



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO DE PUNO**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA**



**EXTRACCIÓN DE LITIO POR LIXIVIACIÓN CON FLUORURO  
SODIO Y ÁCIDO SULFÚRICO EN AUTOCLAVE A PARTIR DE  
MINERAL DE LITIO EN ROCA YACIMIENTO FALCHANI  
MACUSANI – PUNO**

**TESIS**

**PRESENTADA POR:**

**Bach. MARITZA ROSARIO NINA GONZALES**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PUNO – PERÚ**

**2022**



## DEDICATORIA

*A mi madre, Reynaldina Gonzales Coaquira, quien ha sido inspiración con su ejemplo de vida y estoy convencida que desde el cielo ilumina mi camino. Este trabajo también está dedicado a mi padre y mi tío, Salvador Nina Olivera, José Nina Olivera, que con su apoyo incondicional y lograr mi anhelo de ser ingeniero químico y cuyos buenos ejemplos me han enseñado a trabajar duro por mis metas*

*A mi familia, por estar a mi lado, a todas aquellas personas que estuvieron ahí cuando las necesité y que de alguna manera contribuyeron para el logro de mi objetivo.*

***Maritza Rosario Nina Gonzales.***



## AGRADECIMIENTO

*Agradezco: Inmensamente a Dios por permitirme llegar a esta etapa de mi vida con bendición y amor, agradezco que esté en mi camino.*

*A mi asesora Ing. Lidia Ensueño Romero Iruri, Dr. German Quille Calisaya por brindarme su ayuda, confianza y destreza en la dirección de mi trabajo, al igual que su tiempo y dedicación que tuvieron para la elaboración de mi tesis.*

*A la Escuela Profesional de Ingeniería Química, por darme la oportunidad de crecer profesionalmente y culminar mis estudios.*



## ÍNDICE GENERAL

**DEDICATORIA**

**AGRADECIMIENTO**

**ÍNDICE GENERAL**

**ÍNDICE DE FIGURAS**

**ÍNDICE DE TABLAS**

**ÍNDICE DE ACRÓNIMOS**

**RESUMEN ..... 12**

**ABSTRACT..... 13**

### **CAPITULO I**

#### **INTRODUCCIÓN**

**1.1. OBJETIVOS GENERAL..... 15**

**1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... 15**

### **CAPITULO II**

#### **REVISIÓN DE LITERATURA**

**2.1. ANTECEDENTES..... 16**

**2.2. MARCO TEORICO..... 19**

2.2.1. Lixiviación. .... 19

2.2.2. Métodos de Lixiviación. .... 20

2.2.3. El Litio, Propiedades, Procesos y Usos. .... 21

2.2.4. Aplicaciones en Energía Nuclear..... 23

2.2.5. Baterías de Litio..... 23

2.2.6. Procesos de Extracción de Litio. .... 26

2.2.7 Minerales de Litio..... 28

2.2.8. El Espedumeno. .... 31



|  |    |
|--|----|
| 2.2.9. Inclusiones Hidrotermales. ....   | 31 |
| 2.2.10. Concentración del Mineral de Litio. ....   | 32 |
| 2.2.11. Tecnologías de Lixiviación de Litio. ....  | 34 |
| 2.2.12. Extracción de Litio en Salmuera. ....  | 40 |
| 2.2.13. Producción de Litio en Bolivia. ....   | 41 |
| 2.2.14. Producción de Litio en Chile. ....   | 42 |
| 2.2.15. Producción de Litio de Mineral de Espodumeno. ....   | 43 |
| 2.2.16. Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES). ....         | 45 |
| 2.2.17. Espectrometría de Masas de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS). ....                     | 47 |
| 2.2.18. Determinación de Dióxido de Silicio por Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva. .... | 48 |
| 2.2.19. Mecanismos de Reacción en la Lixiviación del Mineral. ....                                   | 49 |

### **CAPITULO III.**

#### **MATERIALES Y MÉTODOS**

|  |           |
|--|-----------|
| <b>3.1. EQUIPOS, REACTIVOS E INSUMOS</b> .....   | <b>51</b> |
| <b>3.2. LOCALIZACIÓN DE ZONA DE ESTUDIO, POBLACIÓN Y MUESTREO.</b> .....   | <b>52</b> |
| <b>3.3. POBLACIÓN Y MUESTREO</b> .....   | <b>52</b> |
| <b>3.4. PREPARACIÓN FÍSICA DEL MINERAL</b> .....   | <b>52</b> |
| 3.4.1. Cuarteo manual. ....  | 52        |
| <b>3.5. ANÁLISIS MULTIELEMENTALES POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE Y ESPECTROMETRÍA DE MASA.</b> ..... | <b>53</b> |
| <b>3.6. MÉTODOS ANALÍTICOS INSTRUMENTALES.</b> .....   | <b>54</b> |
| 3.6.1 Preparación de Muestras por el Método de Microondas. ....  | 54        |
| 3.6.2 Análisis por Espectroscopía de Emisión Atómica (Icp-Oes) Y Espectroscopía de Masas (ICP-MS). ....  | 55        |



|   |           |
|---|-----------|
| 3.6.3 Determinación de Litio por Espectrofotometría de Absorción Atómica con Flama. ....                                    | 56        |
| 3.6.4. Lixiviación de Mineral de Litio en Equipo Autoclave. ....  | 56        |
| 3.6.5. Equipo Autoclave .....   | 57        |
| 3.6.6. Características y especificaciones técnicas del equipo autoclave.....  | 57        |
| 3.6.7. Instrucciones y condiciones para la operación del equipo autoclave. ....   | 58        |
| <b>3.7. CALCULO TEÓRICO ESTEQUIOMETRICO. ....</b>   | <b>59</b> |
| <b>3.8. CALCULO DE RENDIMIENTO DE REACCIÓN DE LIXIVIACIÓN. ....</b>   | <b>61</b> |
| <b>3.9. BALANCE DE MASA EN REACTOR AUTOCLAVE (CON REACCIÓN QUÍMICA) .....</b>   | <b>62</b> |
| 3.8.1. Resultados Lixiviación de mineral litio con agua destilada en equipo autoclave. ....                                 | 63        |
| <b>3.10. METODOLOGÍA PARA DETERMINAR LA RELACIÓN VOLUMEN (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)/MASA (NAF) COMO LIXIVIANTE. ....</b> | <b>64</b> |
| <b>3.11. METODOLOGÍA PARA DETERMINAR LA TEMPERATURA DE LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE LITIO EN AUTOCLAVE.....</b>                | <b>64</b> |
| <b>3.12. METODOLOGÍA PARA ENCONTRAR EL TIEMPO DE LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE LITIO EN AUTOCLAVE. ....</b>                     | <b>65</b> |

## CAPITULO IV.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

|   |           |
|---|-----------|
| <b>4.1. RESULTADOS LA RELACIÓN DE LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE LITIO CON NAF Y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. ....</b> | <b>66</b> |
| 4.1.1. Resultados de intercambio iónico de Mineral de Litio .....   | 66        |
| <b>4.2. ANÁLISIS ESTADÍSTICO CON DISEÑO FACTORIAL DOS FACTORES.....</b>   | <b>67</b> |
| 4.2.1. Cálculo de Rendimiento de Lixiviación 12 pruebas experimentales.....                                       | 67        |
| Tabla 4: Cálculo de porcentaje de extracción de litio.....  | 69        |
| 4.2.2 Efectos estimados para porcentaje de extracción (%) Li. ....  | 70        |



|  |           |
|--|-----------|
| Tabla 6: Efectos estimados para porcentaje de extracción (%) .....                         | 71        |
| 4.2.3. Diagrama de Pareto.....   | 71        |
| Figura 7: Diagrama de Pareto estandarizado .....   | 72        |
| 4.2.4. Análisis de Varianza .....  | 72        |
| Tabla 7: Análisis de varianza para porcentaje de extracción de litio.....                  | 73        |
| 4.2.5 Efectos principales de los factores.....   | 74        |
| Figura 8: Efectos principales de los factores .....  | 74        |
| 4.2.6 Modelo Matemático .....  | 74        |
| Tabla 8: Coeficiente de regresión para porcentaje de extracción de litio .....             | 75        |
| 4.2.7. Superficie de Respuesta Estimada. ....  | 75        |
| Figura 9: Superficie de respuesta estimada.....  | 76        |
| 4.2.8. Deseabilidad de Porcentaje de Extracción.....                                       | 76        |
| Tabla 11: Deseabilidad de porcentaje de extracción .....                                   | 77        |
| 4.2.9 Gráfico de contorno. ....  | 77        |
| Figura 10: Gráfico de contorno.....  | 78        |
| 4.2.10. Optimización Para Lixiviación de Mineral de Litio .....                            | 78        |
| Tabla 9: Valores óptimos de los factores.....  | 79        |
| 4.2.11. Optimización de Múltiples Respuestas.....  | 79        |
| Tabla 10: Porcentaje de extracción observada.....  | 79        |
| 4.2.12. Optimizar Deseabilidad. ....   | 80        |
| Tabla 12: Valor optimizado .....   | 80        |
| <b>4.3 RESULTADOS LA TEMPERATURA DE LIXIVIACIÓN DE MINERAL<br/>LITIO EN AUTOCLAVE.....</b> | <b>80</b> |
| <b>4.4. RESULTADOS TIEMPO DE LIXIVIACIÓN MINERAL LITIO EN<br/>AUTOCLAVE.....</b>           | <b>81</b> |
| <b>V. CONCLUSIONES.....</b>  | <b>82</b> |
| <b>VI. RECOMENDACIONES.....</b>  | <b>83</b> |
| <b>VII. REFERENCIAS.....</b>   | <b>83</b> |



|  |           |
|--|-----------|
| <b>ANEXOS.....</b>   | <b>86</b> |
| <b>ANEXO A.-INFORME DE ENSAYO DE PROCESO METALÚRGICO,<br/>PULVERIZADOR Y CLASIFICACIÓN DE MINERAL DE LITIO.....</b>  | <b>89</b> |
| <b>ANEXO B.-CONSTANCIA DE EJECUCION DE PROYECTO EN EL<br/>LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD.....</b>   | <b>90</b> |
| <b>ANEXO C.- RESULTADOS DE ANÁLISIS MULTIELEMENTALES POR<br/>ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO<br/>INDUCTIVAMENTE Y ESPECTROMETRÍA DE MASA .....</b> | <b>91</b> |
| ANEXO C.1. Resultado de doce pruebas experimentales.....   | 1         |
| ANEXO .C.2. Resultados de análisis multielemental de mineral de litio .....  | 1         |

**AREA:** Ciencias de la ingenierías

**LINEA:** Ingeniería de procesos

**FECHA DE SUSTENTACIÓN:** 10 de febrero 2022





## ÍNDICE DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Figura 1:</b> Diagrama de proceso hidrometalúrgico (Tecsop, 2017) .....                           | 20 |
| <b>Figura 2.</b> Etapas del proceso de obtención del electrodo $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .....       | 25 |
| <b>Figura 3:</b> Etapas del proceso de obtención del electrodo $\text{LiFePO}_4$ . .....             | 26 |
| <b>Figura 4:</b> Diagrama de flujo de flotación de mineral de espodumeno (Tadesse et al., 2019)..... | 34 |
| <b>Figura 5:</b> Diagrama de flujo para extracción de litio en autoclave .....                       | 45 |
| <b>La figura 6</b> equipó autoclave .....  | 57 |
| <b>Figura 7:</b> Diagrama de Pareto estandarizado .....  | 72 |
| <b>Figura 8:</b> Efectos principales de los factores.....  | 74 |
| <b>Figura 9:</b> Superficie de respuesta estimada .....  | 76 |
| <b>Figura 10:</b> Gráfico de contorno.....   | 78 |



## ÍNDICE DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| <b>Tabla 1:</b> La composición química de mineral litio. ....                        | 39 |
| <b>Tabla 2:</b> Resultados de análisis multielemental de mineral de litio .....      | 53 |
| <b>Tabla 3:</b> Cálculo de porcentaje de extracción de litio.....                    | 69 |
| <b>Tabla 4:</b> Efectos estimados para porcentaje de extracción (%) .....            | 71 |
| <b>Tabla 5:</b> Análisis de varianza para porcentaje de extracción de litio.....     | 73 |
| <b>Tabla 6:</b> Coeficiente de regresión para porcentaje de extracción de litio..... | 75 |
| <b>Tabla 7:</b> Deseabilidad de porcentaje de extracción .....                       | 77 |
| <b>Tabla 8:</b> Valores óptimos de los factores.....                                 | 79 |
| <b>Tabla 9:</b> Porcentaje de extracción observada .....                             | 79 |
| <b>Tabla 10:</b> Valor optimizado.....   | 80 |



## ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

|               |  |
|---------------|--|
| ICP-OES       | : Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente |
| ICP-MS        | : Espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente            |
| XRD           | : Difracción de rayos X  |
| EV            | : Electrón voltio  |
| MPa           | : Mega pascales  |
| $\mu\text{m}$ | : Micrómetro   |
| AAS           | : Espectroscopia de absorción atómica                                  |
| v/v           | : volumen soluto/volumen solvente                                      |
| t             | : tonelada   |
| R             | : Radio  |
| $C_A$         | : Concentración de la sustancia A                                      |
| EDXRF         | : Fluorescencia de rayos X de energía dispersiva                       |
| mL            | : Mililitros   |
| ppm           | : Partes por millón  |
| LD            | : Límite de detección  |
| Li            | : Litio  |
| L/S           | : líquido/sólido   |
| Kg            | : Kilogramo  |
| Mg            | : Miligramo  |



## RESUMEN

El yacimiento de litio se encuentra ubicado en el Distrito de Macusani, Provincia de Carabaya Departamento de Puno lugar denominado Falchani. Este yacimiento fue descubierto en el año 2017 por la Empresa Canadiense Macusani Yellow Cake. El litio está presente en forma de mineral en roca volcánica asociado con uranio. Por ser un mineral nuevo en el Perú se requiere estudios detallados para su respectiva extracción de tratamiento de minerales de litio. Los análisis realizados por métodos de espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) determinó la ley de litio con un valor de 3625 ppm y fueron cuantificados 26 elementos dentro de este grupo se encuentran con altas concentraciones el aluminio, cesio y rubidio con valor económico. Las pruebas de preparación mecánica de minerales se realizaron en el laboratorio RHLAB SAC Servicios Analítico Químico Metalúrgico de la ciudad de Juliaca. Los ensayos experimentales se llevaron a cabo en los laboratorios Control de Calidad en Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano. Los objetivos fueron Determinar la relación volumen ( $H_2SO_4$ )/masa (NaF) como lixiviante, Comprobar la temperatura y tiempo ,Utilizando la metodología de lixiviación en equipo autoclave a alta temperatura ( $125^{\circ}C$ ) y alta presión (0.2MPa) .En los resultados, las variables de estudio fueron en relación L/S de lixiviantes, temperatura y tiempo utilizando el diseño experimental factorial  $2^3$ , volumen ( $H_2SO_4$ )/masa (NaF): se trabajó en 3 niveles, bajo 2:4, central 3:4 y alto 4:4. La temperatura respectivamente son: 105,115 y 125, el tiempo fue de 1,2 y 3 horas según los niveles. En conclusión el mayor % de extracción de litio fue en condiciones de alta temperatura y tiempo llegando así saber que el porcentaje de extracción de litio alcanzó al 91%.

**Palabras clave:** Autoclave, espectroscopia emisión atómica, fluoruro de sodio, lixiviación, litio.



## ABSTRACT

The lithium deposit is located in the District of Macusani, Province of Carabaya, Department of Puno, a place called Falchani. This deposit was discovered in 2017 by the Canadian Macusani Yellow Cake Company. Lithium is present as a mineral in volcanic rock associated with uranium. Because it is a new mineral in Peru, it does not have lithium mineral treatment studies. The analyzes carried out by methods of atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma (ICP-OES) and mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) determined the law of lithium with a value of 3625 ppm and 45 elements were quantified within This group contains high concentrations of aluminum, cesium and rubidium with economic value. The mechanical mineral preparation tests were carried out in the RHLAB SAC Metallurgical Chemical Analytical Services laboratory in the city of Juliaca. The experimental tests were carried out in the Quality Control laboratories at the Faculty of Chemical Engineering of the Universidad Nacional del Altiplano. The objectives were to determine the volume ( $H_2SO_4$ )/mass (NaF) ratio as a lixiviant, check the temperature and time, using the leaching methodology in autoclave equipment at high temperature ( $125^\circ C$ ) and high pressure (0.2MPa). results, the study variables were in relation L/S of leachants, temperature and time using the 23 factorial experimental design, volume ( $H_2SO_4$ )/mass (NaF): 3 levels were worked, low 2:4, central 3:4 and high 4:4. The temperature respectively are: 105,115 and 125, the time was 1.2 and 3 hours depending on the levels. In conclusion, the highest percentage of lithium extraction was under conditions of high temperature and time, thus knowing that the percentage of lithium extraction reached 91%.

**Keywords:** Autoclave, atomic emission spectroscopy, sodium fluoride, leaching, lithium



# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

El litio se encuentra como mineral en roca volcánica en la zona de Macusani Provincia de Carabaya, Departamento de Puno. Actualmente la Empresa YellowCake viene realizando más exploraciones en busca de nuevos depósitos de mineral de litio. La espodumena es el principal mineral con contenido de litio, que actualmente se está explorando y procesando debido a su alto contenido de litio, y la gran cantidad de depósitos en el mundo. En el Perú por primera vez se descubre un yacimiento de litio en roca volcánica. En cuanto a la tecnología de extracción de litio aún no se tiene, por lo que amerita realizar y diseñar nuevos procesos tecnológicos bajo las condiciones ambientales del altiplano para su futura explotación. El mineral de litio fue caracterizado por técnicas de espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS); Se determinó el contenido de silicio en mineral por fluorescencia de rayos X de energía dispersiva, los lixiviados de litio se determinaron por técnicas de espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La preparación física del mineral se realizó utilizando una chancadora de laboratorio y un pulverizador de anillo. Las muestras de mineral de litio en estudio fueron tomadas del mineral extraído y acumulado sobre la superficie del yacimiento Falchani Macusani Puno. Para extracción de litio se utilizó un equipo de autoclave de material de acero inoxidable con una capacidad de 300 mL. El equipo es totalmente hermético provisto de un manómetro y válvula de seguridad, trabaja a altas temperaturas y altas presiones. El proceso de autoclave se aplica para minerales refractarios y minerales que contienen aluminatos y silicatos, caso mineral de litio. Como materiales experimentales se utilizarán equipo de autoclave, agitador magnético, reactivos químicos como fluoruro de sodio, ácido sulfúrico y estándar de litio como



reactivo patrón. En la parte estadística se ha utilizado diseño factorial con tres factores y dos niveles.

### **1.1. OBJETIVOS GENERAL.**

Evaluar el proceso de extracción de litio por lixiviación con fluoruro de sodio y ácido sulfúrico en autoclave a partir de minerales de litio en roca Yacimiento Falchani-Macusani Puno.

### **1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Determinar la relación volumen( $H_2SO_4$ )/masa (NaF) como lixiviante de mineral de litio
- Determinar la temperatura de lixiviación de mineral de litio en autoclave.
- Encontrar el tiempo de lixiviación de mineral de litio en autoclave.



## CAPITULO II

### REVISIÓN DE LITERATURA

#### 2.1. ANTECEDENTES.

El litio es más liviano dentro de los elementos alcalinos, posee gran potencial electroquímico, baja densidad y mayor calor específico, debido a estas propiedades, constituye material estratégico para la producción de baterías de ion litio.

(Quinteros-Condoretty et al., 2020). En estos estudios encontraron en forma de espodumeno que está fuertemente unido por fuerzas coulombicas dentro de la estructura de poliedro de óxido de silicio y óxido de aluminio. Por lo tanto, la clave para la extracción de litio a partir de espodumeno es destruir la estructura de aluminosilicato. Tradicionalmente, el  $\alpha$ -spodumene natural se debe tostar a  $1000^{\circ}\text{C}$  para convertirse en  $\beta$ -spodumene, y luego se descompone con ácido. Este método aumenta en gran medida el consumo de energía y la contaminación ambiental. Las estructuras principales de espodumeno e ilita contienen geometrías tetraédricas  $[\text{SiO}_4]$  y octaédricas  $[\text{AlO}_6]$ , en las que el  $\text{Si}^{4+}$  en  $[\text{SiO}_4]$  se reemplaza parcialmente por  $\text{Al}^{3+}$ , lo que hace que el catión  $\text{Li}^+$  o  $\text{K}^+$  ingrese a la estructura mineral y mantenga la estructura general. Los resultados indican que el  $\alpha$ -espodumen puede ser descompuesto directamente por un álcali. La adición de  $\text{CaO}$ , y una temperatura y alcalinidad más altas, tuvieron una influencia significativa en la reacción de descomposición. En condiciones optimizadas, la eficiencia de lixiviación de litio fue del 93%. Se usó fosfato de sodio para precipitar litio a partir de una solución de lixiviación alcalina considerando la baja solubilidad de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , y las aguas madres que contienen álcali se reutilizaron. Durante diez ciclos consecutivos en el diagrama de flujo propuesto, la descomposición de  $\alpha$ -espodumeno fue estable y dio como resultado una eficiencia de lixiviación de litio de aproximadamente 90%. El proceso de extracción de





circuito cerrado puede reducir significativamente el consumo de energía y proporciona un nuevo proceso para el desarrollo sostenible de los recursos de litio (Song et al., 2019).

Respectivamente se realizaron investigaciones en la extracción de litio a partir de  $\beta$ -espodumen ( $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) mediante lixiviación con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se emplearon dos tipos de aditivos (CaO y NaOH) para mejorar el efecto de extracción, respectivamente. Las eficiencias de extracción de litio se registraron en 93.30% con adición de CaO y 90.70% con adición de NaOH, que tienen la capacidad latente más respetuosa con el medio ambiente y económicamente viable en comparación con el método de ácido sulfúrico industrializado actualmente. Mediante el análisis del residuo de lixiviación, se encontró que el mecanismo de extracción era un intercambio iónico altamente quimioselectivo entre Li<sup>+</sup> en  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> y Na<sup>+</sup> en solución de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Kuang et al., 2018).

La demanda de litio (Li) y sus compuestos aumenta el 10% durante la última década. El nivel de producción y uso industrial del litio sirve actualmente como indicador de desarrollo del potencial innovador de los países avanzados (Yelatontsev and Mukhachev, 2021).

En la naturaleza, la espodumena se presenta en forma de fase  $\alpha$ -espodumena con cristalización monoclinica conformado por grupos piroxeno y generalmente se asocia con cuarzo, albita, microclina y micas en depósitos de pegmatita. La composición química estequiométrica pura de la espodumena consiste en 8,0% en peso de Li<sub>2</sub>O, 27,4% en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 64,6% en peso de SiO<sub>2</sub> (Aylmore et al., 2018).

Dentro de los minerales de litio más abundantes es el espodumeno (LiAl (SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), que contiene un 8% de óxido de litio y se considera una de las principales fuentes primarias de litio en la industria. Naturalmente, el espodumeno existe como fase  $\alpha$ , generalmente asociado con el cuarzo y el feldespato, que es refractario al ataque químico común. Para



facilitar el procesamiento, el  $\alpha$ -espodumeno se convierte primero en fase  $\beta$  mediante calcinación a 1000-1100°C para promover su reactividad química. Después de la conversión, el  $\beta$ -espodumeno se tuesta con ácido sulfúrico concentrado a 250°C seguido de lixiviación con agua para obtener una solución de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . En la etapa de lixiviación con agua, se agrega una cantidad significativa de  $\text{CaCO}_3$  para neutralizar el exceso de ácido y ajustar el pH para eliminar las impurezas. Posteriormente, la solución se concentra por evaporación para obtener una solución de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  concentrado y finalmente se adiciona solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para precipitar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Kuang et al., 2018).

Descubrieron que El litio se encuentra principalmente en las pegmatitas de litio (Australia, China y Canadá) o en forma de depósitos de salmuera con alto contenido de litio, estos salares se encuentran principalmente en un área conocida como el “Triángulo del Litio” en tres países de América del Sur, a saber, Argentina, Bolivia y Chile (Garrett, 2004).

Los estudios reportaron la formación de depósitos de mineral de litio a altas temperaturas y presiones se cristaliza en fase  $\alpha$ -espodumeno y generalmente se asocia con cuarzo, albita, microclina y micas en depósitos de pegmatita (Aylmore et al., 2018).

Reportaron que Mineral espodumeno es un silicato aluminato de litio de fórmula  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , el cual representa como una de las principales fuentes de mineral de litio en rocas, tiene una estructura compacta y apenas reacciona con ácidos o bases excepto con el ácido fluorhídrico. Por tanto, es difícil extraer litio de  $\alpha$ -espodumena. El  $\alpha$ -espodumeno debe tostarse a 1050°C durante 30 min para transformación de cristales y convertirse a su forma  $\beta$ -espodumeno antes de tratamiento en autoclave (Chen et al., 2011).



Hoy en día el litio se puede obtener por dos procesos bastante diferentes, a partir de rocas y de salmuera, que requieren diferentes insumos en el proceso de producción de carbonato de litio (Jiang et al., 2020).

El tratamiento de minerales de litio empieza con operaciones de trituración, molienda, seguida de concentración por flotación, para mejorar el contenido de litio y para producir concentrados. El proceso continúa por tostado y lixiviación (Vieceli et al., 2018).

Demostó que sus resultados indican que el uso de lixiviante de ácido sulfúrico es un proceso efectivo y económico para recuperar litio. Las eficiencias de recuperación del litio alcanzaron más de 90% en condiciones óptimas de prueba (Wang et al., 2019).

Sus investigaciones de mineral de litio está en  $\alpha$ -espodumeno por tostación se convierte en fase  $\beta$ -espodumeno esto lo realizaron a temperaturas de 1000-1100°C. Para evitar la transferencia de fase, en los últimos años se han investigado activamente algunos métodos novedosos, como los basados en flúor y cáusticos, para procesar la  $\alpha$ -espodumena directamente. Los métodos reportados para la recuperación de Li a partir de espodumena, que se puede categorizar en cinco enfoques: métodos ácidos; métodos alcalinos; método de tostado/autoclave con sulfato; método de tostado / autoclave con carbonato; y cloración método (Li et al., 2019)

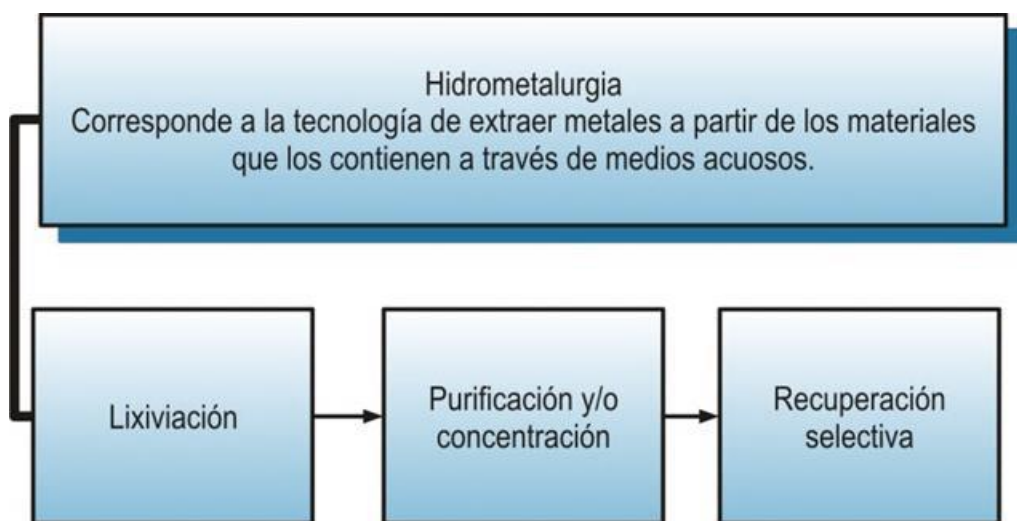
## **2.2. MARCO TEORICO.**

### **2.2.1. Lixiviación.**

El proceso de lixiviación, es una etapa fundamental en un proceso siderometalúrgico que involucra la disolución del metal a recuperar desde una materia prima sólida, en una solución acuosa, mediante la acción de agentes químicos. Esta transferencia del metal hacia la fase acuosa, permite la separación del metal contenido en

la fase sólida, de sus acompañantes no solubles. El ácido sulfúrico es el agente lixivante más ampliamente utilizado en la lixiviación de minerales, por las razones de calidad química, costo de fabricación y disponibilidad. Una fuente de producción de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ), es el  $SO_2$  producido en las fundiciones de cobre lo que permite disminuir la contaminación obtener ácido como subproducto a un costo relativamente bajo (Cáceres, 2007).

**Figura 1: Diagrama de proceso hidrometalúrgico (Tecsop, 2017).**



### **2.2.2. Métodos de Lixiviación.**

#### **2.3.2.1 Lixiviación in-situ.**

Este método es muy usado para minerales de baja ley, en la cual no se justifica costos de minado y transporte. La mena es simplemente fisurada y lixiviada en el lugar por periodos grandes de tiempo. Puede ser usado para extracción de cobre, oro y uranio (Cáceres, 2007).

#### **2.3.2.2 Lixiviación en Pilas.**

Este método se emplea generalmente para menas de cobre y oro, mediante esta técnica se trata menas oxidadas con baja ley. El mineral es triturado a menores de 2 pulgadas. El tiempo de lixiviación es de largo tiempo, puede durar entre 3 a 6 meses. La eficiencia de recuperación alcanza menores de 80% de extracción (Cáceres, 2007).



### **2.3.2.3. Lixiviación por Agitación.**

Este método se aplica a menas de alta ley. El mineral es triturado y molido a 70% malla-200. Los tiempos de lixiviación toman lugar entre 2 a 5 horas. La eficiencia de recuperación alcanza mayores a 80% de extracción. La agitación puede ser por agitación mecánica y/o neumática (Cáceres, 2007).

### **2.3.2.4. Lixiviación en Autoclave.**

El proceso autoclave se realiza en recipientes herméticamente cerrados de material acero inoxidable (# 316), esta operación se realiza para extraer metales bajo condiciones de altas temperaturas y altas presiones. La autoclave está provista de un manómetro y válvulas de seguridad. Mediante este proceso se extraen minerales refractarios y minerales con alto contenido de aluminatos y silicatos (Cáceres, 2007).

### **2.2.3. El Litio, Propiedades, Procesos y Usos.**

El litio (Li) es el vigésimo quinto elemento más abundante en la corteza terrestre y es el tercer elemento de la tabla periódica. Es el más ligero de todos los elementos sólidos ( $d = 0,53 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ ), el radio iónico más pequeño de todos los metales alcalinos, tiene una densidad de energía muy alta por peso (100-265 Wh/Kg), y un alto potencial electroquímico (3.045 V). Debido a estas propiedades físicas únicas el litio es uno de los metales más requeridos en la industria moderna. Sus usos van desde la farmacia con fármacos para el tratamiento del trastorno bipolar a base de litio hasta la aeronáutica con aleaciones ligeras de aluminio/litio. El carbonato de litio es un importante compuesto de litio para la fabricación de cátodos LIB y también se puede utilizar para otras aplicaciones industriales, como vidrio, adhesivos y lubricantes. El uso más importante hoy en día son las baterías de iones de litio (LiB) (Liu & Azimi, 2021).

El litio es el elemento clave para fabricación de baterías y almacenamiento de energía, respondiendo a una alta tendencia de alza de la demanda de varios dispositivos



electrónicos y principalmente vehículos eléctricos (EV). Algunos lo denominan “oro nuevo” u “oro blanco”. El Premio Nobel de Química de 2019 otorgado a Goodenough, Whittingham y Yoshino por su trabajo en el desarrollo de baterías de iones de litio (Li-ion) muestra claramente la relevancia de este problema para la sociedad moderna (Chaves et al., 2021).

El “Triángulo de litio” conformado por países de Sudamérica, Bolivia (21 millones de toneladas (Mt), salar de Uyuni, inexplorado), Argentina (17 Mt, salar del Hombre Muerto) y Chile (9 Mt, salar de Atacama). Estas reservas de litio representan alrededor del 30% de la producción mundial de litio, y aproximadamente el 60% y el 70% de las reservas y recursos mundiales totales, respectivamente. Por lo tanto, este grupo de los países se encuentra en una de las áreas geográficas más prometedoras en lo que respecta tanto a la extracción actual económicamente viable como a la explotación potencialmente rentable de litio en el futuro (Grosjean et al., 2012).

La demanda de litio (Li) y sus compuestos aumenta el 10% durante la última década. El nivel de producción y uso industrial del litio sirve actualmente como indicador de desarrollo del potencial innovador de los países avanzados. El mineral espodumeno es un silicato aluminato de litio de fórmula  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , el cual representa como una de las principales fuentes de mineral de litio en rocas, tiene una estructura compacta y apenas reacciona con ácidos o bases excepto con el ácido fluorhídrico. Por tanto, es difícil extraer litio de  $\alpha$ -espodumena. El  $\alpha$ -espodumeno debe tostarse a  $1050^\circ\text{C}$  durante 30 min para transformación de cristales y convertirse a su forma  $\beta$ -espodumeno antes de tratamiento en autoclave (Chen et al., 2011). Hoy en día el litio se puede obtener por dos procesos bastante diferentes, a partir de rocas y de salmuera, que requieren diferentes insumos en el proceso de producción de carbonato de litio (Jiang et al., 2020).



#### ***2.2.4. Aplicaciones en Energía Nuclear.***

El litio ha sido considerado como un material fundamental para el desarrollo de futuros reactores de fusión nuclear. Estos reactores utilizarían, principalmente, deuterio y tritio como combustibles; éste último, que es escaso en la naturaleza, se obtendría irradiando litio 6 con neutrones. El litio actuaría como productor de tritio, permitiendo además su empleo como un excelente refrigerante y medio de transporte calorífico, debido a su alta capacidad calórica, baja viscosidad, alta conductividad térmica y baja presión de vapor.

Una aplicación potencial del litio de grandes expectativas es en la producción de energía eléctrica mediante la fusión nuclear controlada de Deuterio y Tritio. Por ser escaso en la naturaleza, el tritio se obtiene irradiando el litio con neutrones. El consumo de litio como combustible para generar tritio no es significativo, pero podría ser un gran requerimiento al ser usado también como escudo contra radiaciones y como medio de transferencia de calor (litio-líquido). Estas aplicaciones están supeditadas al éxito de un programa de desarrollo de reactores de fusión que impulsa el Departamento de Energía de los Estados Unidos.

#### ***2.2.5. Baterías de Litio.***

##### ***2.3.5.1. Producción de Electrodo Para Baterías de Litio.***

La utilización de litio metálico (99.9% pureza) como ánodos en baterías primarias (pilas), ha tenido un rápido crecimiento en los últimos años, aunque el consumo es relativamente bajo por las pequeñas cantidades requeridas. Las pilas de litio presentan varias ventajas con respecto a las pilas tradicionales:

- Mayor densidad de energía por peso y volumen.
- Mayor vida útil, entregando un voltaje, constante.
- Menor peso.



- Funcionamiento a alta capacidad y bajas temperaturas.
- Mayor tiempo de almacenamiento.

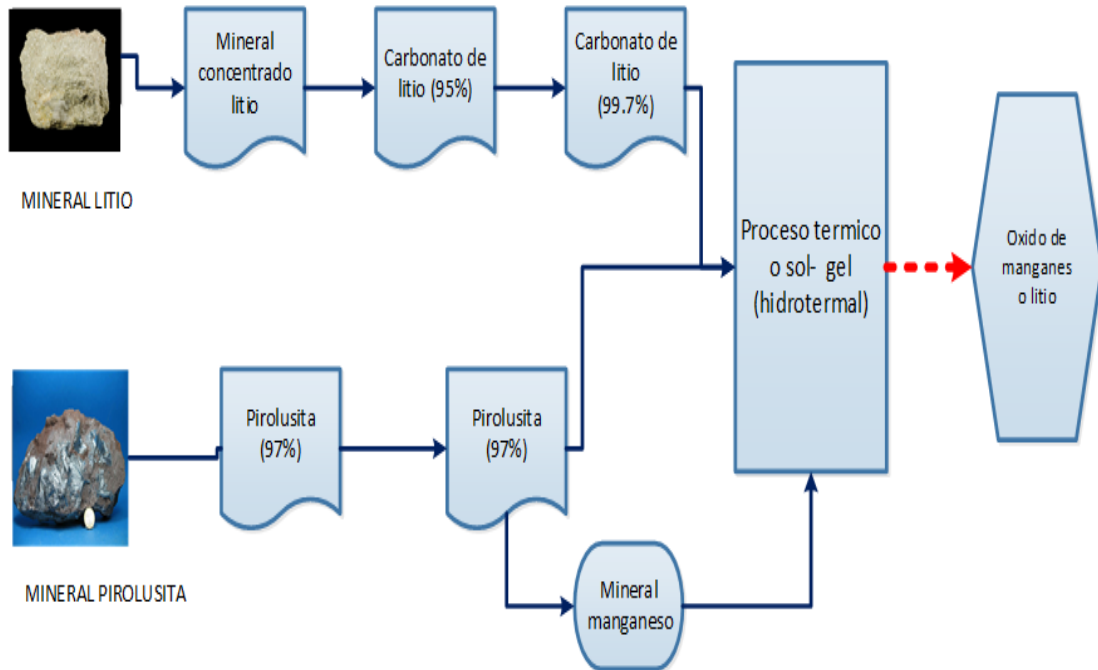
Las baterías de litio no recargables se han usado ampliamente en relojes, microcomputadoras, cámaras, juegos y aparatos electrónicos. Otra gran aplicación es en la industria militar, puesto que el uso de baterías de oxihalide de litio, fueron seleccionados para el uso en misiles de defensas aéreas y otros programas de los Estados Unidos.

#### **2.3.5.2. Obtención de Material Catódico $\text{LiMn}_2\text{O}_4$**

Cabrera et al., (2012a), para la obtención de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  el método utilizado comercialmente es el proceso de reacción en estado sólido, no obstante actualmente hay muchos estudios por tratamientos hidrotermales o sol- gel, que pretenden mejorar las características electroquímicas de los materiales finales. El espinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , el óxido de manganeso  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  de alta pureza es producido por un proceso de dos etapas mediante el cual se calcina carbonato de manganeso en una atmósfera baja en contenido de oxígeno, seguido por calcinación en una atmósfera de alto contenido de oxígeno. En este caso se observa como una mejor alternativa utilizar directamente el  $\text{MnCO}_3$  como precursor. Posteriormente, el óxido de manganeso (o  $\text{MnCO}_3$ ) y carbonato de ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) se tratan por medio de varias etapas de tostación en un horno rotativo. Durante las diferentes etapas, la atmósfera cambia en el horno rotatorio de una condición inerte (adición de  $\text{N}_2$ ) a una oxidante (adición de  $\text{O}_2$ ). El polvo producido se suspende con agua, seguido de secado por aspersión (evaporación del agua). La síntesis por medio sol gel o hidrotermal, el manganeso debe estar en forma de sal, por lo que es necesario obtenerlo como carbonato, o sulfato de manganeso. En ambos casos se requiere de carbonato de litio grado batería (mínimo de 99.7%) como precursor de litio.

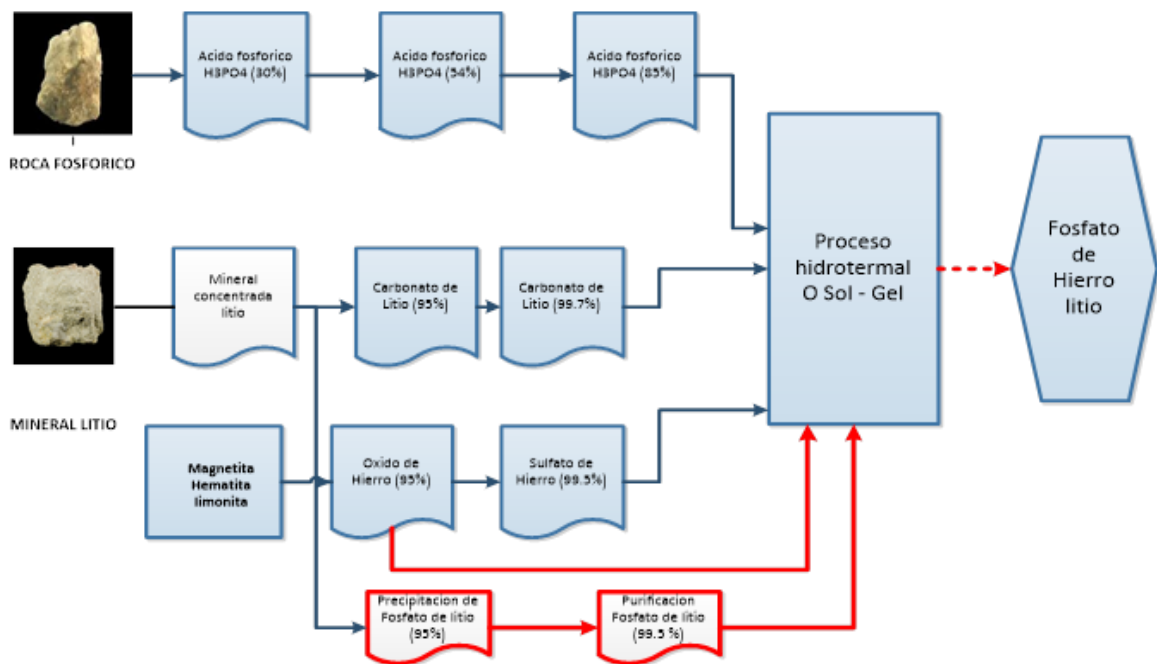


**Figura 2. Etapas del proceso de obtención del electrodo  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$**   
**2.3.5.3. Obtención de Material Catódico  $\text{LiFePO}_4$**



Cabrera et al., (2012b), la obtención de  $\text{LiFePO}_4$  consiste de tres procesos característicos, la ruta en estado sólido, la más utilizada a nivel comercial, el proceso sol- gel y el tratamiento hidrotermal. El proceso de producción de ácido fosfórico con una concentración de 30% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ , utiliza la roca fosfórica con 30% en  $\text{P}_2\text{O}_5$  y ácido sulfúrico 98.7%, luego se pasa a una etapa de concentración y clarificación donde se puede llegar a 54% en  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Este puede pasar por una segunda etapa de concentración mediante evaporación al vacío, este proceso permite obtener un ácido con 85% de pureza que puede ser utilizado para la producción de compuestos activos de cátodos para batería de ion litio por la vía hidrotermal.

**Figura 3: Etapas del proceso de obtención del electrodo  $\text{LiFePO}_4$ .**



### 2.2.6. Procesos de Extracción de Litio.

El tratamiento de minerales de litio empieza con operaciones de trituración, molienda, seguida de concentración por flotación, para mejorar el contenido de litio y para producir concentrados. El proceso continúa por tostado y lixiviación (Vieceli et al., 2018).

Para facilitar el procesamiento de minerales de litio primero, el mineral  $\alpha$ -espodumeno se convierte primero en fase  $\beta$  mediante calcinación a 1000-1100°C para promover su reactividad química. Después de la conversión, el  $\beta$ -espodumeno se tuesta con ácido sulfúrico concentrado a 250°C seguido de lixiviación con agua para obtener una solución de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . En la etapa de lixiviación con agua, se agrega una cantidad significativa de  $\text{CaCO}_3$  para neutralizar el exceso de ácido y ajustar el pH para eliminar las impurezas. Posteriormente, la solución se concentra por evaporación para obtener una



solución de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  concentrado y finalmente se adiciona solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para precipitar el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Kuang et al., 2018).

Generalmente el mineral de litio está en  $\alpha$ -espodumeno por tostación se convierte en fase  $\beta$ -espodumeno esto se realiza a temperaturas de 1000-1100°C. Para evitar la transferencia de fase, en los últimos años se han investigado activamente algunos métodos novedosos, como los basados en flúor y cáusticos, para procesar la  $\alpha$ -espodumena directamente. Los métodos reportados para la recuperación de Li a partir de espodumena, que se puede categorizar en cinco enfoques: métodos ácidos; métodos alcalinos; método de tostado/autoclave con sulfato; método de tostado / autoclave con carbonato; y cloración método (Li et al., 2019).

Se estudió la disolución de  $\beta$ -espodumeno con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en una autoclave a temperaturas alrededor de 250 ° C, alcanzando una extracción de litio del 93%. Otras vías utilizadas son la cloración pirometalúrgica del  $\beta$ -espodumeno con  $\text{Cl}_2(\text{g})$  o su calcinación con  $\text{CaCl}_2(\text{s})$  o una mezcla de  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ , a temperaturas entre 900 y 1100°C con un grado de conversión mineral del 90.2%. También se han investigado varias rutas de extracción de Li utilizando diferentes agentes fluorurantes. Por ejemplo se estudió el proceso de lixiviación de  $\beta$ -espodumeno en medio de ácido fluorhídrico a temperatura ambiente y la recuperación de fluoruro de litio de lepidolita por lixiviación con HF diluido a 123°C. Se estudiaron también la extracción de Li a partir de espodumena y lepidolita por disolución con una mezcla de HF y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  alcanzando elevadas extracciones a temperaturas cercanas a los 125°C. Otras investigaciones realizadas como la fluoración directa de lepidolita con  $\text{F}_2(\text{g})$  provocando cambios significativos en la superficie de aluminosilicato de litio (Rosales et al., 2019).



Hoy en día el 55% de la producción de litio es obtenido en salmueras, mientras que el 45% se obtiene en roca dura con un aumento tendencia a los minerales de litio. La fuente de roca de litio más importante además de la lepidolita y la petalita, se encuentra el mineral de espodumena. La producción de carbonato de litio o hidróxido de litio se puede obtener de dos fuentes principales, a partir de una salmuera enriquecida con litio o mediante la activación térmica y lixiviación de minerales que contienen litio, incluidos espodumena, petalita, lepidolita, zinnwaldita y otros. La primera producción industrial de carbonato de litio comenzó en 1923 en Langelsheim, Alemania, a partir del mineral zinnwaldita. Con la exploración de los depósitos de salmuera, principalmente en América del Sur, pero también en China y en los EE. UU., la extracción de salmuera estaba ganando una proporción mayor. Sin embargo, la producción de litio a partir de salmuera es limitada con respecto a las reservas probadas con solo una serie de ubicaciones en todo el mundo (Gasafi & Pardemann, 2020).

### ***2.2.7 Minerales de Litio***

El litio se encuentra principalmente en las pegmatitas de litio (Australia, China y Canadá) o en forma de depósitos de salmuera con alto contenido de litio, estos salares se encuentran principalmente en un área conocida como el “Triángulo del Litio” en tres países de América del Sur, a saber, Argentina, Bolivia y Chile (D. E. Garrett, 2004).

En la formación de depósitos de mineral de litio a altas temperaturas y presiones se cristaliza en fase  $\alpha$ -espodumeno y generalmente se asocia con cuarzo, albita, microclina y micas en depósitos de pegmatita (Aylmore et al., 2018).

Los siguientes minerales cristalizados de residuos magmáticos son (Boguslaw Jezowska-trzebiatowska, Stanislaw Kopacz, 1990).

- Spodumeno  $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$



- Petalita  $(\text{Li,Na})(\text{AlSi}_4\text{O}_{10})$
- Lepidolita  $\text{Li}_3\text{K}_2\text{Al}_3[\text{Al}(\text{Si}_3\text{O}_{10})]_2(\text{OH,F})_4$
- Amblygonita  $\text{Li Al}(\text{PO}_4)(\text{OH,F})$
- Tripillina  $\text{Li}(\text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+2})\text{PO}_4$

London, (2008) el litio se encuentra en muchos minerales debido a su alta reactividad química. El litio más importante el mineral es el espodumena, que generalmente se acompaña de cuarzo, feldespato y mica. Los minerales de litio a menudo se presentan como depósitos de silicato de aluminio complejos de roca dura conocidos como pegmatitas. Las pegmatitas son rocas ígneas intrusivas compuestas principalmente de granos minerales entrelazados de cuarzo, feldespato, espodumena, mica. Los minerales de pegmatita contienen minerales de litio como espodumena, petalita, lepidolita y amblygonita. Entre los minerales de pegmatita ricos en litio, la espodumena es de importancia económica primordial. El grado de litio típico en los depósitos de pegmatita explotables varía de aproximadamente 1,25 a 4% de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Los depósitos de pegmatita son actualmente la principal fuente de litio a partir de minerales debido a que sus cristales de tamaño de grano relativamente grueso hacen que el procesamiento sea menos complicado. Se espera que la espodumena de los depósitos de pegmatita sea la principal fuente de litio de los minerales. Las pegmatitas son rocas ígneas de textura compleja y de composición granítica (feldespato, cuarzo, mica). El granito es una roca ígnea plutónica formada por el enfriamiento lento de un magma (fundido aluminico) a grandes profundidades de la corteza terrestre, está constituida por tres minerales esenciales: cuarzo, feldespato y mica. Las pegmatitas graníticas son importantes fuentes económicas de minerales industriales (feldespatos, cuarzo, espodumeno, petalita).

Maneta and Baker, (2019) se encontró que las pegmatitas portadoras de espodumena oscilan entre 470 y 1370 ppm de Li, pero estos valores no pudieron distinguir



de manera confiable las pegmatitas portadoras de espodumena de las pegmatitas estériles. Los contenidos de Li superiores a 80-100 ppm en feldespato K proporcionan un indicador confiable para presencia de minerales de aluminosilicato de litio en pegmatitas de elementos raros. La moscovita de pegmatitas sin mineralización de Li puede mostrar concentraciones elevadas de Li como el único sumidero mineral disponible para Li; por lo tanto, la composición de la moscovita solo debe usarse como indicador de la presencia de espodumena cuando esté acompañada por el alto contenido de Li de feldespato-K. Finalmente, se determinó que la presencia de moscovita con  $> 2000$  ppm de Li como un indicador mineral útil para la mineralización de Li, Cs y Ta en pegmatitas que contienen espodumena. En contenido de Li en feldespatos alcalinos, cuarzo y moscovita son indicadores geoquímicos de la mineralización de elementos raros en la pegmatita. El feldespato alcalino, el cuarzo y la moscovita son los minerales más comunes y abundantes que se encuentran en las pegmatitas graníticas de todos los tipos. Las concentraciones de oligoelementos de los principales minerales formadores de pegmatitas se han utilizado en varios estudios para diferentes propósitos; algunos ejemplos incluyen la distinción de tipos de pegmatita y ensamblajes minerales anticipados, la estimación del grado de fraccionamiento e interno la evolución de las pegmatitas, la determinación del origen del magma parental y las posibles relaciones genéticas entre los granitos y las pegmatitas asociadas, así como la evaluación del potencial económico de las pegmatitas.

El litio se encuentra principalmente en las pegmatitas de litio (Australia, China y Canadá) o en forma de depósitos de salmuera con alto contenido de litio, estos salares se encuentran principalmente en un área conocida como el “Triángulo del Litio” en tres países de América del Sur, a saber, Argentina, Bolivia y Chile (D. E. Garrett, 2004).



### **2.2.8. El Espedumeno.**

En la naturaleza, la espodumena se presenta en forma de fase  $\alpha$ -espodumena con cristalización monoclinica conformado por grupos piroxeno y generalmente se asocia con cuarzo, albita, microclina y micas en depósitos de pegmatita. La composición química estequiométrica pura de la espodumena consiste en 8,0% en peso de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 27,4% en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 64,6% en peso de  $\text{SiO}_2$  (Aylmore et al., 2018).

La espodumena es el principal mineral de silicato portador de litio que actualmente se está explorando y procesando debido a su alto contenido de Li y a la presencia de depósitos extensos. El espodumeno es un piroxeno monoclinico con una estructura monocatenaria que consta de silicato de litio y aluminio, y es una roca dura tabular que son insolubles en ácidos diluidos. Tiene un escote longitudinal prominente. La espodumena se encuentra en depósitos de pegmatita en asociación con otros minerales de silicato como feldespatos, micas y cuarzo. Un mineral de pegmatita Li típico de Kings Mountain, Carolina del Norte, tiene una composición de 20% en peso de espodumena, 7% de moscovita, 43% de feldespato y 30% de cuarzo, mientras que la espodumena pura contiene 8.0% de  $\text{Li}_2\text{O}$ , 27.4% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 64.6% de  $\text{SiO}_2$ . Greenbushes en Australia Occidental es el más grande mina de litio en el mundo de la que se recupera concentrado de litio de alta ley en forma de espodumena. Otras minas de litio recientemente puestas en servicio en Australia que concentran espodumena de rocas duras incluyen Bald Hill, Mt Cattlin y Mt Marion. El espodumeno se concentra comúnmente mediante separación de medios pesados, flotación por espuma y/o separación magnética (Tadesse et al., 2019).

### **2.2.9. Inclusiones Hidrotermales.**

El análisis de inclusión de fluidos ha sido la base de muchos estudios de pegmatitas. En uno de los primeros estudios completos de inclusiones fluidas en cualquier tipo de roca, el geoquímico pionero F.G. Smith (1953) examinó las inclusiones fluidas en



varias pegmatitas diferentes, a partir de las cuales concluyó que la mayoría, si no todas, las inclusiones eran secundarias y, por lo tanto, no tenían ningún valor para comprender la historia magmática de los depósitos. Jahns (1955) citó la nota de advertencia de Smith, y tal vez por esta razón eligió seguir la petrología experimental en lugar del análisis de inclusión de fluidos para defender la importancia de un fluido acuoso durante la cristalización primaria de pegmatitas. las temperaturas de cristalización magmática en pegmatitas en los extremos de la temperatura. Por ejemplo, Thomas y Spooner (1988) informan temperaturas de cristalización magmática basadas en la inclusión a lo largo de la zona fronteriza de la pegmatita Tanco, Manitoba, como  $\sim 720^{\circ} - 780^{\circ} \text{C}$ , que es casi  $100^{\circ}\text{C}$  por encima de la temperatura de líquidos de incluso un líquido mínimo de haplogranito hidratado químicamente simple a  $\sim 250\text{--}300 \text{ MPa}$ . En otros estudios, evidencia de inclusión de fluidos para la existencia estable de líquidos de silicato hasta temperaturas de  $260^{\circ} - 340^{\circ} \text{C}$ , respectivamente. La temperatura de cristalización en flujo de las pegmatitas el Li más evolucionadas es de  $450^{\circ}\text{C}$  a  $200 \text{ MPa H}_2\text{O}$  (London, 2018).

### ***2.2.10. Concentración del Mineral de Litio.***

#### ***2.10.1. Separación Magnética***

La separación magnética es un proceso físico basado en sus diferencias de pesos específicos entre el mineral valioso y la ganga. Los minerales de pegmatita de litio están asociados con la ganga, como los minerales que contienen hierro, que son difíciles de separar de los minerales de litio mediante DMS y / o flotación. La separación magnética se puede utilizar antes de la flotación para eliminar grandes cantidades de minerales de ganga que contienen hierro o después de la flotación para hacer que el concentrado sea adecuado para su uso en la fabricación de cerámica y vidrio. Por ejemplo, el procesamiento de la pegmatita de Greenbushes implica la aplicación de un separador magnético húmedo de alta intensidad para eliminar los minerales que contienen hierro,



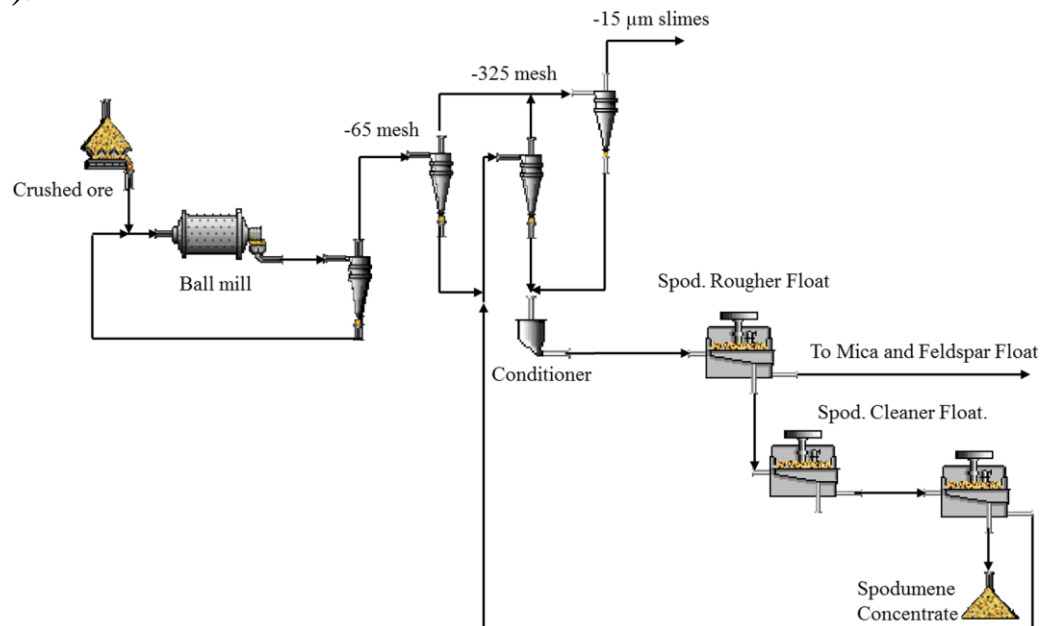


como la turmalina, antes de la flotación de la espodumena. El producto no magnético se criba a 400  $\mu\text{m}$  para obtener un concentrado de espodumena con un análisis de 7.5–7.7% de  $\text{Li}_2\text{O}$  y menos de 0.1% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Bale & May, 1989).

### ***2.10.2. Flotación de Mineral Espodumeno.***

Los minerales de litio generalmente contienen baja ley en óxido de litio, para elevar su ley se separa la ganga del metal valioso. Sin embargo, también, previo el proceso de flotación el mineral es sometido a calcinación a 1000-1100°C por 1 hora para de convertir  $\alpha$ -espodumeno a  $\beta$ -espodumeno que es mucho más reactivo y menos resistente a químicos comunes. Después de la calcinación es analizado por microscopía de barrido electrónico con la finalidad de conocer las características morfológicas del mineral. El mineral de espodumeno se concentra por flotación diferencial para obtener un concentrado con un contenido de 2,5% a 3,2% de litio, lo que equivale a un 85% - 95% de espodumeno. Los colectores aniónicos como el ácido oleico, el oleato de sodio, los ácidos grasos sulfonados y fosforados se utilizan ampliamente para la flotación de espodumena a partir de minerales de pegmatita. Se pueden lograr recuperaciones de espodumena superiores al 90% y un grado de concentrado de 6,52% de  $\text{Li}_2\text{O}$  con ácido oleico. También pueden ser concentrados los minerales de litio mediante el proceso de flotación inversa y depende de las características mineralógicas (Bulatovic, 2015). En la actualidad, y dado los altos costos de producir carbonato de litio a partir del espodumeno, los productores de minerales de litio se han volcado solo a la producción de concentrados, que siguen siendo competitivos para la industria de los vidrios y las cerámicas.

**Figura 4: Diagrama de flujo de flotación de mineral de espodumeno (Tadesse et al., 2019).**



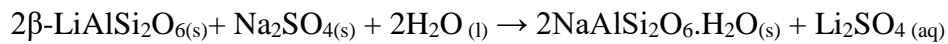
### 2.2.11. Tecnologías de Lixiviación de Litio.

#### 2.11.1. Lixiviación de Litio con Sulfato de Sodio.

Se estudió el proceso de extracción de litio a partir de  $\beta$ -espodumeno utilizando una solución de sulfato de sodio con adición de CaO o NaOH, la técnica es considerada económicamente más rentable, amigable con el medio ambiente y sencillo, y que representaría una alternativa frente al proceso industrial actual. La conversión de  $\alpha$ -espodumeno en  $\beta$ -espodumeno se lleva a cabo calcinando a  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 1 h en un horno rotatorio para que se transfiera a la fase  $\beta$  con una tasa de conversión del 97%. El análisis de difracción de rayos X de la espodumeno antes y después de la calcinación indica que la mena estaba compuesta inicialmente de  $\alpha$ -espodumeno ( $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ) y el  $\alpha$ -espodumeno se convirtió en  $\beta$ -espodumeno ( $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) después de la calcinación. La microscopía electrónica de barrido muestra que la espodumeno después de la calcinación era más esponjosa y contenía muchas partículas más pequeñas.



El residuo de lixiviación fue analizado por XRD, los resultados indican que los residuos con aditivo de CaO y NaOH estaban compuestos principalmente de analcima ( $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),  $\beta$ -espodumena ( $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) y cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ). Comparando la composición mineral de los materiales de reacción, después de la lixiviación, el  $\beta$ -espodumeno ( $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) se convirtió en analcima y el cuarzo aún permaneció en residuo. El resultado indica que el proceso de extracción se basó en un mecanismo de intercambio iónico, donde  $\text{Li}^+$  en  $\beta$ -espodumena ( $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) fue reemplazado por  $\text{Na}^+$  y lixiviado en solución (Kuang et al., 2018). La reacción se puede representar como:



### ***2.11.2. Lixiviación de Litio en Autoclave.***

Primero el  $\alpha$ -espodumeno debe tostarse y convertirse a su forma  $\beta$ -espodumeno antes de la carbonatación en autoclave. En este estudio, el concentrado de  $\alpha$ -espodumena se tostó en un horno de mufla eléctrico a  $1050^\circ\text{C}$  durante 30 min para la transformación de cristales. El  $\beta$ -espodumeno obtenido se utilizó luego para el proceso de autoclave. El proceso de autoclave de carbonato de sodio se llevó a cabo en una autoclave de acero inoxidable de 1L que estaba equipado con un sistema de calefacción, un serpentín de enfriamiento interno y un agitador de velocidad variable. Se colocaron 20 bolas de acero (10 mm) en la autoclave para mejorar la agitación en este experimento. La autoclave se cargó con solución de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\beta$ -espodumeno, y luego se selló y se calentó a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  a la temperatura especificada para la prueba. Se dejó que el sistema reaccionara a temperatura constante durante el tiempo especificado. Al final del experimento, la autoclave se enfrió haciendo circular agua fría a través del serpentín de enfriamiento y se descargó la suspensión en el reactor.



La lechada reaccionada se puso luego en un reactor de 2 L equipado con un agitador, y se añadió agua a la lechada para ajustar la relación líquido-sólido a 8. Para la reacción de carbonatación, se roció dióxido de carbono en la lechada a un caudal de 0,5 L/min durante 120 min para garantizar que casi todo el carbonato de litio de la suspensión se convierta en bicarbonato de litio. Después de la reacción de carbonatación, se filtró la suspensión. El residuo del filtro se lavó con una solución diluida de ácido sulfúrico y agua destilada y finalmente se analizó mediante espectroscopía de absorción atómica y difracción de rayos X. Porque el  $\beta$ -espodumeno es inactivo para el ácido sulfúrico a temperatura ambiente, el residuo se lavó con una solución diluida de ácido sulfúrico y agua muchas veces antes del análisis, que no debería eliminar el litio del  $\beta$ -espodumeno sin reaccionar en el residuo. Por tanto, la eficiencia de conversión de carbonato de litio se calculó de acuerdo con el contenido de litio en el residuo lavado.

El filtrado rico en bicarbonato de litio se calentó a 90°C en un recipiente de 2 L reactor equipado con un agitador y mantenido a esta temperatura durante 120 min para expulsar el CO<sub>2</sub>. La suspensión resultante se filtró y se obtuvo carbonato de litio. El contenido de impurezas en el carbonato de litio se determinó mediante espectroscopía de absorción atómica y análisis de plasma acoplado inductivamente (ICP, Perkin Elmer, Óptima 3000).

El filtrado rico en bicarbonato de litio preparado en las condiciones óptimas anteriores se utilizó para la preparación de carbonato de litio. Se calentó a 90°C durante 1h para eliminar el CO<sub>2</sub> y luego se filtró. Para determinar la recuperación y pureza del carbonato de litio resultante, los cristales de carbonato de litio obtenidos se secaron a 100°C durante 8h y luego se analizaron mediante ICP y AAS. Debido a la alta proporción de líquido a sólido, los resultados muestran que la recuperación de carbonato de litio es aproximadamente del 70%. Para calcular la pureza del carbonato de litio, el contenido del



metal alcalino y el metal alcalinotérreo se convierte en contenidos de carbonato correspondiente, y los contenidos de Si, Al y P se convierten en contenidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ . La pureza del carbonato de litio calculada en base al contenido de impurezas alcanza hasta el 99,6%. Esta es superior a la obtenida por el proceso del ácido sulfúrico, que se puede atribuir principalmente a la hecho de que el carbonato de litio no contiene sulfato (Chen et al., 2011).

Los resultados de uso de tecnología de autoclave para la disolución de mineral de petalita. El mineral investigado se caracterizó por la siguiente composición, %:  $\text{Li}_2\text{O}$  - 0,75;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -14,65;  $\text{SiO}_2$ -74,19;  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$  - 5,20. Dado que la petalita contiene 3.7–3.9% de  $\text{Li}_2\text{O}$ , se requirió una molienda fina de mineral de hasta 0.25 mm para una apertura completa. La lixiviación se realizó en autoclaves de acero de 100 mL con una velocidad de agitación de 32 rpm a una temperatura de 280°C. Se calculó el módulo cáustico ( $\alpha k$ ) como la relación molar de  $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3$ . Cuando el tiempo de procesamiento varía de 0.5 a 4.0 h, la extracción de la alúmina y el litio se mantienen casi constantes:  $\text{Li}_2\text{O}$  - 89–93;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –93–95%. La máxima extracción de componentes en solución se logra en 0.5 a 1.0 h. Una característica distintiva de la descomposición hidrotérmal de aluminosilicatos es el alto módulo cáustico de las soluciones de aluminato. La extracción de litio en solución es prácticamente independiente de la alcalinidad inicial de la solución y es de 86 a 93%, en contraste con la extracción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Por tanto, un cambio en la concentración de  $\text{Na}_2\text{O}$  de 350 a 450 g/L conduce a un aumento en la extracción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 78,8 a 94,7% (Yelatontsev & Mukhachev, 2021).

La lixiviación de alúmina y litio del mineral de petalita se puede representar mediante la ecuación:

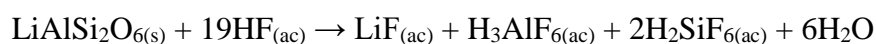




### 2.11.3. Lixiviación de Litio con Ácido Fluorhídrico.

Rosales et al., (2014), investigó el proceso de lixiviación de  $\beta$ -espodumeno en medio de ácido fluorhídrico. Encontraron que las condiciones óptimas para lograr una extracción de litio superior al 90% eran: relación sólido-líquido, 1,82% (p/v); temperatura, 348K (75°C); Concentración de HF, 7% (v/v) y tiempo de reacción, 10 minutos. El Li, Al y Si se pueden recuperar como  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  y  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , respectivamente. Este proceso tiene la ventaja de que se puede realizar a baja temperatura de lixiviación (<348 K), baja concentración de HF, y utiliza todos los componentes elementales presentes en el mineral. La determinación del contenido de litio en el mineral se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica. (AAS) utilizando un espectrómetro Varian SpectrAA 55 (Palo Alto, CA, EE. UU.) Con una lámpara de cátodo hueco (error analítico 1,5%). Previamente, la muestra ( $\beta$ -espodumeno) se disolvió usando un concentrado, mezcla de ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico según el método de Brumbaugh y Fanus. La composición a granel del mineral se muestra en la Tabla 1, según lo determinado por AAS (Li y Na) y XRF (Si, Al, Fe, Ca, Mg, K y Ti).

La reacción química de disolución de mineral silicato aluminato de litio es:



**Tabla 1. La composición química de mineral litio.**

| Componentes                    | % w/w |
|--------------------------------|-------|
| SiO <sub>2</sub>               | 68.3  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 18.6  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 3.21  |
| CaO                            | 0.52  |
| MgO                            | 0.29  |
| K <sub>2</sub> O               | 0.14  |
| Na <sub>2</sub> O              | 0.78  |
| Li <sub>2</sub> O              | 7.03  |
| TiO                            | 0.11  |
| Otros                          | 0.12  |

Fuente: Rosales et al., (2014).

#### **2.11.4. Extracción de Litio por Tostación y Lixiviación.**

Rosales et al., (2019), recientemente se realizó el estudio de extracción de litio por tostación el cual consistió en la mezcla de mineral  $\beta$ -espodumeno con fluoruro de sodio al 99% de pureza, para obtener mezclas de  $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>/NaF con diferentes relaciones molares. Cada mezcla se secó a 100°C en un horno de secado hasta alcanzar masa constante. La mezcla fue caracterizada por difracción de rayos X (XRD) para ser utilizado como un objetivo de comparación para los estudios de calcinación. La muestra con fluoruro de sodio a diferentes niveles molares. Relaciones de  $\beta$ -espodumeno: NaF (1:1 a 1:2,5, respectivamente). La muestra se mezcló completamente en un mortero durante cinco minutos. Antes de ser vertido en crisoles de platino y luego colocado en el horno de mufla precalentado para asar. Se seleccionaron varias duraciones de 0,5 a 4 h para los ensayos de tostado. Se estableció un rango de temperatura de 25 a 900°C para



las pruebas. Después de tostado, las muestras obtenidas se molieron manualmente en un mortero durante cinco minutos. La separación de los productos de la calcinación se realizó en dos etapas. En la etapa 1, la "calcina" se sometió a lavar con agua destilada para eliminar el NaF sin reaccionar. Luego, en la etapa 2, la "calcina lavada" se lixivió con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para determinar el Li extraído en solución y separar de los subproductos insolubles. Las condiciones experimentales establecidas para cada etapa fueron la siguiente:

**Etapa 1:** relación sólido/líquido, 194,4 g/L; temperatura, 25°C; velocidad de agitación, 330 rpm y tiempo de lixiviación, 30 min.

**Etapa 2:** relación sólido/líquido, 46,7 g/L; temperatura, 25°C; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentración, 10% v / v; velocidad de agitación, 330 rpm y lixiviación tiempo, 30min.

La relación sólido/líquido para cada etapa se calculó teniendo en cuenta las solubilidades de NaF y LiF, 41,3 y LiF. 1,34 g/L, respectivamente.

Se prevé que se produzcan las siguientes reacciones durante el tostado de la mezcla:



#### ***2.2.12. Extracción de Litio en Salmuera.***

La cristalización de sales de sodio, potasio y litio son generados por el proceso de evaporación debido a la relación inversa entre la presión atmosférica y la altitud. Existen salares importantes en tres países de Sur América como Argentina, Bolivia y Chile, donde se encuentra el 50% de las reservas mundiales de litio. Los depósitos de salmuera comparten varias características como:

- Un clima árido





- Cuenca cerrada que contiene un lago salado o un salar
- Hundimiento impulsado tectónicamente
- Actividad ígnea o geotérmica asociada
- Rocas generadoras que contienen litio
- Uno o más acuíferos adecuados para albergar el depósito de salmuera
- Tiempo suficiente para concentrar una salmuera.

En los depósitos de salmuera, la solución natural se bombea a estanques abiertos construidos, donde se utiliza la evaporación solar para concentrar el litio en un volumen más pequeño de agua. La salmuera se transfiere a través de una serie de estos estanques, volviéndose progresivamente más concentrados, hasta que el litio puede eventualmente ser extraído por medios químicos, como cloruro de litio o más comúnmente carbonato de litio. Los depósitos de salmuera para la producción de litio dependen de la composición de la salmuera, incluida su concentración de litio, así como del volumen, la accesibilidad y su aptitud para el procesamiento local. En esa línea, las complicaciones potenciales incluyen la posibilidad de que la remoción de grandes volúmenes de salmuera resulte en la dilución de la salmuera restante y que la reacción entre las aguas de recarga y las rocas hospedantes que contienen sal provoque la degradación del reservorio y la salmuera. Por el contrario, los grados más altos de litio y las tasas de evaporación más altas reducen la cantidad de tiempo que las salmueras deben permanecer en los estanques de evaporación (Ibarra-Gutiérrez et al., 2021).

### ***2.2.13. Producción de Litio en Bolivia.***

Yacimientos de Litio Bolivianos (YLB), la empresa estatal creada en 2008 por el gobierno del presidente Evo Morales para explotar los recursos evaporíticos de los salares, espera convertir a Bolivia en el cuarto productor mundial de litio y el segundo de Sudamérica para 2021. Lejos del trajín del Salar de Uyuni, el mayor atractivo turístico de



Bolivia, que ocupa 10.000 km<sup>2</sup>, la explotación del metal más liviano y con menor densidad de los elementos sólidos de la tabla periódica solo ocupa el 3% de este mar de sal y utiliza "tecnologías limpias", dice Condoretty. El proceso de obtención de carbonato de litio a partir de salmueras es más económico en cual consiste es evaporación, purificación y precipitación

#### ***2.2.14. Producción de Litio en Chile.***

El Salar de Atacama Chile alberga aproximadamente el 60% de la base de reservas de litio del mundo, y es el productor de litio de salmuera más grande y de mayor grado del mundo. En 2019, produjo 18.000 toneladas de litio metálico, alrededor del 23% del total mundial de 77.000 toneladas de litio (t Li). La producción acumulada total de Chile durante los últimos 35 años fue de 246.956 t Li. Los últimos reportes indican que la producción total acumulada de 1984 a 2019 (35 años) en el Salar de Atacama es de 1.149.000 t de carbonato de litio, 61.400 t de hidróxido de litio y 43.000 t de cloruro de litio, todos correspondientes a unas 247.000 t de litio metálico.

Las salmueras lacustres del Salar de Atacama y las evaporitas de playa contienen el litio disuelto en solución, derivado de la disolución de las rocas circundantes en cuencas hidrográficas. El litio se extrae de la salmuera depósitos con altas concentraciones de litio y altas tasas de evaporación en una cuenca continental hiperárida. La obtención de compuestos de litio consiste en varios procesos, primeramente, las salmueras que contienen altas concentraciones de litio se bombean de los acuíferos de agua salada mediante pozos de extracción. Desde la boca del pozo, la salmuera se desvía a un sistema de estanques de evaporación. Mediante la evaporación solar, las sales de litio se concentran en la salmuera y luego se envían al siguiente estanque del sistema. Este paso se continúa varias veces, hasta que la concentración de litio alcanza un nivel (6% en peso



sólido en la solución) suficientemente alto para la conversión en carbonato de litio o hidróxido de litio. La altitud y las condiciones inherentemente áridas de la región contribuyen a un proceso de evaporación que es completamente impulsado por el sol. Todo el proceso de concentración puede tardar entre 12 y 18 meses. Durante la evaporación, otros minerales, que normalmente contienen sodio, potasio y magnesio, precipitan de la salmuera, dejando concentraciones más altas de cloruro de litio (LiCl). La salmuera de LiCl concentrada resultante del último estanque del sistema se transporta a plantas de procesamiento químico cerca de la ciudad de Antofagasta (Plantas Salar del Carmen y La Negra) donde se convierte en carbonato de litio, hidróxido de litio o cloruro de litio. El depósito también contiene grandes cantidades de otros elementos útiles, incluidos sodio, potasio, magnesio y boro, que compensan algunos de los costos de bombeo y procesamiento de salmueras. La potasa, que es cualquiera de varias sales de potasio solubles, es el producto principal y el litio es un subproducto (Cabello, 2021).

#### ***2.2.15. Producción de Litio de Mineral de Espodumeno.***

El proceso de producción de litio a partir de espodumeno consiste en siete pasos: calcinación, tostación, lixiviación, purificación, precipitación, carbonatación y producción de subproductos. El concentrado de espodumena se convierte en  $\beta$ -espodumeno mediante calcinación en un horno rotatorio a 1050-1100°C utilizando gas natural o carbono como combustible. El  $\beta$ -espodumeno en polvo se mezcla con ácido sulfúrico concentrado en otro horno rotatorio, y la mezcla se calienta a 175-250°C para obtener sulfato de litio. Desde la década de 1950 se conoce el proceso de conversión de mineral de litio de fase  $\alpha$ -espodumeno a la fase  $\beta$ -espodumeno. El proceso ha sido patentado y, todavía hoy en día, domina fuertemente la industria de producción de litio. El proceso consistió en calentamiento en horno al menos a temperatura de 1000°C durante



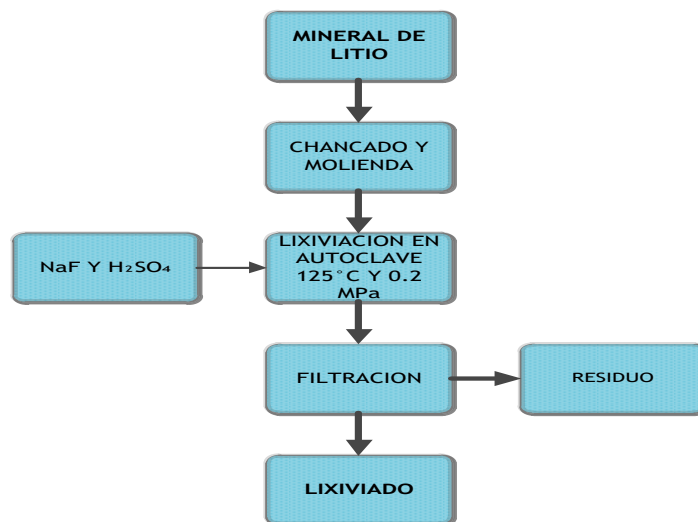
30 min. El tratamiento térmico permitió la conversión de  $\alpha$ -espodumeno a  $\beta$ -espodumeno (Gu & Gao, 2021).

El uso de ácido sulfúrico como agente lixivante sigue siendo el más eficiente en la industria de procesamiento de minerales de litio. La digestión ácida se lleva a cabo con ácido sulfúrico concentrado a temperaturas superiores a 523K, mientras que la digestión alcalina se lleva a cabo con  $\text{CaCO}_3$  a 1313K. En el proceso de intercambio iónico, el  $\beta$ -espodumeno se calienta con sales de sodio y potasio a 673K. El proceso del ácido sulfúrico se ha convertido en el método principal para la producción de carbonato de litio a partir de espodumena debido a su alta eficiencia. Sin embargo, estos los métodos tienen inconvenientes intrínsecos, como altos niveles de sulfato e iones de metales pesados en el producto, sofisticado proceso de recuperación del sulfato de sodio y elevado consumo energético. Además, en el proceso sulfúrico se generan 0,95 toneladas de residuo ácido por cada tonelada de mineral procesado; esta indica que solo se recupera Li del  $\beta$ -espodumeno, y que Al y Si permanecen como desechos. Después de la lixiviación, neutralización, purificación, eliminación de impurezas, evaporación y concentración del agua, se obtiene el producto de carbonato de litio cuando se agrega una solución de carbonato de sodio como precipitante. La tasa de recuperación de litio en el proceso de extracción de litio por el método del ácido sulfúrico puede alcanzar más del 90% (X. Wang et al., 2021).

Actualmente China es uno de los países productores de litio más grandes del mundo que utiliza principalmente mineral espodumeno para la producción de carbonato de litio. La extracción de litio por el método del ácido sulfúrico tiene desventaja debido que ha generado una gran cantidad de acumulación de residuos de desecho.

Los procesos más utilizados en la extracción de litio es la digestión ácida, se

realiza con ácido sulfúrico concentrado a temperaturas superiores a 250°C, mientras que la digestión álcalis realiza con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentrado a 1040°C. En el proceso de intercambio iónico, el  $\beta$ -espodumeno se calienta con sales orgánicas de sodio y potasio a temperaturas entre 825 y 875°C, según el tipo de sal utilizada. Existen publicaciones sobre el uso de diferentes reactivos en la disolución de  $\beta$ -espodumeno en autoclave a temperaturas alrededor de 250°C con sales de  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{NaCl}$ . Otros autores sugieren operaciones que combinan rutas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas, en tales procesos, primero se calcina el  $\beta$ -espodumeno junto con una de las sales mencionadas anteriormente; luego, la mezcla obtenida se lixivia con agua. Los procesos industriales más comunes para la extracción de litio del espodumeno son la digestión ácida y alcalina, y el método de intercambio iónico. Los productos obtenidos mediante estos métodos son carbonato de litio, hidróxido de litio y cloruro de litio, respectivamente. (Rosales et al., 2014).



**Figura 5: Diagrama de flujo para extracción de litio en autoclave.**

#### **2.2.16. Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES).**

Los elementos se determinaron en muestras de mineral de litio, utilizando métodos de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente



(ICP-OES) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) según método descrito por Kim-Yen Phan-Thien, Graeme C. Wright, (2012). Elementos presentes en concentraciones relativamente altas, incluyendo Ca, K, Mg, Mn y P, fueron convenientemente analizados por ICP-OES. El análisis ICP-MS es generalmente más susceptible a interferencias que ICP-OES. Elementos presentes en las muestras en concentraciones más baja que el límite de detección de ICP-OES, es decir, Co, Cr, Mo y Ni, solo se midieron mediante ICP-MS. Durante los análisis ICP-OES e ICP-MS, los efectos de la matriz sobre la toma de muestra y la nebulización se controlaron mediante estandarización interna con itrio (ICP-OES) y rodio (ICP-MS), y las mediciones se corrigieron automáticamente mediante el software ICP respectivo. El contenido de Co, Cr, Cu, Mo y Se de la mayoría de las muestras estuvo por debajo del límite de detección del análisis ICP-OES; mientras que las concentraciones muy altas de algunos elementos, especialmente K, causaron la saturación de la señal en ICP-MS y exigieron el análisis de al menos un nivel de dilución adicional. Los elementos que se encontraban presentes en concentraciones relativamente altas, incluyendo Ca, K, Mg, Mn y P, fueron analizados por ICP – OES. Los analitos se detectaron en la longitud de onda que maximiza la intensidad de la señal y minimizaba las superposiciones espectrales. Las concentraciones de Zn fueron determinadas por ICP-OES como por ICP-MS, por lo que la primera era preferible debido al menor costo de operación. La cuantificación ICP-OES de Fe logró un límite de detección más bajo, mayor precisión y mayor repetibilidad que ICP-MS. Elementos presentes en las muestras en concentraciones más bajas que el límite de detección del análisis ICP-OES, solo se midieron mediante ICP-MS. Se esperaba que los elementos Cu, Fe y Zn se cuantificaran adecuadamente en el extremo inferior del rango de calibración ICP-OES, o en el extremo superior del rango ICP-MS. De hecho, el contenido de Cu de algunas muestras se acercó al límite de cuantificación de ICP-OES,

lo que lo hace más confiable para cuantificar en ICP-MS. Se logró una exactitud y precisión similares. El análisis por ICP-MS es generalmente más susceptible a interferencias que el método ICP-OES. Las superposiciones espectrales pueden ser causadas por poliatómicos e interferencias isobáricas, por lo que el analito no puede resolverse a partir de elementos no analitos de masa similar, especies producidas a partir del plasma, atmósfera, gas nebulizador y matriz, o combinaciones de los anteriores.

### ***2.2.17. Espectrometría de Masas de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-MS).***

La espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS) es una técnica analítica instrumental basada en el uso de una fuente de ionización de alta temperatura (ICP) acoplada a un espectrómetro de masas. Figura 3. Espectro ICP-MS de una muestra de referencia. Fuente: Fleischer y colaboradores (2017) La capacidad de ICP-MS para medir simultáneamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica ha llevado a su reemplazo de técnicas específicas de elementos como la absorción atómica o la espectrometría de emisión. Otras ventajas de ICP-MS incluyen una alta sensibilidad y rapidez en el análisis multielemental, lo cual posibilita la capacidad de cuantificar las concentraciones de un rango mínimo de 5 órdenes de magnitud, es decir desde unos limitados partes por trillón (PPT) a cantidades mayores de partes por millón (PPM), permitiendo así, analizar más elementos a un menor número de muestras y en menor tiempo. El método de introducción de muestra ICP-MS más simple es como una solución en ácido nítrico diluido. La solución se bombea al instrumento y se nebuliza en un aerosol fino antes de llegar al plasma. Este método de introducción de muestras requiere una digestión completa de las muestras en ácido concentrado (más comúnmente nítrico, clorhídrico y / o fluorhídrico) en placas calientes. Para evitar la contaminación por metales, las muestras se digieren en recipientes de teflón lavados con ácido en campanas



de flujo laminar. La cuantificación de las concentraciones de metal en las muestras se realiza mediante la correlación de los recuentos de isótopos de metal detectados por el instrumento con las concentraciones conocidas en una solución de calibración ICP-MS. Generalmente, se aplica un factor de dilución para convertir la concentración de muestra introducida en el ICP-MS a la concentración de metal en la muestra original. El analizador más habitual en los instrumentos de ICP-MS es el cuadrupolo. Esto es así gracias a su robustez, facilidad de uso, amplio rango analítico de masas, alta sensibilidad, alta velocidad de barrido (dependiente del rango de masas analizado) y relativamente bajo coste. Sin embargo, la resolución de un único cuadrupolo (SQ) es limitada, separando únicamente isótopos con una unidad de masa de diferencia. Esto se puede solucionar colocando varios cuadrupolos en serie, siendo los analizadores de triple cuadrupolo (QQQ) equipos de alta resolución.

#### ***2.2.18. Determinación de Dióxido de Silicio por Fluorescencia de Rayos X de Energía Dispersiva.***

La técnica de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva (EDXRF) tiene como finalidad principal al análisis químico elemental, cualitativo, semicuantitativo o cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el sodio (Na) y el uranio (U) de muestras sólidas y líquidas. En la espectrometría de fluorescencia de rayos X, existen diversas modalidades entre las que se encuentran la geometría tradicional de energía dispersiva, con la cual es posible analizar muestras sólidas en concentraciones del orden de mg/Kg (ppm) y %. Esta técnica presenta la ventaja de ser no destructiva. El dióxido de silicio se cuantifica según la técnica descrito por Chandrasekaran and Ravisankar (2019), esta técnica utiliza espectrómetro que está equipado con un tubo de rayos X de ventana lateral (370W) que tiene rodio como ánodo. Las especificaciones de potencia del tubo son de 3 a 60 kV; 10–5833  $\mu$ A. La selección de filtros, el voltaje del tubo, la posición





de la muestra y la corriente son totalmente personalizables. El detector SDD25 mm<sup>2</sup> tiene una resolución de energía de  $136 \pm 5$  eV a 5.9 keV de rayos X y la torreta de 10 muestras permite mantenerlos a la vez. Se midieron las intensidades de la línea EDXRF K $\alpha$  para todos los elementos. Para obtener mejores eficiencias, el voltaje aplicado se incrementó en general con las energías de línea K $\alpha$  o L $\alpha$  requeridas. La corriente se ajustó para mantener porciones similares de tiempo de detección en vivo. Los filtros de rayos X se utilizaron para energías particulares para reducir las intensidades de fondo relevantes. Para calibrar el espectrómetro se empleó una combinación de filtros de rayos X y parámetros EDXRF para diferentes elementos químicos. Es decir, voltaje de 25 Kv y corriente de 35  $\mu$ A fija para Ti, V, Cr, Mn, Fe, K, Ca y voltaje de 50 Kv, corriente de 70  $\mu$ A fija para Ni, Zn. Finalmente, las intensidades de EDXRF se convirtieron en concentración de elementos químicos. El análisis cuantitativo se llevó a cabo mediante el software integrado nEXT.

#### ***2.2.19. Mecanismos de Reacción en la Lixiviación del Mineral.***

El modelo planteado presenta 4 etapas principales durante la reacción, que a continuación describimos:

**Etapas I:** Transporte de masa de los reactantes gaseosos a través de la interfase gas - solución y posterior disolución (cuando sea el caso).

**Etapas II:** Transporte de masa de los reactantes a través de la interfase solución -sólido, hacia la superficie del sólido.

**Etapas III:** Reacción química o electroquímica en la superficie del sólido, incluyendo adsorción y desorción en la superficie del sólido y/o a través de la doble capa electroquímica.



**Etapa IV:** Transporte de masa de las especies producidas a través de la interfase hacia el seno de la solución.

La etapa que controla una reacción química o electroquímica es aquella que presenta la velocidad más lenta. El control de la reacción global puede ser: Por transporte de masa (etapa I, II o IV). Por reacción química o electroquímica (etapa III). Las reacciones homogéneas son generalmente más rápidas que las reacciones heterogéneas, ya que necesitan transporte de masa en una sola fase y que las especies en solución reaccionan rápidamente. Por otra parte, las reacciones heterogéneas implican el transporte de masa a través del límite entre dos fases, lo que a veces es la etapa controlante de las reacciones. Las reacciones más importantes en hidrometalurgia son heterogéneas, y a veces son controladas por el transporte de masa (difusión).



## CAPITULO III.

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### • **3.1. EQUIPOS, REACTIVOS E INSUMOS**

- Chancadora de quijada tipo laboratorio
- Pulverizador de anillos
- Tamices
- Equipo autoclave con control de manómetro y válvula de seguridad modelo FSF-18LM
- Balanza analítica Metler Toledo
- Agitador magnético
- Cocinilla eléctrica
- Equipo filtración al vacío
- Estufa eléctrica
- **Reactivos e Insumos**
- Mineral de litio
- Ácido sulfúrico concentrado 98% pureza
- Fluoruro de sodio 98% pureza
- Cal de pureza 71%
- Agua destilada



### **3.2. LOCALIZACIÓN DE ZONA DE ESTUDIO, POBLACIÓN Y MUESTREO.**

El yacimiento de litio se encuentra en la Provincia de Carabaya, Distrito de Macusani lugar denominado Falchani a una altura de 4315 msnm.

Los ensayos experimentales se realizaron en los laboratorios RHLAB de Juliaca; y laboratorio de control de calidad de la facultad de Ing. química, En los meses de agosto a noviembre del 2021.

### **3.3. POBLACIÓN Y MUESTREO**

El yacimiento cuenta con 2, millones de toneladas de carbonato de litio y una ley promedio de 3500 ppm de Li. (Arpasi, 2020.)

Las muestras de mineral de litio fueron tomadas de mineral ya extraído y acumulado en la superficie de la tierra. Se tomaron aleatoriamente de 10 puntos, de cada punto se muestreó 1 Kg haciendo un total de 10 Kg de mineral en roca.

### **3.4. PREPARACIÓN FÍSICA DEL MINERAL**

Se llevó a cabo la preparación física del mineral utilizando una chancadora de quijada de laboratorio y un pulverizador de anillos. Se alimentaron el mineral crudo a la chancadora obteniendo un tamaño  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{3}{8}$  de pulgadas. Se hizo los cuarteos sucesivos hasta obtener una muestra de 250 g. Luego se carga en equipo pulverizador durante 10 min. El material fino obtenido se sometió a la operación de tamizaje, obteniéndose una granulometría de 87% malla – 200 (74 micrones).

#### ***3.4.1. Cuarteo manual.***

Consiste en reducir el peso de una muestra, por operaciones sucesivas, hasta obtener una pequeña porción del material lo más representativo, que es lo que constituye

propiamente la nueva muestra. Aplicable para hacer un sub muestreo. Este cuarteo se puede hacer manual o utilizando cuarteadores. Previo al cuarteo se homogeniza la muestra, luego para el cuarteo se aplica el método del cono, que consiste en apilar el material en forma de cono, dividiéndola luego en 4 partes y tomando 2 de ellas opuestas, juntándolas y formando un cono más pequeño. Repitiendo esta operación hasta conseguir un peso representativo y adecuado para el objetivo.

### **3.5. ANÁLISIS MULTIELEMENTALES POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE Y ESPECTROMETRÍA DE MASA.**

El análisis de soluciones lixiviadas fueron analizadas por la empresa CERTIMIN, (Geoquímico, metalúrgico), expresa como media  $\pm$  la desviación estándar de muestra preparada reporta una ley de litio 3625 ppm, el análisis de lixiviación de tomo paquete multielemental por ICP-OES/ICP-MS, que ha detectado Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Na, P, Rb, U, Zn; como se observa en la Tabla 2.

**Tabla 2: Resultados de análisis multielemental de mineral de litio**

| Elemento      | Unidad | Concentración<br>Ley (ppm) | Límite de detección<br>(LD) |
|---------------|--------|----------------------------|-----------------------------|
| Plata “Ag”    | ppm    | 0.4 $\pm$ 0.02             | 0.1                         |
| Aluminio “Al” | %      | 6.29 $\pm$ 0.2             | 0.01                        |
| Arsénico “As” | ppm    | 71.6 $\pm$ 0.13            | 0.1                         |
| Bario “Ba”    | ppm    | 22 $\pm$ 0.15              | 1                           |
| Berilio “Be”  | ppm    | 35.4 $\pm$ 0.6             | 0.5                         |
| Calcio “Ca”   | %      | 0.03 $\pm$ 0.001           | 0.01                        |
| Cadmio “Cd”   | ppm    | 0.07 $\pm$ 0.002           | 0.05                        |
| Cromo “Cr”    | ppm    | 9.0 $\pm$ 0.3              | 1                           |
| Cesio “Cs”    | ppm    | 269 $\pm$ 2.2              | 0.08                        |
| Cobre “Cu”    | ppm    | 41.3 $\pm$ 1.3             | 0.5                         |



|               |     |            |      |
|---------------|-----|------------|------|
| Hierro “Fe”   | %   | 0.40±0.02  | 0.01 |
| Potasio “K”   | %   | 3.08±0.02  | 0.01 |
| Litio “Li”    | ppm | 3625±2     | 0.1  |
| Magnesio “Mg” | %   | 0.02±0.001 | 0.01 |
| Sodio “Na”    | %   | 1.22±0.2   | 0.01 |
| Fosforo “P”   | %   | 0.17±0.013 | 0.01 |
| Rubidio “Rb”  | ppm | 1436±5     | 0.1  |
| Uranio “U”    | ppm | 4.16±0.2   | 0.05 |
| Zinc “Zn”     | ppm | 112±3      | 0.5  |

(Leyes de algunos elementos del paquete ICP-OES/MS.)

La tabla 2, indica la concentración de Li en ppm que es la parte más interesada. Que otros elementos que no se tomaran en este estudio de investigación. Como se puede observar en informe de análisis multielemental en **Anexo C.2**.

### 3.6. MÉTODOS ANALÍTICOS INSTRUMENTALES.

#### 3.6.1 Preparación de Muestras por el Método de Microondas.

El un método más empleado es la digestión por el método de microondas. El mineral (0.40 g de muestra molida) fue disuelto con mezcla multiácida (HF, HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub>) en digestor de microonda. El propósito de la digestión fue descomponer la matriz de la muestra y solubilizar los analitos de interés para la nebulización en el instrumento ICP. Inicialmente se utilizó un programa de microondas escalonado de 100°C y 190°C durante 10 minutos cada uno. Posteriormente se ajustó a 200°C (600 psi) durante 20 min, con ajustes en los tiempos de rampa y temperaturas de mantenimiento de acuerdo con las capacidades de microondas, para mejorar la consistencia de la digestión. Los digestatos se descargaron después de que las temperaturas internas disminuyeron a menos de 50°C, se diluyeron a 30 ml con agua y se almacenaron a temperatura ambiente hasta el momento



del análisis. Cada lote de digestión contenía un reactivo en blanco para permitir la corrección de fondo. Se midieron las soluciones en blanco de calibración (ácido nítrico al 2% v/v) y el estándar de control de calidad (es decir, un estándar de calibración de concentración media) cada 20 y 15 muestras, previamente fueron analizadas en el laboratorio de facultad de ingeniería de minas.

### ***3.6.2 Análisis por Espectroscopía de Emisión Atómica (Icp-Oes) Y Espectroscopía de Masas (ICP-MS).***

La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. A continuación, un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra. Los diferentes iones metálicos se separan y detectan mediante espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES) o mediante espectrometría de masas (ICP-MS). Los iones detectados en el proceso de análisis se comparan con las curvas de calibración, lo que permite identificar y cuantificar las trazas de metal y los metales pesados.



### ***3.6.3 Determinación de Litio por Espectrofotometría de Absorción Atómica con Flama.***

El litio fue determinado por el método de espectrofotometría de absorción atómica con flama (Khan, 2011). Se pesó aproximadamente 0.5 g de muestra en tres matraces de 125 mL limpios y secos. Se agregó 20 mL de mezcla ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico relación 2:1 a cada matraz que contiene la muestra y a un matraz vacío (blanco de muestra), se tapó cada matraz con una luna de reloj y se colocó en una plancha de calentamiento y calentó hasta ebullición por 2 horas, luego se concentró las soluciones hasta que se haya reducido más de la mitad del ácido, se bajó la temperatura y se retiraron las lunas de reloj para concentrar la solución en cada matraz. Cuando la solución se redujo hasta la mitad se agregó la misma cantidad de agua a cada matraz y se dejó en la plancha hasta que en cada matraz haya aproximadamente 20 mL de solución. Se retiró cada matraz de la plancha y se dejó enfriar. Se filtró en una fiola de 100 mL utilizando doble papel de filtro y enjuagando en papel con abundante agua caliente, por último, se enrasó cada fiola a 100 mL con agua ultrapura. Primero se lee la curva de calibración previamente preparada por el Espectrofotómetro de Absorción Atómica, luego se leyó el blanco de muestra y las tres repeticiones correspondientes a la muestra analizada multielemental.

### ***3.6.4. Lixiviación de Mineral de Litio en Equipo Autoclave.***

Las pruebas de lixiviación en autoclave de alta presión , temperatura y una capacidad de 300 mL ,( Modelo FSF - 18LM).La autoclave está equipado con una manta calefactora, un manómetro para control de presión y un controlador de temperatura, con sistema de agitación mecánica de velocidad variable con un impulsor axial y un serpentín de enfriamiento montado internamente. Además, está provisto de válvulas de control de salida de aire y válvula de seguridad para controlar la presión de la autoclave. Las mezclas de mineral y solución lixivante se acondicionaron en un recipiente de acero inoxidable



#316. El procedimiento consiste en introducir la solución lixivante y el mineral. Se coloca la tapa y se ajusta los tornillos de seguridad y luego se procede a calentar la mezcla de solución de muestra a la temperatura establecida deseada; una vez que la temperatura deseado alcance, se inició la agitación y la temperatura se mantuvo constante. Para todas las pruebas de lixiviación la velocidad de agitación se fijó a 300 rpm. Durante el proceso de lixiviación se controla la presión y la temperatura hasta la culminación de experimento. Cuando terminó el tiempo de reacción, la autoclave se enfría rápidamente con agua, se descarga la solución lixiviada y la solución se filtra.

### ***3.6.5. Equipo Autoclave***



***La figura 6 =equipó autoclave***

La figura 6 muestra un equipo autoclave herméticamente cerrado provisto de un manómetro Para control de presión y válvula de seguridad, con sistema de agitación mecánica.

### ***3.6.6. Características y especificaciones técnicas del equipo autoclave.***

El equipo autoclave está sometido a una alta presión, que se plantea un riesgo en la operación, para ello debe estar en manos de personal capacitado.



Por otro lado la operación de equipo autoclave se debe de ajustar correctamente con los tornillos de seguridad, que se establezca la temperatura a 125 °C y conservar una presión 0.16 Mpa.

- La temperatura de trabajo es alta 125°C.
- Descarga automática a una presión 0,14-0.16 Mpa.
- Manómetro indica numera de doble escala
- Operación fácil y seguridad confiable.
- Modelo (No. FSF - 18LM).
- Volumen: 2 L.
- Velocidad variable.
- Equipado con una manta calefactora.
- Tornillos de seguridad.
- Fuente de alimentación: 220v.

### ***3.6.7. Instrucciones y condiciones para la operación del equipo autoclave.***

Primeramente el equipo autoclave debe estar en posición apagado OFF, contralar y verificar el nivel de agua destilada, posteriormente colocar la muestra a esterilizar, seguidamente para el cierre de autoclave, la tapa brinda una presión de los tonillos ( deben ajustarse de pares , de forma cruzada ), se enciende la fuente de calor para autoclave .

Cuando se alcanza la presión de trabajo preestablecida, se regula la fuente de calor para mantenerla. El tiempo de esterilización deberá comenzar a contarse a partir del momento en que se alcanzó la presión de trabajo. Una vez transcurrido el tiempo de esterilización, se apaga la fuente de calor, dejando enfriar completamente el equipo.



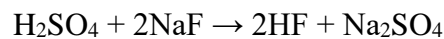
La vigilancia del equipo autoclave es permanente, estar siempre pendiente del manómetro y válvula de escape, no manipular la válvula de escape para liberar presión ya que en vista es automático si se presenta una sobrepresión.

### 3.7. CALCULO TEÓRICO ESTEQUIOMETRICO.

La reacción química de disolución de mineral silicato aluminato de litio es:

- Balance de fluoruro de sodio y ácido sulfúrico produce ácido fluorhídrico más sulfato de sodio, el ácido fluorhídrico produce reacción en el mineral para obtener una buena extracción.

#### 1ra reacción.



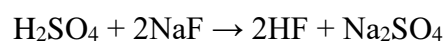
- Se expresa en peso, densidad, masa sobre volumen.

$$D = \frac{m}{v}$$

$$m = D \cdot V = 1.84 \times 4ml = 7,36g H_2SO_4$$

Sin embargo el ácido sulfúrico reacciona con la 1ra y 2da reacción y pasa a tener una buena extracción de litio, Que se supone que el mineral es “espedumena”. como tiene coeficiente de 2x2.

$$7.36g/2 = 368 g H_2SO_4$$



$$98 \frac{g}{mol} \quad 2 \times 41,9882g$$

Para hallar el reactivo limitante de divide peso sobre peso molecular



$$\frac{3,68}{98} = 0,04 \quad \frac{4g}{83,98} = 0,05$$

El resultado menor es el reactivo limitante 0.04, que es  $H_2SO_4$ .

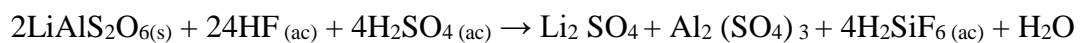
Por lo tanto es la cantidad de  $H_2SO_4$ .

Para calcular el peso de ácido fluorhídrico, se pesa la muestra del mineral espdumeno.

$$\frac{2 \times 20,01 HF}{98g H_2SO_4} \times 3,68g H_2SO_4 = 1,50g HF$$

### 2da reacción.

Se alza 10g de muestra de mineral, en vista que 2% es la ganga, tan solo se levanta el 80 % . Según estudio de investigación.



$$2 \times 372,06 = 8g \quad 24 \times 20,01 = 1,50 \quad 4 \times 98 = 3,68$$

$$\frac{8}{744,12} = 0,011 \quad \frac{1,50}{480,24} = 3,12 \times 10^{-3} = 0,0031 \quad \frac{3,68}{392} = 0,0094$$

El menor valor 0.0031 es reactivo limitante, limita la reacción, no permite que produzca mayor extracción de sulfato de litio.

En vista que se obtiene el reactivo limitante se hace el cálculo como sulfato de litio.



$$\frac{109.94 \text{ LiSO}_4}{24 \times 20,01 \text{ HF}} \times 1,5 \text{ g HF} = 0,34 \text{ g LiSO}_4$$

Se obtiene 0.34 de  $\text{LiSO}_4$ . Pero el objetivo obtener Li, mas no como sulfato de litio.

$$\frac{2\text{Li}}{\text{LiSO}_4} \times \text{LiSO}_4$$

Aquí se hace el cálculo para obtener Li, no tiene nada que ver con la reacción química

$$\frac{14 \text{ g Li}}{109,94 \text{ LiSO}_4} \times 0.34 \text{ g Li}_2\text{SO}_4 = 0,043 \text{ g}$$

Expresando en mg de Li.

$$0,043 \text{ g Li} \frac{1000 \text{ mg}}{1 \text{ g}} = 43 \text{ mg} = 43 \text{ mg Li}$$

Este es el cálculo teórico obteniendo como resultado 43 mg Li.

### 3.8. CALCULO DE RENDIMIENTO DE REACCIÓN DE LIXIVIACIÓN.

Ley de mineral de litio: 3625 ppm o 3625 mg de Li/Kg de mineral

Peso de mineral : 10 g

Cantidad de litio : 36.25 mg (Li en mineral)

$$\% \text{ Extracción de litio} = \frac{\text{Li en lixiviado}}{\text{Li en mineral}} \times 100$$

$$\% \text{ rendimiento de reaccion} = \frac{36.25}{43 \text{ mg}} \times 100 = 84,30\%$$

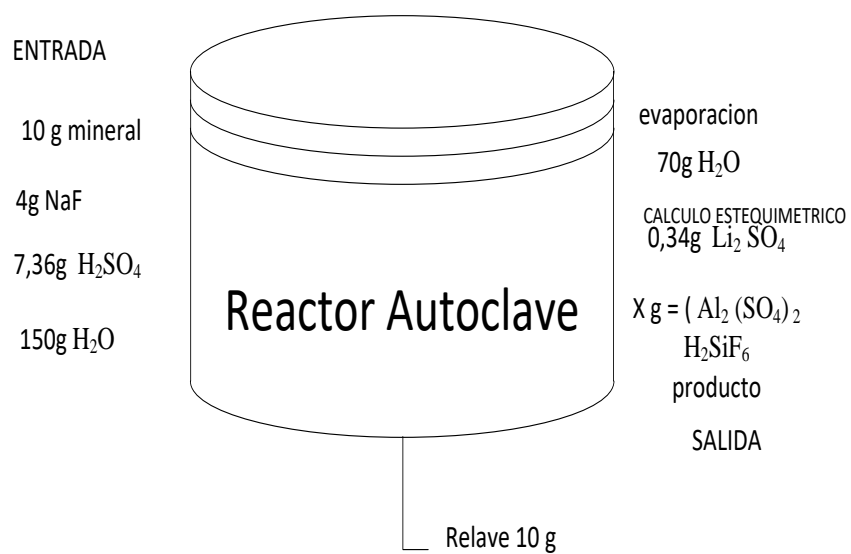


El porcentaje practico de extracción de litio obtenido en el informe de análisis certimin Anexo C, es de 36.25ppm, sobre el rendimiento teórico estequiometrico de litio es de 43mg multiplicado por 100 da un rendimiento de reacción lixiviación 84,30% por lo tanto seria el porcentaje de producto obtenido de mineral de litio.

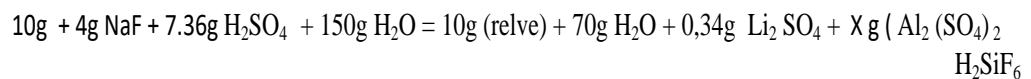
### **3.9. BALANCE DE MASA EN REACTOR AUTOCLAVE (CON REACCIÓN QUÍMICA)**

#### **Condiciones de operación con volumen (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)/masa (NaF)**

|  |            |
|--|------------|
| Peso de mineral                              | : 10 g     |
| Volumen agua                                 | : 150 mL   |
| Relación H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /NaF | : 4 mL/4 g |
| Temperatura de lixiviación                   | : 125°C    |
| Tiempo de lixiviación                        | : 3 h      |



$$\text{Entrada} = \text{Salida}$$



$$171,36\text{g} = 70\text{g} + 0,34 + X + 10\text{g}$$

$$X = 91\text{g Al}_2\text{(SO}_4\text{)}_2, \text{H}_2\text{SiF}_6$$

$$X = 91,02\text{ g}$$

$$171,36\text{g} = 171,36\text{g} \quad \text{Entrada} = \text{salida}$$

### ***3.8.1. Resultados Lixiviación de mineral litio con agua destilada en equipo autoclave.***

Volumen de lixiviado total obtenido de equipo autoclave fue 161 mL, con pH =0.09, concentración de litio 200 mg/L, color de lixiviado amarillo intenso.



### **3.10. METODOLOGÍA PARA DETERMINAR LA RELACIÓN VOLUMEN (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)/MASA (NAF) COMO LIXIVIANTE.**

Las pruebas de lixiviación se realizaron en una autoclave de alta presión y temperatura (capacidad de 0.2 L). La autoclave estaba equipada con una manta calefactora, un manómetro para control de presión y un controlador de temperatura, provisto con sistema de agitación magnética de velocidad variable y un serpentín de enfriamiento montado internamente. El procedimiento consiste en colocar 10 g de mineral, agregar 150 mL de agua destilada luego añadir 4 g de fluoruro de sodio y 4 mL de ácido sulfúrico, finalmente colocar agitador magnético. Se coloca la tapa y se ajusta los tornillos de seguridad y luego se procede a calentar la mezcla de solución de muestra a la temperatura establecida de acuerdo al diseño experimental. una vez que la temperatura deseada alcance, se inició la agitación y la temperatura se mantuvo constante. Para todas las pruebas de lixiviación la velocidad de agitación se mantuvo a 300 rpm. Durante el proceso de lixiviación se controla la presión y la temperatura hasta la culminación de experimento. Cuando terminó el tiempo de reacción, la autoclave se enfria rápidamente con agua, se descarga la solución lixiviada y la solución se filtra. La solución obtenida se analizó por espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas acoplado inductivamente (ICP-SM).

### **3.11. METODOLOGÍA PARA DETERMINAR LA TEMPERATURA DE LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE LITIO EN AUTOCLAVE.**

El procedimiento consistió en pesar 10 de mineral y colocar en recipiente, agregar 150 mL de agua destilada, en seguida se añade 4 g de fluoruro de sodio y 4 mL de ácido sulfúrico concentrado. Se ajusta los tornillos de seguridad de la tapa del autoclave, se pone en agitación a 300 rpm y luego se procede a calentar la pulpa del mineral molido a





temperaturas de 105°C, 115°C y 125°C respectivamente de acuerdo al diseño experimental ya establecido. Durante el proceso de lixiviación se controla la temperatura hasta la culminación de experimento. Cuando terminó el tiempo de reacción, la autoclave se enfrió rápidamente con agua, se descarga la solución lixiviada y la solución se filtró. La solución obtenida se analizó por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas acoplado inductivamente (ICP-SM).

### **3.12. METODOLOGÍA PARA ENCONTRAR EL TIEMPO DE LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE LITIO EN AUTOCLAVE.**

Para el objetivo 3 la metodología es similar a los procedimientos anteriores, primero se pesa y se coloca 10 g de mineral, agregar 150 mL de agua destilada, en añadió 4 g de fluoruro de sodio y 4 mL de ácido sulfúrico concentrado. Se pone en agitación a 300 rpm. Se ajusta los tornillos de seguridad de la tapa del autoclave y luego se procede a calentar eléctricamente la pulpa de mineral con reactivos lixiviantes ya indicados a temperaturas establecidos de acuerdo al diseño experimental. Durante el proceso de lixiviación se controla la temperatura hasta la culminación de experimento. Los tiempos de lixiviación fueron de 1 hora, 2 horas y 3 horas respectivamente. Cuando terminó el tiempo de reacción, la autoclave se enfrió rápidamente con agua, se descarga la solución lixiviada y la solución se filtró. La solución obtenida se analizó por espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas acoplado inductivamente (ICP-SM).



## CAPITULO IV.

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 4.1. RESULTADOS LA RELACIÓN DE LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE LITIO CON NAF Y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

La extracción de litio a partir de mineral en roca se realizó utilizando lixiviantes de fluoruro de sodio y ácido sulfúrico ya que la mezcla de estos lixiviantes produce indirectamente ácido fluorhídrico, este reactivo generado en-situ disuelve silicatos y aluminatos del material refractario.

##### *4.1.1. Resultados de intercambio iónico de Mineral de Litio*

En estos métodos con adición CaO, a una temperatura y alcalinidad más altas, los resultados fueron similares, tuvieron una influencia significativa en la reacción de descomposición. En condiciones optimizadas, la eficiencia de lixiviación de litio fue alrededor 93%. Que había sido probado por (Song et al., 2019) por otro lado realizaron investigaciones en la extracción de litio a partir de  $\beta$ -espodumen ( $\beta$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) mediante lixiviación con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Se emplearon dos tipos de aditivos (CaO y NaOH) para mejorar el efecto de extracción, respectivamente. Las eficiencias de extracción de litio se registraron en 93.30% con adición de CaO y 90.70% con adición de NaOH y demostró un ligero incremento de solubilidad de litio (Kuang et al., 2018).

Siguiendo casi el mismo método experimental el resultado preliminar del presente estudio indican cuando se usa una mezcla de fluoruro de sodio y ácido sulfúrico; se produce indirectamente HF, que a su vez remueve los silicatos y aluminatos del mineral, con un respuesta estimada estadísticamente aproximado (91%) de extracción de litio con una tiempo de 3 horas y temperatura a 125°C del Yacimiento Falchani

Macusani-Puno, este resultado estadístico se puede observar en superficie de respuesta estimada la **Figura 9 TABLA 9**

#### 4.2. Análisis Estadístico con Diseño Factorial dos Factores.

Con los datos obtenidos de 12 pruebas experimentales se toma el efecto más óptimo para así evaluar un mayor incremento de litio, en cuanto el factor tiempo y temperatura se aplica esta estrategia estadística con la finalidad de observar el resultado estadístico.

El diseño factorial de dos factores fueron elaborados para encontrar un modelo matemático que ajuste a la variable respuesta en esta oportunidad la solubilidad de litio.

*Tabla 3: Factores estudiados y niveles respectivos en diseño factorial de lixiviación*

| Factores               | Niveles |         |      | Unidad |
|------------------------|---------|---------|------|--------|
|                        | Bajo    | Central | Alto |        |
| Relación L/S ( $X_1$ ) | 2:4     | 3:4     | 4:4  | mL/g   |
| Temperatura ( $X_2$ )  | 105     | 115     | 125  | °C     |
| Tiempo ( $X_3$ )       | 1       | 2       | 3    | h      |

La tabla 3, indica los valores de los factores como relación L/S, temperatura y tiempo de lixiviación con tres niveles respectivos (bajo, central y alto).

##### 4.2.1. Cálculo de Rendimiento de Lixiviación 12 pruebas experimentales.

La Tabla 4 muestra combinaciones de las tres variables en sus diferentes niveles, las 12 pruebas experimentales con diseño factorial que ha sido creada por el diseño factorial, se ejecutaron las con las centrales del nivel de cada variable y como resultado se obtiene los porcentajes de solubilidad de litio experimentalmente.



Ley de mineral de litio: 3625 ppm o 3625 mg de Li/Kg de mineral  
$$\% \text{ Extracción de litio} = \frac{\text{Li en lixiviado}}{\text{Li en mineral}} \times 100$$

Peso de mineral : 10 g

Cantidad de litio : 36.25 mg (Li en mineral)

$$\% \text{ Extracción de litio} = \frac{27.32}{36.25 \text{ mg}} \times 100$$

Ejemplo de cálculo de extracción

$$\% \text{ Extracción de litio} = 75.37\%$$

Se demuestra el resultado de 75.37 % de extracción de litio es la cantidad de volumen 150, obtenido de la primera prueba experimental, en cuanto se va haciendo los cálculos respectivos para cada prueba.



**Tabla 4: Cálculo de porcentaje de extracción de litio**

| N° | Volumen<br>lixiviado (mL) | Concentración<br>litio (mg/L) | Cantidad<br>de litio<br>(mg) | Litio<br>mineral<br>(mg) | en<br>Extracción<br>de litio (%) |
|----|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------------------|----------------------------------|
| 1  | <b>150</b>                | 182.12                        | 27.32                        | 36.25                    | 75.37                            |
| 2  | 152                       | 170.14                        | 25.86                        | 36.25                    | 71.34                            |
| 3  | 151                       | 176.65                        | 26.67                        | 36.25                    | 73.57                            |
| 4  | 150                       | 175.68                        | 26.35                        | 36.25                    | 72.69                            |
| 5  | 153                       | 175.23                        | 26.81                        | 36.25                    | 73.96                            |
| 6  | 151                       | 183.00                        | 27.63                        | 36.25                    | 76.22                            |
| 7  | 160                       | 197.16                        | 31.55                        | 36.25                    | 87.03                            |
| 8  | 161                       | 204.00                        | 32.84                        | 36,25                    | 90.59                            |
| 9  | 154                       | 186.29                        | 28.69                        | 36.25                    | 79.14                            |
| 10 | 152                       | 190.78                        | 29.00                        | 36.25                    | 80.00                            |
| 11 | 151                       | 190.07                        | 28.70                        | 36.25                    | 79.17                            |
| 12 | 152                       | 190.06                        | 28.89                        | 36.25                    | 79.70                            |

En la tabla 4, muestran el volumen de lixiviado obtenido, la concentración de litio, cantidad de litio contenido en el mineral y el porcentaje de extracción de litio según el diseño experimental establecido para 12 pruebas de ensayos de laboratorio, como se observara en certificado de análisis en el **anexo C.1.**

**Tabla 5:** Factores evaluados y resultados del diseño experimental de lixiviación

| Orden estándar | Unidades codificadas |    |    | Unidades originales |                                 |                           | Respuesta               |
|----------------|----------------------|----|----|---------------------|---------------------------------|---------------------------|-------------------------|
|                | X1                   | X2 | X3 | Relación L/S (mL/g) | Temperatura de lixiviación (°C) | Tiempo de lixiviación (h) | Extracción de litio (%) |
| 1              | -1                   | -1 | -1 | 0.5                 | 105                             | 1                         | 75.37                   |
| 2              | 1                    | -1 | -1 | 1                   | 105                             | 1                         | 71.34                   |
| 3              | -1                   | 1  | -1 | 0.5                 | 125                             | 1                         | 73.57                   |
| 4              | 1                    | 1  | -1 | 1                   | 125                             | 1                         | 72.69                   |
| 5              | -1                   | -1 | 1  | 0.5                 | 105                             | 3                         | 73.96                   |
| 6              | 1                    | -1 | 1  | 1                   | 105                             | 3                         | 76.22                   |
| 7              | -1                   | 1  | 1  | 0.5                 | 125                             | 3                         | 87.03                   |
| 8              | 1                    | 1  | 1  | 1                   | 125                             | 3                         | 90.59                   |
| 9              | 0                    | 0  | 0  | 0.75                | 115                             | 2                         | 79.14                   |
| 10             | 0                    | 0  | 0  | 0.75                | 115                             | 2                         | 80.00                   |
| 11             | 0                    | 0  | 0  | 0.75                | 115                             | 2                         | 79.17                   |
| 12             | 0                    | 0  | 0  | 0.75                | 115                             | 2                         | 79.70                   |

La tabla 5, muestran las unidades codificadas, decodificadas y resultados de porcentaje de extracción de litio de acuerdo al diseño factorial  $2^3$ , que viene a ser 12 pruebas experimentales. Se designa la prueba n° 8 a una T° de 125°, tiempo de 3 horas se tiene 90.59 % más alto anexo C.

#### 4.2.2 Efectos estimados para porcentaje de extracción (%) Li.

Esta tabla 6, muestra las estimaciones para cada uno de los efectos estimados y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1.0. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1.

**Tabla 6: Efectos estimados para porcentaje de extracción (%)**

| <b>Efecto</b>         | <b>Estimado</b> | <b>Error Estd.</b> | <b>V.I.F.</b> |
|-----------------------|-----------------|--------------------|---------------|
| <b>promedio</b>       | 78.2317         | 0.421236           |               |
| <b>A:Relación L/S</b> | 0.2275          | 1.03181            | 1.0           |
| <b>B:Temperatura</b>  | 6.7475          | 1.03181            | 1.0           |
| <b>C:Tiempo</b>       | 8.7075          | 1.03181            | 1.0           |
| <b>AB</b>             | 1.1125          | 1.03181            | 1.0           |
| <b>AC</b>             | 2.6825          | 1.03181            | 1.0           |
| <b>BC</b>             | 6.9725          | 1.03181            | 1.0           |

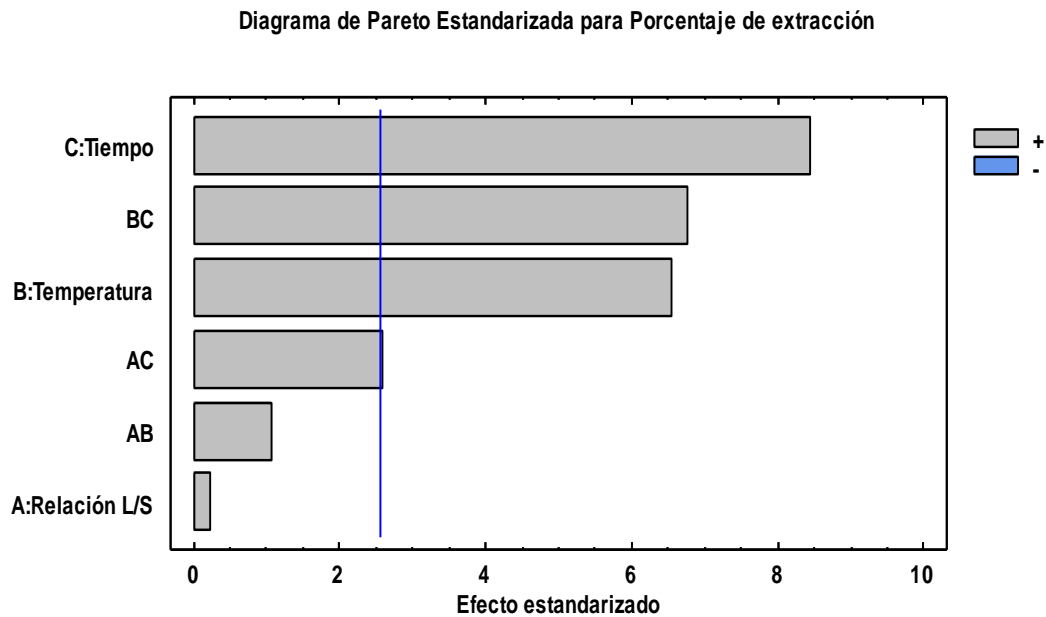
Errores estándar basados en el error total con 5 g.l.

La tabla 6 indica también que Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos.

#### **4.2.3. Diagrama de Pareto**

Esta grafica organiza valores absolutos de los efectos estandarizados, de orden decreciente las cuales están separados por barras y organizados del efecto mayor al efecto menor, con la finalidad de hacer visible estandarización de litio y así realizar la insignificancia estadística para cada factor, El diagrama también grafica una línea de referencia que indica cuáles son los efectos estadísticamente significativos como se ilustra en el gráfico de la Figura 7.

**Figura 7: Diagrama de Pareto estandarizado**



La figura 7, muestra gráficamente la clasificación de la información de mayor a menor relevancia de las variables del estudio, los cuales están separados por barras. La barra mayor que es el tiempo © significa que es más significativo, seguido de interacciones BC y la temperatura tiene la misma significancia estadística con la interacción BC, es decir estos parámetros afectan directamente al proceso de lixiviación de mineral de litio en autoclave. La relación L/S no muestra significancia, pero es importante en el proceso de disolución del mineral.

#### **4.2.4. Análisis de Varianza**

La tabla 7, ANOVA muestra la prueba de significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 4 efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%. El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 97.1034% de la variabilidad en porcentaje de extracción. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar





modelos con diferente número de variables independientes, es 93.6275%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 1.4592.

**Tabla 7: Análisis de varianza para porcentaje de extracción de litio**

| <b>Fuente</b>         | <b>Suma de Cuadrados</b> | <b>Gl</b> | <b>Cuadrado Medio</b> | <b>Razón-F</b> | <b>Valor-P</b> |
|-----------------------|--------------------------|-----------|-----------------------|----------------|----------------|
| <b>A:Relación L/S</b> | 0.103513                 | 1         | 0.103513              | 0.05           | 0.8342         |
| <b>B:Temperatura</b>  | 91.0575                  | 1         | 91.0575               | 42.76          | 0.0013         |
| <b>C:Tiempo</b>       | 151.641                  | 1         | 151.641               | 71.22          | 0.0004         |
| <b>AB</b>             | 2.47531                  | 1         | 2.47531               | 1.16           | 0.3302         |
| <b>AC</b>             | 14.3916                  | 1         | 14.3916               | 6.76           | 0.0483         |
| <b>BC</b>             | 97.2315                  | 1         | 97.2315               | 45.66          | 0.0011         |
| <b>Error total</b>    | 10.6464                  | 5         | 2.12928               |                |                |
| <b>Total (error.)</b> | 367.547                  | 11        |                       |                |                |

(Fuente: Statgraphics centurión versión 16)

R-cuadrada = 97.1034 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 93.6275 porciento

Error estándar del est. = 1.4592

Error absoluto medio = 0.847222

Estadístico Durbin-Watson = 2.98229 (P=0.9785)

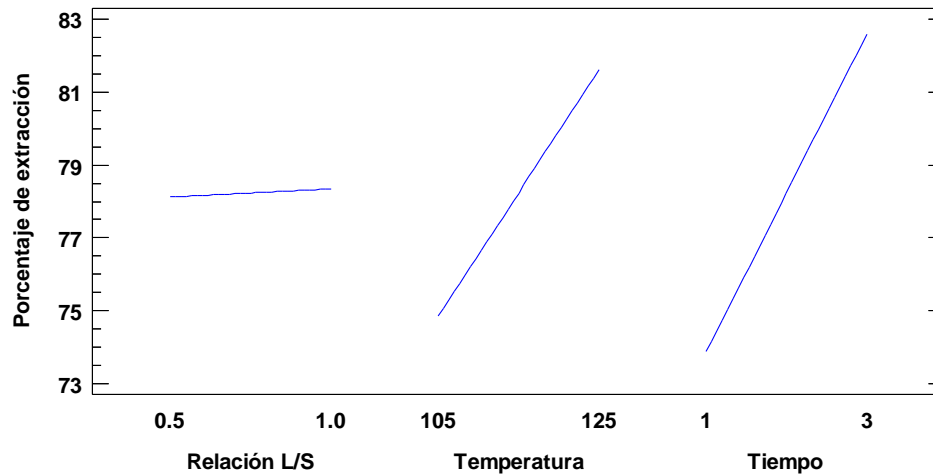
Auto correlación residual de Lag 1 = -0.5064

Según los resultados de tabla de ANOVA las variables temperatura y tiempo de lixiviación son significativos con niveles de confianza de 99.87% y 99.96% respectivamente. Es decir estos factores afectan directamente en el proceso de extracción de litio.

#### 4.2.5 Efectos principales de los factores.

Aquí se presenta gráficos en líneas para ver el tiempo y temperatura de % extracción de litio con fluoruro de sodio y ácido sulfúrico.

**Figura 8: Efectos principales de los factores**



La figura 8, muestra efectos principales en la lixiviación de mineral de litio en autoclave. La relación L/S en el rango de 0.5 a 1.0 aumenta ligeramente, la temperatura en el rango de 105 a 125 incrementa rápidamente el porcentaje de extracción de litio y el tiempo de lixiviación en el rango de 1 a 3 horas también es directamente proporcional con el porcentaje de extracción de litio.

#### 4.2.6 Modelo Matemático

El modelo matemático describe el proceso de lixiviación, en donde expresa el porcentaje de extracción de litio en función de las variables relación L/S, temperatura y tiempo de lixiviación.

**Tabla 8: Coeficiente de regresión para porcentaje de extracción de litio**

| <b>Coeficiente</b>    | <b>Estimado</b> |
|-----------------------|-----------------|
| <b>constante</b>      | 137.807         |
| <b>A:Relación L/S</b> | -35.8625        |
| <b>B:Temperatura</b>  | -0.52675        |
| <b>C:Tiempo</b>       | -39.7619        |
| <b>AB</b>             | 0.2225          |
| <b>AC</b>             | 5.365           |
| <b>BC</b>             | 0.348625        |

La ecuación del modelo matemático ajustado es:

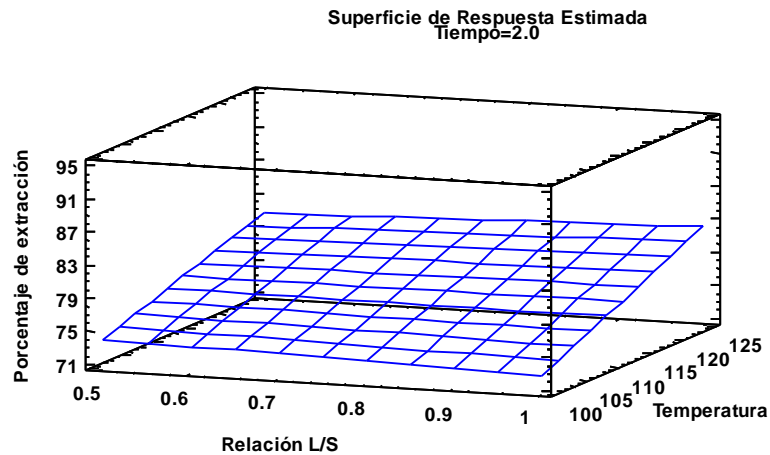
Porcentaje de extracción de litio = 137.807 - 35.8625\*Relación L/S - 0.52675\*Temperatura - 39.7619\*Tiempo + 0.2225\*Relación L/S\*Temperatura + 5.365\*Relación L/S\*Tiempo + 0.348625\*Temperatura\*Tiempo.

Esta ecuación ha permitido calcular el valor óptimo de extracción de litio (91.4567% Li) con valores óptimos de los factores (ver tabla 9). Por otro lado permite simular el proceso de lixiviación de mineral de litio.

#### **4.2.7. Superficie de Respuesta Estimada.**

Por otro parte aquí mostramos el grafico de superficie de respuesta estimada donde se observa la pendiente que asciende a mayor temperatura 125° C se identifica la reacción de intercambio iónico es más eficiente.

**Figura 9: Superficie de respuesta estimada**



La figura 9, muestra superficie de respuesta estimada. Cuando se mantiene constante el tiempo de lixiviación 2 horas, la relación L/S a 1.0 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g NaF y temperatura de lixiviación de 125°C, el porcentaje de extracción de litio es de aproximadamente 91%.

#### **4.2.8. Deseabilidad de Porcentaje de Extracción.**

Este procedimiento ayuda a determinar la combinación de los factores experimentales que simultáneamente optimiza varias respuestas. Los hace maximizando la función de ‘deseabilidad’



**Tabla 9: Deseabilidad de porcentaje de extracción**

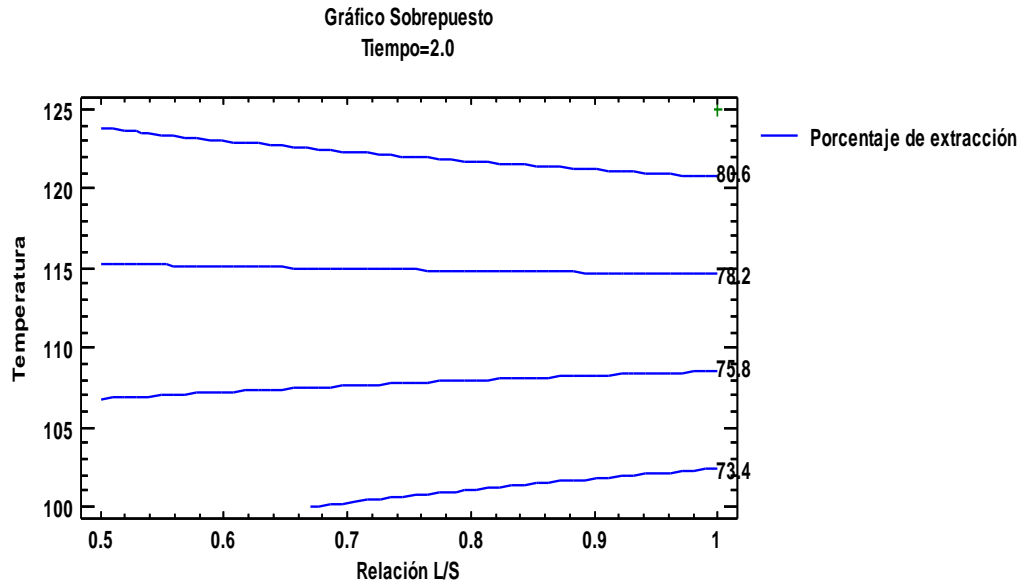
| Fila | Porcentaje de extracción | Deseabilidad |           |
|------|--------------------------|--------------|-----------|
|      |                          | Prevista     | Observada |
| 1    | 72.69                    | 0.0911255    | 0.0701299 |
| 2    | 79.14                    | 0.358009     | 0.405195  |
| 3    | 71.34                    | 0.0450216    | 0.0       |
| 4    | 80.0                     | 0.358009     | 0.44987   |
| 5    | 73.57                    | 0.160866     | 0.115844  |
| 6    | 90.59                    | 1.0          | 1.0       |
| 7    | 87.03                    | 0.836061     | 0.815065  |
| 8    | 79.17                    | 0.358009     | 0.406753  |
| 9    | 76.22                    | 0.274502     | 0.253506  |
| 10   | 79.7                     | 0.358009     | 0.434286  |
| 11   | 73.96                    | 0.181126     | 0.136104  |
| 12   | 75.37                    | 0.230346     | 0.209351  |

La salida muestra la función de ‘deseabilidad’ evaluada en cada punto del diseño. Entre los puntos de diseño, la ‘deseabilidad’ máxima se alcanza en la ejecución 6. Para encontrar la combinación de factores que alcanza la ‘deseabilidad’ global óptima.

#### **4.2.9 Gráfico de contorno.**

Este gráfico de contorno se muestra % de extracción más alto, la temperatura 125 °C y tiempo de 3 horas a más, en relación de L/S.

*Figura 10: Gráfico de contorno*



La figura 10, muestra gráficos de contorno para tiempo de lixiviación de 2 horas. El porcentaje de extracción de litio cercano a 91% en función de temperatura y relación L/S de lixiviantes.

#### *4.2.10. Optimización Para Lixiviación de Mineral de Litio*

**Valor óptimo = 91.4567**

La tabla 10, muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza porcentaje de extracción sobre la región indicada. Las variables óptimas determinadas son: relación L/S 1.0 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g NaF, temperatura de lixiviación 125°C y tiempo de lixiviación de 3 hora. Bajo estas condiciones se obtuvo un rendimiento de lixiviación de 91%. Este resultado es comparable con lo obtenido por lixiviación con sulfato de sodio (93% y 90%) (Kuang et al., 2018)

**Tabla 10: Valores óptimos de los factores**

| <b>Factor</b>       | <b>Bajo</b> | <b>Alto</b> | <b>Óptimo</b> |
|---------------------|-------------|-------------|---------------|
| <b>Relación L/S</b> | 0.5         | 1.0         | 1.0           |
| <b>Temperatura</b>  | 105.0       | 125.0       | 125.0         |
| <b>Tiempo</b>       | 1.0         | 3.0         | 3.0           |

Los resultados indican que el uso de lixiviante de ácido sulfúrico es un proceso efectivo y económico para recuperar litio. Las eficiencias de recuperación del litio alcanzaron más de 90% en condiciones óptimas de prueba (W. Wang et al., 2019).

#### **4.2.11. Optimización de Múltiples Respuestas**

En esta tabla 10 se logra un máximo de extracción de litio estimada 90,59% como un valor optimo.

**Tabla 11: Porcentaje de extracción observada**

|                                 | <b>Mínimo</b> |       |           | <b>Máximo</b> |         |         |
|---------------------------------|---------------|-------|-----------|---------------|---------|---------|
| <b>Respuesta</b>                | Observado     |       |           | Observado     |         |         |
| <b>Porcentaje de extracción</b> | 71.34         |       |           | 90.59         |         |         |
|                                 | Deseabilidad  |       |           | Pesos         |         |         |
| <b>Respuesta</b>                | Baja          | Alta  | Meta      | Primero       | Segundo | Impacto |
| <b>Porcentaje de extracción</b> | 71.34         | 90.59 | Maximizar | 1.0           |         | 3.0     |

La tabla 11, muestra valores observados desde mínimo hasta máximo y la deseabilidad baja, alta para maximizar el porcentaje de extracción de litio.



#### 4.2.12. Optimizar Deseabilidad.

Por ultimo en tabla indica, cual es el valor optimizado más efectiva en la manera combinada, con la prueba experimental incluyendo los antecedentes o principios teóricos mediante las observaciones anteriores.

Valor óptimo = 1.0

**Tabla 12: Valor optimizado**

| <b>Factor</b>                   | <b>Bajo</b> | <b>Alto</b> | <b>Óptimo</b> |
|---------------------------------|-------------|-------------|---------------|
| <b>Relación L/S</b>             | 0.5         | 1.0         | 1.0           |
| <b>Temperatura</b>              | 105.0       | 125.0       | 125.0         |
| <b>Tiempo</b>                   | 1.0         | 3.0         | 3.0           |
| <b>Respuesta</b>                |             |             | Óptimo        |
| <b>Porcentaje de extracción</b> |             |             | 91.4567       |

Esta tabla 12, muestra la combinación de niveles de factores que maximiza la función de ‘deseabilidad’ en la región indicada. También muestra la combinación de factores a la cual se alcanza el óptimo. La deseabilidad óptima es 1 y porcentaje de extracción **91,4567%**

### **4.3 RESULTADOS LA TEMPERATURA DE LIXIVIACIÓN DE MINERAL LITIO EN AUTOCLAVE.**

En el proceso de autoclave se trabajado a temperaturas 105, 115, 125°C .de acuerdo a los resultados aplicado en el diseño experimental el valor óptimo de temperatura fue de 125°C; a esta T° se obtuvo mayor % de extracción de litio debido la cinética reacción aumenta cuando aumenta la temperatura.





#### **4.4. RESULTADOS TIEMPO DE LIXIVIACIÓN MINERAL LITIO EN AUTOCLAVE.**

De acuerdo al diseño experimental y análisis de varianza de determino mediante modelo matemático el tiempo de lixiviación 3horas El modelo matemático describe el proceso de lixiviación, en donde expresa el porcentaje de extracción de litio en función de las variables relación L/S, temperatura y tiempo de lixiviación.



## V. CONCLUSIONES

El litio fue extraído por lixiviación con fluoruro de sodio y ácido sulfúrico en equipo autoclave a partir de mineral en roca, bajo las condiciones de alta temperatura y alta presión (0.2MPa). Con el nivel más alto, se tuvo mayor rendimiento que fue del 91% Li. Con una relación volumen ( $H_2SO_4$ )/masa (NaF) de 4:4 ml/g como lixivante.

La temperatura óptima influye directamente en la lixiviación de mineral de litio en autoclave, un incremento de temperatura tuvo efecto sobre rendimiento de lixiviación, siendo la óptima de 125°C.

El tiempo es un factor importante para la lixiviación de mineral de litio en autoclave, A la temperatura 250°C y en un tiempo de 3 horas con un periodo de contacto mayor entre el lixivante y el mineral incrementa en la recuperación de litio, el valor más óptimo fue de 3 horas.



## VI. RECOMENDACIONES

Según los análisis químicos de mineral de litio contienen Rb y Cs estos elementos pueden ser recuperados como subproducto por su valor económico.

Realizar análisis mineralógico a fin de identificar el tipo de mineral de litio.

Realizar las pruebas de extracción de litio con compuestos orgánicos por tostación y en autoclave.

Para obtener el mayor porcentaje de extracción de Li se recomienda diseñar un equipo a altas temperaturas aproximadamente de 250°C y alta presión.

## VII. REFERENCIAS

Bale, M., & (1989). Procesamiento de minerales para producir tantalio y litio. *Ingeniería de Minerales*, 2(3), págs. 299-320. Obtenido de [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(89\)90001-0](https://doi.org/10.1016/0892-6875(89)90001-0)

cabello, j. (2021). Producción, reservas, recursos y exploración de salmuera de litio en Chile: una revisión actualizada. *Revisiones de geología mineral*, 128. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103883>

Chandrasekaran, A., & Ravisankar, R. ( 2019). Evaluación del riesgo ecológico potencial en los suelos de la colina de Yelagiri, Tamil Nadu, utilizando la técnica de fluorescencia de rayos X de dispersión de energía (EDXRF). *Radiación Aplicada e Isótopos*, 147, págs. 76-82. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.01.009>

Chen, Y., Tian, Q., Chen, B., Shi , X., & Liao, T. (2011). Preparación de carbonato de litio a partir de espodumeno mediante un proceso de autoclave de carbonato de sodio.



*hidrometalurgia*, 109(1 - 2 ), págs. 43-46. Obtenido de  
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.05.006>

Gasaf, É., & Pardemann, R. ( 2020). Procesamiento de concentrados de espodumeno en sistemas de lecho fluidizado. *Ingeniería de Minerales*, 148. Obtenido de  
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106205>

Ibarra-Gutiérrez, S., Bouchard, J., Laflamme, M., & Fytas, K. (2021). Economía de proyectos de minas de litio en Quebec: una revisión crítica. 8(4). Obtenido de  
<https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.100984>

Jiang, S., Zhang, L., Li, F., Hua, H., Liu, X., Yuan, Z., & Wu , H. (2020). Environmental impacts of lithium production showing the importance of primary data of upstream process in life-cycle assessment. doi:10.1016/j.jenvman.2020.110253

Arpasi, P. C. (2020.). *EL PROYECTO DE EXPLOTACIÓN DE LITIO EN PUNO*. Hecho el Depósito Legal en la Biblioteca Nacional del Perú N° 2020-03703, lima. Lima: © Asociación Servicios Educativos Rurales. Obtenido de  
[http://siar.minam.gob.pe/puno/sites/default/files/archivos/public/docs/informe\\_litio\\_en\\_puno\\_online.pdf](http://siar.minam.gob.pe/puno/sites/default/files/archivos/public/docs/informe_litio_en_puno_online.pdf)

Bulatovic, & M. , S. (2015). Capítulo 28. Beneficio de los minerales de litio. págs. 41-56.  
doi:10.1016/B978-0-444-53083-7.00028-2

Cabrera, S., Benavente, F., Vargas, M., Flores,, J., Ortega,, M., Villca, , J., . . . Balanza, , R. ( 2012). PERSPECTIVAS EN EL PROCESAMIENTO DE MATERIALES - ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE ION LITIO EN BOLIVIA. *Revista Boliviana de Química*, 29(1), págs. 15-38.

Caceres, G. (2007). Hidrometalurgia y electrometalurgia. *Curso*.



- Chaves, C., Pereira, E., Ferreira, P., & Guerner Dias, A. (2021). Concerns about lithium extraction: A review and application for Portugal☆. *The Extractive Industries and Society*, 8(3).  
Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.100928>Get rights and content
- Economía de proyectos de minas de litio en Quebec: una revisión crítica. (2021). *The Extractive Industries and Society*, 8(4). Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.100984>
- Grosjean, C., Herrera Miranda, P., Perrin, M., & Poggi, P. (2012). Evaluación de los recursos mundiales de litio y las consecuencias de su distribución geográfica sobre el desarrollo esperado de la industria de vehículos eléctricos. *Revisiones de energía renovable y sostenible*, 16(3), págs. 1735-1744. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.023>
- Guozeng Gu, & Gao, T. (2021). Producción sostenible de extracción de sales de litio de minerales en China: Evaluación de producción más limpia. *Política de Recursos*, 74. Obtenido de <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2021.102261>
- Yasmin Khan, K., Ajab Khan, M., Niamat, R., & Munir, M. (2011). Element content analysis of plants of genus Ficus using atomic absorption spectrometer. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 5(3), págs. 317-321. doi: 10.5897/AJPP10.339

## ANEXOS

**Fotografía N°1:** triturado de mineral de litio, en equipo triturador de quijada en laboratorio, secado en horno de la muestra.



**Fotografía N°2:** Equipo pulverizador de anillos, se pasa a molido del mineral en el pulverizador de anillos.



**Fotografía N°3:** pulverizado de muestra de litio pasando por malla 200.





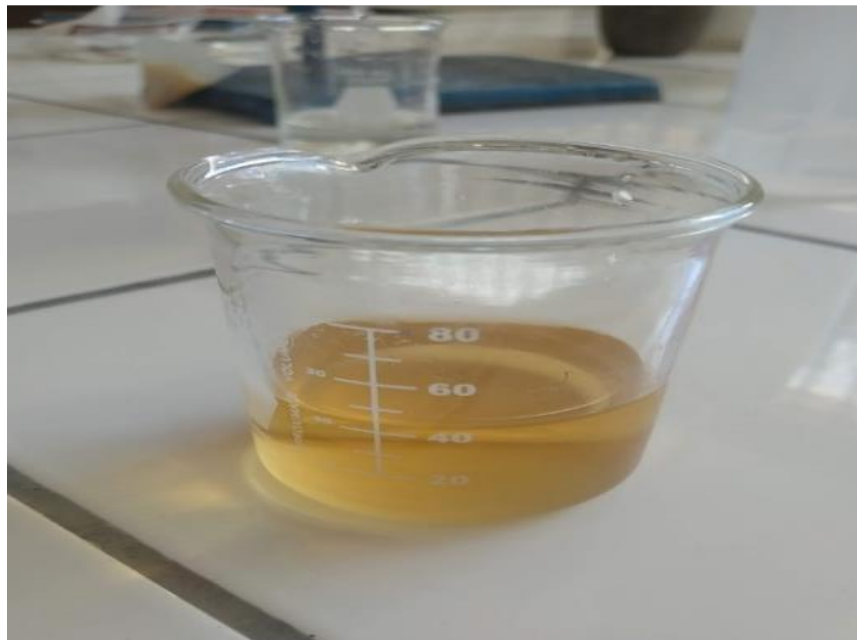
**Fotografía N°4:** el cuarteo correspondiente de muestra, lixiviación de mineral de litio en equipo autoclave.



**Fotografía N°5** sacado de resultado de lixiviación en equipo autoclave y filtrado en equipo bomba al vacío



**Fotografía N°6:** filtración rápida bomba al vacío, volumen de lixiviado de mineral de litio.







## ANEXO A.-INFORME DE ENSAYO DE PROCESO METALÚRGICO, PULVERIZADOR Y CLASIFICACIÓN DE MINERAL DE LITIO.



**RH-M50-0346**

### INFORME DE ENSAYO

**DATOS DEL CLIENTE**  
A SOLICITUD DE

**Srta. MARITZA ROSARIO NINA GONZALES**

ASUNTO

Pulverización y Clasificación en tamiz  
74 micras de abertura, mineral de Litio

PROCEDENCIA

Yacimiento Falchani Macusani - Puno

CANTIDAD DE MUESTRAS

01

UBICACIÓN

Coordenadas E 320000  
N 8450000

MOTIVO

TEMA DE TESIS : Extracción de Litio por Lixiviación con  
Sulfato de Sodio y Cal en autoclave a partir de mineral  
de Litio en roca Yacimiento Falchani Macusani -Puno.

RECEPCION DE MUESTRAS

Bolsa Plástica

FECHA DE REALIZACION DEL ENSAYO

09/02/2021 al 15/02/2021

**DETALLE DEL INFORME**

| N° | N° RH     | Código de Cliente | Malla<br>74 micras ( $\mu$ )<br>(+) | Malla<br>74 micras ( $\mu$ )<br>(-) | TOTAL<br>(Gramos) |
|----|-----------|-------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------|
| 1  | RH-M50359 | Mineral de Litio  | 353.0                               | 2502.0                              | 2855.0            |


Los resultados obtenidos y que se consignan en el presente informe corresponden al ensayo solicitado en las muestras recibidas del cliente.




*Fidel Huaynapatá Luque*  
CIP 161755  
GERENTE DE OPERACIONES



## ANEXO B.-CONSTANCIA DE EJECUCION DE PROYECTO EN EL LABORATORIO DE CONTROL DE CALIDAD.

 *Universidad Nacional Del Altiplano - Puno*  
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA  
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA  
ACREDITADA  
(Resolución de Presidencia del Consejo Directivo AD-HOC Nro. 210-2016 SINEACE/CDAH-P)



N° 004-2021-D-FIQ-UNA

### CONSTANCIA


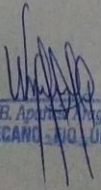
EL QUE SUSCRIBE, DECANO DE LA FACULTAD DE INGENIERIA QUÍMICA DE LA  
UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO - PUNO.

HACE CONSTAR:

Que, la Srta.: **MARITZA ROSARIO NINA GONZALES**, Bachiller en  
Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería Química-UNA-PUNO, ha utilizado el  
laboratorio de Control de Calidad de la Facultad de Ingeniería Química-UNA PUNO, a  
partir del 04 de agosto al 09 de diciembre del 2021, realizando pruebas  
experimentales, para ello utilizo los equipos de equipo agitador magnético, bomba al  
vacío, materiales de vidrio, entre otros, para la ejecución de su proyecto de tesis  
titulado "EXTRACCIÓN DE LITIO POR LIXIVIACIÓN CON FLORURO DE SODIO Y  
ACIDO SULFURICO EN AUTOCLAVE A PARTIR DEL MINERAL EN ROCA  
FALCHANI, MACUSANI-PUNO.

Se expide la presente constancia a solicitud de la interesada para los  
fines que estime por conveniente.

Puno C.U., 29 de diciembre de 2021

   
Walther B. Apurteza Aragón, Ph.D.  
DECANO FIQ-UNA



## ANEXO C.- RESULTADOS DE ANÁLISIS MULTIELEMENTALES POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA CON PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE Y ESPECTROMETRÍA DE MASA



### INFORME DE ENSAYO N° DIC2021.R21

|                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| <b>Solicitante:</b>                  | MARITZA ROSARIO NINA GONZALES                                    |
| <b>Dirección:</b>                    | Jr. Colorado 162 - Barrio 2 de Mayo<br>Puno                      |
| <b>Solicitado por:</b>               | Maritza Gonzales   |
| <b>Referencia:</b>                   | COT. ME 0470 00 21   |
| <b>Proyecto / Prospecto:</b>         | -  |
| <b>Tipo(s) de Muestra(s):</b>        | Solución   |
| <b>Estado de la Muestra:</b>         | Se recibieron las muestras tipo solución en frascos de plástico. |
| <b>Número de muestras:</b>           | 2  |
| <b>Fecha de Recepción:</b>           | Jueves, 02 de diciembre de 2021                                  |
| <b>Lugar de Recepción:</b>           | S.J. de Miraflores, Lima   |
| <b>Fecha de Ejecución de Ensayo:</b> | 2021-12-02 al 2021-12-09   |
| <b>Fecha de reporte:</b>             | Jueves, 09 de diciembre de 2021                                  |

Los resultados corresponden al ensayo solicitado en la(s) muestra(s) recibida(s)

Los ensayos han sido realizados en:

CERTIMIN S.A.  
Av. Las Vegas 845.  
San Juan de Miraflores - Lima.  
Perú.  
Teléfonos: (51-1) 205-5656.  
Fax: (51-1) 205-5656.  
Correo Electrónico: certimin@certimin.pe

**ANEXO C.1. Resultado de doce pruebas experimentales.**

| Muestras |   | Elementos               |                       |                        |                       |                         |                        |                      |                      |                         |                       |                          |                         |
|----------|---|-------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|-------------------------|
| N°       | Código de Servicio Lixiviado de Li Unidad Limite Inferior Limite Superior | MI936 Lix1 mg/L 0.00001 | MI936 Lix2 mg/L 0.001 | MI936 Lix3 mg/L 0.0001 | MI936 Lix4 mg/L 0.003 | MI936 Lix5 mg/L 0.00005 | MI936 Lix6 mg/L 0.0003 | MI936 Lix7 mg/L 0.02 | MI936 Lix8 mg/L 0.05 | MI936 Lix9 mg/L 0.00005 | MI936 Lix10 mg/L 0.02 | MI936 Lix11 mg/L 0.00009 | MI936 Lix12 mg/L 0.0005 |
| 1        | Solucion Litio  | 182.12                  | 170.14                | 176.65                 | 175.68                | 175.23                  | 183.00                 | 197.16               | 204.00               | 186.29                  | 190.78                | 190.07                   | 190.06                  |

**ANEXO .C.2. Resultados de análisis multielemental de mineral de litio**

| Muestras |  | Elementos        |                 |                  |                |                  |                   |                   |                 |                   |                |                   |                 |                |                  |                 |                   |  |
|----------|--|------------------|-----------------|------------------|----------------|------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|----------------|-------------------|-----------------|----------------|------------------|-----------------|-------------------|--|
| N°       | Código de Servicio Elemento Unidad Limite Inferior Limite Superior | G0176 Ag ppm 0.1 | G0176 Al % 0.01 | G0176 As ppm 0.1 | G0176 Ba ppm 1 | G0176 Be ppm 0.5 | G0176 Bi ppm 0.01 | G0176 Cd ppm 0.05 | G0176 Ca % 0.01 | G0176 Co ppm 0.15 | G0176 Cr ppm 1 | G0176 Cu ppm 0.08 | G0176 Fe % 0.01 | G0176 F % 0.01 | G0176 Ni ppm 0.5 | G0176 Pb ppm 15 | G0176 S ppm 10000 |  |
| 1        | 001  | 0.4              | 6.29            | 71.6             | 22             | 35.4             | 0.15              | 0.03              | 0.07            | 4.8               | 0.30           | 9                 | 269             | 41.3           | 0.40             |                 |                   |  |

| Muestras |  | Elementos        |                  |                  |                  |                |                  |                  |                |                   |                   |                  |                  |                |                    |                 |                   |  |
|----------|--|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|------------------|------------------|----------------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|----------------|--------------------|-----------------|-------------------|--|
| N°       | Código de Servicio Elemento Unidad Limite Inferior Limite Superior | G0176 Ga ppm 0.1 | G0176 Ge ppm 0.1 | G0176 Hf ppm 500 | G0176 In ppm 0.1 | G0176 K % 0.01 | G0176 La ppm 0.1 | G0176 Li ppm 0.1 | G0176 Mn ppm 2 | G0176 Mo ppm 0.05 | G0176 Na ppm 0.01 | G0176 Ni ppm 0.1 | G0176 P ppm 0.01 | G0176 S ppm 15 | G0176 Se ppm 10000 | G0176 Si ppm 15 | G0176 Sn ppm 0.01 |  |
| 1        | 001  | 34.39            | 3.2              | 1.03             | 0.2              | 3.08           | 2.2              | 3625             | 0.02           | 554               | 0.62              | 1.22             | 34.8             | 0.9            | 0.17               |                 |                   |  |

| Muestras |  | Elementos        |                  |                 |                |                   |                  |                  |                   |                  |                  |                  |                   |                   |                   |                 |                   |  |
|----------|--|------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------|------------------|------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|--|
| N°       | Código de Servicio Elemento Unidad Limite Inferior Limite Superior | G0176 Pb ppm 0.5 | G0176 Rb ppm 0.1 | G0176 Re ppm 50 | G0176 S % 0.01 | G0176 Sb ppm 0.05 | G0176 Sc ppm 0.5 | G0176 Se ppm 0.2 | G0176 Si ppm 1000 | G0176 Sn ppm 0.3 | G0176 Sr ppm 0.5 | G0176 Ta ppm 0.3 | G0176 Te ppm 0.01 | G0176 Th ppm 0.05 | G0176 Ti ppm 0.01 | G0176 Tl ppm 15 | G0176 U ppm 10000 |  |
| 1        | 001  | 19.7             | 1436             | 0.003           | 0.02           | 3.46              | 0.7              | <0.2             | 59.6              | 6.6              | 32.2             | <0.1             | 0.03              | 2.54              | 0.03              | 0.03            |                   |  |

## CONTROL DE CALIDAD

| N° | Muestras           |          | Elementos |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|----|--------------------|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    | Codigo de Servicio | Elemento | G0176     | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 |
| 1  | 001                | 11.36    | 4.16      | <2    | 83.1  | 0.9   | 0.1   | 112   | 14.7  |       |       |       |       |       |       |       |       |       |

### Muestras QC

| N° | Codigo de Servicio            | Elemento | Elementos |         |         |           |             |           |         |             |            |             |             |         |       |       |  |  |
|----|-------------------------------|----------|-----------|---------|---------|-----------|-------------|-----------|---------|-------------|------------|-------------|-------------|---------|-------|-------|--|--|
|    |                               |          | G0176     | G0176   | G0176   | G0176     | G0176       | G0176     | G0176   | G0176       | G0176      | G0176       | G0176       | G0176   | G0176 | G0176 |  |  |
| 1  | STD41R-MA-ICPOESMS (Obtenido) | 4.8      | 5.46      | 320     | 502     | 1.7       | 76.23       | 1.10      | 2.74    | 47.1        | 7.99       | 83          | 15.18       | 220     |       |       |  |  |
| 2  | STD41R-MA-ICPOESMS Rango      | 4.3-5.1  | 5.12-9.48 | 310-334 | 482-598 | 1.45-1.89 | 73.20-81.80 | 1.07-1.31 | 2.5-3.3 | 39.18-55.42 | 6.00-10.00 | 77.59-89.99 | 14.50-16.50 | 212-234 |       |       |  |  |
| 3  | 001 (Original)                | 0.4      | 6.29      | 71.6    | 22      | 35.4      | 0.15        | 0.03      | 0.07    | 4.8         | 0.30       | 9           | 269         | 41.3    |       |       |  |  |
| 4  | 001 (Dup)                     | 0.4      | 6.34      | 74.0    | 24      | 35.9      | 0.14        | 0.03      | 0.08    | 5.1         | 0.29       | 9           | 282         | 39.5    |       |       |  |  |
| 5  | Blanco                        | <0.1     | <0.01     | <0.1    | <1      | <0.5      | <0.01       | <0.01     | <0.05   | <0.1        | <0.15      | <1          | <0.08       | <0.5    |       |       |  |  |

### Muestras QC

| N° | Codigo de Servicio            | Elemento  | Elementos   |         |           |         |           |           |       |           |           |           |           |         |       |       |  |  |
|----|-------------------------------|-----------|-------------|---------|-----------|---------|-----------|-----------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|-------|-------|--|--|
|    |                               |           | G0176       | G0176   | G0176     | G0176   | G0176     | G0176     | G0176 | G0176     | G0176     | G0176     | G0176     | G0176   | G0176 | G0176 |  |  |
| 1  | STD41R-MA-ICPOESMS (Obtenido) | 4.67      | 27.02       | 4.3     | 1.44      | 1.0     | 3.12      | 26.6      | 33.3  | 0.57      | 1104      | 5.61      | 1.28      | 3.8     |       |       |  |  |
| 2  | STD41R-MA-ICPOESMS Rango      | 4.61-5.21 | 23.34-29.14 | 3.7-4.9 | 1.20-3.36 | 0.8-1.2 | 2.90-3.30 | 20.6-29.6 | 29.37 | 0.53-0.65 | 1108-1245 | 4.78-6.74 | 1.27-2.03 | 2.2-6.2 |       |       |  |  |
| 3  | 001 (Original)                | 0.40      | 34.39       | 3.2     | 1.03      | 0.2     | 3.08      | 2.2       | 3625  | 0.02      | 584       | 0.62      | 1.22      | 34.8    |       |       |  |  |
| 4  | 001 (Dup)                     | 0.40      | 36.01       | 3.5     | 1.05      | 0.2     | 3.12      | 2.4       | 3719  | 0.02      | 611       | 0.62      | 1.24      | 37.4    |       |       |  |  |
| 5  | Blanco                        | <0.01     | <0.09       | <0.1    | <0.08     | <0.1    | <0.01     | <0.1      | <0.1  | <0.01     | <2        | <0.05     | <0.01     | <0.2    |       |       |  |  |



| Muestras QC |                               | Elementos |           |          |          |          |           |           |          |           |             |          |           |          |         |         |         |         |          |          |     |
|-------------|-------------------------------|-----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|----------|-----------|-------------|----------|-----------|----------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|-----|
| N°          | Codigo de Servicio Elemento   | G0176 Ni  | G0176 P   | G0176 Pb | G0176 Rb | G0176 Re | G0176 S   | G0176 Sb  | G0176 Sc | G0176 Se  | G0176 Sn    | G0176 Sr | G0176 Ta  | G0176 Tl | G0176 U | G0176 V | G0176 W | G0176 Y | G0176 Zn | G0176 Zr |     |
|             | Unidad                        | ppm       | ppm       | ppm      | ppm      | ppm      | ppm       | ppm       | ppm      | ppm       | ppm         | ppm      | ppm       | ppm      | ppm     | ppm     | ppm     | ppm     | ppm      | ppm      | ppm |
|             | Límite Inferior               | 0.1       | 0.01      | 0.5      | 0.1      | 0.002    | 0.01      | 0.05      | 0.5      | 0.2       | 0.3         | 0.5      | 0.3       | 0.1      | 10      | 2       | 0.1     | 0.1     | 0.5      | 0.5      |     |
|             | Límite Superior               | 10000     | 15        | 10000    | 10000    | 50       | 10        | 10000     | 10000    | 1000      | 1000        | 5000     | 10000     | 10000    | 10000   | 10000   | 10000   | 10000   | 10000    | 10000    |     |
| 1           | STD41R-MA-ICFOESMS (Obtenido) | 6.2       | 0.07      | 225      | 154      | --       | 0.26      | 73.10     | 9.7      | 3.0       | 34.0        | 198      | 1.3       | --       |         |         |         |         |          |          |     |
| 2           | STD41R-MA-ICFOESMS Rango      | 5.8-7.8   | 0.06-0.08 | 207-231  | 137-188  | --       | 0.22-0.26 | 71.5-77.5 | 9.5-11.3 | 2.15-3.35 | 29.89-34.81 | 187-238  | 1.26-3.54 | --       |         |         |         |         |          |          |     |
| 3           | 001 (Original)                | 0.9       | 0.17      | 19.7     | 1436     | 0.003    | 0.02      | 3.46      | 0.7      | <0.2      | 59.6        | 6.6      | 32.2      | <0.1     |         |         |         |         |          |          |     |
| 4           | 001 (Dup)                     | 0.9       | 0.18      | 20.2     | 1519     | 0.003    | 0.02      | 3.55      | 0.8      | <0.2      | 59.9        | 7.2      | 34.8      | <0.1     |         |         |         |         |          |          |     |
| 5           | Blanco                        | <0.1      | <0.01     | <0.5     | <0.1     | 0.003    | <0.01     | <0.05     | <0.5     | <0.2      | <0.3        | <0.5     | <0.3      | <0.1     |         |         |         |         |          |          |     |

| Muestras QC |                               | Elementos |            |           |           |           |            |           |           |           |          |           |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
|-------------|-------------------------------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|------------|-----------|-----------|-----------|----------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
| N°          | Codigo de Servicio Elemento   | G0176 Te  | G0176 Th   | G0176 Tl  | G0176 Tl  | G0176 U   | G0176 V    | G0176 W   | G0176 Y   | G0176 Yb  | G0176 Zn | G0176 Zr  | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 | G0176 |     |
|             | Unidad                        | ppm       | ppm        | ppm       | ppm       | ppm       | ppm        | ppm       | ppm       | ppm       | ppm      | ppm       | ppm   | ppm   | ppm   | ppm   | ppm   | ppm   | ppm   | ppm   | ppm |
|             | Límite Inferior               | 0.01      | 0.05       | 0.01      | 0.05      | 0.05      | 2          | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 0.1      | 0.5       | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   | 0.5   |     |
|             | Límite Superior               | 500       | 10000      | 15        | 10000     | 10000     | 10000      | 10000     | 10000     | 10000     | 10000    | 10000     | 10000 | 10000 | 10000 | 10000 | 10000 | 10000 | 10000 | 10000 |     |
| 1           | STD41R-MA-ICFOESMS (Obtenido) | 5.19      | 8.59       | 0.36      | 1.20      | 2.50      | 92         | 85.2      | 12.4      | 1.1       | 383      | 44.3      |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| 2           | STD41R-MA-ICFOESMS Rango      | 3.9-5.9   | 8.00-10.40 | 0.32-0.40 | 0.90-1.30 | 2.00-2.80 | 89.2-104.0 | 77.1-91.9 | 10.0-14.0 | 0.84-1.32 | 344-432  | 35.6-66.8 |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| 3           | 001 (Original)                | 0.03      | 2.54       | 0.03      | 11.36     | 4.16      | <2         | 83.1      | 0.9       | 0.1       | 112      | 14.7      |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| 4           | 001 (Dup)                     | 0.03      | 2.67       | 0.03      | 11.56     | 4.24      | <2         | 85.6      | 0.9       | 0.1       | 115      | 15.0      |       |       |       |       |       |       |       |       |     |
| 5           | Blanco                        | <0.01     | <0.05      | <0.01     | <0.05     | <0.05     | <2         | <0.1      | <0.1      | <0.1      | <0.5     | <0.5      |       |       |       |       |       |       |       |       |     |

| N°      | Descripción |        |   |
|---------|-------------|--------|---|
| Analito | Cod. Serv   | Metodo |   |
| 1       | Varios      | G0176  | IC-VH-59  |
|         |             |        | Analisis multielementos-Digestión Multiácida-ICPOESMS |