approx 2,5 \text{ eV}$ ($\approx 500 \text{ nm}$) para alcanzar la excitación en dos o tres etapas. El primer estado intermedio excitado del Li, con una energía de 1,848 eV, tiene un corrimiento isotópico de 15 pm que es suficiente para excitar selectivamente el ^7Li con láseres con resolución mejor de 1 pm. La técnica permite muy buena separación a pequeña escala de producción (por ejemplo para proveer ^6Li para la fabricación de centelladores), pero no sería escalable para abastecer la demanda de reactores de sal fundida o de fusión.

La técnica electroforética utiliza conductores de iones litio de estado sólido como LISICON ($\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$), perovskitas de Li, vidrios de Li, polímeros conductores (tipo PEO- LiClO_4) que son buenos conductores iónicos a temperaturas moderadas, y sales de litio fundidas como electrolitos. Hasta la fecha solo se ha reportado resultados de un prototipo de una sola etapa con un factor de separación de 1,058 [11]. Las estimaciones teóricas muestran que el método podría ser escalable con membranas conductoras de $0,01 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, para producir 47 ton/año de ^6Li para el reactor DEMO. Sin embargo, ello implica trabajar con 1000 líneas paralelas de 100 celdas cada una, para lo

cual se requiere una potencia de 500 MWe, es decir la tercera parte de la potencia del reactor de fusión [40].

Otra posible técnica, en teoría escalable, es la destilación a alta temperatura, aprovechando el hecho que las temperaturas de ebullición de los isotopos difieren en 3,5 °C (T_{eb} del Li: 1342 °C). En principio se podría realizar una destilación fraccionada a baja presión para poder separar los isotopos a una temperatura mucho menor a la de ebullición normal. Este método está siendo estudiado en un prototipo que combina la destilación a alta temperatura con la centrifugación asistida por termodifusión, un dispositivo llamado centrídestilador [40].

5. Conclusiones y perspectivas

El litio ha estado ligado a la tecnología nuclear desde sus inicios, tanto en sus aplicaciones militares como pacíficas y lo seguirá estando con mayor intensidad con la aparición de las nuevas generaciones de reactores nucleares, tanto de fisión como de fusión. En este contexto, las reflexiones de Catalano, citadas al comienzo de este Capítulo cobran en estos tiempos un significado muy potente.

Argentina dispone en el litio de un recurso estratégico muy importante para la producción y almacenamiento sustentable de energía, uno de los paradigmas del mundo contemporáneo. No podemos, ni debemos, contentarnos con ser solo proveedores de litio de grado batería. Es menester que el sistema científico-tecnológico nacional, con el apoyo de políticas de estado, tome como un objetivo estratégico la generación de productos y tecnologías relacionadas con el litio.

La suerte de un país en un mundo globalizado depende de su capacidad de generar valor agregado a sus recursos naturales. A diferencia de lo que sucede con la soja y el gas (cuando el enterrado en Vaca Muerta vea la luz) el litio permitiría generar un efecto multiplicativo extraordinario si pudiéramos producirlo en las formas isotópicas que requiere la industria nuclear. Recordemos que un kilogramo de carbonato de litio como el producido en el salar de Hombre Muerto, ronda los 10 u\$s en el mercado, un kilogramo de ${}^7\text{Li}$ de grado PWR está cerca de 10.000 u\$s, y bastante más si se alcanza el grado de enriquecimiento para reactores de sal fundida. En cuanto al ${}^6\text{Li}$, si bien no hay un mercado regulado y su producción está sometida a salvaguardias nucleares, se estima que su precio rondaría los 600.000 u\$s el kilogramo.

Existen algunos indicios que muestran ciertas ventajas del uso de ${}^7\text{Li}$ en la industria de las baterías avanzadas de Li-ion [38]. Si esto fuera así deberíamos esperar una fuerte sinergia entre el uso de ese isótopo en la nueva generación de vehículos eléctricos y el empleo de ${}^6\text{Li}$ en los reactores nucleares del futuro.

AGRADECIMIENTOS

El autor es miembro de CONICET. Además, agradece el apoyo de FONCYT (PICT 2013-1818), CONICET (PIP 112 201301 00808) y el LAHN para el desarrollo de sus proyectos relacionados con separación isotópica y uso de litio en detectores de neutrones.

REFERENCIAS

- [1] L. R. Catalano. Estudios de Geología y Minería Económica. Serie Argentina N° 3 –1964.
- [2] a) H. R. Corti, R. Crovetto & R. Fernández Prini, *J. Solution Chem.* 8, 897 (1979); b) H. R. Corti, R. Crovetto & R. Fernández Prini, *J. Solution Chem.* 9, 617 (1980).
- [3] H. R. Corti, Speciation in aqueous boric-borate solutions at high temperature, en *Coolant technology of water cooled reactors*, Vol. 1: *Chemistry of primary coolant in water cooled reactors*, International Atomic Energy Agency, IAEA-TECDOC-667, 1992, pp. 50-53.
- [4] Nucleoeléctrica Argentina S.A. DIDFN 27/99, e información provista por el Ing. Jorge Leon (CNA1), mayo de 2013.
- [5] D. C. Trimble & T. M. Persons. *Managing critical isotopes. Stewardship of lithium -7 is needed to ensure a stable supply*, GAO-13-716, Washington D.C., September 2013.
- [6] <http://www.nanalyze.com/2017/02/molten-salt-reactor-when/>
- [7] M. Mariscotti. *El secreto atómico de Huemul*. Estudio Sigma, Buenos Aires, 2005.
- [8] <http://www.iter.org/sci/fusionfuels>.
- [9] J. B. Lister, B. P. Duval, X. Llobet, W. Spears, T. J. Fredian, M. Greenwald, J. A. Stillerman, J. How, F. Saint-Laurent & J. W. Farthing. *Proc. ICALEPCS2003*, Gyeongju, Korea, 2003, pp 589-593.
- [10] <https://www.euro-fusion.org/wpcms/wcontent/uploads/2013/01/JG12.356web.pdf>
- [11] A. I. Barrado, M. Fernández, E. Conde, A. Quejido, J. Quiñones & L. Sedano. *Fusion Eng. Des.* 86, 2662 (2011).
- [12] I. E. Lyublinski & A. V. Vertkov. *Fusion Eng. Design* 85, 924 (2010).
- [13] R. L. Kouzes. *The ³He supply problem*. Pacific Northwestern National Laboratory Report 18388, 2009.
- [14] A. N. Mabe, *Thesis*, The University of Tennessee, Knoxville (2013).
- [15] I. Sen, M. Urffer, D. Penumadu, S. A. Young, L. F. Miller & A. N. Mabe. *IEEE Trans. Nuclear Sci.* 59, 1781 (2012).
- [16] L. F. Miller, M. J. Urffer, A. N. Mabe, R. Uppal, D. Penumadu & G. Schweitzer. *IEEE Trans. Nuclear Sci.* 61, 1381 (2014).
- [17] A. N. Mabe, M. J. Urffer, D. Penumadu & G. F. Schweitzer. *Radiat. Measur.* 66, 5 (2014).
- [18] A. N. Mabe, A. M. Glenn, M. L. Carman & N. P. Zaitseva. *Nucl. Instr. Method*

- Phys. Res. A* **806**, 80 (2016).
- [19] J.-B. Mosset, A. Stoykov, V. Davydov, M. Hildebrandt, H. Van Swygenhoven & W. Wagner. arXiv:1309.6885v1 [physics.ins-det] 26 Sep 2013.
- [20] K. G. Heumann. *Top. Curr. Chem.* **127**, 77 (1985).
- [21] E. A. Symons. *Sep. Sci. Technol.* **20**, 633 (1985).
- [22] M. Fujie, Y. Fujii, M. Nomura & M. Okamoto. *J. Nucl. Sci. Technol.* **23**, 330 (1986).
- [23] J.R. Black, G. Umeda, B. Dunn, W.F. McDonough & A. Kavner. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9904 (2009).
- [24] K. Zenzai, S. Yanase, Y-H. Zhang & T. Oi. *Prog. Nucl. Energy* **50**, 494 (2008).
- [25] M. Mouri, S. Yanase & T. Oi. *J. Nucl. Sci. Technol.* **45**, 384 (2008).
- [26] S. Yanase, T. Oi & S. Hashikawa. *J. Nucl. Sci. Technol.* **37**, 919 (2000).
- [27] S. Yanase, W. Hayama & T. Oi. *Z. Naturforsch.* **58a**, 306 (2003).
- [28] S. Saito, Y. Takami, M. Yoshizawa-Fujita, S. Yanase & T. Oi. *Prog. Nucl. Energy* **53**, 999 (2011).
- [29] M. Mouri, K. Asano, S. Yanase & T. Oi. *J. Nucl. Sci. Technol.* **44**, 73 (2007).
- [30] K. Okano, Y. Takami, S. Yanase & T. Oi. *Energy Procedia* **71**, 140 (2015).
- [31] Y. Takami, S. Yanase & T. Oi. *Z. Naturforsch.* **68a**, 73 (2013).
- [32] A. A. Palko, J. S. Drury & G. M. Begun. *J. Chem. Phys.* **64**, 1828 (1976).
- [33] K. Okuyama, I. Okada & N. Saito. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 2883 (1973).
- [34] K. Nishizawa, T. Takano, I. Ikeda & M. Okahara. *Sep. Sci. Technol.* **23**, 333 (1988).
- [35] T. Ault, K. Brozek, L. Fan, M. Folsom, J. Kim & J. Zeisme. *Lithium isotope Enrichment: Feasible domestic enrichment alternatives*, University of California, Berkeley, Report UCBTH-12-005, May 2012.
- [36] T. Hoshino & T. Terai. *J. Nuclear Mat.* **417**, 696 (2011).
- [37] B. P. Mathur, E. W. Rothe, G. P. Peck & A. J. Lightman. *Chem. Phys. Lett.* **56**, 336 (1978).
- [38] T. Arisawa, Y. Maruyama, Y. Suzuki & K. Shiba. *Appl. Phys. B* **28**, 73 (1982).
- [39] K. Strydom. *Mass spectrometry characterization of laser produced products*. Thesis. University of Natal, Durban (Sudafrica), Dic. 1999.
- [40] L. Sedano, J. L. Herranz, J. L. Casado, P. Castro & J. Xiberta. 39ª Reunión Anual de la SNE Reus, Tarragona, España, Septiembre 2013.

CAPÍTULO 7

EL NIOBATO DE LITIO (LiNbO_3): APLICACIONES EN ÓPTICA Y FOTÓNICA

Gustavo A. Torchia

Centro de Investigaciones Ópticas-CONICET-CICPBA-UNLP,
1900-La Plata, Argentina
(E-mail: gustavot@ciop.unlp.edu.ar)

y

Departamento de Ciencia y Tecnología, Universidad Nacional de Quilmes, 1876-Bernal, Argentina

Resumen

En este capítulo se brindará una revisión de las aplicaciones tecnológicas del cristal niobato de litio (LiNbO_3 -LNB) dentro del campo de la óptica y la fotónica. El LNB es un cristal uniaxial negativo que presenta peculiares propiedades ópticas, entre las cuales podemos citar: por un lado, los efectos de ajustes de fase birrefringentes y ferroeléctricos con impacto en el mezclado y la generación de nuevas frecuencias ópticas a través de procesos ópticos no lineales. Por otro lado, las excelentes propiedades acusto-ópticas, piezo-ópticas, electro-ópticas del LNB lo vinculan fuertemente con aplicaciones tecnológicas en otros campos. Estas características han catapultado al LNB a ser hoy en día uno de los materiales de referencia dentro de las tecnologías fotónicas. En particular, uno de los dispositivos más difundido, está relacionado con los moduladores ópticos integrados de alta velocidad (>10 GHz) actualmente implementados en las redes de fibra óptica para la transmisión de señales digitales de información codificada ópticamente.

Palabras clave: Óxidos ternarios; congruente; óptica no lineal; ajuste de fase birrefringente; cuasi ajuste de fase; efecto electro-óptico.

Abstract

Lithium Niobate (LiNbO_3): Applications in Optics and Photonics. In this chapter we introduce the photonics and optical applications corresponding to the lithium niobate crystal (LiNbO_3 -LNB). The LNB is a negative uniaxial crystal which shows interesting optical properties, such as: on one side, birefringence and quasi phase matching effects for achieving new optical frequencies by means of wave mixing and second harmonic generation supported by non linear process. On the other side, the excellent properties such as: acousto-optic, piezo-optic, electro-optic, all of them produce a strong link from the LBN with several technological applications addressed to different fields. These characteristics have catapulted it to be nowadays one of the reference materials inside the photonic technologies. In particular, one of the most popular devices is related to the high speed optical integrated modulation (10 GHz). This system currently

works in the optical fiber net to transmit digital signal of information optically codified.

Keywords: Ternary oxides; congruent; non linear optics; birefringence phase matching; quasi phase matching; electro-optic effect.

INTRODUCCION

El niobato de litio (LiNbO_3 -LNB) es un cristal que no se encuentra en la naturaleza sino que tiene que ser obtenido por métodos de crecimiento cristalino. En 1949 fue sintetizado por primera vez por Matthias y Remeika [1], sin embargo el LNB no alcanzó relevancia hasta 1964, cuando Ballman logra su crecimiento mediante la técnica de Czochalski [2].

La importancia del LNB en *Óptica y Fotónica* radica en la implementación tecnológica de sus excelentes propiedades, entre las cuales destacamos: acusto-ópticas, electro-ópticas, piezoeléctricas y no lineales. No menos importante es la viabilidad de crecer monocristales de elevada pureza y homogeneidad por el método de Czochalski. Debido a las características de su proceso de crecimiento, los cristales de niobato de litio más comunes presentan una gran concentración de defectos intrínsecos, este hecho permite en principio que los cristales puedan ser dopados con altas concentraciones de impurezas diferentes. El control de los defectos intrínsecos e impurezas permite fabricar cristales de LNB con una amplia variedad de propiedades con alto impacto en el campo de la óptica y fotónica.

Otro factor no menos importante a considerar desde el aspecto tecnológico, es la flexibilidad de este compuesto para desarrollar cristales de LNB en diferentes formatos, esto es en volumen, en fibras y en forma de películas delgadas. Asimismo el mencionado aspecto de crecimiento combinado con la fabricación de guía de ondas, el control de orientaciones cristalográficas no equivalentes y las estructuras de dominios ferroeléctricos, han dado lugar a algunos de los actuales dispositivos desarrollados con el LNB. Este concepto constructivo puede extenderse, pudiendo deducir que este material mediante hábiles combinaciones de sus propiedades y características permite adaptar su comportamiento a diversos requerimientos tecnológicos.

Por lo dicho más arriba, el LNB constituye uno de los materiales dieléctricos cristalinos más utilizados en la actualidad en distintas aplicaciones tecnológicas. Entre los dispositivos más importantes desarrollados en base a este cristal vamos a centrar nuestra descripción en aquellos que desempeñan un importante papel en el campo la fotónica integrada; es decir dispositivos comúnmente utilizados como láseres, moduladores o multiplexores cuyo elemento clave para su integración en un mismo sustrato, son las guías de onda.

La fotónica integrada, es un campo que abarca aspectos científicos y tecnológicos referidos al estudio y aplicaciones de señales ópticas confinadas en regiones del orden de los micrométricos. Con esta concepción en mente, podemos decir que

análogamente a la micro-electrónica [3,4] la luz en fotónica integrada cumple el rol de los electrones y las guías de onda óptica el papel de los circuitos.

Para fabricar estos circuitos ópticos en el LNB, existen hoy en día distintas tecnologías, entre las que podemos mencionar: difusión de TiO₂ y ZnO, intercambio protónico, implantación iónica y más recientemente la escritura láser con pulsos ultracortos [3,5].

A modo de ejemplo, uno de los dispositivos basados en guías de onda desarrollado sobre el LNB es actualmente utilizado en la modulación de señales ópticas en los sistemas de comunicaciones. Estos sistemas basados en interferómetros Mach Zehnder (MZ) y además valiéndose del efecto electro-óptico son capaces de transmitir señales digitales ópticas con tasas superiores a los 100 Gbit/s [6,7].

En este punto, resulta conveniente repasar la fase de crecimiento del niobato de litio, luego revisaremos sus principales propiedades ópticas, y finalmente mostraremos algunas de las aplicaciones basadas en efectos ópticos no lineales y electro-ópticos en guías de onda ópticas fabricadas sobre el mismo.

1. El cristal de niobato de litio

1.1. Crecimiento (diagrama de fase-síntesis del LNB congruente)

Desde el punto de vista químico el LiNbO₃ es uno de los cuatro óxidos del sistema binario formado por: Li₂O-Nb₂O₅: Li₂Nb₈O₂₁, LiNb₃O₈, LiNbO₃ y Li₃NbO₄. Se trata de un cristal incoloro que posee una temperatura de fusión de 1240±5 °C, una densidad de 4.64 g/cm³ y una dureza entre 5-6 en la escala de Mohs. El LNB posee una transición de fase a 100°C por debajo de la temperatura de fusión, por lo que a temperatura ambiente se encuentra en fase ferroeléctrica. La temperatura a la que se produce la transición de fase ferroeléctrica a fase paraeléctrica, denominada temperatura de Curie, presenta una fuerte dependencia con la composición del cristal [8]. En la Fig. 1 se muestra el diagrama de fases del sistema binario Li₂O-Nb₂O₅ centrado en la zona de existencia del LiNbO₃ [9], del mismo se puede observar un amplio rango de solubilidad sólida (entre un 44 y un 50% en concentración molar de Li₂O). Es de destacar que la máxima temperatura de fusión no corresponde a la composición estequiométrica ([Li]/[Nb]=1), sino a una composición congruente ([Li]/[Nb]<1), composición para la cual el niobato de litio alcanza la mayor homogeneidad y calidad cristalina. Por este motivo y además considerando que las vacantes de litio favorecen la incorporación de otros átomos (impurezas) dentro del cristal, los substratos de LiNbO₃ usados habitualmente en aplicaciones tecnológicas son obtenidos a partir de un cristal de composición congruente.

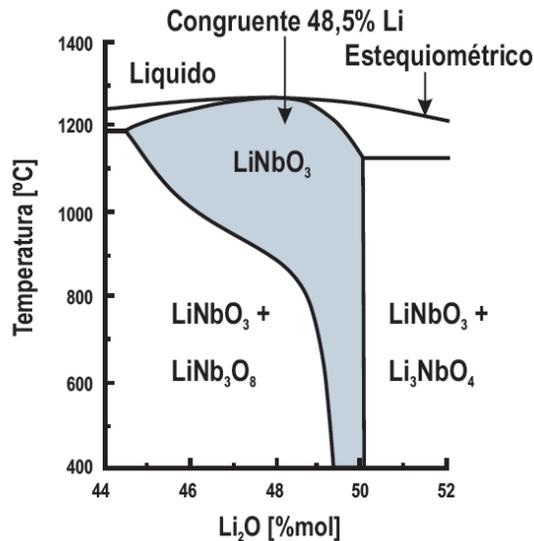
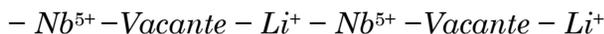


Fig.1. Diagrama de fase del cristal de LNB.

1.2. Estructura cristalina del LiNbO_3

El LNB pertenece a un grupo de materiales cuya estructura cristalina es una *perovskita*. Esta estructura tiene la fórmula química típica ABO_3 , donde el catión A es generalmente demasiado grande para lograr un buen empaquetamiento; esto origina una distorsión en la celda unitaria. Esta distorsión origina un desplazamiento de los aniones O^{2-} de sus sitios esperados. Sin embargo, en el caso de LNB, la distorsión está relacionada con el radio pequeño del ión litio.

Desde el punto de vista cristalográfico el LiNbO_3 se clasifica dentro del sistema cristalino trigonal. En su fase ferroeléctrica (temperaturas inferiores a la de Curie) presenta un eje de rotación ternario (eje c) y simetría por reflexión a lo largo de tres planos separados 120° entre sí, cuya intersección genera dicho eje de rotación. Todo ello hace que pertenezca al grupo puntual $3m$ (C_{3v} en notación de Schönflies) y al grupo espacial $R3c$. La estructura cristalina, cuya descripción detallada se encuentra en [10], está compuesta por los oxígenos agrupados en planos formando una estructura cercana a la hexagonal compacta, de manera que da lugar a octaedros distorsionados situándose los iones metálicos en su posición intersticial. De esta manera, se coloca un ión de Li^+ en uno de cada tres octaedros y un ión Nb^{5+} en otro de cada tres octaedros, estando el resto vacante, este esquema en forma simplificada se muestra en la Fig. 2. De esta manera la secuencia de cationes a lo largo del eje C puede describirse de la forma:



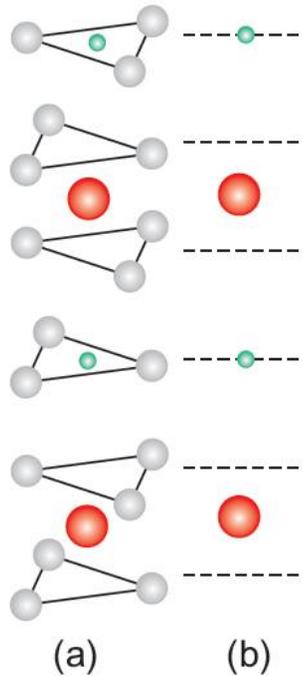


Fig.2. (a) Distribución de los iones a lo largo del eje c en el niobato de litio en la fase ferroeléctrica. Las esferas verde y roja corresponden a los iones Li y al Nb, respectivamente. Los oxígenos están representados por esferas de color gris. En (b) se muestra un corte de esta representación donde se observan las posiciones de los iones Li y Nb y las vacantes en la red.

En la Fig. 3 (a) se puede ver la celda unitaria hexagonal del LNB correspondiente a la fase ferroeléctrica, en la misma por simplicidad no se incluyen las posiciones relativas de los iones óxido ni de las vacantes. En la Fig. 3 (b) se presenta la ordenación de los iones en un plano perpendicular al eje c , indicándose la convención utilizada para los ejes X e Y. El eje Y se escoge en uno de los planos de simetría por reflexión perpendicular, al eje Z, y el eje X perpendicular al eje Y. A partir de aquí se dice que una muestra es corte Z cuando el eje c es perpendicular a las caras de mayor superficie de la misma. De la misma forma se dice que una muestra es corte X (Y) cuando el eje X (Y) es perpendicular a sus caras y el eje c está contenido en la misma. Debido a que el desplazamiento de los iones en el LiNbO_3 es unidimensional (a lo largo del eje c), la dirección de polarización espontánea del cristal es $+c$ o en su defecto $-c$, es decir existen dos dominios ferroeléctricos paralelos en un monocristal. Para algunas aplicaciones es necesario que el cristal sea completamente mono-dominio o que los dominios ferroeléctricos sean periódicos, pudiéndose conseguir estas características al aplicar una corriente durante el crecimiento o un campo eléctrico tras el mismo [10].

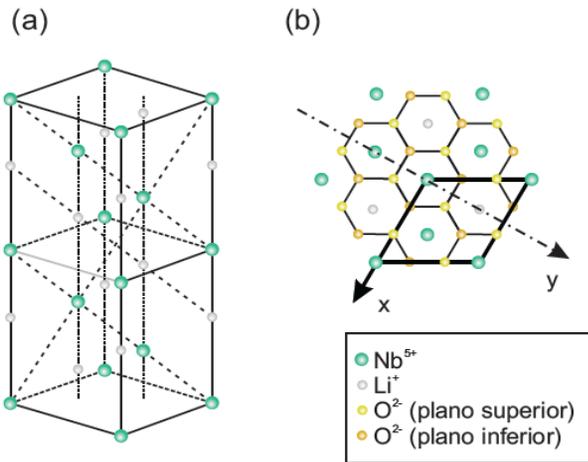


Fig.3. Estructura simplificada de la fase ferroeléctrica del LNB. (a) Celda hexagonal en LNB. (b) Ubicación de los iones en un plano XY perpendicular al eje óptico en el LNB.

En la Fig. 4 se pueden observar distintos cortes de muestras de LNB, los conocidos como *corte Z* y *corte X*. En esta figura también se detallan las direcciones de cada uno de los ejes a lo largo de los lados de cada muestra.

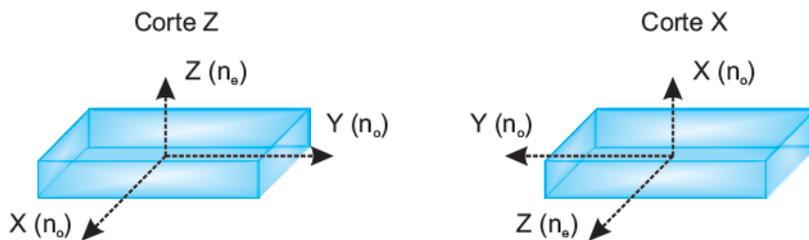


Fig.4. Cortes de muestras de LNB donde se detallan las direcciones de cada uno de los ejes del cristal y los índices de refracción correspondientes en cada caso.

1.3. Propiedades ópticas

El LiNbO₃ puro y perfectamente oxidado es un cristal incoloro y transparente que presenta un alto brillo ya que tiene elevados índices de refracción. La ventana de transparencia de este cristal abarca a una región comprendida entre los 350 nm hasta las 5 μ m. Es un cristal uniaxial negativo de manera que el índice extraordinario (n_e) es paralelo al eje c (Z) del cristal y el ordinario (n_o) a los ejes X e Y. En la práctica el cristal de LiNbO₃ nunca es perfectamente puro sino que tiene asociados defectos intrínsecos e impurezas. Los defectos intrínsecos se deben a desviaciones de la estequiometría y aparecen en la etapa de crecimiento. Los impurezas son introducidas voluntariamente,

por ejemplo al dopar LiNbO₃ con tierras raras para fabricar láseres; o al realizar tratamientos posteriores sobre el cristal, por ejemplo la difusión de un metal para fabricar guías de onda. Los valores de los índices de refracción pueden diferir según la composición del cristal, encontrándose en la literatura una dispersión considerable [10]. Las ecuaciones de Sellmeier, que son una extensión de las obtenidas en [11] para el LNB se pueden escribir como:

$$n_o^2 = 4,90048 + \frac{1,1173 \cdot 10^5 + 1,65 \cdot 10^{-2} T^2}{\lambda^2 - (2,12 \cdot 10^2 + 2,70 \cdot 10^{-5} T^2)^2} - 2,783 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^2 \quad (1)$$

$$n_e^2 = 4,5555 + 2,605 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + \frac{0,970 \cdot 10^5 + 2,70 \cdot 10^{-2} T^2}{\lambda^2 - (2,01 \cdot 10^2 + 5,40 \cdot 10^{-5} T^2)^2} - 2,24 \cdot 10^{-8} \cdot \lambda^2 \quad (2)$$

donde λ es la longitud de onda y T la temperatura en grados Kelvin. A partir de estas expresiones considerando temperatura ambiente y una longitud de onda de 632,8 nm para un láser de He-Ne, se obtiene que los índices de refracción toman valores de 2,2866 para n_o y 2,2030 para n_e , siendo la diferencia entre estos valores de aproximadamente 0.08, por lo que el LiNbO₃ posee una elevada birrefringencia. En la banda de comunicaciones ópticas, para una longitud de onda de 1.55 μ m se obtiene: 2.2110 para n_o y 2.1384 para n_e .

2. Aplicaciones

2.1.1. Generación de Segundo Armónico- Ajuste de Fase Birrefringente

La luz puede describirse como un campo electromagnético oscilante que, como es bien sabido ejerce una fuerza sobre una carga eléctrica. Cuando un haz de luz incide sobre un material transparente, los electrones que éste contiene responden a esa fuerza desplazándose respecto a los núcleos, por lo que el átomo adquiere una distribución de carga asimétrica y se dice que el material se polariza. Esta polarización genera a su vez otro campo electromagnético que es precisamente el campo de la luz que se transmite por el material. De manera general, la polarización de un medio depende linealmente del campo eléctrico a través de una constante llamada susceptibilidad eléctrica χ ($P \sim \chi E$).

La susceptibilidad eléctrica χ es una cantidad muy importante ya que define las propiedades ópticas de un medio, tales como su índice de refracción. Sin embargo, cuando la intensidad de la luz es suficientemente alta, la susceptibilidad eléctrica, y con ella el índice de refracción, dejan de ser constantes y comienzan a depender de la intensidad. Entonces, la polarización del medio depende del campo eléctrico de una manera no lineal, es decir, con el cuadrado, el cubo, etc., del campo eléctrico:

$$P \sim \chi_1 E + \chi_2 E^2 + \chi_3 E^3 + \dots \quad (3)$$

donde χ_n corresponde a la susceptibilidad eléctrica de n orden.

La respuesta no lineal de un medio da lugar a nuevas y fascinantes propiedades que han generado un nuevo campo dentro de la óptica, el conocido como *óptica no lineal* [12].

En materiales anisótropos, como ciertos cristales (KDP, YLF, BBO, LiNbO₃, etc.) [12] las propiedades ópticas dependen de la dirección de propagación de la luz y la susceptibilidad se representa mediante un tensor. Esta anisotropía óptica da lugar a fenómenos tales como la birrefringencia.

Algunos de los fenómenos no lineales más interesantes son la generación de armónicos y la mezcla de dos o más ondas. La generación de armónicos produce luz cuya frecuencia es un múltiplo de la frecuencia incidente, y el mezclado de ondas da lugar a radiación cuya frecuencia es una combinación de las frecuencias de las ondas incidentes. Debido a la alta intensidad de luz necesaria para observar estos fenómenos, el desarrollo de la óptica no lineal no ha sido posible hasta la incorporación del láser en los laboratorios.

En la Fig. 5 se esquematiza el proceso de generación de segundo armónico considerando el acople de dos fotones incidentes, efecto cuantificado a través de la susceptibilidad no lineal (χ_2) del material.

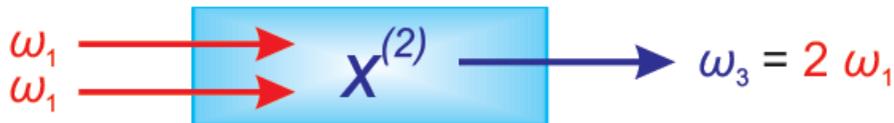


Fig.5. Esquema del proceso de generación de SA considerando dos fotones de frecuencia ω (OF) acoplados en el medio no lineal cuantificando este efecto a través de χ_2 .

La intensidad del segundo armónico (SA) generado por una onda fundamental (OF) sobre un medio no lineal, se puede describir mediante [12]:

$$I_{SA}(L) = C^2 I_{OF}^2 \left(\frac{\sin(\Delta k \frac{L}{2})}{\Delta k} \right)^2 \quad (4)$$

donde C es una constante que reúne otras constantes involucradas en el proceso de generación de SA, L la longitud del material, y Δk representa el cambio del momento lineal del sistema. Finalmente I_{SA} y I_{OF} corresponden a las intensidades de la OF y la SA, respectivamente.

Debido a la birrefringencia del LNB, al incidir un haz sobre el cristal, y además teniendo en cuenta el ángulo de incidencia respecto del eje óptico, el haz se dividirá en dos haces que se propagan con distinta velocidad y dirección en el material, los bien conocidos rayos ordinario y extraordinario. Por otro lado, de la ecuación 4 sabemos que tenemos un máximo en la intensidad a la salida del haz del SA generado si

se cumple $\Delta k=0$. Esta condición puede satisfacerse si se considera la anisotropía que presenta el LNB y cumpliendo además condiciones particulares para este ajuste.

En la generación del segundo armónico (SA) una onda fundamental (OF) de frecuencia ω_1 con una longitud de onda λ_1 produce una onda polarizada de frecuencia $2\omega_1$ a través de la susceptibilidad no lineal de segundo orden. Esta onda polarizada es generada a partir de la propagación de la OF que viaja a una velocidad $v_1=c/n_1$. La OF polarizada irradia en cada punto del material una onda de SA, la cual viaja con una velocidad $v_2=c/n_2$. Debido a la dispersión normal del material, en general es $n_2 > n_1$, de manera que la OF y la SA viajan a diferentes velocidades de fase. El signo de la transferencia de energía de una onda a la otra, está determinado por la fase relativa entre ellas. El incremento continuo de la diferencia de fase relativa entre la OF y la SA conduce a una alternancia en la dirección del flujo de energía entre las ondas. En consecuencia se produce un crecimiento y un decrecimiento alternado de la potencia en la onda del SA, observándose en general que su intensidad nunca es apreciable a menos que se cumplen ciertas condiciones. A lo largo de una distancia de propagación considerando cambios de fase relativos en π , entre la OF y el SA, toda la potencia se transfiere a el SA y en el siguiente cambio de fase π , la potencia se transfiere a la OF. Esta longitud de alternancia de energía entre la OF y la SA, se conoce como longitud de coherencia, y representa la máxima longitud del cristal que es útil para la generación de SA. Esta longitud es típicamente del orden de decenas de micrómetros.

Considerando que $\Delta k = k(2\omega) - 2k(\omega) = 2(\omega/c) * [n(2\omega) - n(\omega)]$, donde se ha utilizado la relación $k(\omega) = \omega n(\omega)/c$, la longitud de coherencia queda:

$$L_c = \frac{\lambda}{2 [n^{2\omega} - n^\omega]} \quad (5)$$

donde λ es la longitud de onda de la onda fundamental. $n^{2\omega}$ y n^ω representan los índices de refracción para 2ω y ω , respectivamente.

En general, considerando la dispersión normal de los materiales, los índices de refracción ordinario y extraordinario aumentan su valor en función de ω . Por este motivo, resulta imposible satisfacer la condición de ajuste de fase para cuando la OF y la SA son del mismo tipo, es decir ambas ondas ordinarias (OO) o ambas ondas extraordinarias (OE). Sin embargo, es posible conseguir esta condición si se propagan en el material ambos tipos de ondas (OO y OE). Esto puede ser alcanzado teniendo en cuenta que la dependencia del índice de refracción es diferente para los rayos ordinarios y extraordinarios en un cristal uniaxial. Recordemos que para estar en la condición de ajuste de fase, tenemos que cumplir $\Delta k=0$ (ecuación 4) lo que equivale a $n_{2\omega} = n_\omega$.

La dependencia de los índices en el LNB puede ser descrita por la expresión de los índices de refracción de un material uniaxial siguiendo:

$$\frac{1}{n_e^2} = \frac{\cos^2 \theta}{n_o^2} + \frac{\sin^2 \theta}{n_e^2} \quad (6)$$

Si se cumple que $n_e^{2\omega} < n_o^\omega$, existe un ángulo θ_0 donde se alcanza la condición $n_e^{2\omega}(\theta_0) = n_o^\omega$. Esta situación se ilustra en la Fig. 6. El ángulo θ_0 queda determinado por la intersección de la esfera que corresponde al índice ordinario para una onda de frecuencia $\omega(n_o^\omega)$ y el elipsoide de índices extraordinario de una onda de frecuencia $2\omega(n_e^{2\omega}(\theta))$ (ver Fig. 6).

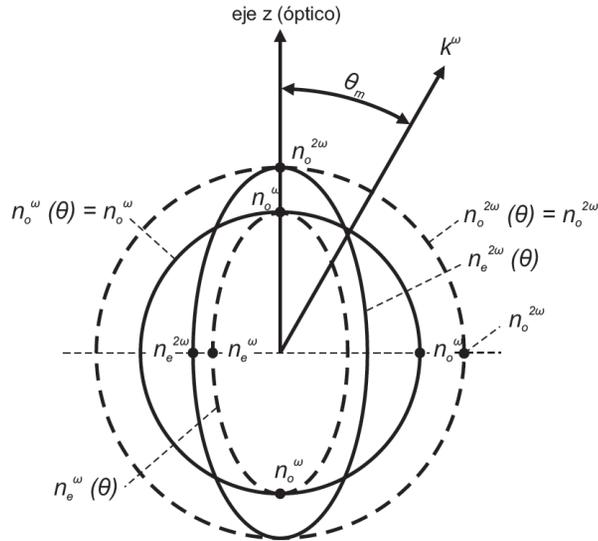


Fig.6. Elipsoides de índices de refracción para el cristal de LNB.

De la ecuación 6, encontramos la expresión para determinar θ_0 :

$$\text{sen}^2(\theta_0) = \frac{(n_o^\omega)^{-2} - (n_e^{2\omega})^{-2}}{(n_e^{2\omega})^{-2} - (n_o^\omega)^{-2}} \quad (7)$$

Para el caso del niobato de litio, considerando una OF de $1,20 \mu\text{m}$ tenemos que los índices de refracción ordinario para OF y SA son: 2,2250 y 2,2961, respectivamente. El índice extraordinario para la SA es: 2,2111. Estos valores arrojan un ángulo de ajuste de fase de $\theta_0 = 65,63$ grados respecto al eje óptico del cristal.

2.1.2. Cuasi ajuste de fase

Desde hace unos años [13], es bien sabido que es posible obtener experimentalmente de manera eficiente la generación de segundo armónico utilizando la configuración de ajuste de fase conocida como “*quasi-phase matching*” (QPM) [14-16]. Lo que se busca en este método es re-direccionar el flujo de energía entre la OF y la SA, invirtiendo la fase relativa en π entre ambas ondas. Esto es posible variando alternadamente la polarización no lineal del medio (χ_2), consiguiendo así un aumento en la energía neta del SA a lo largo de la dirección de propagación de la OF. Este proceso es posible llevarlo a

cabo creando una periodicidad adecuada de los dominios ferroeléctricos del cristal, este período deber satisfacer la siguiente relación:

$$\Lambda = \frac{2\pi m}{\Delta k} = \frac{m\lambda_f}{2(n_{2\omega} - n_\omega)} \quad (8)$$

donde m es un numero entero y $n_{2\omega}$ y n_ω corresponde a los índices de refracción para las frecuencias de la luz ω y 2ω .

En resumen el cuasi-ajuste de fase, es una técnica que permite mantener la fase relativa entre las ondas (OF-SA) que interactúan en el material compensando el desfasaje entre OF-SA con la variación periódica de χ_2 escalado a L_c . Como ya vimos (ecuación 4), para el caso de ajuste de fase por birrefringencia ($\Delta k=0$), la longitud de coherencia se vuelve infinita. En esta situación de ajuste de fase, el campo eléctrico del SA crece linealmente con la longitud de interacción, y por lo tanto la intensidad crece cuadráticamente (ver Fig. 7, línea negra discontinua). Para el caso de QPM la mayor eficiencia de generación de segundo armónico se obtiene cuando se realiza la inversión cada longitud de coherencia, es decir, un periodo de $2L_c$. Esta situación ha sido Ilustrada en la Fig. 7 (línea roja continua). El cristal de LNB con esta estructura se lo conoce como PPLN, del inglés *periodic poled lithium niobate*.

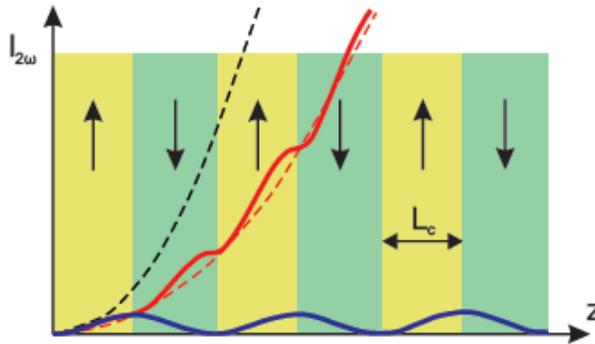


Fig.7. Intensidad de SA en función de la longitud del cristal PPLN: Birrefringencia en condición de ajuste de fase (línea discontinua negra), Cuasi-fase en un cristal PPLN de período $2L_c$ (línea continua roja) y fuera de ajuste de fase (línea continua azul).

Para visualizar este efecto mostraremos la generación de SA mediante el cuasi ajuste de fase (QPM) a temperatura ambiente en la región azul del espectro visible en guías de onda acanaladas fabricadas por difusión de Zn en sustratos de PPLN. En la Fig. 8 se muestra un esquema de este experimento, en el mismo se detalla la estructura periódica de la muestra PPLN utilizada y sus ejes cristalográficos. Además en esta figura se muestran las direcciones de los campos eléctricos de la OF y de la SA generada mediante el proceso de QPM.

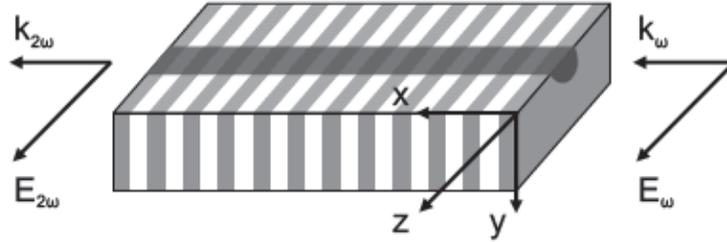


Fig.8. Esquema de la generación de SA mediante el proceso de cuasi ajuste de fase (QPM) en un cristal PPLN. En el mismo se detallan las direcciones del campo eléctrico de las OF y SH, como así también los ejes cristalográficos de la muestra utilizada en el experimento.

Siguiendo la ecuación (1) vemos que para generar SA en la región del espectro azul en cristales PPLN se requieren periodos de dominios ferroeléctricos entre 3-10 μm . Esto depende de la orientación del cristal y de la polarización de las ondas fundamental y segunda armónica. En el caso de PPLN corte y, la máxima eficiencia de conversión de SA se logra utilizando el coeficiente no lineal d_{33} , que es el coeficiente más alto en este cristal ($d_{33} \sim 30 \text{ pm/V}$). Esta configuración y geometría implica la propagación de OF y SA como ondas extraordinarias (campo eléctrico paralelo al eje C del cristal, como se indicó en la Fig. 8).

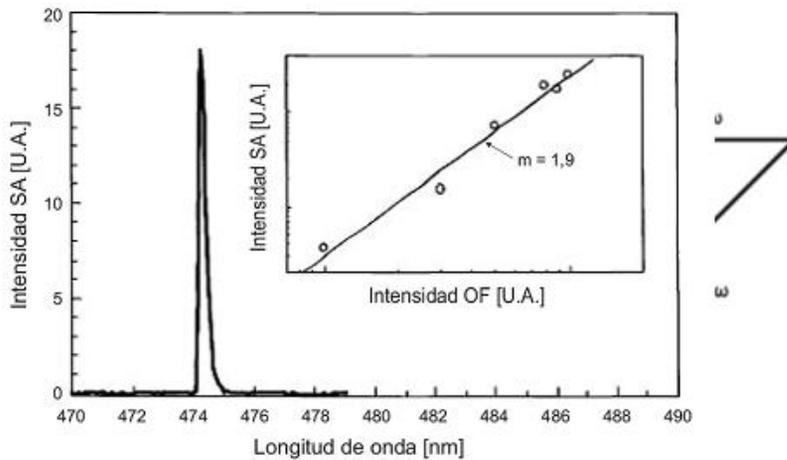


Fig.9. Cuasi ajuste de fase para radiación de 949 nm de un láser de Ti:Zafiro. En el inserto se muestra en escala logarítmica, la intensidad de SA versus la intensidad de la OF.

Acoplado luz láser desde un sistema láser de Ti:Zafiro sobre las guías obtenidas por difusión de Zn en un sustrato PPLN corte Y se exploró la generación de segundo armónico. La luz de salida se dirigió a la entrada de un espectrómetro, previamente filtrando la luz del láser de la OF. Después de excitar la guía de onda acanalada con 949 nm con polarización TE, que para esta muestra corte Y coincide con la OE, se observa una intensa señal azul centrada en 474,5 nm (ver Fig. 9). La luz azul generada exhibe la misma polarización que la OF, indicando que el proceso de

generación de SA mediante QPM involucra la conversión TE-TE, en consecuencia en la geometría utilizada se ha empleado el coeficiente no lineal más alto (d_{33}) del LNB. El inserto de la Fig. 9 presenta el comportamiento cuadrático esperado en el incremento de la intensidad del SA en función de la intensidad de la OF. La mayor intensidad de azul propagada en las guías acanaladas fue de 20 μ W [17].

2.2. Efecto electro-óptico. Modulación electro-óptica

El efecto electro-óptico es una propiedad de algunos cristales que expresa la variación del índice de refracción al aplicarle un campo eléctrico externo. Esta variación puede ser debida a dos contribuciones, una proporcional al campo eléctrico (llamada efecto electro-óptico lineal o "*efecto Pockels*") y otra proporcional al cuadrado del campo eléctrico (llamada efecto electro-óptico no lineal o "*efecto Kerr*"). Si el cristal es centro-simétrico la contribución debida al efecto electro-óptico lineal se anula por simetría de inversión permaneciendo únicamente la debida al efecto electro-óptico no lineal. En caso de que el cristal no sea centro-simétrico existirán ambas contribuciones, siendo normalmente despreciable la magnitud del "*efecto Kerr*" respecto a la del "*efecto Pockels*" [12].

Para deducir las variaciones de índice de refracción de un cristal hay que partir del elipsoide de índices, que en general viene dado por:

$$\left(\frac{1}{n_x^2}\right) x^2 + \left(\frac{1}{n_y^2}\right) y^2 + \left(\frac{1}{n_z^2}\right) z^2 + 2\left(\frac{1}{n_x^2}\right) yz + 2\left(\frac{1}{n_y^2}\right) xz + 2\left(\frac{1}{n_z^2}\right) xy = 1 \quad (9)$$

En el caso de utilizar como sistema de coordenadas los ejes principales del cristal (X,Y,Z), que se definen como los ejes de coordenadas para los cuales el campo eléctrico (E) es paralelo al vector desplazamiento (D), esta última ecuación se reduce a:

$$\frac{x^2}{n_x^2} + \frac{y^2}{n_y^2} + \frac{z^2}{n_z^2} = 1 \quad (10)$$

dónde n_x , n_y y n_z son los índices de refracción en los ejes X, Y y Z, respectivamente. En un cristal uniaxial n_x es igual a n_y , e iguales al índice ordinario del cristal (n_o), y n_z es igual al índice extraordinario del cristal (n_e). Por otro lado, las variaciones en el índice de refracción por efecto electro EO-lineal al aplicar un campo eléctrico E (E_x, E_y, E_z) vienen dadas por [12]:

$$\Delta\left(\frac{1}{n^2}\right)_i = \sum_{j=1}^3 r_{ij} E_j \quad (11)$$

dónde r_{ij} son los coeficientes electro-ópticos del cristal. En el caso del niobato de litio no existe centro de inversión en su estructura y por ello posee efecto electro-óptico lineal o efecto Pockels, siendo su matriz de coeficientes electro-ópticos de la forma:

$$r_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & -r_{22} & r_{13} \\ 0 & r_{22} & r_{13} \\ 0 & 0 & r_{33} \\ 0 & r_{51} & 0 \\ r_{51} & 0 & 0 \\ -r_{22} & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (12)$$

En la Tabla 1 se muestran los coeficientes electroópticos del LiNbO₃ para 632.8 nm correspondiente a 20 °C y 100°C [18,19].

Tabla 1. Coeficientes electro-ópticos del LiNbO₃ (r_{ij}) para 20 °C y 100 °C

	r_{33}	r_{13}	r_{22}	r_{51}
20 ° C	30,8	8,6	3,4	28,0
100 ° C	32,2	10,0	6,8	32,6

Utilizando la ecuación del elipsoide de índices (ecuación 10) y considerando el caso de un campo eléctrico aplicado en la dirección del eje C (0,0,E_z), se obtiene:

$$\left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_z\right)x^2 + \left(\frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_z\right)y^2 + \left(\frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_z\right)z^2 = 1 \quad (13)$$

esta expresión que se puede reescribir como:

$$\frac{x^2}{n_o'^2} + \frac{y^2}{n_o'^2} + \frac{z^2}{n_e'^2} = 1 \quad , \quad \text{donde} \quad \frac{1}{n_o'^2} = \frac{1}{n_o^2} + r_{13}E_z \quad ; \quad \frac{1}{n_e'^2} = \frac{1}{n_e^2} + r_{33}E_z \quad (14)$$

Suponiendo que $r_{13} \cdot E_z \ll (n_o)^{-2}$ y que $r_{33} \cdot E_z \ll (n_e)^{-2}$ y además utilizando la relación diferencial $dn/d(1/n^2) = -(n^3/2)$ se obtiene que las variaciones de los índices de refracción ordinario y extraordinario y sus respectivas nuevas expresiones quedan de la forma:

$$\Delta n_o \approx \frac{n_o r_{13}}{2} E_z \quad ; \quad \Delta n_e \approx \frac{n_e r_{33}}{2} E_z$$

$$n_o' = n_o + \frac{1}{2} n_o r_{13} E_z \quad (15)$$

Como se desprende la ecuación (15), las variaciones de los índices de refracción debido al efecto EO, varían linealmente con el campo aplicado, en acuerdo al efecto Pockels o efecto EO lineal que lo produce.

2.3. Guías de onda ópticas en niobato de litio

El siglo pasado fue la era de la microelectrónica, este siglo probablemente sea la era de la fotónica integrada. La miniaturización de los componentes ópticos, va a jugar un rol fundamental en los sucesivos avances de la fotónica integrada. Bajo el apelativo de fotónica integrada se engloban los sistemas formados por dispositivos fotónicos construidos e interconectados mediante guías de onda ópticas integradas sobre un mismo sustrato. Estos sistemas han sido diseñados para sustituir a los dispositivos electrónicos convencionales en la transmisión y procesado de señales [3].

Desde un inicio, a finales de los '60, la intención fue desarrollar dispositivos ópticos de modo análogo a los circuitos integrados en electrónica convencional. En la actualidad los avances de la óptica integrada constituyen la base de una nueva generación de dispositivos opto-electrónicos que reemplazará en el corto plazo la tecnología puramente electrónica, por sus muy diversas ventajas, de la cual podemos destacar el gran ancho de banda de la luz que permite un mayor tráfico de datos requeridos por los distintos sistemas actuales de conectividad. De modo análogo al caso de las fibras ópticas, la fotónica integrada se fundamenta en el hecho de que la luz puede ser confinada y guiada por capas delgadas o canales de material transparente. Combinando estas estructuras adecuadamente, la tecnología de la fotónica integrada ha logrado realizar una gran variedad de dispositivos, cuyas funciones abarcan operaciones pasivas (divisores de haz, interferómetros MZ, etc), activas (láseres, amplificadores, dobladores de frecuencia, etc.) y funcionales (moduladores electro-ópticos, tanto de fase y amplitud). Estos componentes son pequeños y compactos, posibilitando así incorporar en un solo sustrato múltiples funciones, que normalmente requerirían una mesa de laboratorio. Estos dispositivos de fotónica integrada se basan generalmente en la fabricación de guías de onda en un material dieléctrico con un determinado índice de refracción, el cual se encuentra rodeado de otro material de índice de refracción menor, de forma similar a lo que ocurre en una fibra óptica (ver Fig. 10).

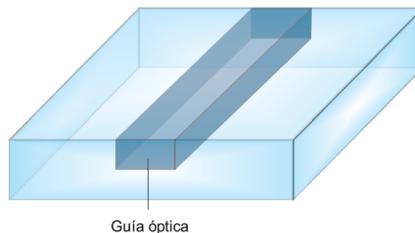


Fig.10. Esquema de una guías de onda acanalada con perfil de índices tipo escalón.

La sección transversal de estas guías de onda va desde las decenas de μm^2 hasta valores por debajo de las $0.1 \mu\text{m}^2$, dependiendo del contraste entre los índices del núcleo de la guía y del material que lo rodea (a mayor contraste de índices, mejor confinada estará la luz en la guía de onda y se tendrán menores dimensiones transversales). De esta forma, se podrán crear estructuras ópticas de un tamaño muy reducido sobre un sustrato plano, lo que facilitará su integración.

Las guías de onda ópticas se generan en la proximidad de la superficie de un material dieléctrico produciendo de alguna forma modificaciones en la superficie que dan lugar a una capa de mayor índice de refracción con un espesor adecuado. En esta estructura resultante, la luz inyectada puede propagarse confinadamente dentro en la guía de onda. Para producir tales guías de onda en el niobato de litio se han desarrollado numerosos métodos experimentales, casi todos ellos procuran modificar y/o dopar una región próxima a la superficie. Esta guía de onda puede ser producida en toda la superficie de una muestra, constituyendo así lo que se conoce como “guía de onda plana”, o de otro modo sumando procesos adicionales se pueden definir la forma de “guía de onda acanalada o enterrada”. Las guías de ondas en forma de canal confinan la luz en dos dimensiones y dan la posibilidad de producir los circuitos ópticos.

Existen métodos bien establecidos para fabricar las guías de onda, a continuación nos centraremos en presentar brevemente los procesos de fabricación de estas en cristales de niobato de litio.

Difusión de Titanio: A altas temperaturas, se produce un perfil gaussiano de incremento de índice tanto en índices ordinarios como extraordinarios. El cambio de índice es del orden de 10^{-2} , localizado a una profundidad de algunos micrómetros de la superficie dependiendo de la temperatura-tiempo de difusión [49]. Este método permite la fabricación de guías de onda mono-modo para longitud de onda en el espectro visible y en el infrarrojo cercano, requisito indispensable para muchas aplicaciones. Además es aplicable para producir guías de onda en todos los cortes del LNB (X, Y y Z) [20]. Estas guías de ondas presentan un daño fotorrefractivo apreciable [21].

Intercambio protónico: En este método las muestras de niobato de litio se sumergen en ácido benzoico a temperaturas moderadas (180-250°C), produciendo un intercambio de H^+ por Li^+ [22]. Este proceso introduce una alta concentración de protones en las primeras capas de la muestra y además aparecen diferentes fases estructurales [23]. Es necesario un tratamiento de recocido para relajar el estrés de esta capa. Con este método se produce un importante aumento ($\sim 0,1$) del valor del índice de refracción extraordinario. En cambio, el índice ordinario se reduce ($\sim (-0,04)$). Debido a esta característica sólo las ondas extraordinarias se pueden propagar en la región del intercambio protónico. Esta técnica es aplicable sólo a cortes X y Z de LNB.

Difusión de Zn: Otra impureza que ha sido difundida para producir guías de ondas en LNB es el Zn [24]. Este dopante tiene la ventaja adicional de que, como es conocido también favorece la resistencia al daño óptico. Ambos índices registran un incremento de una cantidad moderada de $\Delta n \sim 5 \cdot 10^{-3}$, por lo tanto pueden soportarse los modos TE y TM. En los últimos años se ha presentado una nueva variante de este proceso de fabricación que consta de dos etapas a partir de la difusión de vapor de Zn [25,26]. A partir de este nuevo método se fabricaron guías de onda reproducibles de baja pérdida ($<0,5$ dB/cm), libres de daño óptico y con muy buena calidad óptica.

Implantación iónica: Este método se utilizó para producir guías de ondas ópticas en muchos materiales, también en niobato de litio. En este caso, la guía de ondas

se obtiene básicamente generando una barrera óptica de bajo índice de refracción. La posición de la barrera y su forma están bien controladas por los parámetros de implantación. En la implantación de H⁺ o He⁺ en cristales de LiNbO₃ se produce una barrera de reducción de ambos índices de refracción en alrededor de 0,01 [27]. Finalmente podemos decir que la implantación de iones pesados a muy baja dosis produce guías de ondas por cambio del índice de refracción de la capa superficial [28], para este caso el índice extraordinario aumenta mientras que el ordinario experimenta una pequeña disminución.

Escritura láser con pulsos de fs: En un artículo pionero publicado por Hirao y colaboradores en 1996 [29], se demostró que con pulsos láser de femtosegundos se podría modificar en forma precisa y de manera permanente las propiedades ópticas de un pequeño volumen dentro de un material transparente. Mediante una elección adecuada de las condiciones de irradiación, se puede inducir un aumento del índice de refracción en un volumen localizado, de esta manera, es posible la escritura de guía de onda óptica directa mediante una simple interacción de los pulsos láser con el sustrato. Este descubrimiento ha permitido el desarrollo, en poco más de una década, de un campo de investigación emergente, y en la actualidad muchos grupos de investigación están abocados en conseguir la optimización de este proceso y explotar aún más las capacidades como técnica de micro-fabricación de este método.

La escritura láser con pulsos ultracortos (ELPU) es una técnica de fabricación directa que no emplea máscaras litográficas, es decir, en una sola etapa pueden crearse guías de onda ópticas o dispositivos fotónicos más complejos (desviadores, divisores, interferómetros, etc.) simplemente moviendo una muestra con respecto a un láser mediante un sistema motorizado capaz de producir micro-desplazamientos controlados a través de una PC.

ELPU, es una técnica verdaderamente tridimensional, ya que permite definir guías de ondas a profundidades arbitrarias dentro del sustrato, geometrías que serían imposibles de alcanzar con técnicas de fabricación estándar. Este mayor grado de libertad aumenta las posibilidades ya que permite desarrollar e innovar arquitecturas inéditas de dispositivos fotónicos ópticos integrados.

En los últimos años, la ELPD direccionó su interés a la fabricación de dispositivos para comunicaciones ópticas (divisores, dispositivos entrelazados, acopladores direccionales, redes de Bragg en fibras y en guías de ondas, amplificadores y láseres en guías de onda, etc.), logrando promisorios resultados y validaciones de funcionalidad de los dispositivos fabricados con esta tecnología [30-39].

2.4. Guías de onda fabricadas con láser de fs en el Centro de Investigaciones Ópticas. Desviadores y divisores integrados de señales ópticas.

Para la fabricación de las guías de ondas por escritura láser en el CIOp se utiliza un sistema láser de femtosegundos, que cuenta con un amplificador regenerativo

basado en la técnica CPA (*chirped pulse amplification*) donde el medio activo es un cristal de Ti:Zafiro. Este sistema láser proporciona radiación de 800 nm de longitud de onda, con una tasa de repetición de 1 kHz, un ancho de pulso de 120 fs y una energía máxima de 1 mJ por pulso. Este equipo consta de un sistema oscilador de fs bombeado por diodo láser de 5 W (MAITAI) y un amplificador regenerativo (SPITFIRE) de la firma Spectra Physics (USA). El sistema completo para la fabricación de guías, cuenta además con un banco de micro-maquinado, conformado por una serie de espejos capaces de direccionar el haz del láser sobre la muestra (ver Fig. 11). El movimiento de escritura se realiza con una plataforma X,Y,Z motorizada con una serie de motores de corriente continua que permiten desplazamientos de 0.050 mm en cada uno de los ejes. Mediante un hardware comercial y su software asociado se realiza el control de la estación a través de una PC, este permite modificar los parámetros de escritura (velocidad, aceleración, trayectoria, etc.) como así también el motivo del circuito óptico a fabricar.

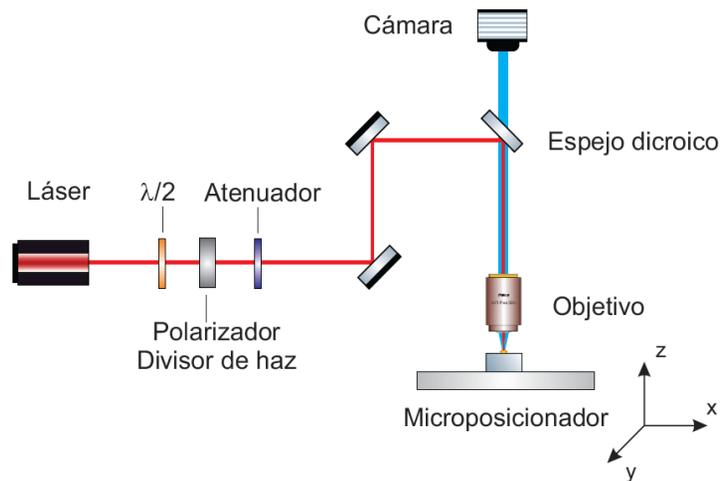


Fig.11 Sistema de micro-mecanizado láser con pulsos de femtosegundos utilizado para la fabricación de guías de onda en materiales ópticos.

A través de la interacción de los pulsos de fs, a energías moderadas (entre 0.5-10 mJ) con un material transparente se obtienen las denominadas guías tipo II que fabricamos en nuestros trabajos [31]. En la Fig. 12 se detallan la zona de daño producido por el láser y las correspondientes zonas de guiado de luz situadas a ambos lados de *track* (a). En esta figura también se muestra una simulación realizada con el software RSOF [40], donde se presenta el perfil de índices y su correspondiente modo para una guía tipo II fabricada en niobato de litio (b). Para lograr un mejor confinamiento y ser útil para el rango de frecuencias ópticas del infrarrojo cercano de la banda de comunicaciones, en este nuevo sistema se implementan guías de este tipo, en configuración de *doble track*. Esto significa que la luz queda confinada entre dos *tracks* consecutivos, que se encuentran separados a distancias del orden de los 20 micrómetros [31].

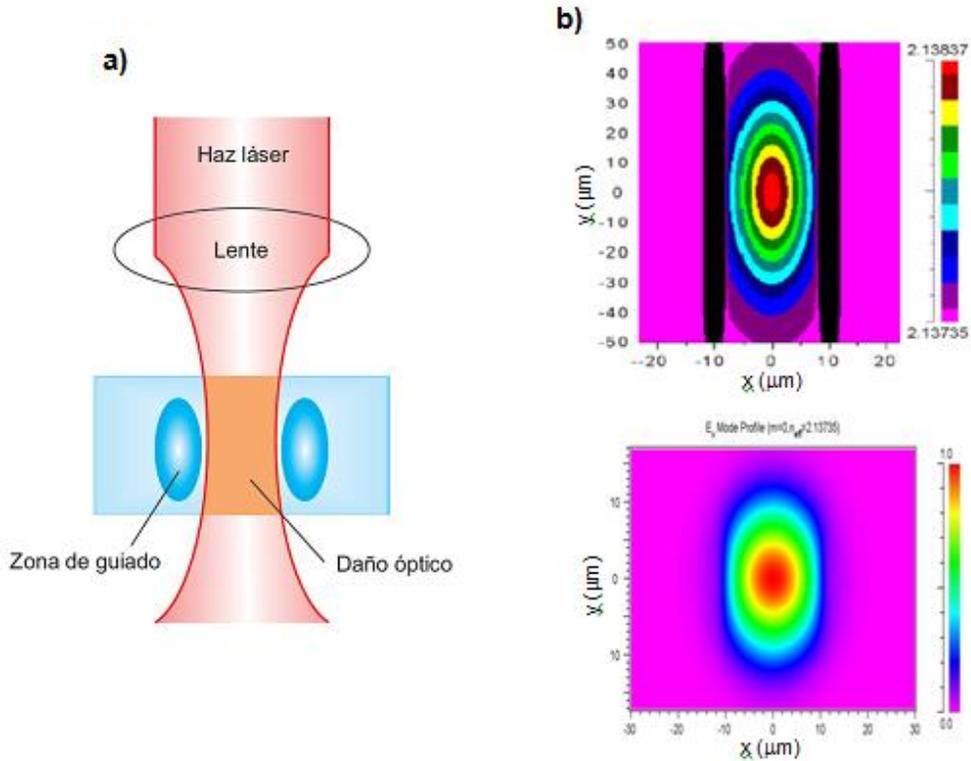


Fig.12. (a) Detalle de la sección transversal de interacción láser-materia en el proceso de escritura. (b) Perfil de índice y modo simulado con el software RSOFT para una longitud de onda de la banda de comunicaciones.

A continuación a modo de ejemplo, se presentan dos circuitos ópticos desarrollados mediante esta técnica, en particular presentamos: desviadores y divisores de haz integrados en cristales de LNB.

2.4.1 Desviadores

Estos elementos son útiles para modificar ligeramente las direcciones de propagación en circuitos ópticos integrados, utilizados habitualmente para la interconexión de sistemas. Estos circuitos se diseñan teniendo en cuenta los máximos ángulos de apertura permitidos con los cuales es posible minimizar las pérdidas por curvatura. En la Fig. 13 se presenta el diseño de un desviador que se implementó en un cristal de LNB. En este ejemplo las guías se fabricaron mediante trazos curvos en cada uno de los lados de las guías tipo II de *doble track*. Este tipo de circuito óptico permite desviar la señal óptica ángulos menores a 1° y con pérdidas totales de propagación inferiores a 1 dB/cm [41].



Fig.13. Esquema de un desviador integrado.

2.4.2 Divisores de haz

El diseño más simple de este tipo de circuito óptico tiene forma de Y, y se corresponde con un divisor 1x2. Este tipo de circuito óptico tiene múltiples aplicaciones, la más conocida como modulador de fase [42,43]. Este dispositivo combina en forma simultánea un divisor de haz integrado y el efecto electro-óptico en las ramas del divisor formando así en conjunto el modulador de fase. Con similares precauciones observadas para realizar el diseño del desviador, se ha diseñado un divisor 1x2 balanceado (50/50) en un muestra de LNB corte X. En la Fig. 14 podemos apreciar el esquema del divisor. A la derecha mostramos el sistema experimental comúnmente utilizado para acoplar luz y analizar los modos propagados y pérdidas en los dispositivos integrados. En la misma figura, más abajo se muestran los modos a la salida del desviador, apreciándose la misma intensidad en cada una de las mismas.

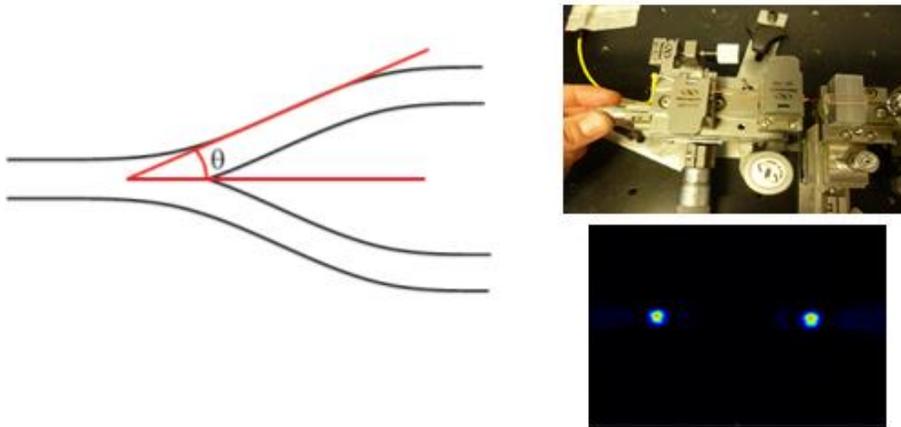


Fig.14. (a) Diseño de un divisor de haz en forma de Y. (b) Sistema experimental utilizado para el testeo de las estructuras de guías de onda. (c) Modos guiados medidos a la salida del divisor.

2.5. Moduladores de Intensidad. Interferómetros Mach Zehnder integrados

Este dispositivo está compuesto por la unión de dos divisores con forma de Y conectados entre sí por dos guías de onda rectas paralelas (ramas del interferómetro). A

su vez en cada Y se anexas dos guías de onda rectas, constituyendo la entrada y la salida del sistema permitiendo conectar el dispositivo MZ con otros externamente.

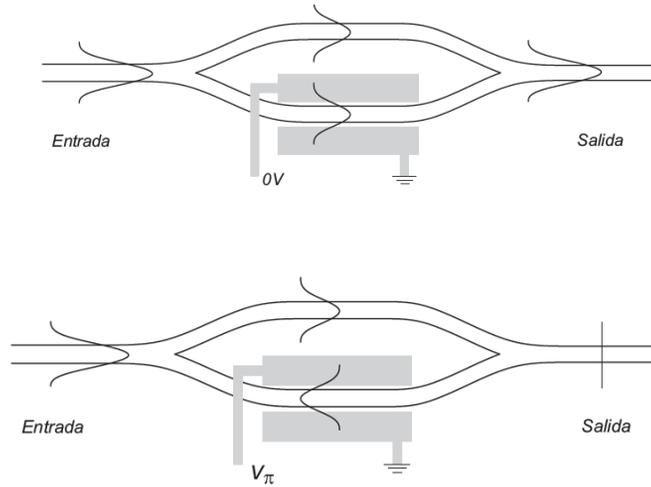


Fig.15. Esquema del funcionamiento de un interferómetro Mach-Zehnder integrado sobre un cristal de LNB.

Para un MZ de configuración similar a la descrita en la Fig. 15, una señal óptica de entrada con cualquier longitud de onda que soporte el dispositivo, se dividirá en dos señales de igual intensidad, que interferirán sobre la unión de las dos ramas. Posteriormente la señal óptica resultante se propaga hacia la salida del MZ.

Por otro lado, es importante considerar que las variaciones del índice de refracción con el campo externo aplicado (ecuación 3) modificarán la constante de propagación β del modo guiado, de la forma [44]:

$$\Delta\beta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n \quad (16)$$

este cambio produce un desfase del modo en la forma:

$$\Delta\phi = \Delta\beta L = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta n L \quad (17)$$

donde L es la longitud de los electrodos y λ la longitud de onda del modo guiado. El voltaje necesario para provocar un cambio de fase de π entre las ramas del MZ, se define como V_π (Fig. 14) y será un parámetro fundamental en el diseño de un modulador. Las estructuras realizadas en este trabajo fueron grabadas utilizando el banco de micro-mecanizado láser descrito anteriormente. Con el fin de lograr que las guías de ondas queden bien definidas y con paredes relativamente homogéneas, se utilizó una velocidad de escritura de 30 $\mu\text{m/s}$.

Considerando el corte de muestra de LiNbO_3 utilizada (corte X) es necesario aplicar un campo eléctrico externo en la dirección del eje Z del cristal, en consecuencia se modificará el índice de refracción ordinario siguiendo la ecuación (3). Para este tipo de estructuras es conveniente utilizar una configuración de electrodos conocida como *coplanar strip* a esta se le aplicó un voltaje alimentado en forma de *single drive* [44]. Los electrodos se colocan en forma paralela a ambos lados de las guías debido a la distribución de campo eléctrico que se produce entre ellos al aplicarle un cierto voltaje. La deposición de electrodos sobre el cristal se realizó mediante técnicas de litografía UV y ataque húmedo. El metal utilizado para la deposición fue cobre, con un espesor aproximado de 400 nm. Los electrodos tienen un ancho de 100 μm y están separados 30 μm .

Como caracterización preliminar de los sistemas MZI desarrollados en este trabajo se exploraron las características básicas de la modulación de señales ópticas. Considerando las características del generador de señales utilizado en estos ensayos se logró una de modulación de las señales ópticas a través del MZI de 80 MHz. Continuando la caracterización del MZI en otro ensayo se determinó el valor del V_{π} . En este caso se inyectó una tensión continua desde -40V hasta +25V en los pines de conexión del MZI, dando como resultado una tensión de V_{π} de aproximadamente 45 V, valor que se corresponde con el tipo de corte utilizado en el desarrollo de MZ [45].

AGRADECIMIENTOS

Por un lado deseo agradecer al Dr. Fabián Videla por las sugerencias aportadas que han mejorado la calidad del manuscrito. Por otro lado le agradezco al Ing. Damián Presti por la asistencia en la edición de cada una de las figuras de este trabajo.

REFERENCIAS

- [1] B.T. Matthias & J.P. Remeika, *Phys. Rev.* **76**, 1886 (1949).
- [2] A.A. Ballman, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 112 (1965).
- [3] G. Lifante, *Integrated Photonics: Fundamentals*, Wiley, Chichester, 2003.
- [4] K. Okamoto, *Fundamentals of Optical Wave Guides*, Elsevier, Amsterdam 2006.
- [5] R.Osellame, G. Cerullo & R. Ramponi (Eds.), *Femtosecond Laser Micromachining*, Springer, Berlin, 2012.
- [6] I.P. Kaminow, T. Li & A.E. Willner, *Optical Fiber Telecommunications VA, Components and Subsystems*, Academic Press, San Diego, 2008.
- [7] <http://www.oclaro.com/product/400g-lithium-niobate-modulator/>
- [8] I.Tomeno, S. Matsumura & C. Florea, en K.K. Wong (Ed.), *Properties of Lithium Niobate*, INSPEC, IEE (The Institution of Electrical Engineers), London, 2002.
- [9] L.O. Svaasand, M. Eriksrud, A.P. Grande & F. Mo, *J. Cryst. Growth* **18**, 179 (1973).
- [10] A. Räuber, *Chemistry and Physics of Lithium Niobate*, Vol I., North-

- Holland, Amsterdam, 1978.
- [11] M.V. Hobden & J. Warner, *Phys. Lett.* **22**, 243 (1966).
 - [12] A. Yariv & P. Yeh, *Photonics: Optical Electronics in Modern Communications, 6th ed.*, Oxford University Press, New York, 2007.
 - [13] M.M. Frejer, G.A. Magel, D.H. Jundt & R.L. Byer, *IEEE J. Quant. Electron.* **28**, 2631 (1992).
 - [14] M. Yamada, N. Nada, M. Saito & K. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* **62**, 435 (1993).
 - [15] M. Houé & P.D. Townsend, *J. Phys. D* **28**, 1747 (1995).
 - [16] F. Laurrel, *Opt. Mater.* **11**, 235 (1999).
 - [17] G. Lifante, M. Domenech, E. Cantelar, P. Pemas, J.A. Sanz-García, G.A. Torchia & F. Cusso, *Proceed. SPIE* **4944**, 117 (2003).
 - [18] E.H. Turner, *Appl. Phys. Lett.* **8**, 303 (1966).
 - [19] T. Suzuki, O. Eknoyan & H.F. Taylor, *J. Lightw. Technol.* **11**, 285(1993).
 - [20] G.J. Griffiths & R.J. Esdaile, *IEEE J. Quant. Electron.* **20**, 149 (1984).
 - [21] R.A. Becker, *Appl. Phys. Lett.* **45**, 121 (1984).
 - [22] J.L. Jackel, C.R. Rice & J.J. Veselka, *Appl. Phys. Lett.* **41**, 607 (1982).
 - [23] Y.N. Korkishko & V. A. Fedorov, *J. Appl. Phys.* **82**, 1010 (1997).
 - [24] W.M. Young, M.M. Frejer, M.J.F. Digonnet, A.F. Marshall & R.S. Feigelson, *J. Lightw. Technol.* **10**, 1238 (1992).
 - [25] R. Nevado & G. Lifante, *Appl. Phys. A* **72**, 725 (2001).
 - [26] R. Nevado, C. Sada, F. Segato, F. Caccavale, A. Kling, J. C. Soares, E. Cantelar, F. Cussó & G. Lifante, *Appl. Phys. B* **73**, 555 (2001).
 - [27] N. Hamelin and Y. T. Chow, *J. Mod. Opt.* **45**, 2125 (1998).
 - [28] H. Hu, F. Lu, F. Chen, B-R. Shi, K-M. Wang & D-Y. Shen, *J. Appl. Phys.* **89**, 5224 (2001).
 - [29] K.M. Davis, K. Miura, N. Sugimoto & K. Hirao, *Opt. Lett.* **21**, 1729,(1996).
 - [30] H. Misawa & S. Juodkazis, *3D Laser Microfabrication: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
 - [31] F.Chen & J.R. Vazquez , *Laser Photon. Rev.* **8** 251 (2014).
 - [32] C.Florea & K.A. Winick, *J. Lightwave Technol.* **21**, 246 (2003).
 - [33] S.Nolte, M.Will., J. Burghoff & A. Tuennermann, *Appl. Phys. A* **77**, 109 (2003).
 - [34] D. Biasetti, E. Neyra, J. R. Vázquez de Aldana, L. Roso & G. A. Torchia, *Appl. Phys. A* **110**, 595 (2013).
 - [35] E. Cantelar, D. Jaque & G. Lifante, *Opt. Mater.* **34**, 555 (2012).
 - [36] J. Burghoff, H. Hartung, S. Nolte & A. Tünnermann, *Appl. Phys. A* **86** 165 (2006).
 - [37] A. Ródenas A, L. Maestro, M.O. Ramirez, G.A.Torchia, L. Roso, F. Chen & D. Jaque, *J. Appl. Phys.* **106**, 013110 (2009).
 - [38] G. A. Torchia, A. Rodenas, A. Benayas, E. Cantelar, L. Roso & D. Jaque, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 111103 (2008).
 - [39] M. R. Tejerina & G. A. Torchia, *J. Appl. Phys.* **114**,153106 (2014).
 - [40] 2008 Beam Prop-Rsoft User Guide, RSoft Design Group, Inc. 400 Executive Blvd. Suite 100 Ossining, NY 1056 2. <http://optics.synopsys.com/rsoft>.

- [41] V. Guarepi, C. Perrone, M. Aveni, F. Videla & G.A. Torchia, *J. Micromech. Microengin.* **25**, 125023 (2015).
- [42] Y. N. Korkishko, V. A. Fedorov, S. M. Kostritskii, A. N. Alkaev, E. M. Paderin, E. I. Maslennikov & D. V. Apraksin, *Proc. SPIE* **4944**, 262, 2003.
- [43] K. Noguchi, Lithium Niobate Modulators, en: *Broadband Optical Modulators: Science, Technology and Applications*, A. Chen & E.J. Murphy (Eds.) CRC- Press, Boca Raton, 2012, pp. 151-172.
- [44] I. Suarez Alvarez, *Moduladores Electro Ópticos Integrados en LiNbO₃*, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, 2005.
- [45] D. Presti, V. Guarepi, A. Fasciszewski & G.A. Torchia, *Proceedings Congreso. IEEE Biennial Congress of Argentina (Argencon)*. IEEE Argentina DOI:10.1109/ARGENCON.2016.7585315

CAPÍTULO 8 OTRAS APLICACIONES DEL LITIO

Enrique J. Baran

Centro de Química Inorgánica (CEQUINOR, CONICET/UNLP),
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata,
Bvd.120 N° 1465, 1900-La Plata, Argentina
(E-mail: baran@quimica.unlp.edu.ar)

y

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales,
Av. Alvear 1711, 4° piso, 1014-Buenos Aires, Argentina.

Resumen

En este capítulo se presentan algunas otras aplicaciones del litio y de algunos de sus compuestos, no tratadas en los capítulos precedentes. La discusión se centra, básicamente en sus aplicaciones en procesos metalúrgicos, en la remoción de CO₂ en ambientes cerrados, en sistemas de refrigeración, en pirotecnia, en pigmentos y colorantes y en su empleo en la síntesis de polímeros y otros procesos industriales.

Palabras clave: Aplicaciones varias; procesos metalúrgicos; fijación de CO₂, sistemas de refrigeración; pirotecnia; colorantes y pigmentos; síntesis de polímeros; otros procesos industriales.

Abstract

Other Applications of Lithium. This chapter presents some other applications of lithium and its compounds not discussed in previous chapters. Basically its application in metallurgical processes, CO₂ absorption in closed environments, refrigeration systems, pyrotechnics, pigments and dyestuffs, in polymer syntheses, and in other industrial processes, are discussed.

Keywords: Miscellaneous applications; metallurgical processes; CO₂ absorption; refrigeration systems; pyrotechnics; dyestuffs and pigments; polymer syntheses; other industrial processes.

INTRODUCCIÓN

En este capítulo final se hará un breve resumen de algunas otras aplicaciones del litio que no han quedado adecuadamente cubiertas en los capítulos precedentes. Sin embargo, algunas de esas aplicaciones, y como se mencionara en la Introducción, están

relacionadas con la utilización de cantidades no despreciables de algunos compuestos del elemento, por lo que se hace necesaria su mención y breve discusión en este volumen.

1. Litio en procesos metalúrgicos

En el llamado proceso de Hall-Héroult para la obtención electrolítica de Al metálico, se utiliza Al_2O_3 disuelto en criolita (Na_3AlF_6), trabajando a unos 970 °C. Las grandes desventajas de este importante proceso industrial son el gran consumo de energía y el desprendimiento de gases fluorados. Ambos problemas pueden reducirse de forma importante por el simple agregado de LiF o Li_2CO_3 a la mezcla electrolítica. Por efecto del AlF_3 el carbonato se transforma también rápidamente en el fluoruro.

La presencia de pequeñas cantidades de LiF (1-3%) reduce apreciablemente la temperatura de fusión del electrolito, aumenta su conductividad eléctrica, disminuye su viscosidad y reduce su tensión de vapor (al bajar la temperatura de trabajo). Asimismo, disminuye la solubilidad del aluminio elemental. Todos estos factores ayudan claramente a reducir el consumo de energía eléctrica y disminuyen la contaminación ambiental [1].

En algunos procesos metalúrgicos, y en el trabajo con metales fundidos, suele usarse también litio metálico como deoxidante, desulfurizante o desgasificante. Esto ha sido especialmente aprovechado en la obtención de cobre o de aleaciones de ese elemento [2]. Cuando es utilizado como aditivo en los procesos de soldadura, el litio ayuda en el proceso de fusión de metales y minimiza la formación de óxidos, absorbiendo también otras impurezas. Asimismo, se suele utilizar Li_2CO_3 como aditivo en algunos procesos de fundición, para aumentar la fluidez de las escorias [3].

2. LiOH como absorbedor de CO_2

Una aplicación importante del LiOH anhidro es su utilización para la remoción de CO_2 en espacios cerrados, tales como submarinos o cápsulas espaciales. El hidróxido de litio es superior a los compuestos análogos de los otros metales alcalinos para realizar esta función, ya comenzando por su menor peso. De hecho, 1,1 Kg de LiOH absorbe 1,0 Kg de CO_2 , que es la cantidad que, bajo condiciones normales, es emitida diariamente por una persona. En los submarinos se calcula que este sistema, funcionando con una eficiencia del 75%, requiere una cantidad de 1,5 Kg de LiOH por hombre y por día [1].

3. Litio en sistemas de refrigeración

El catión Li^+ tiene, debido a su pequeño tamaño, el mayor potencial de hidratación entre todos los metales alcalinos. Esto conduce a una elevada solubilidad del LiCl y del LiBr en agua y a una muy baja tensión de vapor de soluciones concentradas de estas sales.

En unidades de refrigeración industrial se suele emplear el sistema $H_2O/LiBr$, utilizando soluciones que contienen un 54% de $LiBr$ [1]. Como se muestra en la Fig. 1, estas soluciones absorben agua de la fase vapor, lo que lleva a un enfriamiento del agua. Con el correr del tiempo la solución salina se va diluyendo por lo que debe volver a ser concentrada, por destilación, como se muestra en la misma figura [4]. De esta manera se puede ir reciclando permanentemente el $LiBr$, dado que esta sal es térmicamente estable y no volátil, bajo las condiciones de trabajo empleadas.

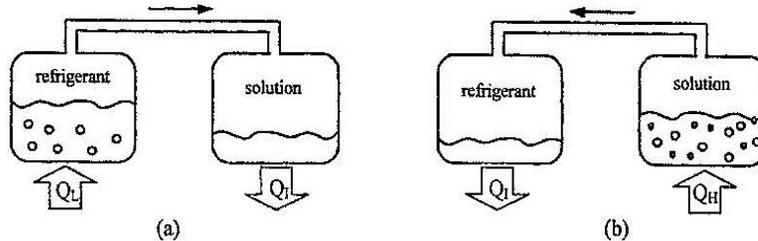


Fig.1. (a) El proceso de absorción del vapor de agua ocurre en el recipiente de la derecha, causando enfriamiento en el otro (Q_L); (b) separación del refrigerante (H_2O) ocurre en el recipiente de la derecha por adición de calor entregado desde el exterior (Q_H) (adaptado de refer. [4]).

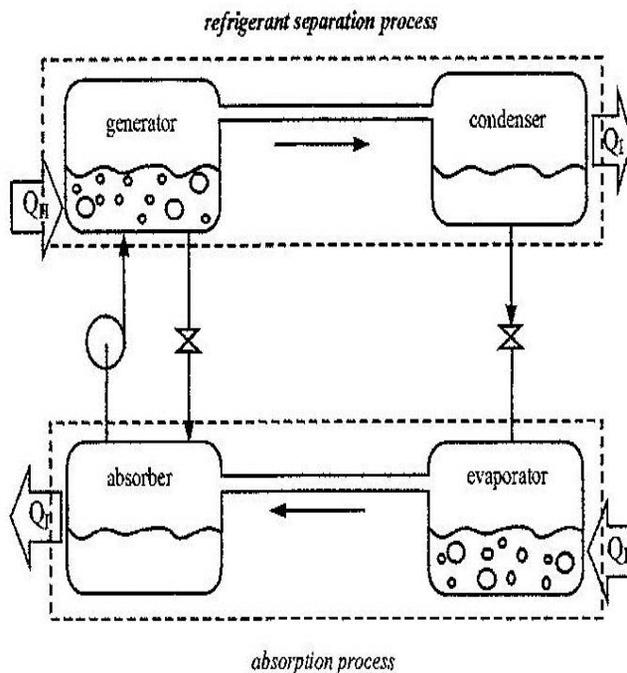


Fig.2. Ciclo de absorción/refrigeración continuo, que combina los dos procesos mencionados en la Fig.1 (adaptado de Refer. [4]).

Sin embargo, el efecto refrigerante no puede ser producido en forma continua dado que ambos procesos no pueden realizarse simultáneamente. Por esta razón, el ciclo de absorción/refrigeración es una combinación de estos dos procesos, como se muestra en la Fig. 2. Este esquema correspondería al sistema comúnmente llamado de una etapa o de simple efecto y permite obtener temperaturas en el entorno o algo superiores a los 0

°C. Dado que el proceso de separación ocurre a una presión mayor que el de absorción, se requiere utilizar una bomba de circulación para circular la solución [4].

4. Utilización de litio en pirotecnia

Como se mencionara en el Cap.6 de la Primera Parte, las sales de litio dan a la llama una característica coloración roja muy brillante. Esta típica coloración está originada en una transición electrónica del Li(g) centrada en 670,8 nm [5].

Esta coloración generada por los vapores de litio, ha sido aprovechada desde hace muchísimo tiempo en la pirotecnia, para la preparación de fuegos artificiales, utilizando diferentes sales de litio, aunque las más utilizadas parecen ser el nitrato y el perclorato [5].

La concentración de Li(g) en la llama parece ser fuertemente dependiente de la temperatura, ya que se ha demostrado que al bajar las temperaturas su concentración declina fuertemente, en comparación de lo que sucede con sus análogos Na(g) y K(g). Por otra parte, la concentración de Li(g), a diferencia de lo observado con los otros metales alcalinos, decrece rápidamente en la llama a expensas de la formación de LiOH, cuyo aumento de concentración puede llegar a deteriorar la calidad del color [5].

En la práctica pirotécnica se han propuesto diferentes mezclas de sales de litio, con otros compuestos, orgánicos o inorgánicos, para obtener coloraciones más estables y brillantes [5].

5. Litio en pigmentos y colorantes

En la preparación de colorantes y pigmentos muchas veces se emplea el LiOH como aditivo a colorantes para aumentar su solubilidad y así como para aumentar la brillantez de ciertos pigmentos [6].

Los pigmentos basados en $ZrSiO_4$ representan un grupo moderno de pigmentos cerámicos de alta calidad y que poseen excelente estabilidad térmica, química y de color. Por lo tanto resultan sumamente útiles para la coloración de una gran variedad de productos cerámicos. Son bien conocidos los pigmentos azules y amarillos, basados en las composiciones $Zr_{1-x}V_xSiO_4$ y $Zr_{1-x}Pr_xSiO_4$, respectivamente [7,8]. Asimismo, y basados en esa misma estructura también se han descrito pigmentos de color marrón [9], verde-azulado [10] y azul-violáceo [11]. En la síntesis de estos tres últimos se empleó exitosamente un sistema de mineralización constituido por LiOH/ Na_2SiF_6/MoO_3 [9-11].

Por otra parte, algunas sales de litio se han utilizado también como inhibidores de corrosión en soluciones acuosas altamente corrosivas [6]. En este contexto, resulta interesante de mencionar la interesante actividad anticorrosiva que presenta el pigmento $LiZnPO_4$ [12].

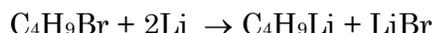
El fosfato de zinc, $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ es uno de los pigmentos anticorrosivos más importantes y mejor estudiados [13]. Recientemente, se investigó el comportamiento de un sistema similar, buscando reemplazar parte del Zn(II) por Li(I). La caracterización del producto obtenido mostró que se trataba de una mezcla de $LiZnPO_4$ (componente mayoritario), $LiZn_2PO_4(HPO_4)$ y trazas de ZnO [12] y la investigación posterior del mismo mostró que posee una actividad anticorrosiva superior a la del fosfato de zinc puro [12].

En el caso de colorantes orgánicos, en muchos casos en que se utilizan moléculas que contienen residuos sulfonato o sales sódicas de esos restos, se encontró que el reemplazo de Na^+ por Li^+ aumenta considerablemente la solubilidad de esos colorantes [14]. Muchos de estos sistemas han sido objeto de patentes, como por ejemplo [15-17].

6. Litio en la síntesis de polímeros y otros procesos industriales

El interés industrial en los compuestos organometálicos del litio se inició en 1929 luego del descubrimiento de Karl Ziegler (1898-1973) de que los compuestos del tipo RLi podían iniciar la polimerización del butadieno [1,18]. Este trabajo y estudios posteriores demostraron que el n-butil-litio es particularmente útil para este tipo de procedimientos sintéticos.

El n-butil-litio (Fig. 3), es relativamente fácil de preparar ya que puede ser obtenido por reacción directa de cloruro o bromuro de butilo y litio metálico, trabajando en algún solvente orgánico (p.ej. benceno, ciclohexano o dietil-éter) [19]:



Como ya se mencionara en el Cap. 7 de la Primera Parte, el compuesto se presenta en forma de agregados poliméricos tanto en el estado sólido como en solución, y en este último caso las estructuras adoptadas pueden ser diferentes según el solvente empleado.

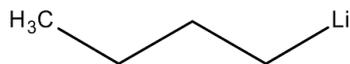
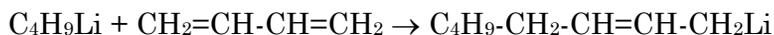


Fig. 3. Estructura esquemática del n- butil-litio (n-BuLi).

Debido a la gran diferencia en electronegatividad entre el C (2,55) y el Li (0,98), para muchos fines prácticos puede considerarse que el compuesto reacciona en forma de anión n-Bu⁻ y catión Li^+ [19].

Industrialmente el n-LiBu se prepara por reacción de C₄H₉Cl con Li metálico, trabajando a 30-60 °C y utilizando hidrocarburos como solventes. También se adiciona una pequeña cantidad de Na metálico (0,5 - 2%) que actúa como catalizador de la reacción. Terminada la reacción, se remueve el LiCl formado así como el exceso de Li metálico por filtración. El producto se conserva soluble en el hidrocarburo donde se realizó la síntesis, en el cual queda adecuadamente estabilizado [20]. El n-LiBu se utiliza principalmente como iniciador de la polimerización aniónica de dienos conjugados, como por ej.:



y las especies formadas pueden producir nuevas reacciones de inserción en presencia de exceso de dieno monomérico, formando los así llamados “polímeros vivos” [1,20].

Estas reacciones se utilizan para la síntesis de poliisopreno, polibutadieno y copolímeros butadieno-estirolo, polímeros que han alcanzado una importancia central en el mercado de los plásticos y de las gomas sintéticas [1,20].

Aparte de su importancia en la industria de los polímeros, en años recientes el n-BuLi también ha comenzado a ocupar un papel importante en la síntesis orgánica, transformándose en un reactivo muy valioso en la preparación de productos farmacéuticos y en el desarrollo de nuevos agroquímicos [1].

El otro compuesto de litio que ha alcanzado ya interesantes aplicaciones industriales es el LiAlH₄. Es uno de los reductores más fuertes conocidos. Se lo puede usar en forma de sólido cristalino o en soluciones (diétil-éter, tetrahidrofurano, metiltetrahidrofurano o mezclas de THF/tolueno). Se lo está utilizando mucho en la industria farmacéutica y se lo puede emplear para la reducción de cloruros de ácidos, aldehídos, cetonas, ésteres, ácidos, nitrilos, amidas y halogenuros [1,21]. En la Fig. 4 se resumen algunas de sus múltiples aplicaciones.

Seleccionando adecuadamente los solventes se llega a controlar muy bien la reactividad y selectividad de estos procesos y, tomando las precauciones adecuadas, los mismos pueden ser utilizados a gran escala industrial. En estos casos suele trabajarse bajo corriente de N₂ y en ausencia estricta de humedad [1].

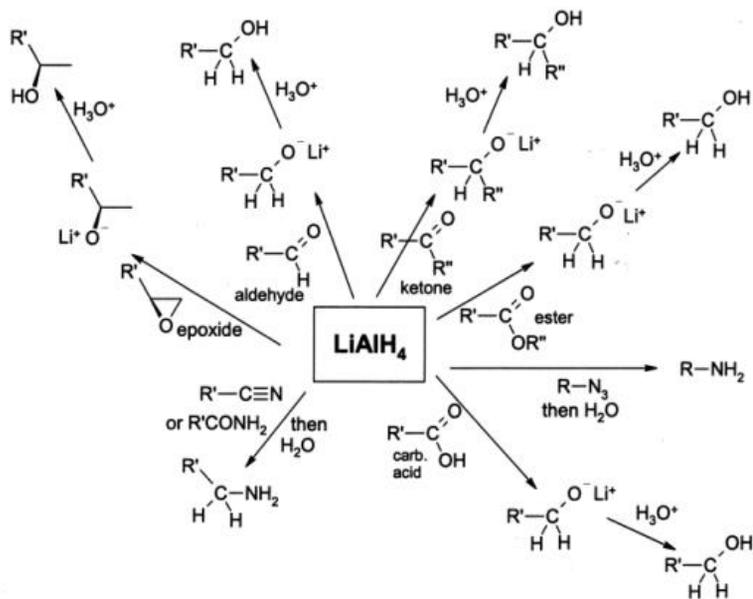


Fig. 4. Resumen esquemático de las aplicaciones sintéticas más importantes del LiAlH_4 .

REFERENCIAS

- [1] J. Deberitz & G. Boche, *Chem. Unserer Zeit* **37**, 258 (2003).
- [2] *Van Nostrand's Encyclopedia of Chemistry*, 5ta. Edic., Wiley, New York, 2005.
- [3] L. Yanqing, Z. Guodong, J. Maofa, L. Haixiao & L. Ting, *Mater. Sci. Forum* **675/677**, 877 (2011).
- [4] P. Sriksirin, S. Aphornratana & S. Chungpaibulpatana, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **5**, 343 (2001).
- [5] E.C. Koch, *Propell. Explos. Pyrotechn.* **29**, 67 (2004).
- [6] D.E. Garrett, *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*, Elsevier, Oxford, 2004.
- [7] M. Trojan, *Dyes & Pigments* **9**, 221 (1988).
- [8] M. Trojan, *Dyes & Pigments* **9**, 261 (1988).
- [9] M. Trojan, *Dyes & Pigments* **14**, 143 (1990).
- [10] M. Trojan, *Dyes & Pigments* **14**, 9 (1990).
- [11] M. Trojan, *Dyes & Pigments* **8**, 129 (1987).
- [12] E. Alibakhshi, E. Ghasemi & M. Mahdavian, *Corros. Sci.* **77**, 222 (2013).
- [13] G. Buxbaum (Edit.), *Industrial Inorganic Pigments*, J. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [14] P. Gregory, *High-Technology Applications of Organic Colorants*, Springer, New York, 1991.
- [15] A.C. Litke, U.S. Patent 3.635.944 (Jan. 18, 1972).
- [16] F. Meininger & L. Schlafer, U.S. Patent 4.707.545 (Nov. 17, 1981).
- [17] J.L. Stoffel, R.A. Askeland & W.D. Kappelle, U.S. Patent 4.994.110

- (Feb. 19, 1991).
- [18] K. Ziegler, F. Crossmann, H. Kleiner & O. Schäfer, *Liebigs Ann. Chem.* **473**, 1 (1929).
- [19] Ch. Elschenbroich & A. Salzer, *Organometallics. A Concise Introduction*, 2nd. Edit., VCH, Weinheim, 1992.
- [20] U. Wietelmann & R.J. Bauer, Lithium and lithium compounds, in *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [21] W.G. Brown, *Org. React.* **6**, 469 (2011).



LITIO

Un Recurso Natural Estratégico

Desde los depósitos minerales a las
aplicaciones tecnológicas

ISBN 978-987-4111-19-7



ANCEFN

Academia Nacional de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales