



UNCUYO
UNIVERSIDAD
NACIONAL DE CUYO

FCEN
FACULTAD DE CIENCIAS
EXACTAS Y NATURALES
Naturaleza - Ciencia - Humanismo

Seminario de Investigación y Desarrollo para obtener el título de:
LICENCIADO en CIENCIAS BÁSICAS con ORIENTACIÓN en QUÍMICA

SÍNTESIS Y EXTRACCIÓN DE LiF POR FLUORACIÓN DIRECTA DE α -ESPODUMENO

Director
Dr. Gustavo
Daniel Rosales

Autor
Alexander Cristian Jesús
Resentera Beiza

Co-Director
Dr. Mario
Humberto
Rodriguez

Mendoza – 2018

Resumen

El aumento continuo de la producción y demanda de litio reflejan su gran importancia económica. La conservación, almacenamiento y transmisión de energías limpias y renovables requiere la disponibilidad de dispositivos adecuados, tales como las baterías ion litio (LiB). El crecimiento sin precedentes de su uso en vehículos híbridos y dispositivos móviles prevé que la demanda de litio aumente más de un 30% para 2020. El papel de este elemento es vital para el cumplimiento de la demanda mundial de energía a futuro, por estos motivos el litio se ha ubicado entre los elementos estratégicos de energía.

Existen pocos minerales económicamente importantes para la producción de compuestos de litio (Li), siendo la principal fuente el α -espodumeno. En la actualidad, todos los procesos industriales de producción de compuestos de Li a partir de este mineral utilizan temperaturas de trabajo superiores a los 1.000°C. Además, todas las metodologías extractivas presentan un gran número de etapas de separación para obtener los compuestos deseados, esto conlleva a un gran gasto energético, económico y con un fuerte impacto ambiental.

En este marco resulta fundamental y de gran interés desarrollar nuevas metodologías extractivas de Li a partir de minerales.

En este trabajo de tesis se realizó el estudio de un nuevo proceso pirometalúrgico de extracción de Li a partir α -espodumeno mediante reacción con fluoruro de sodio (NaF) y su recuperación por vía hidrometalúrgica, que consta de las siguientes etapas:

- Análisis termodinámico del sistema α -espodumeno-NaF.
- Realización de ensayos experimentales de calcinación del mineral con el agente fluorante para determinar la reactividad de los mismos y la influencia que ejercen las variables operativas sobre la extracción de Li.
- Análisis termodinámico de la separación de los productos de la calcinación.
- Estudio de las variables operativas del proceso hidrometalúrgico de recuperación de Li.

El proceso extractivo desarrollado resultó ser sumamente efectivo, alcanzando extracciones del 91% y recuperaciones de Li como carbonato de litio (Li_2CO_3) del 71%, obteniéndose como subproductos, albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y nefelina (NaAlSiO_4). Además esta metodología tiene la ventaja de operar a bajas temperaturas y bajos tiempo de reacción, y minimiza las etapas separativas para llegar al producto final.

Agradecimientos

Quiero agradecer, en primer lugar, a las personas que dieron todo su esfuerzo para que hoy pueda cumplir mi meta: a mis padres Mónica y Pablo, a mi abuela y segunda madre Felisa, y a mis hermanas Aixa y Brenda. Gracias por darme tanto, sin ustedes nada hubiera sido posible.

Agradezco las personas especiales que me acompañaron en este trayecto:

- A Justine, la persona que fue mi pilar durante más de la mitad de la carrera, y quien compartió, me acompañó y apoyó en cada momento para que diera lo mejor de mí.
- A mis amigos, por siempre apoyarme, por ser ese cable a tierra que distiende todos los problemas.
- A mis directores Daniel y Mario, por guiarme durante estos años en este camino, por brindarme su amistad y su ejemplo como personas y profesionales.

A Dios por no dejar que baje los brazos ante la adversidad.

Agradezco a las entidades que me brindaron sus instalaciones para llevar a cabo todos mis trabajos de investigación:

- A la Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo).
- Al Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat).
- Al Instituto de Tecnología Química (INTEQUI), y en particular a Jorge Gonzalez.
- Al Centro Atómico Bariloche (CNEA Bariloche), y en particular a Marcelo Esquivel.

Agradezco a las instituciones que mediante becas me permitieron hacer investigación y continuar mis estudios:

- A la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (FCEN UNCuyo).
- Al Concejo Interuniversitario Nacional (CIN).

Índice

1. Capítulo I: Introducción.....	1
1.1. Importancia de la metalurgia.....	1
1.1.1. Metalurgia extractiva.....	2
1.1.1.1. Electrometalurgia.....	3
1.1.1.2. Hidrometalurgia.....	3
1.1.1.3. Pirometalurgia.....	3
1.1.1.3.1. Secado.....	4
1.1.1.3.2. Calcinación.....	4
1.1.1.3.3. Tostación.....	4
1.1.1.3.4. Fundición.....	5
1.1.1.3.5. Cloración.....	5
1.1.1.3.6. Fluoración.....	6
1.1.2. El litio y la metalurgia.....	7
1.2. Litio – Generalidades.....	8
1.2.1. Ocurrencia en la naturaleza y reservas de litio.....	9
1.2.1.1. Salares.....	10
1.2.1.2. Minerales de Litio.....	11
1.2.2. Aplicaciones y mercado del litio.....	13
1.3. Desarrollos científico-tecnológicos para la extracción de litio en procesamiento de minerales.....	17
1.3.1. Extracción de litio a partir de espodumeno.....	18
1.3.1.1. Procesos de sulfatación.....	19
1.3.1.2. Procesos de carbonatación.....	20
1.3.1.3. Procesos de tratamiento con cal y caliza.....	21

1.3.1.4. Procesos de intercambio iónico con sales orgánicas de sodio o potasio	21
1.3.1.5. Procesos de cloración.....	22
1.3.1.6. Procesos de fluoración.....	22
1.3.2. Extracción de litio a partir de lepidolita, ambligonita, petalita y zinwaldita	23
1.4. Objetivos del trabajo de investigación y desarrollo.....	25
1.5. Referencias.....	24
2. Capítulo II: Técnicas de caracterización.....	29
2.1. Difractometría de rayos X (DRX)	29
2.1.1. Fundamentos de la técnica.....	29
2.1.2. Equipo de DRX.....	30
2.1.3. Método de polvos.....	32
2.1.4. Equipo utilizado.....	34
2.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)	34
2.2.1. Fundamentos de la técnica.....	34
2.2.2. Equipamiento utilizado.....	37
2.3. Fotometría de llama (FAES)	37
2.3.1. Componentes de un fotómetro de llama.....	38
2.3.2. Fundamentos de la técnica.....	38
2.3.3. Equipamiento utilizado.....	41
2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	41
2.4.1. Fundamentos de la técnica.....	41
2.4.2. Características del microscopio electrónico de barrido.....	42
2.4.3. Equipamiento utilizado.....	43
2.5. Análisis térmico.....	43
2.5.1. Análisis térmico diferencial (DTA).....	43

2.5.2.	Análisis termogravimétrico (TG)	45
2.5.3.	Equipamiento utilizado.....	46
2.6.	Bibliografía.....	46
3.	Capítulo III: Análisis termodinámico y ensayos de fluoración de α-espodumeno con fluoruro de sodio.....	47
3.1.	Análisis termodinámico para el sistema sólido-sólido α -espodumeno/NaF	47
3.2.	Reactivos y materiales.....	52
3.2.1.	Mineral.....	52
3.2.1.1.	Caracterización del mineral.....	53
3.2.2.	Agente fluorante.....	55
3.3.	Metodología.....	56
3.4.	Estudio de las variables operativas del proceso de calcinación.....	57
3.4.1.	Efecto de la temperatura.....	57
3.4.2.	Efecto de la relación molar α -espodumeno:NaF.....	59
3.4.3.	Efecto del tiempo de calcinación.....	60
3.5.	Caracterización morfológica del calcinado.....	62
3.6.	Referencias.....	64
4.	Capítulo IV: Separación y recuperación de Li.....	65
4.1.	Generalidades de la precipitación.....	65
4.2.	Recuperación del NaF remanente de la reacción pirometalúrgica del α -espodumeno con NaF.....	66
4.2.1.	Análisis teórico de la solubilidad de NaF y LiF en agua.....	66
4.2.2.	Reactivos y materiales.....	67
4.2.3.	Metodología.....	67
4.2.4.	Ensayos de recuperación de NaF.....	68
4.3.	Proceso de disolución del LiF.....	69

4.3.1.	Análisis termodinámico del sistema calcinado-agente lixiviante.....	69
4.3.1.1.	Introducción.....	69
4.3.1.2.	Interpretación de los diagramas de Pourbaix.....	70
4.3.1.3.	Sistema Calcinado - Agente lixiviante.....	72
4.3.1.3.1.	Sistema Li-F-H ₂ O.....	72
4.3.1.3.2.	Sistema Li-F-Ca-Cl-H ₂ O.....	73
4.3.1.3.3.	Sistema Li-F-S-H ₂ O.....	73
4.3.2.	Ensayos de disolución de LiF.....	74
4.3.2.1.	Reactivos y materiales.....	74
4.3.2.2.	Metodología.....	74
4.3.2.3.	Estudio de las variables operativas del proceso de disolución de LiF...75	
4.4.	Ensayos de recuperación de Li como Li ₂ CO ₃	78
4.4.1.	Generalidades de la precipitación de Li ₂ CO ₃	78
4.4.2.	Metodología.....	79
4.4.3.	Ensayos de recuperación de Li.....	82
4.4.3.1.	Etapa de extracción.....	82
4.4.3.2.	Etapa de recuperación de NaF.....	82
4.4.3.3.	Etapa de disolución del LiF.....	84
4.4.3.4.	Recuperación de Li como Li ₂ CO ₃	84
4.5.	Referencias.....	88
5.	Capítulo V: Conclusiones y perspectivas a futuro.....	91
5.1.	Conclusiones.....	91
5.1.1.	Análisis termodinámico del sistema sólido-sólido α-espodumeno-NaF.....	91
5.1.2.	Estudio de las variables operativas del proceso de calcinación.....	91
5.1.3.	Recuperación del NaF remanente de la reacción pirometalúrgica del α-espodumeno con NaF.....	92
5.1.4.	Análisis termodinámico del sistema calcinado-agente lixiviante.....	92
5.1.5.	Estudio de las variables operativas del proceso de disolución de LiF.....	93
5.1.6.	Ensayos de recuperación de Li como Li ₂ CO ₃	93
5.2.	Perspectivas a futuro.....	94

6. Anexo I: Método de fusión ácida de Brumbaugh y William para aluminosilicatos de Li	95
7. Anexo II: Diagramas de Pourbaix para las condiciones experimentales empleadas en el estudio de las variables operativas del proceso de disolución de LiF.....	97

Capítulo I: Introducción

1.1. Importancia de la metalurgia

La extracción de metales a partir de minerales se remonta casi a los inicios de la civilización humana. Los primeros metales extraídos por el hombre fueron el oro y el cobre, los cuales se encontraron en la naturaleza en su forma nativa. A lo largo de la historia, los procesos metalúrgicos fueron transmitidos de forma hereditaria y desarrollados por prueba y error [1,2]. Estos avances puramente empíricos permitieron sólo un desarrollo parcial, con gran cantidad de limitaciones [2].

Alrededor de ciento cincuenta años atrás, una profunda revolución conceptual transformó la “artesanía” metalúrgica en una actividad “científica”, abriendo las puertas a una emergente industria [2]. En el periodo comprendido entre 1863 y 1888 ocurren tres hechos fundamentales para este cambio:

- 1863, Henry Clifton Sorby en Inglaterra emplea por primera vez el microscopio para el análisis de metales [2].
- 1876, Josiah Willard Gibbs en los Estados Unidos enuncia la regla de fases que Roozeboom aplicaría en 1885 al estudio de aleaciones [2].
- 1888, Henry Le Chatelier en Francia desarrolla la primer termocupla que permite realizar estudios cuantitativos a temperaturas superiores a los 500°C [2].

A partir de estos hechos, se produce un rápido crecimiento científico-técnico-industrial de la metalurgia.

La metalurgia es uno de los campos que muestra con mayor claridad la relación “ciencia - tecnología - desarrollo”. No hay desarrollo socioeconómico sin industrialización, no hay proceso de industrialización sólido sin desarrollo metalúrgico y finalmente, no hay desarrollo metalúrgico sin investigación e innovación [2]. La metalurgia es una disciplina que plantea un importante desafío intelectual, con situaciones complejas que, en muchos casos, no pueden ser reducidas a modelos “simples” [2].

Dado este contexto, podemos definir a la metalurgia como el campo de la ciencia, la tecnología y la industria, que cubre los procesos de obtención de metales y sus compuestos a partir de minerales u otros materiales y, los procesos asociados a cambios en la composición química y la estructura de los materiales obtenidos a partir de ellos [3].

La metalurgia puede dividirse en diferentes áreas [1,4]:

- *Preparación de minerales*: investiga los métodos de liberación de los minerales de menas, tales como por ejemplo: trituración, molienda y separación y concentración por métodos físicos (métodos magnéticos y eléctricos, flotación, etc.).
- *Metalurgia extractiva*: implica el uso de métodos químicos para recuperar un metal o un compuesto del mismo mediante el procesamiento de un mineral.
- *Metalurgia Física*: estudia las propiedades físicas de los metales, tales como: estructura cristalina, efecto de impurezas, formación de aleaciones, tratamiento térmico, etc.
- *Metalurgia de polvos*: se ocupa de la preparación y procesamiento de metales en polvo.

Capítulo 1: Introducción

- *Metalurgia de ingeniería*: se encarga del procesamiento de metales en estado fundido, por ejemplo, fundición, soldadura, etc.
- *Metalurgia mecánica*: estudia el procesamiento de metales en estado sólido, por ejemplo, laminación, forjado, extrusión, etc.

1.1.1. Metalurgia extractiva

La metalurgia extractiva es la rama de la metalurgia que estudia los procesos y métodos químicos para la extracción de metales o compuestos de éstos, a partir de sus depósitos minerales naturales [4,5]. Abarca diferentes aspectos, tales como: tipos de mineral, lavado, concentración, separación, procesos químicos de extracción, aplicación de compuestos y materiales [5].

En la Figura 1.1.1 podemos observar un esquema general de un proceso metalúrgico extractivo. Las operaciones más comunes incluyen la preparación del mineral, la apertura de su estructura o la extracción del metal deseado, la recuperación, la preparación del metal o su compuesto de interés y el refinado [4].

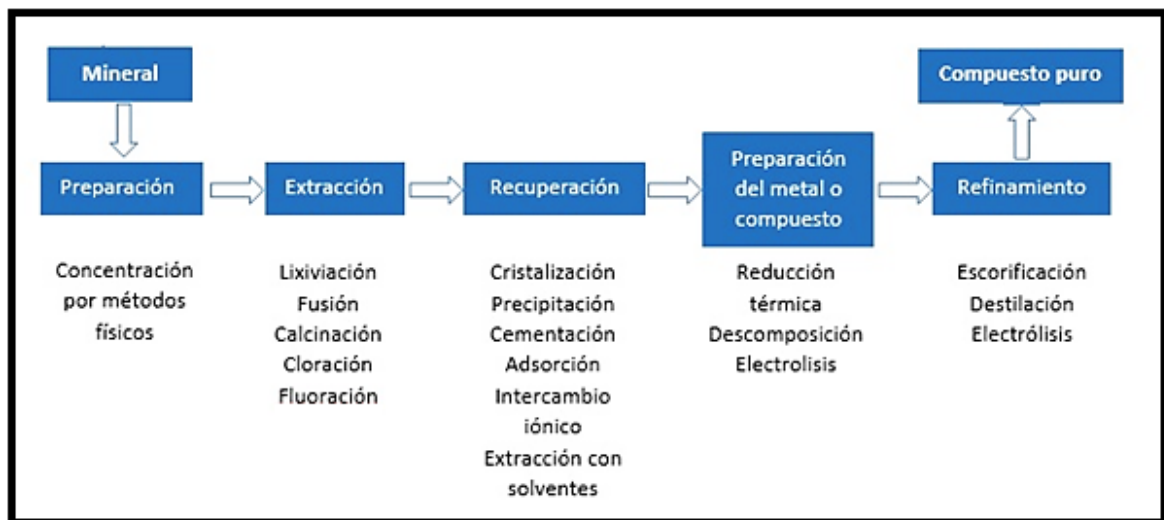


Figura 1.1.1. Diagrama general de la extracción de un metal a partir de un mineral [4]

Existen diferentes clasificaciones para agrupar a los procesos extractivos, en general, éstos pueden ser clasificados en dos grandes grupos: procesos por vía húmeda y procesos por vía seca. Los primeros implican reacciones en solución, usualmente a bajas temperaturas, por ejemplo: los métodos hidrometalúrgicos (lixiviación, precipitación a partir de los lixiviados e intercambio iónico), extracción con solventes y la electrólisis en soluciones acuosas. Mientras que en los procesos por vía seca se producen reacciones entre sólidos o sólidos y gases a altas temperaturas, por ejemplo: los métodos pirometalúrgicos (fusión alcalina, calcinación, reducción, cloración, fluoración) y la electrólisis de sales fundidas [4]. De esta manera, los diferentes metales pueden ser recuperados por cualquiera de estas dos vías o bien por combinación de ambas metodologías, pero en general, los procesos industriales utilizan combinaciones para disminuir el impacto ambiental [1,4].

Capítulo 1: Introducción

La clasificación más utilizada para los procesos metalúrgicos extractivos es la que los agrupa en: electrometalurgia, hidrometalurgia y pirometalurgia. A continuación se describe cada una de estos grupos [4].

1.1.1.1. Electrometalurgia

La electrometalurgia implica aquellos procesos metalúrgicos que tienen lugar en una celda electrolítica, donde la reacción química es impulsada mediante el uso de una corriente eléctrica externa. Este tipo de procesamiento es empleado tanto en la extracción primaria de metales a partir de sus minerales (electroextracción o electrodeposición), como en el refinamiento de metales de alta pureza (electrorefinamiento). Las reacciones ocurren por transferencia de electrones entre dos electrodos sumergidos en un líquido con electrolitos disueltos (soluciones o sales fundidas). En el cátodo de carga negativa los cationes metálicos adquieren electrones, reduciéndose y depositándose como átomos metálicos neutros; mientras que en el ánodo de carga positiva hay dos posibles reacciones dependiendo del tipo de celda: en la electroextracción los aniones sufren generalmente la oxidación para dar productos gaseosos, y en la electrorefinación se produce la disolución del propio metal anódico [1,4,6].

1.1.1.2. Hidrometalurgia

La hidrometalurgia se ocupa de los procesos que implican reacciones en solución acuosa, usualmente a bajas temperaturas (<250°C), para la extracción de metales de minerales [4]. En general, comprenden la lixiviación (disolución) de los componentes valiosos del mineral y su posterior recuperación desde la solución por diferentes métodos. Las principales etapas de estos procesos son la disolución del componente deseado presente en la fase sólida, la concentración y/o purificación de la solución obtenida, y finalmente, la precipitación del metal deseado o sus compuestos [4,7,8]. Algunas de las ventajas que puede poseer su utilización son:

- Bajo consumo energético (operan a temperaturas menores a los 250°C) [4,7,8].
- Normalmente no son necesarios procesos de preconcentración del mineral antes de someterlo al proceso de extracción del o los metal/es de interés [4,7,8].
- Son aplicables a la extracción de metales existentes en minerales de alto y bajo grado [4,7,8].

1.1.1.3. Pirometalurgia

La pirometalurgia es la rama de la metalurgia extractiva que implica la extracción de metales a partir de sus minerales por métodos térmicos a altas temperaturas (generalmente, mayores a 400°C), en las cuales se producen reacciones físicas o químicas, que conducen a la segregación de fases inmiscibles que permiten la separación del metal o compuesto deseado. También ha sido llamada la “tecnología del carbón”, debido al amplio uso de éste elemento como combustible y/o agente reductor en la industria metalífera [4,9]. La pirometalurgia es la división más estudiada y desarrollada de la metalurgia extractiva, ya que es empleada en la

Capítulo 1: Introducción

recuperación de la mayoría de los metales. Ésta puede incluir el uso de gases, como en la cloración con gas cloro ($\text{Cl}_2(g)$) o en la fluoración con fluoruro de hidrogeno ($\text{HF}(g)$); la fusión alcalina, con el uso de hidróxido de sodio (NaOH); y la calcinación y reducción, como por ejemplo con el uso de carbón, siendo esta última una de las más difundidas en la industria [4,9].

Dado que la mayoría de reacciones pirometalúrgicas comprenden al menos la fusión de uno de los reactantes implicados, normalmente es necesario un fundente con el fin de disminuir las temperaturas de trabajo y así mejorar la rentabilidad económica de los procesos [4,9].

Algunas de las ventajas que pueden poseer los procesos pirometalúrgicos son:

- Bajo número de etapas para la obtención de los compuestos deseados.
- En general, no implican el consumo de agua.

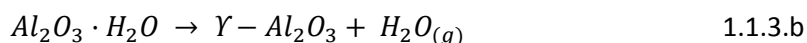
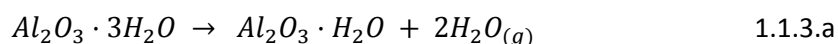
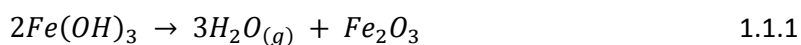
Los procesos pirometalúrgicos pueden clasificarse básicamente en: secado, calcinación, tostación, fusión, cloración y fluoración. A continuación se describen cada una de ellas:

1.1.1.3.1. Secado

Los procesos de secado de sólidos implican la eliminación de agua libre, humedad u otros disolventes por conversión a su fase gaseosa. La humedad puede provenir de diferentes fuentes tales como, procesos de extracción y preparación, transporte, procesos hidrometalúrgicos, etc. Estos procesos se realizan a bajas temperaturas, del orden de los 150°C , hasta obtener un peso constante del material.

1.1.1.3.2. Calcinación

La calcinación es el proceso pirometalúrgico que implica la descomposición térmica de un material, tales como hidratos, carbonatos, haluros, sulfatos y otros compuestos. Algunos ejemplos pueden observarse en las ecuaciones 1.1.1., 1.1.2, 1.1.3.a y b.



1.1.1.3.3. Tostación

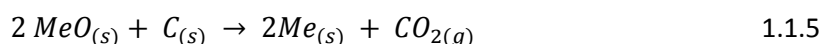
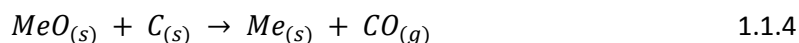
El proceso de tostado se lleva a cabo mediante reacciones químicas gas-sólido a elevada temperatura. Dado que éste involucra reacciones heterogéneas, el factor principal durante el proceso es el tipo atmósfera generada en el horno. Según el tipo de reacción, pueden distinguirse diferentes tipos de tostación:

Capítulo 1: Introducción

- *Tostación oxidante*: consiste en la oxidación de minerales de sulfuros metálicos. Estos sulfuros se calientan en presencia de aire a una temperatura que permite que el oxígeno (O_2) del aire reaccione con los sulfuros y generen dióxido de azufre gaseoso ($SO_2(g)$), y el óxido/s de/l metal/es sólido/s. Los óxidos metálicos se reducen posteriormente. Al producto sólido del tostado se le denomina “calcinado”.
- *Sulfatación por tostado*: Si las condiciones de temperatura y aire se controlan de manera que los sulfuros reaccionen para generar sulfatos del metal en lugar de óxidos metálicos, al proceso se le conoce como “sulfatación por tostado”. Si estas condiciones se pueden mantener de modo tal que, para una mezcla de sulfuros metálicos, un metal genera un sulfato y el otro un óxido, el proceso se conoce como “sulfatación selectiva” o “tostado selectivo”.

1.1.1.3.4. Fundición

Los procesos de fundición implican reacciones térmicas en los que al menos un producto es una fase fundida. Generalmente, la temperatura de reacción se obtiene mediante la quema de carbón que, además, permite obtener monóxido de carbono, que es un poderoso agente reductor. Este agente reduce el oxígeno del óxido metálico y origina dióxido de carbono (CO_2) y el metal en estado elemental. La reducción de óxidos metálicos por carbono se denominada reducción directa, la cual está representada en forma genérica por las ecuaciones 1.1.4 y 1.1.5.



Donde: Me , es el metal. Los minerales de tipo carbonato también pueden fundirse con carbón, pero suelen requerir un proceso de calcinación previa.

1.1.1.3.5. Cloración

La cloración es el proceso por el cual se obtienen los cloruros metálicos volátiles o solubles a partir de diferentes materiales. Estos son aplicados a minerales y concentrados para aislar metales o convertirlos en compuestos utilizables; por ejemplo, la formación de cloruros a partir de óxidos puros que permitan la reducción al metal de manera más simple que los óxidos correspondientes, y la recuperación de metales a partir de chatarra. Los agentes clorantes pueden ser gaseosos (cloro, cloruro de hidrógeno y fosgeno), líquidos (tetracloruro de carbono, CCl_4 , y cloruro de azufre, SCl_2) o sólidos (cloruro de sodio, $NaCl$; cloruro de magnesio, $MgCl_2$; cloruro de calcio $CaCl_2$). La cloración puede realizarse de distintos modos [10]:

- *Cloración sin volatilización*: Los cloruros metálicos formados son “no volátiles” y se recuperan de la mezcla de reacción ya sea por lixiviación con agua, en el intervalo de temperatura 100-600°C; o como una fase fundida, estos se llevan a cabo a temperaturas superior a los 700°C.

Capítulo 1: Introducción

- **Cloración con volatilización:** Los cloruros metálicos formados se volatilizan y recuperan por condensación. Estos procesos suelen tener lugar en el intervalo de temperatura entre 600 y 1.000°C.
- **Segregación:** Es utilizado para minerales de bajo grado, los cuales se mezclan con una pequeña cantidad de NaCl y carbón y se calienta a aproximadamente 400°C. Los cloruros metálicos formados migran a una corta distancia y reaccionan con las partículas de carbono para depositar los metales y generar el agente clorante.

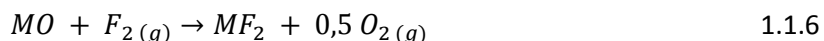
1.1.1.3.6. Fluoración

La fluoración es el conjunto de procesos que implican la obtención de un fluoruro metálico a partir de diferentes materiales [9,10]. Estos procesos son normalmente aplicados a minerales, concentrados y óxidos con el fin de extraer sus metales o convertirlos en compuestos utilizables.

Una de las principales características de este conjunto de procesos son sus elevadas eficiencias de extracción a partir de minerales refractarios, donde además, los fluoruros metálicos producidos son excelentes intermediarios para los procesos de reducción al metal en su forma elemental [9-13]. La fluoración es un proceso similar a la cloración con respecto a los métodos. Sin embargo, los fluoruros, por lo general, son menos higroscópicos y por lo tanto se prefieren a los cloruros [9,10].

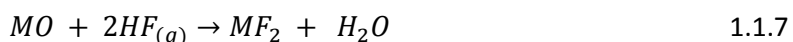
Los principales agentes empleados para la fluoración de minerales son: flúor gaseoso ($F_2(g)$), fluoruro de hidrógeno, fluorosilicatos y sales de amonio o metales alcalinos [9,10].

- **Flúor gaseoso:** la fluoración de óxidos metálicos a partir de $F_2(g)$, puede esquematizarse como se observa en la ecuación 1.1.6.



El empleo de este gas reactivo es muy útil, dado que las energías libres estándar de formación de los fluoruros metálicos y de los óxidos correspondientes (por átomo gramo del metal) son muy similares [9,10]. La estabilidad de los fluoruros metálicos respecto de los óxidos correspondientes es mayor, esto se debe a su mayor estabilidad entálpica, por ende, mayor energía reticular y de enlace [10].

- **Fluoruro de hidrógeno:** el $HF(g)$ es el agente de fluoración más empleado. Es un gas altamente corrosivo [9]. Una reacción típica de fluoración de un óxido puede ser esquematizada como se observa en la ecuación 1.1.7.

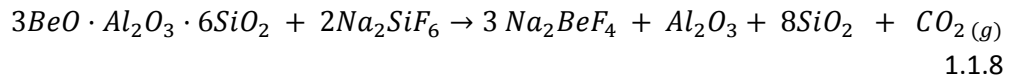


Donde la formación de agua como producto no genera ningún problema debido a que los fluoruros metálicos son poco higroscópicos. El cambio de energía libre estándar de estas reacciones, en general, es menos negativo que el de las reacciones con flúor elemental. Esto se debe a que la energía libre estándar de la formación de $HF(g)$ (por mol de hidrógeno) es más negativa que la de formación de agua a cualquier temperatura. Este es

Capítulo 1: Introducción

un agente ampliamente utilizado siempre que la viabilidad termodinámica pueda combinarse con una rentabilidad en el costo de producción [10].

- **Fluorosilicatos:** son las sales derivadas del ácido fluorosilícico (H_2SiF_6). Son utilizados para el tratamiento de algunos minerales de metales, tales como el berilio [9,10]. La estructura del berilo ($BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) es abierta empleando hexafluorosilicato de sodio (Na_2SiF_6) a $850^\circ C$ como se observa en la ecuación 1.1.8.



Otro fluorosilicato utilizado es el hexafluorosilicato de sodio de potasio (K_2SiF_6), empleado para la extracción de zirconio a partir de silicato de zirconio ($ZrSiO_4$) [9,10].

- **Fluoruros de amonio o metales alcalinos:** la fluoración de minerales empleando sales tales como: fluoruro de sodio (NaF), fluoruro de potasio (KF), fluoruro de magnesio (MgF_2), fluoruro de amonio (NH_4F) o bifluoruro de amonio (NH_4HF_2), ha sido poco estudiada, y recién en los últimos años se han propuesto algunas de ellas como agentes fluorantes sustitutos para la producción de alúmina a partir de bauxita, para el tratamiento de tierras raras o la extracción de berilio a partir de berilo [10-13]. Estas sales supondrían, en principio, amplios beneficios frente al uso de gases, como el $F_{2(g)}$ o $HF_{(g)}$, en lo que respecta a costos, transporte, manipulación y sistemas de reacción para producir dichas fluoraciones.

1.1.2. El litio y la metalurgia

En las últimas décadas han ocurrido grandes cambios y avances en diversos campos de la metalurgia, promovidos por demandas novedosas y exigentes (energía nuclear, industria aeroespacial, telecomunicaciones, industria armamentista, tecnologías móviles, etc.). La intensa labor en la investigación metalúrgica ha generado un importante desarrollo científico, técnico y económico, respondiendo con nuevos procesos, nuevos materiales y nuevas propiedades [2].

El estudio de nuevos desarrollos científico-tecnológicos sobre la extracción de litio ocupa un lugar preponderante en la actualidad. La aplicación de este elemento en los dispositivos de producción y almacenamiento de energía moderno ha generado un continuo aumento de su demanda. Además, de ser uno de los principales protagonistas en el empleo de energías renovables y tecnologías “verdes” de baja emisión de carbono. El litio presenta una alternativa para satisfacer las crecientes demandas de energía, a fin de reemplazar la dependencia de los recursos tradicionales basados en uso de combustibles fósiles [14,15].

Debido a la distribución desigual de los recursos en el mundo, tanto de minerales como de las reservas de salares en la corteza terrestre y agua de mar, la explotación de litio es un tema de importancia crítica; posicionándolo como un elemento estratégicamente influyente dentro los elementos críticos de energía. Esta situación requiere del procesamiento eficiente de los recursos de litio, ya sea mediante el tratamiento de minerales, salares, agua de mar o por el reciclaje de las baterías ion litio agotadas (LiBs) [14,15].

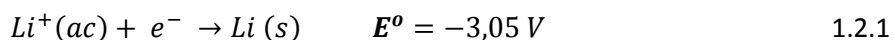
1.2. Litio – Generalidades

El litio, elemento químico de número atómico 3 y de símbolo Li, pertenece al grupo I de los metales alcalinos de la tabla periódica. [16,17,19]. Fue descubierto en 1817 por Johann Arfvedsonen mientras analizaba la composición de los minerales de una mina de petalita en la isla Utö en Suecia; su nombre proviene de la palabra griega lithos, que significa "piedra" [17].

En estado metálico exhibe color blanco plateado. Su densidad es aproximadamente la mitad de la del agua ($0,534 \text{ g/cm}^3$), siendo el elemento más ligero y menos denso a temperatura y presión ambiente de la tabla periódica [16-18]. La configuración electrónica del átomo libre es $1s^2 2s^1$, el radio atómico es $0,155 \text{ nm}$ (como metal) y su radio iónico es $0,086 \text{ nm}$. Tiene los mayores puntos de fusión (179°C) y ebullición (1342°C) del grupo I, y aproximadamente la misma capacidad calorífica que el agua [17]. Se conocen ocho isótopos del litio, dos estables ${}^6\text{Li}$ (7,5%) y ${}^7\text{Li}$ (92,5%), y seis inestables con tiempos de vida media cortos, ${}^4\text{Li}$, ${}^5\text{Li}$, ${}^8\text{Li}$, ${}^9\text{Li}$, ${}^{10}\text{Li}$ y ${}^{11}\text{Li}$ [17,19].

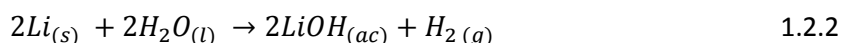
Este elemento, posee una electronegatividad muy baja y un estado de oxidación +1, al igual que los demás metales alcalinos del grupo I, características que le confieren una alta reactividad [17]. La densidad de carga comparativamente alta del litio es el origen de varias diferencias importantes entre su química y la del resto del grupo I [19].

El potencial de reducción estándar de del litio es el más negativo de todos los elementos (ecuación 1.2.1).



Por lo que libera más energía que cualquier otro elemento al oxidarse a su ion. Sin embargo, la cinética de ésta reacción es la más baja de todos los metales alcalinos, debido a la alta energía de activación de sus reacciones.

El litio metálico tiene la mayor energía reticular del grupo I y dado que ante cualquier forma de oxidación/hidratación se produce un escape de la red, la energía de activación es mayor [18]. Por ejemplo, el litio reacciona con el agua fácilmente a temperatura ambiente pero de manera menos violenta que otros metales alcalinos (Ecuación 1.2.2).



Con aire húmedo, el litio se cubre de un revestimiento negro de hidróxido de litio (LiOH y $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$), nitruro de litio (Li_3N) y carbonato de litio (Li_2CO_3 , el resultado de una reacción secundaria entre LiOH y CO_2). Con hidrógeno gaseoso (H_2), reacciona a altas temperaturas (entre 600 y 700°C) para dar hidruro de litio (LiH), al igual que el resto de los metales alcalinos [17,19].

El Li tiene una relación diagonal con el magnesio (Mg) debido a su densidad de carga, las semejanzas químicas entre los dos metales incluyen, la formación de un nitruro por reacción directa con nitrógeno gaseoso (N_2), la formación de un óxido y trazas de peróxido por

Capítulo 1: Introducción

combustión y la inestabilidad térmica de los carbonatos y nitruros. Además ambos metales, poseen sales con solubilidades similares, por ejemplo los carbonatos, fluoruros y fosfatos, los cuales son poco solubles en agua [17-19].

1.2.1. Ocurrencia en la naturaleza y reservas de litio

A pesar la gran cantidad de estudios de mercado y producción de litio realizados por diferentes organismos y empresas, tanto privadas como estatales, existe una gran incertidumbre entorno los datos sobre recursos, reservas, producción y usos de dicho elemento. Esto se debe a que en algunos países los productores privados de litio o que utilizan sus compuestos, no revelan datos verificables debido a convenios de confidencialidad comercial.

El litio conforma un 0,006% de la corteza terrestre, si bien es el 27^o elemento más abundante, se encuentra siempre en concentraciones muy bajas, se estima una la cantidad media entre 20 y 65 partes por millón [19,21].

Debemos distinguir dos tipos de depósitos importantes a nivel industrial y económico de litio: salares y minerales de litio [20,22]. De estos pocos son de valor económico debido a su baja concentración de litio o bien a su ubicación remota [20]. En la Tabla 1.2.1 se muestran los resultados del estudio realizado por Evans (2009) sobre las reservas mundiales de litio. Según estas estimaciones, el 60% de la ocurrencia total se concentran en los salares en América del Sur, especialmente en Chile, Bolivia y Argentina; y, el 26% son reservas minerales que se centran en EEUU y el Zaire, principalmente [21,22].

País/Fuente	Pegmatitas	Salmueras	Salmueras geotermales	Arcillas (Hectorita)	Jadarita	Total Reservas
Argentina		2.550.000				2.550.000
Australia	262.800					262.800
Austria	100.000					100.000
Bolivia		5.500.000				5.500.000
Brasil	85.000					85.000
Canadá	255.600					255.600
Chile		6.900.000				6.900.000
China	750.000	2.6400.00				3.390.000
EEUU	2.830.000	40.000	1.750.000	2.000.000		6.620.000
Finlandia	14.000					14.000
Rusia	1.000.000					1.000.000
Serbia					850.000	850.000
Zaire	2.300.000					2.300.000
Zimbawe	56.700					56.700
Reservas Totales	7.654.100	17.630.000	1.750.000	2.000.000	85.0000	29.884.100

Tabla 1.2.1. Reservas mundiales de litio (t) [21]

Dentro de las reservas mundiales se define como “recursos” a depósitos confirmados y estimados, mientras que las “reservas” son depósitos conocidos solamente. La ubicación de los depósitos más populares se muestran en la Figura 1.2.1 [20].

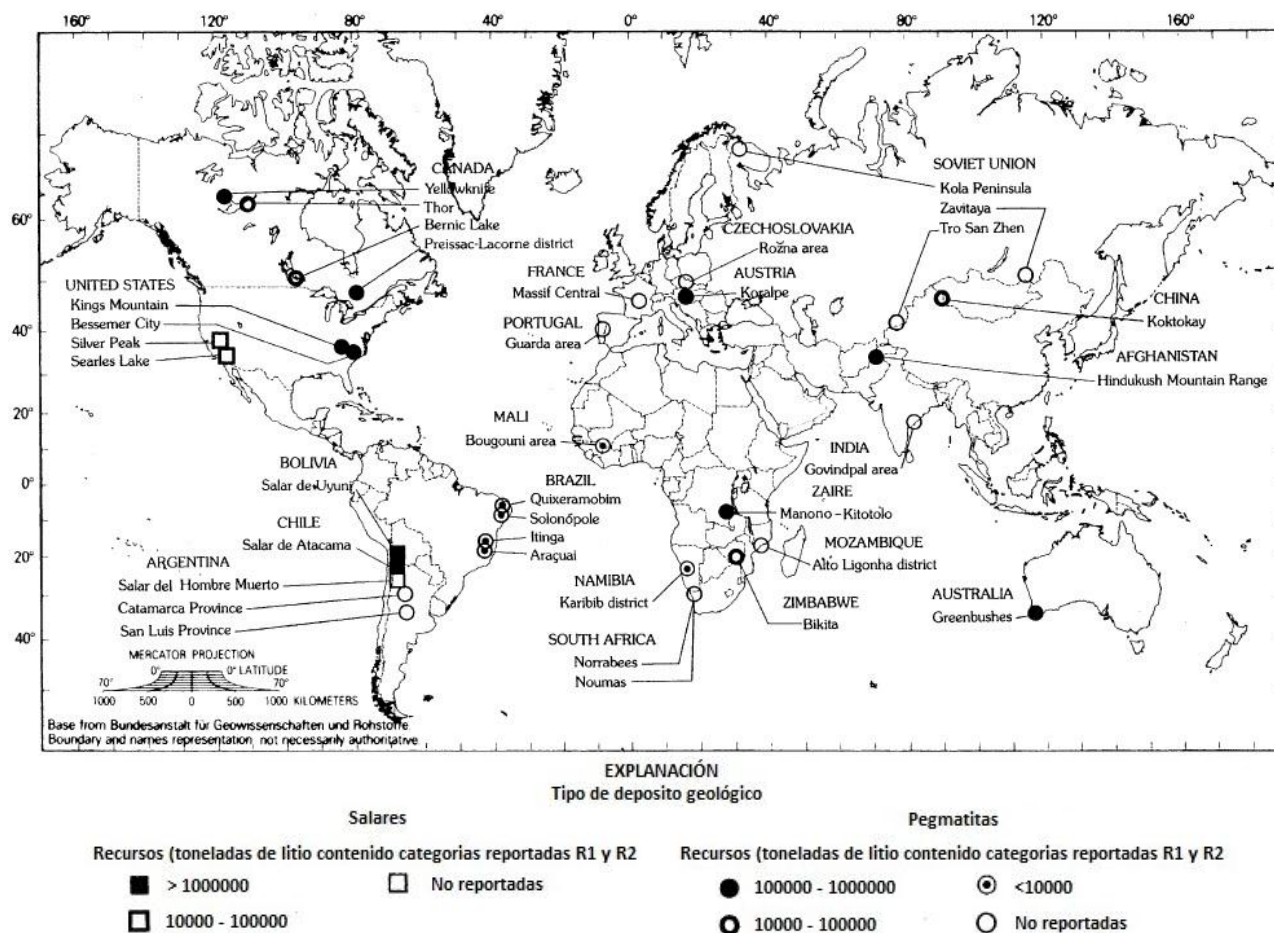


Figura 1.2.1. Ubicación y estimación de reservas de algunos depósitos de litio del mundo (Anstett et. al. 1990; R1 probadas, R2 probables) [20]

1.2.1.1. Salares

Los salares naturales con alto contenido de litio han obtenido la mayor parte de éste elemento de aguas geotérmicas y también, como resultado de la lixiviación natural de suelos y de procesos de evaporación [19,20]. La concentración de litio en salares varía generalmente entre 200 y 2.000 ppm (0,02 a 0,2%), en donde se lo puede encontrar bajo la forma de cloruros, sulfatos, boratos y sales dobles de potasio o magnesio. Los salares más importantes, en términos de calidad y volumen, se encuentran en el norte de Chile (Salar de Atacama), occidente de Bolivia (Salar de Uyuni), norte de Argentina (Salar del Hombre Muerto), en el denominado “triángulo del litio” (Figura 1.2.2); y en diversos lagos salinos de los EE.UU., en el noreste de China (Tibet) y Rusia [21].

Los principales inconvenientes de la extracción convencional de litio de los depósitos de salmuera (estanques de evaporación) son: el tiempo requerido para la finalización del proceso de separación del cloruro de litio, LiCl, (de 12 a 24 meses), la utilización de grande volúmenes de agua y la dependencia estacional del proceso (condiciones climáticas).



Figura 1.2.2. Triángulo del litio conformado por el Salar de Uyuni (occidente de Bolivia), el Salar de Atacama (norte de Chile) y Salar del Hombre Muerto (norte de Argentina)

1.2.1.2. Minerales de Litio

Existen aproximadamente 131 minerales que contienen litio, sin embargo, sólo unos pocos minerales son de importancia económica y han sido estudiados para la recuperación de este metal. Los 4 minerales más importantes de litio son la petalita, la lepidolita, la ambligonita y el espodumeno [14,19-22]:

- **Petalita** ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$): posee un contenido teórico de litio del 2,27% (4,88% Li_2O), mientras que los depósitos comerciales varían de 1,4-2,2% de Li (3,0-4,7% de Li_2O) y el grado de venta estándar es 2,0% de Li (4,3% de Li_2O). Es, después del espodumeno, el mineral que presenta mayor interés económico. Se emplea como fuente para producir concentrados de litio. Los depósitos más grandes de petalita ocurren en: Bikita, Zimbabwe; Kenora, Canadá; Karibib, Namibia; Aracuai, Brasil; Londonerry, Australia; El área de Transbalkin de Rusia y en Uto, Suecia. [20,21].

- **Lepidolita** ($\text{K}[\text{Li,Al}]_3[\text{Al,Si}]_4\text{O}_{10}[\text{F,OH}]_2$): su contenido de litio oscila entre el 1,39% (3,0% de Li_2O) y un máximo teórico de 3,58% de Li (7,7% de Li_2O). Este mineral, junto con la petalita, se utiliza principalmente en la industria de vidrios y cerámicas. Los depósitos más importantes se encuentran en: Zimbabwe, Brasil, Canadá, Australia y Portugal [20,21].

Capítulo 1: Introducción

- **Ambligonita** (LiAlPO_4F): su contenido teórico en litio es del 4,76% (10,2% Li_2O), pero la mayoría de los minerales comerciales contienen 3,5-4,4% de Li (7,5-9,5% Li_2O). Ocurre en pequeñas cantidades en los yacimientos situados en Canadá, Estados Unidos, Australia, Namibia y Brasil [21].

- **Espodumeno** ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$): presenta un contenido teórico de 3,73% de Li (8,03% de Li_2O), pero usualmente contiene entre 2,8-3,5% de Li (6-7,5% Li_2O) debido al remplazo parcial de Li^+ por Na^+ y K^+ . En depósitos de alto grado el contenido oscila entre 1,35 y 3,56% de Li (2,9-7,7% Li_2O) con 0,007-0,03% Fe_2O_3 y los depósitos de grado inferior 0,5-1,0% Li (1,0-2,2% Li_2O) con 0,6-1,5% Fe_2O_3 [20,21].

El espodumeno ha sido clasificado en tres tipos:

- **Secundario**: se ha formado por la conversión de petalita en espodumeno ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10} \rightarrow \text{LiAlSi}_2\text{O}_6 + 2\text{SiO}_2$). De grano fino, alto grado y color blanco, con un contenido de hierro muy bajo (0,01-0,04% Fe_2O_3) [20].
- **Primario y zonal**: con listones variables de grandes cristales en pegmatitas bien zonales. Es muy puro, con bajo contenido en hierro y generalmente de color blanco [20].
- **Primario y no zonificado o fenocrítica**: donde los cristales son relativamente pequeños y el espodumeno de bajo grado es rico en hierro y se encuentra uniformemente mezclado con otros minerales [20].

Es el mineral más abundante de las pegmatitas ricas en litio, existen yacimientos en Carolina del Norte (Estados Unidos), Canadá, Australia, Zimbabwe, Congo, Brasil, Rusia, China y Argentina. Su color varía del blanco al gris-verde o al rojizo dependiendo de su contenido de hierro (Figura 1.2.3). En la naturaleza se encuentra combinado con cuarzo, feldespato y micas como ganga [14,19,21].



Figura 1.2.3. Mineral espodumeno, su color y grado de translucidez depende de sus impurezas con colores entre rosa, amarillo o verde es a veces facetado

Capítulo 1: Introducción

El espodumeno naturalmente ocurre en su fase α , cuya estructura es monocíclica de tipo piroxeno, consiste en cadenas SiO_3 unidas entre sí por iones de aluminio, con un balance de carga positiva proporcionado por los iones de litio.

En Argentina, las principales reservas de espodumeno se encuentran en las provincias de Salta, San Luis, Catamarca y Córdoba, caracterizadas por una gran variabilidad mineralógica. Las reservas estimadas en 1.963 por la CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica), fueron de alrededor de 5.000 toneladas, para las minas "La Totorá", "Cabeza de Novillio", "María del Huerto", "San Luis" y "Las Tapias" [23].

Durante 2016, la empresa australiana Latin Resources Limited inicio tareas de exploración y prospección en las provincias de Catamarca, sobre aproximadamente 70.000 ha y en San Luis, sobre aproximadamente 25.000 ha. Los trabajos en la provincia de Catamarca se realizaron sobre dos áreas iniciales: La localidad de Vilisman, donde se estiman 8 depósitos de pegmatita con un contenido de 63.546 t de espodumeno y otros 11 depósitos sin datos informados. También en el departamento de Ancasti, donde se estiman 4 depósitos de pegmatitas con un contenido de 65.505 t de espodumeno. El análisis de las muestras recolectadas indica contenidos de entre 4,9 y 6,6% de Li_2O . Por otro lado, las tareas realizadas sobre la provincia de San Luis se ubican sobre los campos de pegmatita del Conlara y La Estanzuela, cuyo trabajo principal se realiza sobre la mina "María del Huerto", donde a partir de 2017 comenzaron con las actividades de prospección. Los datos presentados por dicha empresa se basan, en su mayoría, en estimaciones históricas realizadas por Acosta (1.988) y Balmaceda y Kaniefsky (1.982), las cuales no han sido realizadas aun según el Código JORC (Código australiano para la presentación de informes de resultados de exploración, recursos minerales y reservas de mineral) [24,25].

De continuar con los estudios de prospección en el país se prevé que las cantidades informadas podrían aumentar.

1.2.2. Aplicaciones y mercado del litio

Debido a sus propiedades físicas y químicas, el litio y sus compuestos tienen aplicaciones industriales muy diversas. Además, su baja densidad y elevado potencial electroquímico estándar lo hacen esencial en diversas aplicaciones tecnológicas, tales como almacenamiento y generación de energía, para la movilidad eléctrica y el funcionamiento de dispositivos inalámbricos [14,15,21,22,26].

Según SQM (2009), las baterías ion litio (LIBs) representan la principal aplicación del Li; seguida por vidrios y cerámicas, grasas lubricantes, tratamiento de aire, colada continua, producción de aluminio, polímeros y fármacos [14,15,21,22]. Otras aplicaciones industriales de menor demanda son: en la síntesis de compuestos orgánicos y en la fabricación de productos farmacéuticos, aleaciones y resinas alquílicas [22]. En la Figura 1.2.4, puede observarse la distribución de las diferentes aplicaciones dentro del consumo mundial [14,21,22,26]; mientras que en la Figura 1.2.5, se presenta el volumen de producción mundial de litio, con excepción de Estados Unidos, expresado en toneladas de carbonato de litio equivalente "LCE" (medida de equivalencia entre litio metálico y carbonato de litio) [22].

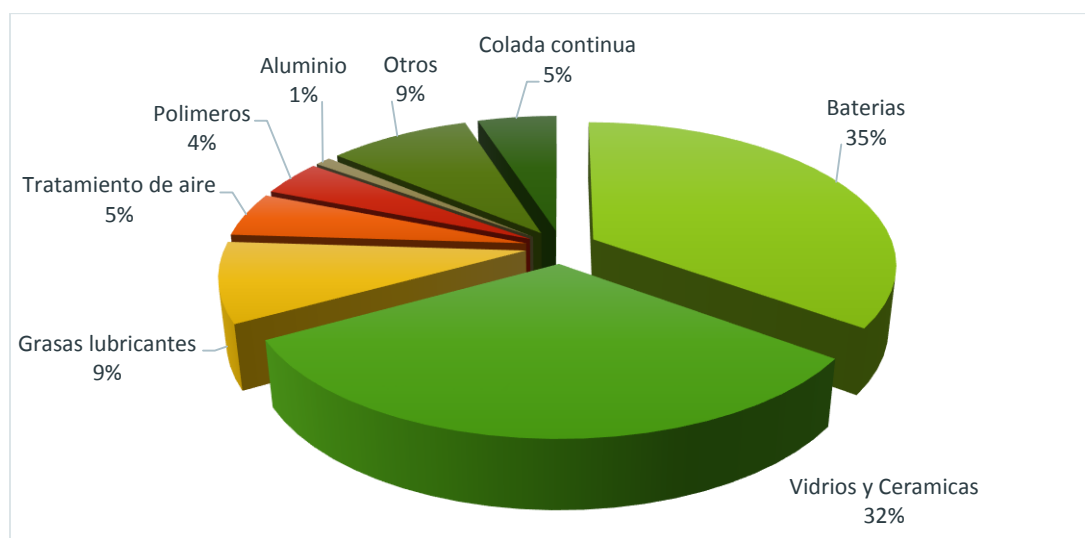


Figura 1.2.4. Aplicaciones del litio. Año 2016 [21,22,26]

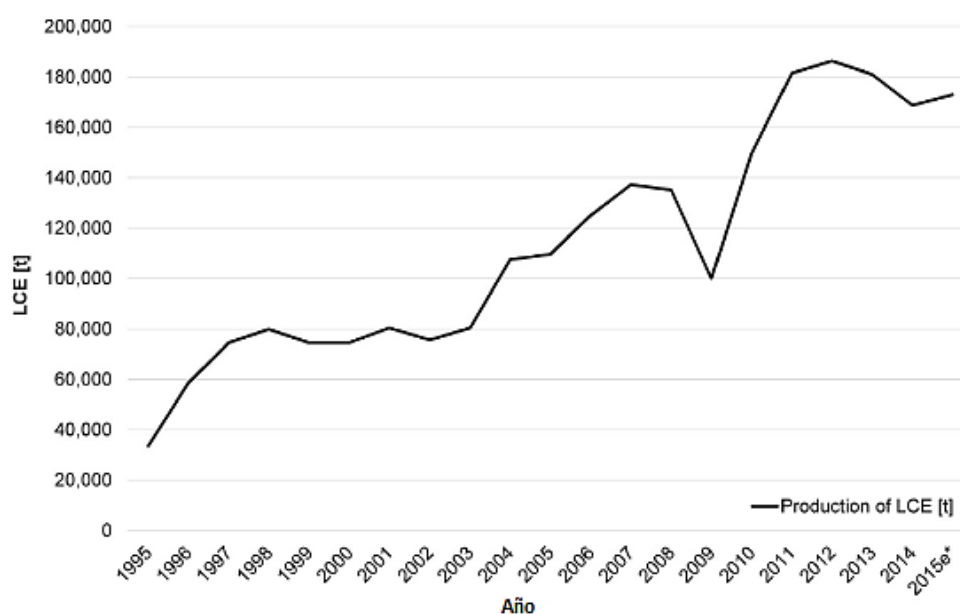


Figura 1.2.5. Producción anual de litio, excluido USA (USGS 1995-2016) [21,22,26]

La producción mundial de litio aumentó de manera constante entre 1.995 y 2.008. En 2.009, se produce una disminución notable debido a la crisis económica. Luego, en los años posteriores, hasta 2.015, el volumen de producción aumentó un 70% [22].

A continuación se describen brevemente algunas de las principales aplicaciones:

- **Baterías:** las baterías ion litio (LIB) representan el uso principal de este metal, siendo éstas empleadas como componentes de dispositivos portátiles eléctricos tales como celulares, tablets, notebooks, herramientas eléctricas, entre otros. Además, la aplicación de LIBs tiene un papel clave en el desarrollo de la industria de automóviles eléctricos (EV), dentro de las tecnologías “verdes” de baja emisión de carbono, como un sustituto al consumo de combustibles fósiles. Para el período 2.003-2.013, se observó una Tasa Anual de

Crecimiento Compuesto (TACC) muy alta, del 22,8%, producto de las muchas propiedades convenientes de las LIB [14,15,22].

Existen diferentes tipos de LiB: las baterías primarias (baterías de descarga única) contienen litio metálico como ánodo. Utilizan las propiedades de alta densidad de carga, bajo peso y larga vida, pero poseen elevados costos por unidad. Después del uso, se eliminan [22]. Este tipo de baterías representan menos del 10% del mercado LIB, el cual probablemente seguirá disminuyendo en los próximos años debido a la rápida expansión de las baterías secundarias [15,22].

Las baterías secundarias (baterías recargables) son compactas, livianas y confiables. Emplean diferentes compuestos de litio como material de electrodo. Normalmente, se utiliza hidróxido de litio (LiOH) o carbonato de litio (Li_2CO_3) y varias sales para producir el electrolito y los dos electrodos [15,22]. Se observó una TACC del 26% anual durante el período 2.002-2.013. Trabajos recientes muestran al LiF como un TACC de gran potencial a futuro en la fabricación de otro tipo de LiB, debido a su capacidad de formar compuestos ternarios altamente conductores, tales como electrodos de alta capacidad para baterías de Li del tipo LiF-Fe y, en conjunto con materiales de carbono, para mejorar el rendimiento electroquímico de ánodos [25-28]. Se prevé un gran aumento de la demanda de baterías secundarias para la próxima década, producto del rápido crecimiento de la industria de automóviles eléctricos (EV) e híbridos (HEV) [14,15,22,26].

- **Vidrios y cerámicas:** los vidrios y cerámicas se encuentran, con un 32%, en el segundo lugar de la participación de la producción total de litio en 2.016. El litio es agregado durante el proceso de producción de éstos con el fin de mejorar diferentes propiedades tales como: aumento de la resistencia mecánica, disminución de la contracción de las cerámicas finas, reducción de las temperaturas de calentamiento, disminución en los tiempos de ciclo, etc. El Li_2CO_3 , es el principal compuesto empleado en el proceso de fabricación de: esmaltes, cerámica y porcelana [22].

Según SQM, los vidrios y las cerámicas fueron los usos principales del litio hasta el año 2.005, con un 2% de TACC sobre el periodo 2.003-2.013. En el año 2013, esta fue la principal aplicación de minerales de litio, como el espodumeno y la petalita, cuyo agregado a vidrios fundidos proporciona importantes beneficios como la disminución de la temperatura de fusión y de la viscosidad en estado fundido, reducción del consumo de energía, reducción de las emisiones de NOx. Además, mejoras en la solidez de los colores y el brillo y, la resistencia [15,22].

Una problemática del litio empleado en la industria del vidrio y la cerámica es que no puede ser reciclado [15].

- **Grasas Lubricantes:** aproximadamente el 65% del total de grasas lubricantes son grasas litio [15]. Estas grasas son preparadas a partir de jabón de litio y aceites, usualmente aplicando calor y presión. De este modo, se obtienen propiedades de lubricación en un rango de alta temperatura y de buena resistencia al agua [22]. El uso de Li en la producción de grasas especiales ha disminuido durante el período 2.003-2.013, con un 3,3% de TACC.
- **Tratamiento de aire:** El litio es empleado en diferentes aplicaciones relacionadas con el tratamiento del aire: enfriamiento, secado y captura de CO_2 . En particular, el bromuro de litio (LiBr) es empleado en enfriadores industriales por adsorción, el LiCl también se utiliza

Capítulo 1: Introducción

en equipos industriales de deshumidificación y secado. El peróxido de litio (Li_2O_2) y el LiOH se utilizan como depuradores de CO_2 del aire en sistemas cerrados, como submarinos y naves espaciales [22]. En el año 2.013, esta aplicación tuvo un consumo aproximado de 1413 t litio. Durante el período 2.003-2.013, se observó un TACC negativo (-2,5%) [15].

- **Fundición:** El litio es utilizado como agente fundente en la metalurgia, ya sea como fluoruro de litio (LiF), LiOH o de Li_2CO_3 . Reduce la viscosidad de fusión mejorando el caudal en la colada continua. Por otro lado, permite disminuir el coeficiente de expansión térmica para reducir la deformación en la fundición [22].

El continuo aumento de la demanda de litio y su constante producción reflejan su gran importancia económica, por ello es que se encuentra entre los elementos estratégicamente influyentes a nivel mundial [14,22,26].

La conservación, almacenamiento y transmisión de energía renovable requiere la disponibilidad de dispositivos adecuados, tales como las LiB. El crecimiento sin precedentes de su uso en vehículos híbridos prevé que la demanda de litio aumente más de un 30% en 2.020. El papel de este elemento es vital para el cumplimiento de la demanda mundial de energía a futuro, por estos motivos el litio se ha ubicado entre los elementos críticos de energía [14,26].

Los estudios más recientes sobre las tendencias de mercado de litio (Figura 1.2.6) estiman que, probablemente, la demanda de litio aumentará en un rango entre 6% por año (escenario estándar) de alrededor de 173.000 t LCE en 2.015 a 230.000 t/año LCE, y 9% por año (escenario optimista) a aproximadamente 270.000 t de LCE en 2.020. Los principales agentes de demanda son las aplicaciones en baterías de materiales primarios (materiales de ánodo) y secundarios (materiales de cátodos) (6-12%/año) y vidrios y cerámica (8-10%/año). Si se consideran las influencias políticas que impulsan la utilización de movilidad eléctrica para la reducción de contaminantes por el uso de combustible fósil (escenario EV), puede observarse un fuerte aumento de la demanda de litio para las baterías (consumo adicional de 70.000 t LCE hasta 2.020) [22,26].

Además de la creciente demanda se debe también tener en cuenta que:

- El reciclaje no ha tenido un impacto significativo en la oferta total hasta el momento [22].
- Los depósitos de litio se concentran en un pequeño número de países [22].
- El precio de Li_2CO_3 se eleva desde 2.010 y se espera que aumente también en el corto y mediano plazo [22].
- El mercado de las baterías depende de varios parámetros de influencia, en particular de las decisiones políticas, las materias primas o las nuevas tecnologías de baterías, lo que hace difícil dar una previsión fiable del mercado del litio más allá de 2.020 [22].

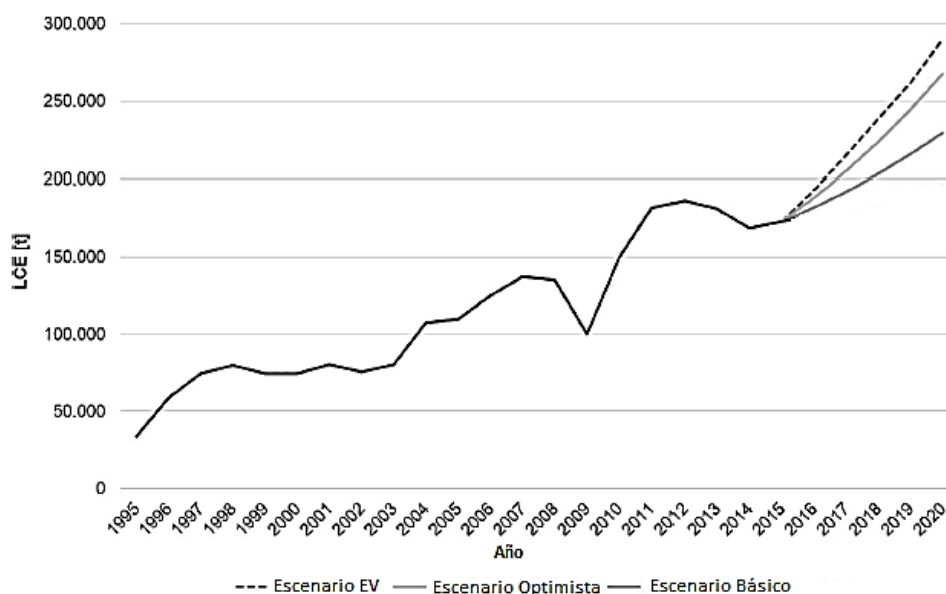


Figura 1.2.6. Escenarios para el desarrollo de la demanda del litio para 2020 [22]

Se prevé que se produzca una escasez de Li alrededor del año 2.020. La mitigación del riesgo de suministro de energía limpia requiere que la producción de Li_2CO_3 aumente 1,5 veces más que en 2.015 para el año 2.025 [14]. Esta situación requiere el procesamiento eficiente de los recursos de litio, ya sea por el procesamiento de minerales, salares, agua de mar o por el reciclaje de las baterías ion litio agotadas [14, 26].

1.3. Desarrollos científico-tecnológicos para la extracción de litio en procesamiento de minerales

El procesamiento de minerales complejos para la obtención de compuestos de litio comprende, en general, una etapa inicial de trituración mecánica, seguida por una etapa de enriquecimiento para la concentración del metal mediante técnicas como la flotación, la separación magnética, la clasificación óptica o la separación en medios de diferente densidad, para producir concentrados de entre 4 y 6% de Li_2O [14,15,21-33]. A continuación, los concentrados son utilizados para la extracción de litio empleando combinaciones de técnicas piro e hidrometalúrgicas; por ejemplo, algunos minerales deben someterse a un tratamiento térmico con el fin de modificar su estructura y convertirlos en una fase fácilmente lixiviable [14,15]. Una vez extraído el litio, se realizan etapas de separación, principalmente a través de la precipitación con el fin de eliminar las impurezas principales como Ca, Mg, Al y Fe, seguida por la concentración del Li por intercambio iónico o principalmente por evaporación [15]. Finalmente, la cristalización y la carbonatación son las técnicas más empleadas para la producción de compuestos de litio comerciales.

1.3.1. Extracción de litio a partir de espodumeno

El espodumeno es la principal fuente mineral de litio, debido a su alto contenido (2-8,3% Li_2O) y la gran cantidad de depósitos en la corteza terrestre. Sin embargo, a nivel industrial, la extracción directa de litio a partir de su fase de origen natural, α -espodumeno, no ha sido empleada debido a su resistencia al ataque de agentes químicos, ya sean gaseosos o líquidos. A los 1.050°C , este mineral sufre un cambio irreversible a la fase β -espodumeno (estructura tetragonal), con un aumento de volumen, un decrecimiento de la densidad de 3,2 a $2,4 \text{ g/cm}^3$ (decrepitación) (Figura 1.3.1) y aumento de la reactividad frente a diferentes agentes químicos [14,15,18].

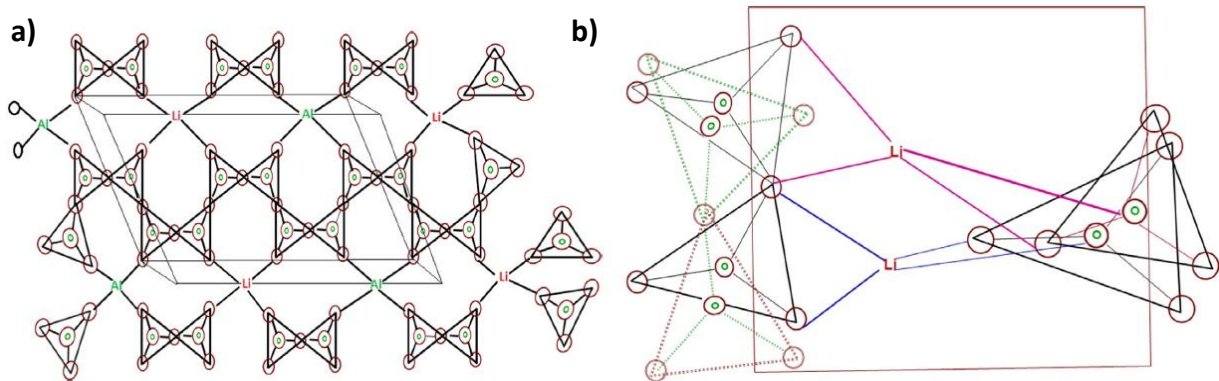
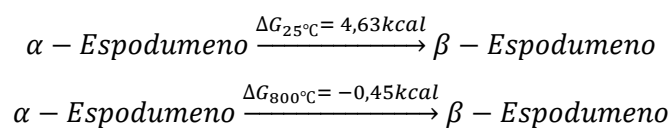


Figura 1.3.1. a) A la izquierda, estructura cristalina típica del α -espodumeno, monoclinica. b) A la derecha, estructura cristalina típica del β -espodumeno, tetragonal [14]

A continuación, se muestran los datos termodinámicos de la transición de α a β -espodumeno, donde puede observarse que este cambio no es factible a temperatura ambiente en condiciones estándar, pero se puede lograr mediante el aumento de la temperatura, como se mencionó anteriormente [14].



En la Figura 1.3.2 se observa un diagrama de Ellingham del cambio de energía libre de Gibbs en función de la temperatura, para la transformación de fase del espodumeno; el cambio de fase es posible a temperaturas superiores a los 800°C , aunque las investigaciones experimentales realizadas sugieren la conveniencia de temperaturas más altas para una conversión total, entre 1.000 y 1.100°C [14,18].

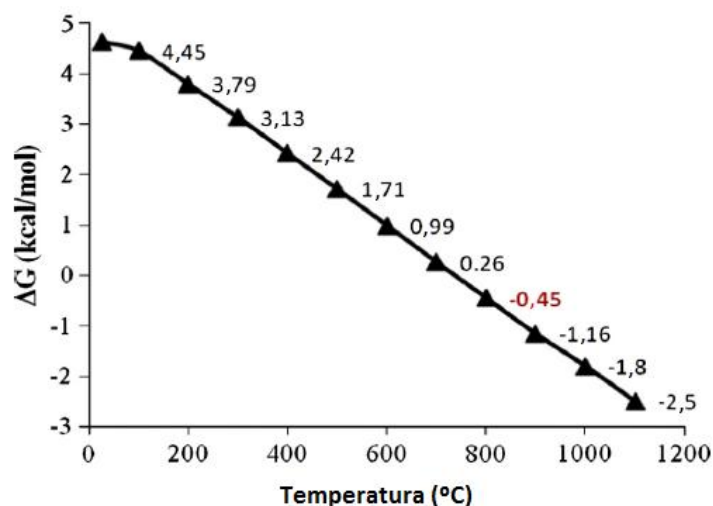


Figura 1.3.2. Diagrama de Ellingham para la transformación de fase del espodumeno [14]

Actualmente, a nivel industrial todos los procesos emplean el tratamiento térmico del mineral para transformarlo a su fase β , la cual brinda una mayor reactividad que facilita la extracción del litio [14,15,18].

A continuación, se describen brevemente los principales procesos de extracción de litio a partir de espodumeno.

1.3.1.1. Procesos de sulfatación

Uno de los primeros procesos de sulfatación estudiado fue el de calcinación de espodumeno con sales como sulfato de sodio (Na_2SO_4) y sulfato de potasio (K_2SO_4). Este método implica la trituración y molienda del mineral, y a continuación, la calcinación con sulfatos de metales alcalinos, Na_2SO_4 o K_2SO_4 , a temperaturas de 850 a 1.200°C. Aproximadamente, a los 1.170°C se produce un intercambio iónico entre los iones sodio del sulfato y los iones litio del espodumeno. El K_2SO_4 requiere una temperatura superior debido a que su punto de fusión es mayor que el del Na_2SO_4 [14]. Sin embargo, el uso de elevadas temperaturas en estos procesos produce la reacción adversa de descomposición de la sílice (SiO_2). El sulfato de litio (Li_2SO_4) es lixiviado en agua y luego, precipitado como carbonato en medios carbonatados como se muestra la ecuación 1.3.1 [14,15,18]:

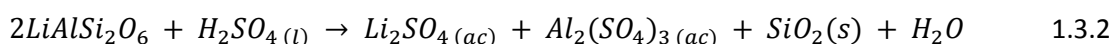


También se ha estudiado el uso de la sal sulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) para la recuperación de litio a partir de espodumeno, por tratamiento térmico del mineral a 1.040°C, y la posterior calcinación con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ a temperaturas de 150-370°C. El amoníaco (NH_3 (g)) liberado durante la reacción se absorbe en agua para la lixiviación posterior del calcinado a $\text{pH} \approx 7$, con el fin de eliminar las impurezas de Fe, Al, Mg y Ca. El lixiviado es tratado con NH_4F para precipitar el LiF y, a continuación, con ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 300°C para formar sulfato de litio (Li_2SO_4) y

Capítulo 1: Introducción

ácido fluorhídrico (HF). Finalmente, el Li_2SO_4 se procesa a 1.150°C en presencia de un gas reductor para generar LiOH, y se hace pasar CO_2 (g) por una solución de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) para producir Li_2CO_3 . La principal desventaja operativa del proceso es la cantidad de etapas necesarias para la obtención del compuesto final [14].

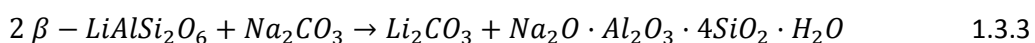
La digestión ácida, con H_2SO_4 , es el método más utilizado a nivel industrial. El α -espodumeno se trata térmicamente a 1.100 - 1.350°C para transformar el mineral a su fase β , seguido por la digestión con ácido sulfúrico concentrado a 250°C para la formación de Li_2SO_4 y sulfato ácido de litio (LiHSO_4). Luego de la digestión, se realiza una lixiviación con agua caliente donde los residuos de aluminosilicatos son removidos por filtración, y el lixiviado es tratado con cal (CaO) y soda caustica (NaOH), a pH 12, para precipitar los metales alcalinotérreos y el hierro. Luego, se repite la filtración y la solución es neutralizada con H_2SO_4 . Finalmente, se realiza una evaporación para concentrar el Li_2SO_4 seguido por la precipitación de carbonato litio, utilizando solución de carbonato de sodio (Na_2CO_3) concentrado a 90°C (ecuación 1.3.2). El Li_2CO_3 es removido por filtración o centrifugado y lavado con agua caliente para remover los restos de la solución [14,15,18].



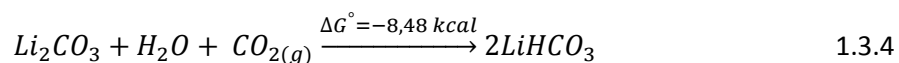
Además, también se ha estudiado la reacción sólido-gas entre el β -espodumeno y trióxido de azufre (SO_3 (g)) para la extracción de litio a 350°C . Una vez producida la reacción, el calcinado es lixiviado en agua para disolver el Li_2SO_4 junto con las impurezas. Finalmente, se precipitan las impurezas de Fe y Al a pH 7, y el Li_2CO_3 es precipitado usando Na_2CO_3 (Ecuación 1.3.1). Este proceso no es económicamente viable debido a la disolución de impurezas indeseables y la dificultad de la purificación para producir carbonato de litio de alta pureza [14].

1.3.1.2. Procesos de carbonatación

El aluminosilicato se somete a tratamiento térmico a 1.100°C hasta pasar a su fase β , luego, es calcinado con carbonato de sodio a temperaturas de entre 525 - 750°C para obtener Li_2CO_3 y un aluminosilicato de sodio, como se muestra en la ecuación 1.3.3 [14,34].



Luego, el calcinado es lixiviado con agua en presencia de CO_2 (g) para la formación de LiHCO_3 (ecuación 1.3.4), de mayor solubilidad en agua que el carbonato, permitiendo separar el aluminosilicato de sodio por filtración. La solubilidad del LiHCO_3 en solución se puede mejorar por tratamiento en autoclave con atmósfera de CO_2 (g) a 250°C , optimizando la eficiencia del proceso [14,33,35].



Capítulo 1: Introducción

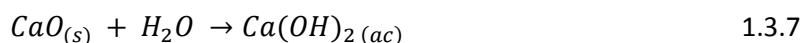
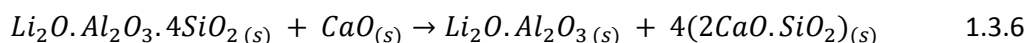
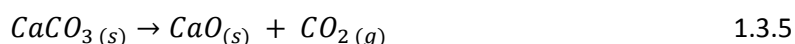
También, se ha estudiado el proceso hidrometalúrgico basado en la lixiviación a presión de β -espodumeno utilizando Na_2CO_3 en autoclave. Luego de la lixiviación, se hace burbujear $\text{CO}_2(g)$ a presión en la solución para formar LiHCO_3 soluble.

En ambos procesos los lixiviados, luego de la obtención de LiHCO_3 en solución, son filtrados para separar el residuo sólido y calentados a 90°C , aproximadamente, para la reprecipitación de Li_2CO_3 [14,15,35].

1.3.1.3. Procesos de tratamiento con cal y caliza

Se ha estudiado el proceso de extracción de litio a partir de β -espodumeno por lixiviación con cal en autoclave. El concentrado del mineral es inicialmente calcinado para pasar a su fase β , y luego, es lixiviado con CaO y agua a temperaturas de 100 a 205°C bajo presión para la obtención de LiOH . Las impurezas de Al , Fe y Mg no disueltas son extraídas por separación sólido-líquido, y finalmente, el lixiviado es sometido a evaporación para concentrar la solución en litio y luego, tratado con $\text{CO}_2(g)$ para precipitar Li_2CO_3 [14,15].

Por otra parte, el proceso de tratamiento con caliza (CaCO_3) implica la decrepitación del α -espodumeno, la descomposición de caliza y la reacción del mineral en una misma etapa. Se realiza la mezcla y molienda de la caliza con el espodumeno; la mezcla es secada en un horno y luego se calcina a 1.040°C para la obtención de un ortosilicato de calcio y un aluminato de litio junto con el exceso de cal (ecuaciones 1.3.5-1.3.8). A continuación, el calcinado es molido en un molino de bolas, y lixiviado en varias etapas para obtener LiOH . Los residuos son separados, y el lixiviado es concentrado en varias etapas mediante la evaporación al vacío para cristalizar el $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. El proceso tiene un requerimiento de energía relativamente alto y da un rendimiento de litio inferior al del proceso de digestión ácida [18].

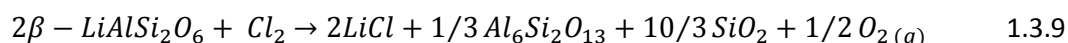


1.3.1.4. Procesos de intercambio iónico con sales orgánicas de sodio o potasio

Se ha estudiado el proceso de obtención de carbonato de litio a partir de la calcinación de β -espodumeno y mezclas de acetato o formiato de sodio con Na_2CO_3 a 400°C , aproximadamente, durante una hora. El calcinado obtenido es lixiviado en agua y filtrado para la eliminación de los residuos sólidos. Finalmente, se realiza la concentración del lixiviado por evaporación para precipitar Li_2CO_3 . Hasta el momento, este proceso ha sido escalado sólo en planta piloto [15,18,39].

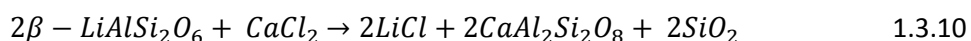
1.3.1.5. Procesos de cloración

El $Cl_{2(g)}$, debido a su alta reactividad, es un agente clorante efectivo para los silicatos metálicos. La cloración del β -espodumeno se realiza en reactor de lecho fijo con un caudal de cloro gaseoso puro a temperaturas de 1.000-1.100°C. La reacción produce LiCl, mullita ($Al_6Si_2O_{13}$) y cristobalita (SiO_2) (ecuación 1.3.9), con una energía de activación aparente 359 kJ/mol [14,35,37].



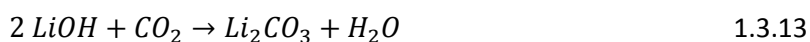
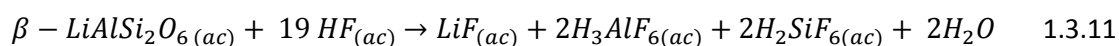
La muestra experimenta pérdidas de masa durante la cloración debido a la volatilización del LiCl y de los cloruros formados por las impurezas presentes en el mineral. La extracción de litio como LiCl se completa a 1.100°C y un tiempo de reacción de 150 minutos. Algunas de las desventajas de este proceso son su complejidad y la necesidad de equipamientos con alta resistencia a la corrosión. Además, el producto obtenido debe ser tratado mediante destilación para eliminar los cloruros formados a partir de las impurezas que podrían acompañar al mineral [14,36,37].

Otro proceso estudiado es de la calcinación de β -espodumeno con $CaCl_2$ como agente clorante, para la obtención de LiCl. Ambos sólidos son mezclados y luego son calcinados en un reactor de lecho fijo a 900°C por 120 minutos. La reacción comienza a producirse a los 700°C, aproximadamente, produciendo LiCl, anortita ($CaAl_2Si_2O_8$), wollastonita ($CaSiO_3$), y sílice amorfa (SiO_2) como se observa en la ecuación 1.3.10 [15,38].



1.3.1.6. Procesos de fluoración

La fluoración de espodumeno ha sido investigada recientemente. El mineral es calcinado a 1.040°C para transformarlo a su fase β , y posteriormente, es lixiviado en reactor de PVC con ácido fluorhídrico 7% v/v a 75°C con agitación continua por 10 minutos (ecuación 1.3.11). Luego, el lixiviado es tratado con NaOH para precipitar criolita (Na_3AlF_6) y hexafluorosilicato de sodio (Na_2SiF_6), como subproductos comerciales del proceso, y simultáneamente transformar el litio en LiOH soluble (ecuación 1.3.12). Finalmente, el lixiviado es concentrado por evaporación y se hace burbujear $CO_{2(g)}$ para precipitar Li_2CO_3 (ecuación 1.3.13) [14,15,40,41].



Capítulo 1: Introducción

En el año 2014, se presentó la primera patente de fluoración hidrometalúrgica de α -espodumeno para la extracción de litio. El proceso implica la lixiviación del aluminosilicato a temperaturas de entre 75-220°C con HF concentrado o mezclas de NaF o KF, NH_4HF_2 o CaF_2 y un ácido, por ejemplo HCl, H_2SO_4 , HNO_3 y $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, para generar HF in situ. A continuación, el lixiviado es tratado para precipitar los subproductos con, por ejemplo, NaOH para obtener Na_3AlF_6 y Na_2SiF_6 , y simultáneamente transformar el LiF en LiOH en solución (Ecuación 1.3.12). Finalmente, el lixiviado es concentrado por evaporación, y luego, se le hace burbujear $\text{CO}_2(\text{g})$ para precipitar carbonato de litio (ecuación 1.3.13) [14,15,40,41]. El proceso también es útil para obtener subproductos comerciales tales como Na_3AlF_6 , Na_2SiF_6 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaF_2 , K_2SiF_6 , $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [42].

1.3.2. Extracción de litio a partir de lepidolita, ambligonita, petalita y zinwaldita

Se han realizado diferentes estudios sobre la extracción de litio de minerales tales como lepidolita ($\text{K}[\text{Li},\text{Al}]_3[\text{Al},\text{Si}]_4\text{O}_{10}[\text{F},\text{OH}]_2$), ambligonita (LiAlPO_4F), petalita ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$) y zinwaldita [$\text{KLiFeAl}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$]. En la tabla 1.3.1 puede observarse un resumen de dichos procesos.

Mineral	Condiciones experimentales	Tratamiento térmico;Lixiviación	Resultados	Ventajas	Desventajas
Lepidolita	Digestión con H_2SO_4 a 700°C	Lixiviación con agua a temp. ambiente.	Recuperación: 90% Li.	Baja temperatura de calcinación	Baja eficiencia de lixiviación
	Calcinación con $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{CaCl}_2$ a 880°C	Lixiviación con agua a temp. ambiente por 30 min.	Recuperación: 90% Li. Pureza: 99.5% Li_2CO_3	Baja temperatura de calcinación	~10% de pérdida del Li
	Calcinación con Na_2SO_4 con/sin CaO, K_2SO_4 a 850°C	Lixiviación con agua a temp. ambiente por 30 min.	Recuperación: 91,61% Li. Pureza: 99.5% Li_2CO_3	Pureza del carbonato del 99.5%	La formación de CaF_2 puede disminuir la lixiviación.
	Calcinación con vapor a 880°C	Lixiviación a presión con hidróxido de calcio a 170°C	Recuperación: 98.9% Li Pureza:99.9% Li_2CO_3	Li_2CO_3 obtenido de grado electroquímico	Consumo de energía
	Calcinación con NaCl+ CaCl_2 a 880°C por 30 min	Lixiviación con agua a 60°C por 30 min	Recuperación: 92.86% Li	La temperatura de calcinación disminuye debido al efecto combinado de NaCl + CaCl_2	Temperatura de lixiviación relativamente alta
	Calcinación con Na_2SO_4 a 1000°C por 30 min	Lixiviación con agua a 85°C por 3h	Recuperación: 90.4%, Li	Agente de calcinación muy barato	La formación de silicato disminuye la recuperación de Li
	Calcinación con FeSO_4 a 850°C	Lixiviación con agua a 20°C	Recuperación: 93/85% Li (Sistema cerrado/abierto)	Más del 90% de recuperación de Li lograda a temperatura ambiente	La formación de aluminatos de litio disminuye la recuperación
	Calcinación con(FeS)- CaO a 750°C	Lixiviación con agua a 50°C, relación S/L5:1	Recuperación:81% Li	Bajo consumo de energía	Eficiencia de lixiviación muy baja
	Digestión con H_2SO_4 (100–200°C) seguido por calcinación	Lixiviación con agua a temp. ambiente	Recuperación: 95% Li	Posee potencial comercial	Consumo de energía
	Digestión con NaOH a 93°C	Lixiviación con H_2SO_4	Recuperación: 83% Li	Impurezas separadas por la lixiviación	Baja recuperación de Li comparativamente

Ambliogonita	Tratamiento térmico a 950°C con yeso y cal	Lixiviación con agua	Recuperación: 97% Li	Alta recuperación de Li	Dificultades de comercialización
	Reacción sólido-gas con (SO ₃) a 900°C	Lixiviación con agua a temp. ambiente	Recuperación: 67% Li	El SO ₃ es formado in situ durante el tostado	Baja recuperación
Petalita	Decrepitación a 1100°C y digestión con H ₂ SO ₄	Lixiviación con agua a 50°C	Recuperación: 97% Li	Alta recuperación de Li	Consumo de energía
Zinnwaldita	Sinterización con CaSO ₄ y Ca(OH) ₂ a 850–975°C	Lixiviación con agua a 90°C por 10 min	Recuperación: 87–93%Li	Tiempo de lixiviación 10 min	Eficiencia de lixiviación baja
	Sinterización con CaSO ₄ and Ca(OH) ₂ a 950°C	Lixiviación con agua a 90°C por 10 min	Recuperación: 96% Li	Li ₂ CO ₃ es adecuado para uso directo	Temperatura de lixiviación alta
	Calcinación con CaCO ₃ a 825°C por 60 min.	Lixiviación con agua a 85°C por 30 min	Recuperación: 90% Li	La pureza del producto es alta adecuada para LIB	Eficiencia de lixiviación del 90%
	Sinterización con CaCO ₃ a 835°C por 60 min.	Lixiviación con agua a 95°C por 60 min	Recuperación: 85% Li	Agente de sinterizado económico	Formación de fase vítrea disminuye la eficiencia de la lixiviación

Tabla 1.3.1. Resumen de los principales procesos de extracción de lepidolita, ambliogonita, petalita y zinnwaldita [14,15]

1.4. Objetivos del trabajo de investigación y desarrollo

Los objetivos de este trabajo de investigación y desarrollo son:

- Desarrollar un nuevo proceso de fluoración por vía seca de del mineral α -espodumeno con NaF.
- Extraer, bajo la forma de LiF, el litio contenido en el mineral.
- Optimizar las variables operativas del proceso de extracción de Li de modo de reducir la temperatura de trabajo requerida para la producción de LiF mediante un proceso pirometalúrgico.
- Obtener la información experimental necesaria que permita seleccionar una metodología adecuada para la separación del LiF de los subproductos generados durante el proceso de fluoración directa con α -espodumeno.
- Transferir los resultados al sector científico y tecnológico mediante publicaciones en revistas internacionales, participación en congresos e interacción con otros grupos de investigación.

1.4. Referencias

1. Rosenqvist T. "Principles of Extractive Metallurgy". 2da edición, Tapir Academic Press, Trondheim, 2004.
2. Delgado E. L. "La importancia de la investigación científico tecnológica en la metalurgia". Revista del instituto de investigación de la facultad de geología, minas, metalurgia y ciencias geográficas 1, 1.1998.
3. "Металлургия", The Great Soviet Encyclopedia, 1979.

Capítulo 1: Introducción

4. Habashi F. "Principles of Extractive Metallurgy: General Principles", Vol. I. Gordon and Breach Science Publisher S.A., USA, 1969.
5. Hiskey B. "Metallurgy, Survey", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
6. Habashi F. "Principles of extractive metallurgy: Amalgam and Electrometallurgy", Vol. 4. Gordon and Breach Science Publisher S.A., USA, 1969.
7. Arenas G.C. "Introducción a la hidrometalurgia". Universidad de Atacama, Copiapó, Chile, 2007.
8. Habashi F. "Principles of Extractive Metallurgy: Hydrometallurgy", Vol. II. Gordon and Breach Science Publisher S.A., USA, 1969.
9. Habashi F. "Principles of Extractive Metallurgy: Pyrometallurgy", Vol. II. Gordon and Breach Science Publisher S.A., USA, 1969.
10. Gupta C. K. "Chemical metallurgy: Principles and practice". Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
11. Thorat D.D., Tripathi B.M., Sathiyamoorthy D. "Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride". Hydrometallurgy 109, 18–22. 2011.
12. Rimkevich V. S., Pushkin A. A., Malovitskii Y. N., Dem`yanova L. P., Girenko I. V. "Fluoride Processing of Non-Bauxite Ores". Russian Journal of Applied Chemistry 82, 6–11. 2009.
13. Kemp D. and Cilliers A.C. "Fluorination of Rare Earth, Thorium and Uranium Oxides and Phosphates from Monazite: A Theoretical Approach". Advanced Materials Research 1019, 439-445. 2014.
14. Pankaj K. Choubey, Min-seuk K., Rajiv R. Srivastava, Jae-chun Lee, Jin-Young Lee. "Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources". Minerals Engineering 89, 119–137. 2016.
15. Chagnes A., Swiatowska J. "Lithium Process Chemistry: Resources, Extraction, Batteries, and Recycling". Elsevier, USA, 2015.
16. Housecroft C. E., Sharpe, A. G. "Química inorgánica". 2da Edición. Pearson Educación S.A., Madrid, 2006.
17. Krebs R. "The history and use of our earth's chemical elements: A reference guide". 2da Edición, Greenwood Press, Londres, 2006.
18. Habashi F. "Handbook of extractive metallurgy", Vol. IV. Wiley-VCH, República Federal de Alemania, 1997.
19. Rayner Canham G. "Química Inorgánica Descriptiva". 2da Edición, Pearson Educación, México, 2000.
20. Garret D.E., "Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride", Vol. I. Elsevier Ltd., UK, 2004.
21. Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO). 2009.
22. Martina G., Rentsch L, Höck M., Bertau M., "Lithium market research – global supply, future demand and price Development". Energy Storage Materials 6, 171–179. 2017.

Capítulo 1: Introducción

23. Angelelli V., Rinaldi C.A. "Yacimientos de Minerales de Litio de las provincias de San Luis y Córdoba". Informe N° 91 CNEA, Buenos Aires, 1963.
24. http://www.latinresources.com.au/Catamarca_Argentina
25. http://www.latinresources.com.au/San_Luis_Argentina
26. Jaskula, B.W. "Lithium [Advance Release] USGS". Minerals Yearbook. <<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2013-lithi.pdf>>. 2013.
27. Das B., Pohl A., Chakravadhanula V.S.K., Kübel C., Fichtner M. "LiF/Fe/V₂O₅nanocomposite as high capacity cathode for lithium ion batteries" Journal of Power Sources. 267, 203-211. 2014.
28. Aigueperse J., Mollard P., Devilliers D., Chemla M., Faron R, Romano R., Cuer J. "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Fluorine Compounds, Inorganic". Wiley-VCH, 2000.
29. Yang Y., Wang Z., Zhou R., Guo H., Li X. "Effects of lithium fluoride coating on the performance of nano-silicon as anode material for lithium-ion batteries". Materials Letters 184, 65-68. 2016.
30. Yang Y., Wang Z., Yan G., Guo H., Wang J., Li X., Zhou Y., Zhou R. "Pitch carbon and LiF co-modified Si-based anode material for lithium ion Batteries". Ceramics International 43, 8590-8595. 2017.
31. Banks M.K., McDaniel W.T., Sales P.N. "A method for concentration of North Carolina spodumene ores". Mining Engineering Trans, 181-186, 1953.
32. Siame E, Pascoe D. "Extraction of lithium from micaceous waste from China clay production". Mineral Engineering 24, 1595-1602. 2011.
33. Brand F, Haus R. "New concepts for lithium minerals processing". Mineral Engineering 23, 659-661.2010.
34. Archarnhault M., Quebec Q., Olivier C.A. "Carbonatizing Roast of Lithium Bearing Ores". US Patent 3380802.1968.
35. Chen Y., Tian Q., Chen B., Shi X., Liao T. "Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process". Hydrometallurgy 109, 43-46, 2011.
36. Barbosa L.I., Valente G., Orosco R.P., Gonzalez J.A. "Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas". Mineral Engineering 56, 29-34. 2014.
37. Barbosa L.I., Valente G., Orosco R.P., Gonzalez J.A. "Kinetic study on the chlorination of spodumene for lithium extraction with Cl₂ gas. Thermochim. Acta 557, 61-67. 2013
38. Barbosa, L.I., Gonzalez, J.A., Ruiz, M. "Extraction of lithium from β -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride". ThermochimicaActa 605, 63-67. 2015.
39. Peterson J.A. "Process for recovering lithium values". US patent 2924507. 1960.
40. Rosales G.D., Ruiz M., Rodriguez M.H. "Alkaline metal fluoride synthesis as a subproduct of β -spodumene leaching". Hydrometallurgy 139, 73-78. 2013.
41. Rosales G.D., Ruiz M., Rodriguez M.H. "Novel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF". Hydrometallurgy 147-148. 1-6. 2014.

Capítulo 1: Introducción

42. Rodriguez M., Rosales G. D., Ruiz M. "Process for obtaining lithium from aluminosilicates and intermediate compounds". US Patent 20170022068. 2017.

Capítulo II: Técnicas de caracterización

2.1. Difractometría de rayos X (DRX)

La difractometría de rayos X es una técnica experimental destinada al estudio y el análisis de materiales sólidos, basada en el fenómeno de difracción de los rayos X. Cuando un haz de radiación X atraviesa un material cristalino, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir una difusión. Los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal generando interferencias tanto constructivas como destructivas entre ellos, debido a que las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación [1-5].

2.1.1. Fundamentos de la técnica

Al incidir un haz de rayos X con un ángulo θ sobre la superficie de un cristal, una parte de este es reflejada con el mismo ángulo por la capa de átomos de la superficie. La parte del haz que no es dispersada, penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente, una fracción es difundida y la otra penetra, y así sucesivamente (Figura 2.1.1) [1]. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz. Para que la difracción de rayos X se produzca debe cumplirse que:

- la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación.
- los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

En la Figura 2.1.1, puede observarse como al chocar un haz monocromático de radiación X contra la superficie del cristal, la difusión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en los puntos O , P y R . Si la distancia

$$AP + PC = n\lambda$$

donde: n es un número entero, la radiación difundida está en fase en los puntos OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero

$$AP = PC = d \sin \theta$$

donde d es la distancia interplanar del cristal. Por lo tanto, las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz a un ángulo θ son:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 2.1$$

donde: n es el orden de difracción, numéricamente igual a la diferencia de camino medido en longitudes de onda; θ es el ángulo de Bragg (ángulo entre los rayos X incidentes y los planos de difracción) y d es la distancia interplanar [1-5].

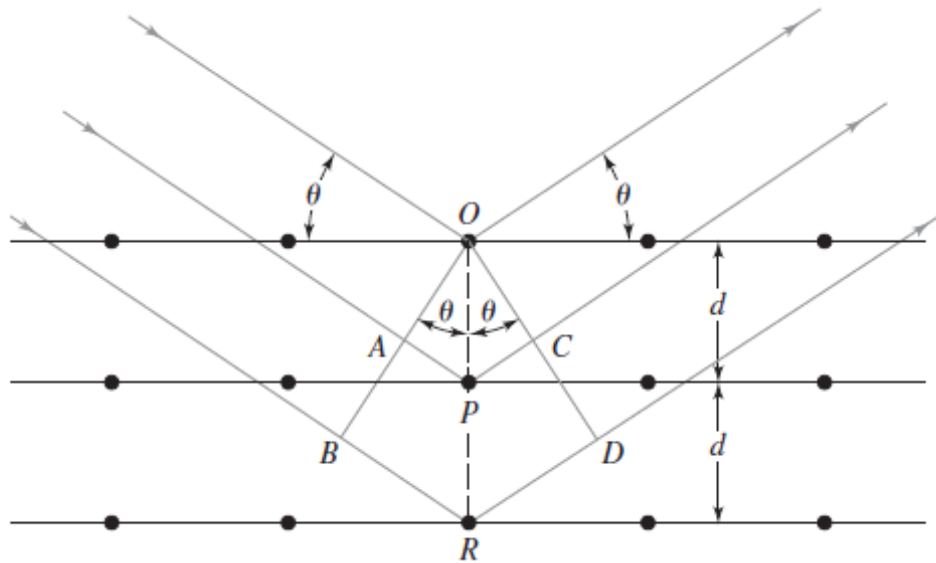


Figura 2.1.1. Difracción de rayos X en un cristal [1]

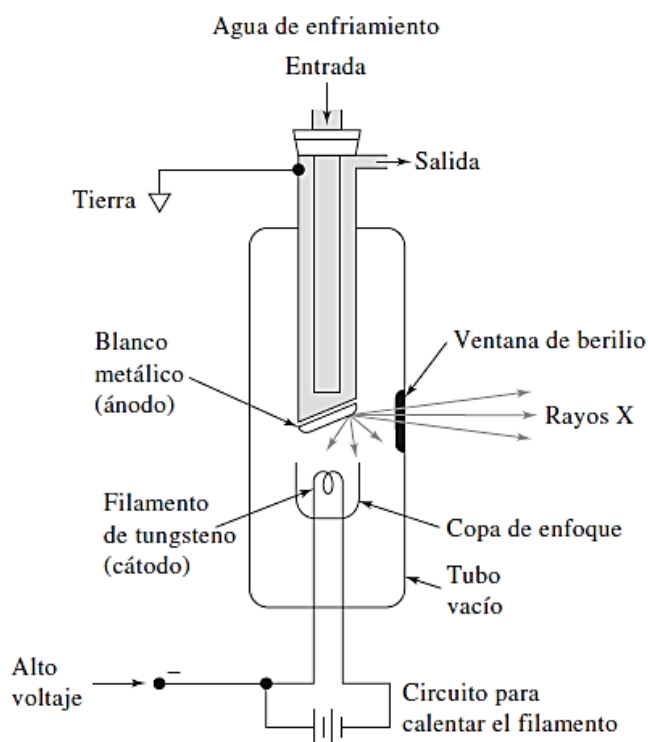
La ecuación 2.1 es la “Ecuación de Bragg”, que describe la distribución espacial de los máximos de difracción considerando a los planos reticulares como reflectantes (ángulo de incidencia igual al de emergencia) [1-5]. Los rayos X parecen ser reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia cumple con la condición:

$$\text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Para todos los demás ángulos se producen interferencias destructivas.

2.1.2. Equipo de DRX

La fuente más común de rayos X es el tubo de rayos catódicos, o tubo de Coolidge. Conformado por un tubo con alto vacío (10^{-7} mm Hg) en el cual se encuentra instalado un cátodo y un ánodo. El ánodo consiste en un bloque metálico, generalmente de cobre, con un blanco metálico depositado o incrustado sobre la superficie del bloque que puede ser de W, Cr, Cu, Mo, Rh, Sc, Ag, Fe o Co. El cátodo es una espiral de tungsteno, suficientemente resistente como para soportar la fuerte atracción que se produce entre el cátodo y el ánodo debido a la diferencia de potencial que se aplica entre ambos. Un esquema de dicho dispositivo puede observarse en la Figura 2.1.2 [1,3-5].



2.1.2. Esquema de un tubo de rayos X [1]

El sistema está compuesto por circuitos separados, empleados para calentar el filamento y para acelerar los electrones hacia el blanco. El circuito de calentamiento permite controlar la intensidad de los rayos emitidos, mientras que el voltaje de aceleración determina la energía o la longitud de onda [1,3-5].

El cátodo se pone incandescente haciendo circular una corriente eléctrica, y entre el ánodo y el cátodo se aplica una diferencia de potencial de varios miles de voltios. De esta forma, los electrones emitidos por el filamento son acelerados en dirección al ánodo. El filamento está rodeado por una pantalla metálica denominada focalizador, abierto únicamente en la dirección de salida deseada, que se mantiene con un potencial negativo para que pueda repeler todos los electrones que no se dirijan hacia el ánodo. Los electrones al llegar a la placa colisionan con ella y se produce la emisión de rayos X en todas direcciones [1,5].

Aplicando el voltaje suficiente se producirá un espectro continuo en todas las longitudes de onda, denominado “radiación blanca”. Superpuestas a ésta, aparecen líneas de radiación que son características del metal usado como ánodo. Estas líneas, de mayor intensidad que la radiación blanca cuando el voltaje es alto, tienen varias longitudes de onda, las cuales pueden seleccionarse a través de un filtro. Una vez elegida la λ de radiación monocromática, ésta será la que incidirá sobre la muestra [1,3].

El monocromador consta de un par de colimadores del haz con la misma finalidad que las rendijas en un instrumento óptico. Los colimadores de rayos X contienen, normalmente, una serie de placas o tubos metálicos poco espaciados que absorben todos los haces de radiación, excepto a los que son coherentes [1,3-5].

Capítulo II: Técnicas de caracterización

El detector de centelleo consta de un cristal transparente que adsorbe la radiación incidente y emite fotones de radiación fluorescente. Los destellos de luz producidos en el cristal centellador se transmiten al fotocátodo de un tubo fotomultiplicador y se convierten en impulsos eléctricos que se pueden amplificar y contar [1].

En la Figura 2.1.3 se presenta un esquema del equipo de difracción.

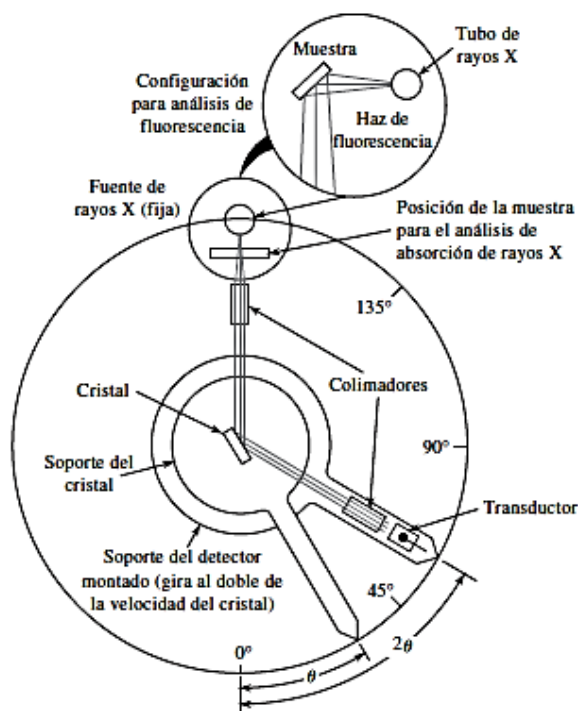


Figura 2.1.3. Esquema del equipo de difracción de rayos X [1]

2.1.3. Método de polvos

El método de polvos es la técnica de difracción que permite abordar el estudio cristalográfico de las especies que no se presentan, o que no es posible obtener, en forma de monocristales. Para lograr que las partículas que componen la muestra se encuentren en diferentes orientaciones con respecto al haz incidente, esta debe ser pulverizada a un tamaño menor a ($\sim 45 \mu\text{m}$). Además la muestra que se coloca en la cámara de polvo, generalmente se la hace girar durante la exposición [4].

La desorientación relativa entre los numerosos cristalitas que componen la muestra hace que en los diagramas de difracción quede reflejada la identificación de las fases cristalinas de la muestra, tanto cualitativamente como cuantitativamente [2,4].

Una de las metodologías utilizadas para el análisis por el método de polvos es la técnica de Debye-Scherrer. Consiste en colocar la muestra en una cámara cilíndrica dentro de un capilar y, alrededor de éste, colocar una película fotográfica con dos perforaciones alineadas, a través de las cuales pasa el haz incidente. El revelado de la película permitirá observar una serie de líneas curvas correspondientes a la intersección de los conos de difracción.

Capítulo II: Técnicas de caracterización

Otra forma de análisis mediante el método de polvos, consiste en el uso de contadores electrónicos como el que se esquematiza en la Figura 2.1.4. En este caso, se utiliza un goniómetro sobre el cual se ubica un portamuestra de forma plana con la muestra. La fuente de emisión de rayos X permanece fija. El detector de centelleo y el portamuestra giran; el primero barriendo un ángulo 2θ y el segundo un ángulo θ , de modo que el ángulo formado entre la muestra y el haz incidente sea igual al ángulo reflejado, que ingresa normal al detector. De esta manera, dada la orientación al azar de los cristales que componen el polvo, existirán algunos de ellos cuyos planos de "reflexión" sean paralelos al plano superior del portamuestra y, por lo tanto, en condiciones de cumplir con la Ley de Bragg [1-5].

Los parámetros tales como fuente de emisión (tipo de ánodo), el voltaje y el amperaje del tubo, los filtros, las rendijas, la velocidad de barrido y la sensibilidad del detector, pueden ser controlados por el operador. Los máximos correspondientes a los planos que satisfacen la Ley de Bragg, pueden registrarse en función de 2θ o del valor de longitud de onda de la fuente de rayos X.

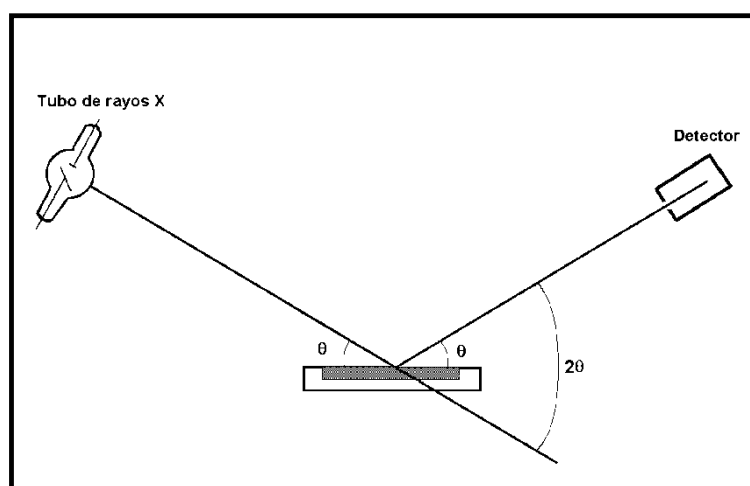


Figura 2.1.4. Contador electrónico para difracción de polvos

Las ventajas del uso del goniómetro, respecto de la película fotográfica, se deben a la posibilidad de cuantificar la intensidad de los picos correspondientes a las distintas fases que componen la muestra y aprovechar así esta variable para realizar, además, el análisis cuantitativo [1-5].

El difractograma de un determinado sólido cristalino estará formado por una serie de líneas o picos muy agudos de distinta intensidad, para cada valor angular. La ubicación en cuanto a la posición angular, dependerá únicamente del espacio "d", como indica la ecuación de Bragg; en tanto que la intensidad del pico, será función de la simetría en la distribución de las unidades estructurales del sólido dentro de la celda unitaria. De esta manera, el difractograma de rayos X de un determinado sólido cristalino, será más o menos diferente de una sustancia a otra si sus estructuras cristalinas son más o menos diferentes. Por lo tanto, éste es un importante método de análisis cuali y cuantitativo, y a la vez, un método para determinar qué estructura cristalina posee un sólido.

2.1.4. Equipamiento utilizado

Los análisis por difracción de rayos X para este trabajo fueron realizados un equipo Rigaku, modelo D-Max III C. La fuente de emisión de rayos X utilizada fue un ánodo de Cu de $\lambda = 0,15418$ nm y filtro de Ni. Este equipo cuenta con sistemas de regulación de ventanas y de la velocidad y tipo de barrido (continuo y discontinuo); control de paso en la adquisición de datos; regulación de la sensibilidad del detector; alineación automática del goniómetro con sustancias patrones y, como componente auxiliar, un software provisto por Rigaku que permite la grabación y el graficado de los datos de adquiridos; la búsqueda automática de las fichas JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) coincidentes con el difractograma obtenido; la cuantificación de una sustancia usando patrones de concentración conocida; la indexación de picos; el análisis de parámetros de red y el análisis de tamaños de partícula mediante la ecuación de Scherrer.

Las condiciones operativas utilizadas fueron: lámpara de Cu operada a 30 kV y 20 mA; filtro de Ni; lectura continua; ventana divergente 1° ; receptor 0,15 mm.; dispersión 1° ; velocidad de barrido $3^\circ/\text{min}$ y un paso en la adquisición de datos $2\theta = 0,05^\circ$.

2.2. Fluorescencia de rayos X (FRX)

La fluorescencia de rayos X es una técnica no destructiva que permite los análisis cuali y cuantitativos en diversos tipos de muestra ya sea en estado líquido o sólido.. Los elementos de la muestra se excitan irradiándola con un haz de rayos X, procedente de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva. Como consecuencia de la absorción del haz primario, emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos. Se trata de una herramienta eficaz para determinaciones cuantitativas rápidas de todos los elementos, excepto los más ligeros, y la identificación cualitativa de elementos cuyos números atómicos son mayores que el del oxígeno (>8) [3,6].

2.2.1. Fundamentos de la técnica

Los electrones se encuentran en los átomos distribuidos en distintos niveles y subniveles de energía, ocupando primero aquéllos de menor energía. A este estado de mínima energía del átomo se le denomina estado fundamental. Si se bombardea los átomos con un haz de electrones o con fotones de rayos X, una pequeña parte de la energía es consumida en la producción del espectro característico de rayos X de los elementos que componen la muestra bombardeada. El proceso de producción de este espectro característico puede esquematizarse del modo siguiente (Figura 2.2.1):

- **Excitación:** el choque del electrón o fotón X incidente y un electrón de las capas internas del átomo, produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado de excitado.
- **Emisión:** este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de los niveles más externos para cubrir la vacancia producida. Durante este proceso, hay una emisión de energía

Capítulo II: Técnicas de caracterización

(que es igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico) en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X.

A la excitación producida por el bombardeo de electrones se le denomina excitación primaria, y a la radiación obtenida se le llama radiación X primaria. Los tubos de rayos X son fuentes de la radiación X primaria.

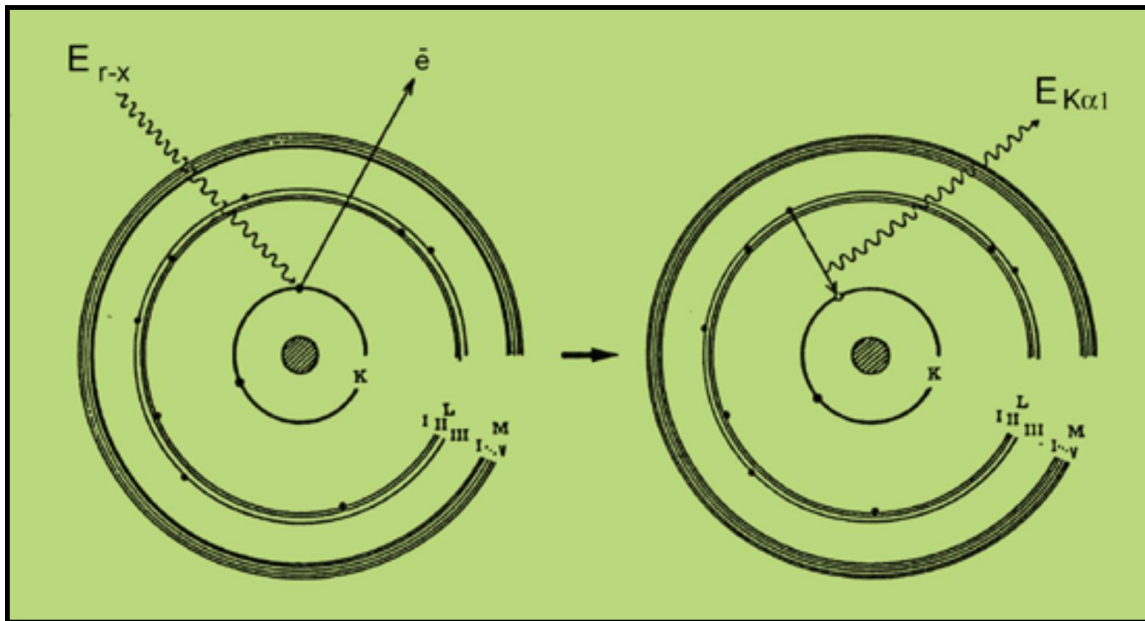


Figura 2.2.1. Proceso de fluorescencia

Al proceso de excitación con radiación X se le denomina excitación secundaria, y a la radiación producida se le denomina radiación secundaria. Este tipo de radiación característica es la que se utiliza para el análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X. Debido a que las energías de los distintos niveles electrónicos son características para cada elemento, también lo es la radiación X emitida por éste [5].

Cuando la energía de los electrones que inciden sobre un átomo es igual o mayor que la energía del nivel K, puede producirse la expulsión de un electrón de dicha capa K, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a una serie de radiaciones características con longitudes de ondas similares que constituyen la serie K (denominadas $K\alpha$, $K\beta$,...). Dicha serie es la de mayor energía (menor longitud de onda). Si la vacante se produce en alguno de los subniveles de la capa L, las transiciones de electrones desde niveles superiores dan lugar a las radiaciones características de la serie L ($L\alpha$, $L\beta$, ...). Y de igual modo para la capa M (Figura 2.2.2) [5].

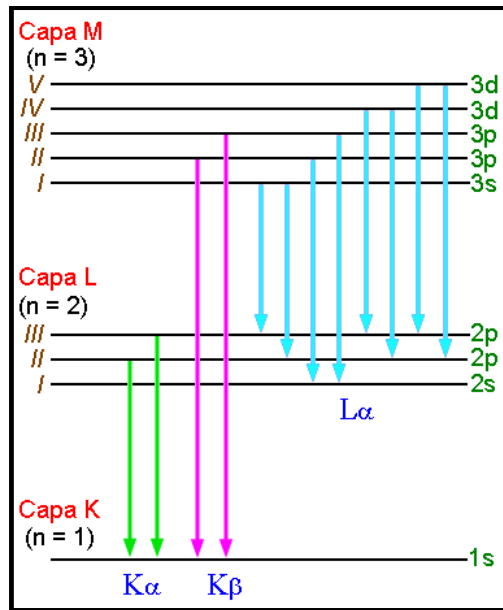


Figura 2.2.2. Transiciones energéticas en las distintas capas del átomo

El número de radiaciones características posibles para cada elemento es grande, pero en la práctica la intensidad de muchas de ellas es muy pequeña (probabilidad muy pequeña de que se produzca la transición electrónica que las origina) y no pueden ser registradas por los equipos de medida. Además, el número de radiaciones que se registran se limita aún más, debido a que la diferencia de energía entre algunas de ellas es tan baja que no permite diferenciarlas. Por lo tanto, en la práctica, el espectro característico de un elemento se deduce a partir de dos o tres radiaciones de la serie K, y con cuatro a diez de la serie L. Las radiaciones de la serie M en la zona normal de trabajo únicamente suelen aparecer para los elementos más pesados [3,5].

El espectro de emisión fluorescente es analizado con el fin de identificar los elementos que lo produjeron. Para ello, esta radiación es difractada en un cristal analizador de espaciamiento interplanar d conocido. En este cristal se produce la difracción de los rayos X fluorescentes provenientes de la muestra, en función de la longitud de onda y, por ende, de la energía del fotón. El fenómeno de difracción debe satisfacer la Ley de Bragg (Ecuación 2.1) [3,5].

La radiación difractada por el cristal analizador, que cumple con la Ley de Bragg, puede ser captada por dos tipos fundamentales de detectores, los de centelleo y los de flujo de gases.

La energía fotónica que llega al detector es traducida a corriente eléctrica y amplificada, para luego ser llevada a un registrador, donde cada impulso eléctrico determina un pico en el registro gráfico obtenido. Cada uno de los picos le corresponde un valor de longitud de onda λ o de ángulo θ determinado, dando lugar así al espectro de líneas que contiene todas las transiciones posibles, propias del elemento y del tipo de transición que ocurre. Esta circunstancia permite la identificación de los elementos y hace de este instrumento una herramienta versátil para el análisis cualitativo. Existen tablas y programas computacionales que proveen información sobre los valores de energía, longitud de onda y ángulo de difracción, correspondientes a las líneas características de cada elemento, según el tipo de cristal de difracción utilizado [3,5].

Por otro parte, pueden realizarse análisis cuantitativos mediante la medición de la intensidad máxima de un pico correspondiente a un elemento en particular. La intensidad es proporcional

Capítulo II: Técnicas de caracterización

a la cantidad del elemento presente en la muestra, siempre que no existan efectos de interferencias de refuerzo o de absorción. Para esta determinación pueden utilizarse diversas metodologías. Una de ellas consiste en medir la intensidad de una determinada línea de emisión, que por lo general es la más intensa y compararla con aquellas originadas por patrones de composición perfectamente conocida.

Los efectos de refuerzo-absorción conducen a resultados erróneos. Este problema se soluciona mediante la estimación de coeficientes que expresan la influencia de un elemento sobre otro. Tales coeficientes son denominados coeficientes binarios y forman parte de uno de los procedimientos empleados para la corrección de los efectos de matriz [5].

Las determinaciones cuantitativas por FRX se ven afectadas, en la mayoría de los casos, por efectos interelementales. Si además, se considera la sensibilidad relativamente baja de este método instrumental, puede decirse que la determinación de elementos que se encuentran en la muestra en niveles de vestigios está limitada. En estos casos, se utiliza la técnica de preconcentración del analito [3,5].

2.2.2. Equipamiento utilizado

En los análisis realizados por FRX se utilizó un espectrómetro de fluorescencia marca Philips, modelo PW 1400, dispersivo en longitudes de onda; provisto de tubos de rayos X con ánodos de cromo, rodio y tungsteno. Las condiciones operativas usadas fueron: lámpara de Cr a 30 kV, 30 mA.

2.3. Fotometría de llama (FAES)

La fotometría de llama (FAES) es una rama de la espectroscopía atómica de emisión empleada para el análisis químico y determinación de concentraciones de metales alcalinos y algunos metales alcalinotérreos, en solución [1,6,7].

Los métodos de espectrometría de emisión se basan en el análisis de las longitudes de onda de los fotones emitidos por los átomos o moléculas durante su transición desde un estado excitado a un estado de inferior energía, donde cada elemento emite un conjunto característico de longitudes de onda discretas en función de su estructura electrónica que puede ser relacionada con su concentración [1,6].

2.3.1. Componentes de un fotómetro de llama

A continuación se describen los componentes principales de un fotómetro de llama [6,7]:

- **Fuente de llama:** un quemador que proporciona una llama y a temperatura constantes.
- **Nebulizador y cámara de mezcla:** ayudan a transportar la solución homogénea con un caudal constante hacia la llama.

Capítulo II: Técnicas de caracterización

- **Sistema óptico:** El sistema óptico consta de tres partes: espejo convexo, lente y filtro. El espejo convexo permite transmitir la luz emitida por los átomos y enfoca las emisiones a la lente convexa y esta orienta la luz en un punto llamado hendidura. A continuación la pasa a través de la rendija y alcanzan los filtros, permitiendo aislar la longitud de onda a medir.
- **Detector:** El fotodetector permite convertir la radiación emitida en una señal eléctrica directamente proporcionales a la intensidad de la luz.

Una representación esquemática del fotómetro de llama se muestra en la Figura 2.3.1.

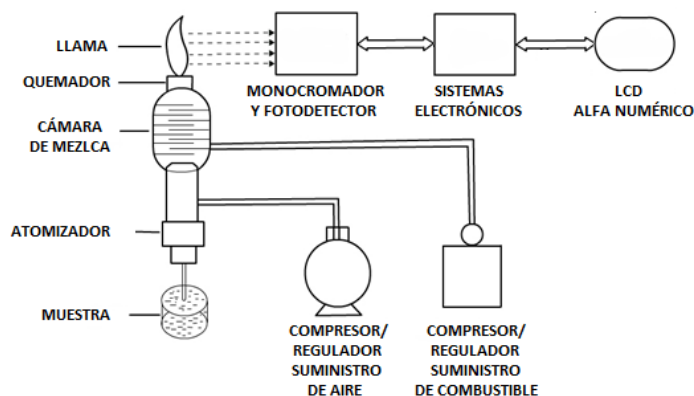


Figura 2.3.1. Representación esquemática del fotómetro de llama [6]

2.3.2. Fundamentos de la técnica

Hay cuatro etapas principales durante el proceso de espectrometría de emisión por llama:

En primer lugar la muestra es aspirada hacia el quemador para ser dispersada por un nebulizador, pulverizándose en la llama. Luego ocurren los procesos de desolvatación y vaporización, por los cuales la muestra se deshidrata por el calor de la llama y el disolvente se evapora [6].

Posteriormente se produce la atomización, donde los iones metálicos que se encontraban en el disolvente se reducen a átomos de metal. Los electrones de los átomos absorben la energía de la llama y se excitan a niveles de mayor energía [6].

Los electrones en estado excitado son muy inestables y vuelven al estado basal con bastante rapidez. Cuando lo hacen, emiten energía en forma de radiación de longitud de onda característica, que es transformada por el fotodetector en una señal eléctrica cuantificable [6].

En la Figura 2.3.2 se esquematizan los procesos principales que tienen lugar durante la espectrometría de emisión por llama. En la Figura 2.3.3 puede observarse un diagrama del nivel de energía del átomo de sodio se muestra [6].

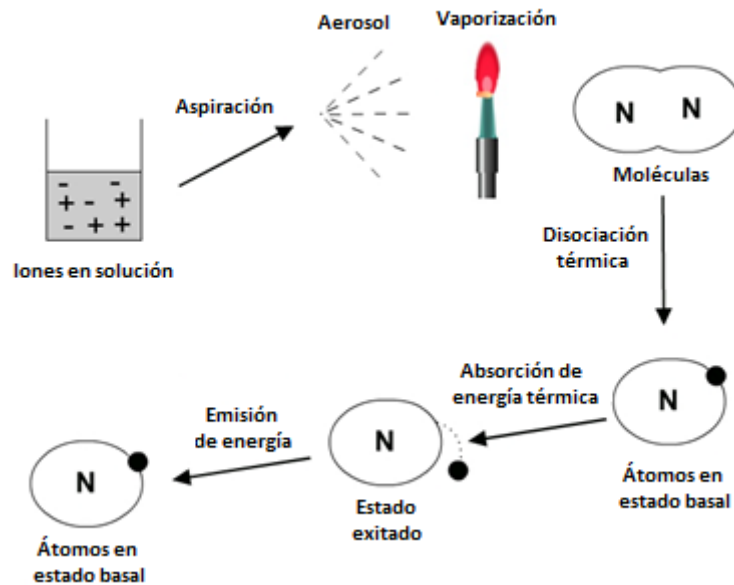


Figura 2.3.2. Esquema de etapas principales durante de la espectrometría de emisión por llama [6]

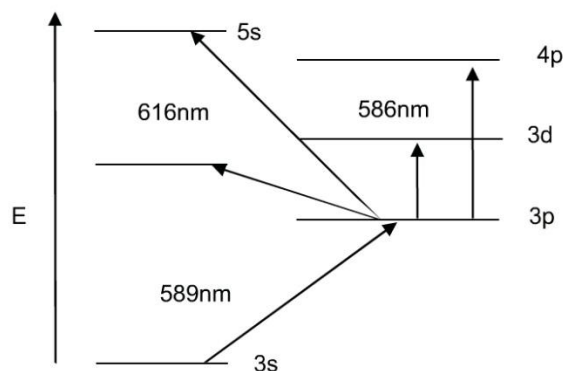


Figura 2.3.3. Diagrama del nivel de energía para el sodio atómico

La intensidad de la radiación emitida podría describirse mediante la ecuación de Scheibe-Lomakin [6]:

$$I = k \cdot c^n$$

Dónde:

I = Intensidad de la luz emitida

c = la concentración del elemento

k = constante de proporcionalidad

n = 1 (en la parte lineal de la curva de calibración)

Entonces,

$$I = k \cdot c$$

Esa es la intensidad de la luz emitida que está directamente relacionada con la concentración de la muestra [6].

Las emisiones de llama de los metales alcalinos y alcalinotérreos en términos de la longitud de onda de emisión y el color característico producido por cada elemento se muestran en la Tabla 2.3.1.






Elemento	Longitud de onda emitida (nm)	Color de llama observado
Potasio (K)	766	Violeta 
Litio (Li)	670	Rojo 
Calcio (Ca)	622	Naranja 
Sodio (Na)	589	Amarillo 
Bario (Ba)	554	Verde lima 

Tabla 2.3.1. Emisiones de llama de los metales alcalinos y alcalinotérreos en términos de la longitud de onda de emisión y el color característico

Algunas de las ventajas de la fotometría de llama son:

- Prueba analítica cuantitativa simple basada en el análisis de llama.
- Bajo costo.
- Determinación de metales alcalinos y alcalinotérreos confiable.
- Método rápido, conveniente, selectivo y sensible con un rango que va de las partes por millón (ppm) a partes por billón (ppb).

2.3.3. Equipamiento utilizado

El análisis cuantitativo de las concentraciones de litio y sodio en lixiviados de este trabajo fue realizado mediante fotometría de llama en un fotómetro de llama Crudo Camaño, Crudo Ionometer Alfa numérico.

2.4. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles para el examen y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. Posee una alta resolución (de 10 a 20 Å) y apariencia tridimensional en las imagen obtenidas de las muestras, debido a su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación) [1,5].

2.4.1. Fundamentos de la técnica

Al incidir un haz de electrones sobre un material, pueden producirse choques de forma elástica o inelástica entre ambos, dando origen a dos fenómenos fundamentales: dispersión elástica y dispersión inelástica.

En la dispersión elástica, los electrones cambian su trayectoria al ingresar a la materia, dando origen a la reflexión de una fracción de los mismos en ángulos próximos a 180°. Los electrones reflejados poseen aproximadamente la mitad de la energía de los electrones incidentes y se los conoce como electrones retrodispersados.

La dispersión inelástica se produce cuando un electrón transfiere parte de su energía a un átomo del material bombardeado, produciendo una excitación en los electrones de la muestra y dando origen a varios procesos: a) emisión de electrones internos de la muestra, llamados electrones secundarios de baja energía; b) retorno de los electrones excitados a sus niveles de energía más bajos, acompañado de emisión de radiación X característica, luz visible, electrones Auger (para átomos livianos) e iones positivos. La resultante de cada una de estas interacciones electrón-materia, se conoce como señal y es portadora de información característica del fenómeno que la origina.

2.4.2. Características del microscopio electrónico de barrido

En la Figura 2.4.1 se esquematiza el funcionamiento del microscopio electrónico de barrido convencional. Se calienta un filamento de tungsteno (W) de aproximadamente 100 µm de diámetro para producir un haz de electrones por emisión termoiónica. El filamento se encuentra rodeado por una pieza metálica cilíndrica denominada cilindro de Wehnelt, que se mantiene a un potencial negativo variable de hasta 500 V y permite generar un campo eléctrico que focaliza los electrones en una pequeña región de entre 25 y 100 µm. Este punto de entrecruzamiento de los electrones (cross-over) es considerado la fuente de electrones del sistema óptico electrónico

Capítulo II: Técnicas de caracterización

del MEB. Unos pocos milímetros por debajo del cilindro de Wehnelt se encuentra un ánodo que puede polarizarse hasta un potencial de 50 kV. El haz es acelerado a este potencial mientras que un par de bobinas electromagnéticas denominadas lentes magnéticas, demagnifican el haz una cierta cantidad, que está dada por la corriente aplicada a las mismas. Mientras que un segundo par de bobinas, concentran el haz hasta una sección mínima de aproximadamente 5 nm. Un sistema de deflexión, frente a la última bobina, produce un barrido del haz de electrones sincronizado sobre la muestra con la imagen en la pantalla del monitor. Esto implica que a cada punto de la muestra le corresponde un punto de la imagen [8, 9].

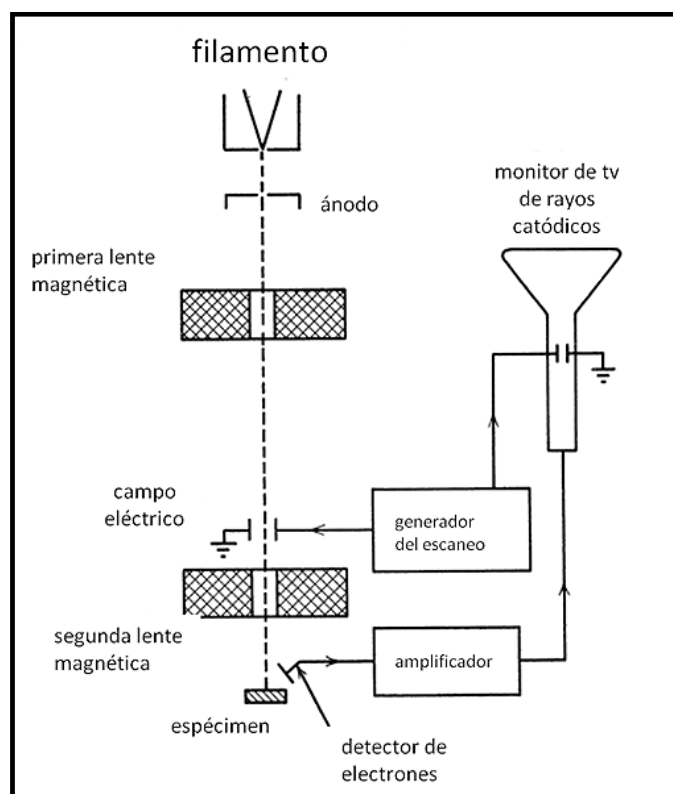


Figura 2.4.1. Diagrama esquemático del funcionamiento de un MEB

Cada tipo de señal detectada es sensible en mayor o menor medida a las características de la muestra. La emisión de los electrones secundarios se ve influenciada, fundamentalmente, por la topografía de la muestra; de aquí, que la imagen lograda con electrones secundarios tenga una analogía con la imagen óptica corriente. Por otra parte, para el caso de los electrones retrodispersados, la señal no sólo es sensible a los cambios topográficos sino también a los cambios de composición de la muestra, aumentando la señal con el número atómico de los elementos presentes en ella; por lo tanto, diferentes contrastes pueden asociarse a distintas composiciones.

La detección de rayos X, a través de la identificación de las longitudes de onda y de la energía emitida, permite la determinación de la composición elemental de la muestra. Por lo tanto, el análisis no sólo es cualitativo sino que también puede ser cuantitativo.

2.4.4. Equipamiento utilizado

El análisis morfológico de los reactivos y productos fue realizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio LEO 1450VP y en un microscopio FEI Inspect s50, ambos equipados con espectrómetros de rayos X dispersivo de energía (EDAX).

Los microscopios electrónicos de barrido utilizados en este trabajo, para el análisis de los reactivos y productos, fueron:

- microscopio LEO 1450VP equipado con espectrómetros de rayos X dispersivo de energía EDAX.
- microscopio FEI Inspect s501450VP equipado con espectrómetros de rayos X dispersivo de energía EDAX.

2.5. Análisis térmico

El análisis térmico es una rama de la ciencia de los materiales en donde las propiedades físicas y químicas de los materiales implicados en una reacción o transición son estudiadas como una función de temperatura y tiempo. Las técnicas de análisis más empleadas incluyen análisis termogravimétrico (TG), análisis térmico diferencial (DTA), la dilatometría y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) [10].

En el análisis térmico diferencial, se determina la diferencia de temperatura que se desarrolla entre una muestra y un material de referencia inerte, cuando ambos se someten a tratamientos térmicos idénticos.

La calorimetría de barrido diferencial se basa en las diferencias de energía requeridas para mantener la muestra y la referencia a una temperatura idéntica.

La dilatometría, por su parte, permite la detección de los cambios de longitud o de volumen que ocurren al someter los materiales al tratamiento térmico.

La termogravimetría, es la técnica que se basa en la descomposición de la muestra a temperaturas elevadas, mediante la determinación de los cambios en la masa.

2.5.1. Análisis térmico diferencial (DTA)

En el análisis térmico diferencial, la muestra en estudio y una muestra inerte de referencia son sometidas a ciclos térmicos idénticos (es decir, al mismo programa de enfriamiento o calentamiento) en una cámara u horno. Durante este proceso, se configura una termocupla diferencial para detectar la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia (ΔT), como se representa en la Figura 2.3.1. Los materiales empleados como referencia son aquellos que no sufren cambios en el rango de temperatura del análisis (generalmente α -alúmina) [11].

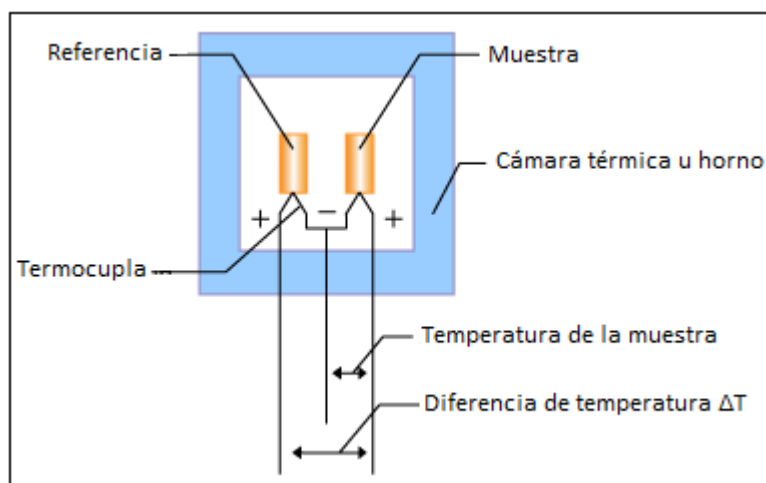


Figura 2.3.1. Diagrama de bloques del DTA [11]

Cuando comienza el proceso de calentamiento de la cámara térmica, la referencia y la muestra comienzan a calentarse con una ligera diferencia de temperatura en función de su capacidad calorífica y eventualmente se calientan de acuerdo a la temperatura del horno.

Después de que comienza el calentamiento, la temperatura de los materiales cambia hasta alcanzar un estado estático, cuyo valor cumple con la diferencia de la capacidad calorífica entre la muestra y la referencia. La señal en el estado estático se conoce como la línea de base. Esta temperatura diferencial luego se representa gráficamente en función del tiempo o de la temperatura y se denomina termograma. El gráfico de la Figura 2.3.2.a muestra el cambio de temperatura del horno, la referencia y la muestra en función del tiempo; mientras que en el gráfico b muestra el cambio en la diferencia de temperatura (ΔT) frente al tiempo de detección de la termocupla diferencial. La señal ΔT se denomina señal DTA.

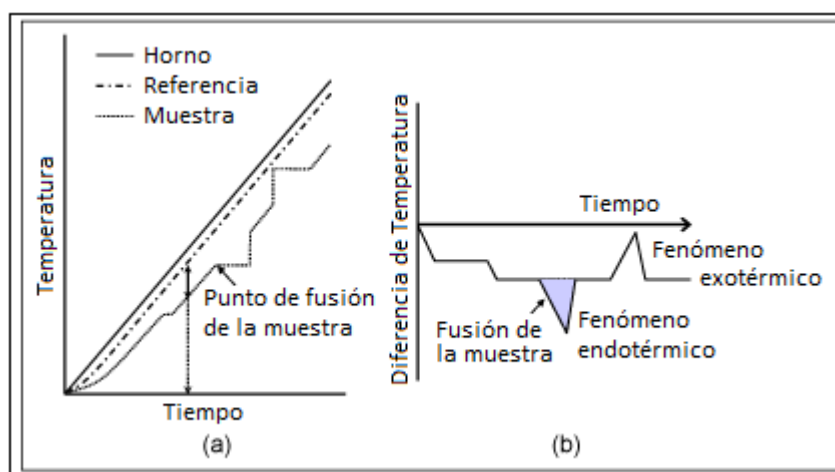


Figura 2.3.2. Principios de medición de DTA (termogramas) [11]

Los cambios exotérmicos o endotérmicos de la muestra pueden ser detectados con relación al material de referencia. Por lo tanto, una curva DTA proporciona datos sobre las

Capítulo II: Técnicas de caracterización

transformaciones que se han producido, tales como las transiciones de vidrio, la cristalización, la fusión, la sublimación o una reacción. Por ejemplo, cuando la temperatura aumenta y produce la fusión de la muestra, el aumento de temperatura se detiene como se muestra en el Figura 2.3.2.a y el ΔT aumenta. Cuando termina la fusión, la curva de temperatura vuelve rápidamente a la línea de base. En este punto, la señal ΔT alcanza un pico, como se muestra en el gráfico b. A partir de esto, es posible detectar la temperatura de transición de la muestra y la temperatura de reacción de la señal ΔT (señal DTA). En el gráfico b, la diferencia de temperatura debida al cambio endotérmico de la muestra tiene dirección negativa, mientras que la diferencia de temperatura debida al cambio exotérmico de la muestra posee dirección positiva. El área bajo un pico de DTA es el cambio de entalpía y no se ve afectado por la capacidad calorífica de la muestra [11].

2.5.2. Análisis termogravimétrico (TG)

El análisis termogravimétrico es una técnica en la cual la masa de la muestra se monitorea en función del tiempo o la temperatura durante un programa de calentamiento, en una atmósfera especificada. Una curva TG es una representación gráfica del cambio de masa de la muestra respecto de la temperatura. Esta medición proporciona información sobre fenómenos como transiciones de fase, absorción y desorción, descomposición térmica y reacciones sólido-gas [12].

En los sistemas termogravimétricos, las masas de la muestra y la referencia son medidas por separado, empleando un sistema calibrado por sensibilidad de bobinas de accionamiento. La diferencia de masa se envía como señal TG. Mediante la medición de masa diferencial, se cancelan los efectos del flujo de convección y la fuerza de flotación. Por lo tanto, se logra la medición termogravimétrica altamente sensible [12].

Además, mediante un sistema de termocupla ubicado en cada soporte es posible la salida de una señal DTA, para un sistema simultáneo TG-DTA (Figura 2.3.3).

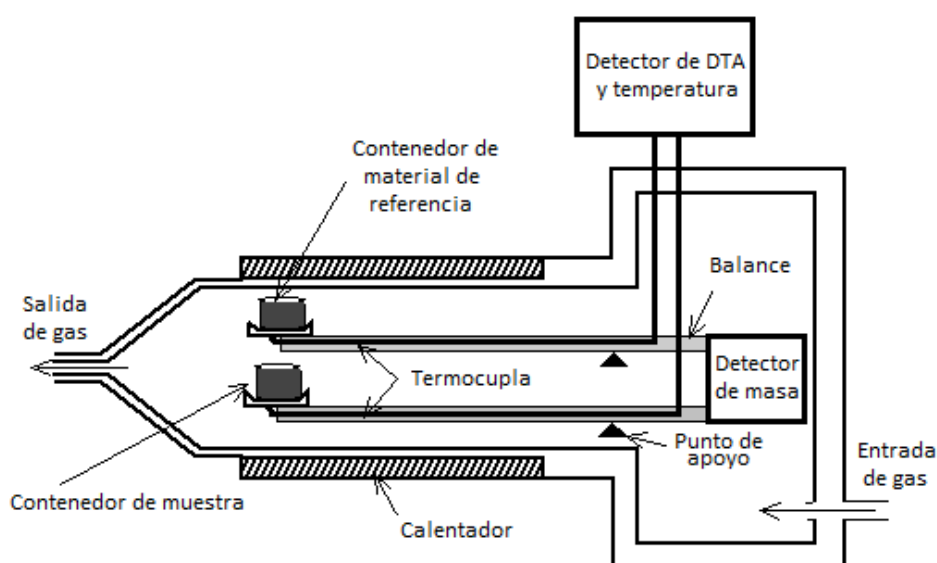


Figura 2.3.3. Diagrama de sistema TG-DTA

2.5.3. Equipamiento utilizado

En este trabajo se realizó un estudio térmico de la reacción mediante un análisis térmico diferencial (DTA) y un análisis termogravimétrico (TG) simultaneo utilizando un equipo Shimadzu DTG-60 analyzer.

2.6. Bibliografía

1. Skoog D., Holler F., Nieman T. "Principios de Análisis Instrumental. Editorial McGraw Hill", 5ª edición. 2003.
2. "El método Rietveld". Editorial V. Esteve. 2006.
3. Rodriguez M. "Tesis doctoral". Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL. 2006.
4. Jenkins R. y Vries J. R. An Introduction to X-Ray Powder Diffractometry. Copyright N. V. Philips. Holanda, 1994
5. Rosales G. D. "Tesis doctoral". Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL. 2015.
6. vlab.amrita.edu, "Flame Photometry". vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=193&sim=1351&cnt=1. 2012.
7. Crudo Caamaño F. A. "Manual de instrucciones: Fotómetro de llama Crudo ionometer alfanumérico". Buenos Aires. 2014.
8. Danilatos, G.D. "Introduction to the ESEM Instrument". Microscopy Research Technology. 25, 354–361. 1993.
9. Goldstein J.I, Yakowitz, H., Newbury D.E., Lifshin E., Colby, JW and Colemn, J.R. "Practical Scanning Electron Microscopy". Plenum Press, New York. 1975.
10. Hitachi High-Technologies Corporation. "Principle of Thermal Analysis". <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/ta.html>. 2017
11. Hitachi High-Technologies Corporation. "Principle of Differential Thermal Analysis (DTA)". <https://www.hitachi-hightech.com/global/products/science/tech/ana/thermal/descriptions/dta.html>. 2017.
12. Hitachi High-Technologies Corporation. "Thermogravimetry/Differential Thermal Analyzer". https://www.hitachi-hightech.com/global/sinews/technical_explanation/0656/. 2017.

Capítulo III: Análisis termodinámico y ensayos de fluoración de α -espodumeno con NaF

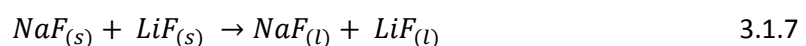
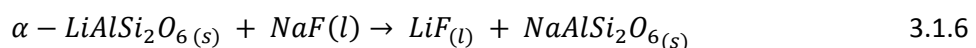
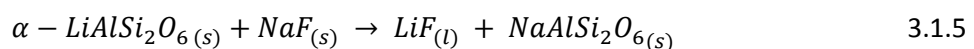
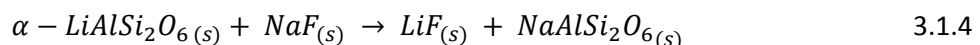
En este capítulo se presentan el análisis termodinámico y el diseño experimental para la reacción de α -espodumeno (α -LiAlSi₂O₆) con fluoruro de sodio (NaF). Además, se realizó el análisis de las diferentes variables operativas, mediante el método univariable, con el objetivo de optimizar las condiciones de extracción de litio, reducir la temperatura de trabajo y minimizar la complejidad del equipamiento a utilizar y el impacto ambiental en comparación con los procesos actuales.

3.1. Análisis termodinámico para el sistema sólido-sólido α -espodumeno/NaF

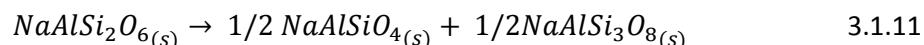
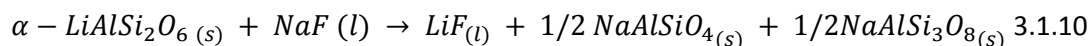
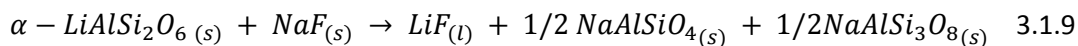
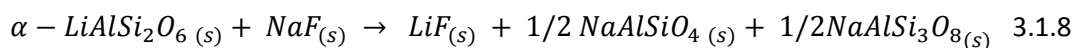
El estudio termodinámico del sistema α -espodumeno:NaF se realizó utilizando el programa HSC Chemistry for Windows 5.11. Este software permite simular reacciones químicas y realizar los cálculos termodinámicos empleando una extensa base de datos de entalpía (H), entropía (S) y capacidad calorífica (Cp) para más de 17.000 compuestos químicos [1].

Dentro del programa se emplearon las opciones de “Ecuación de reacción” y “Composiciones de equilibrio”, con el fin de calcular los valores de los cambios en las variables termodinámicas y las composiciones de equilibrio en sistemas heterogéneos multicomponentes, especificando el sistema de reacción, con sus fases y especies. Dicho programa calcula las cantidades de productos en equilibrio en condiciones isotérmicas e isobáricas utilizando los solucionadores GIBBS o SOLGASMIX, mediante el empleo del método de minimización de energía de Gibbs [1].

A partir de una extensa revisión bibliográfica y ensayos preliminares, se propuso el siguiente conjunto de ecuaciones para las posibles reacciones producidas en el sistema α -espodumeno:NaF [2-11]:



Capítulo III: Análisis termodinámico y ensayos de fluoración de α -espodumeno con NaF



Para cada una de las ecuaciones propuestas para el sistema de fluoración del mineral α -espodumeno con NaF, se realizaron los cálculos termodinámicos de la variación de energía libre estándar en función de la temperatura (rango de operación entre 0 a 1.000°C). Los resultados de dichos cálculos se muestran en la Figura 3.1.1.

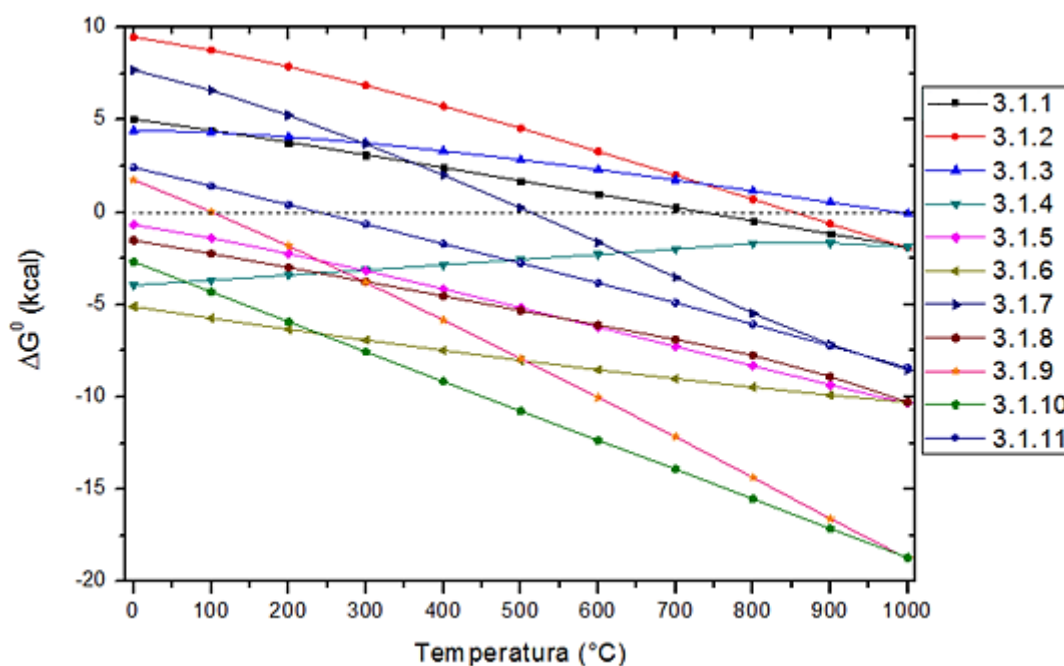


Figura 3.1.1. Cambio de energía libre estándar para las posibles reacciones de fluoración del α -espodumeno

En la Figura 3.1.1 puede observarse que la reacción 3.1.3 (azul claro), referida al cambio de fase directo del NaF mediante la calcinación, es termodinámica poco probable en todo el rango de temperatura propuesto.

Las reacciones 3.1.1 (negro) y 3.1.2 (rojo), que implican el cambio de fase del mineral, están favorecidas termodinámica partir de los 750 y 850°C, respectivamente. Mientras que las reacciones 3.1.7 (violeta), 3.1.9 (naranja) y 3.1.11 (azul oscuro) son factibles termodinámica a partir de los 500, 100 y 250°C, respectivamente. Por otra parte, las

Capítulo III: Análisis termodinámico y ensayos de fluoración de α -espodumeno con NaF

reacciones 3.1.4 (gris verdoso), 3.1.5 (rosado), 3.1.6 (mostaza), 3.1.8 (bordo) y 3.1.10 (verde) son factibles en todo el rango de temperatura analizado.

Los valores ΔG° de las reacciones que producen jadeíta ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y nefelina (NaAlSiO_4), en general, disminuyen con el aumento de la temperatura. Es probable, de acuerdo a los datos termodinámicos, que se generen estos productos por dos vías probables de reacción: una de intercambio iónico con formación de fluoruro de litio (LiF) y $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, con su posterior descomposición en $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y NaAlSiO_4 ; y otra, por formación directa de LiF, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y NaAlSiO_4 . Las reacciones que tendrán lugar dependerían de las condiciones experimentales, principalmente de la temperatura en las que se lleve a cabo la transformación química y así también como de la cinética de la reacción sólido-sólido.

Con el fin de conocer las fases que se encuentran más favorecidas termodinámicamente, se realizó el cálculo de las composiciones en equilibrio en función de la temperatura (Figura 3.1.2) y en función de la cantidad de NaF (Figura 3.1.3), basada en la minimización de energía del sistema Li:Na:Al:Si:O:F, mediante el software HCS Chemistry for Windows 5.11.

En la Figura 3.1.2.a y 3.1.2.b pueden observarse los resultados de los cálculos de las composiciones de equilibrio en función de la temperatura, calculados para 1 kmol de NaF y 1 kmol de α -espodumeno, y también, para un exceso de NaF (2 kmol) y 1 kmol de α -espodumeno, respectivamente, donde se observa que la fluoración es factible en todo el rango de temperatura analizado. La reacción evoluciona con el aumento de la temperatura a partir de un intercambio iónico del Li^+ del espodumeno con el Na^+ del NaF para generar $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, la que posteriormente se descompone generando $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y NaAlSiO_4 . Por otra parte, puede observarse una mayor producción de LiF con el aumento de la cantidad de NaF. Además, a temperaturas superiores a los 600°C , el α -espodumeno sin reaccionar podría transformarse a su fase β -espodumeno.

Capítulo III: Análisis termodinámico y ensayos de fluoración de α -espodumeno con NaF

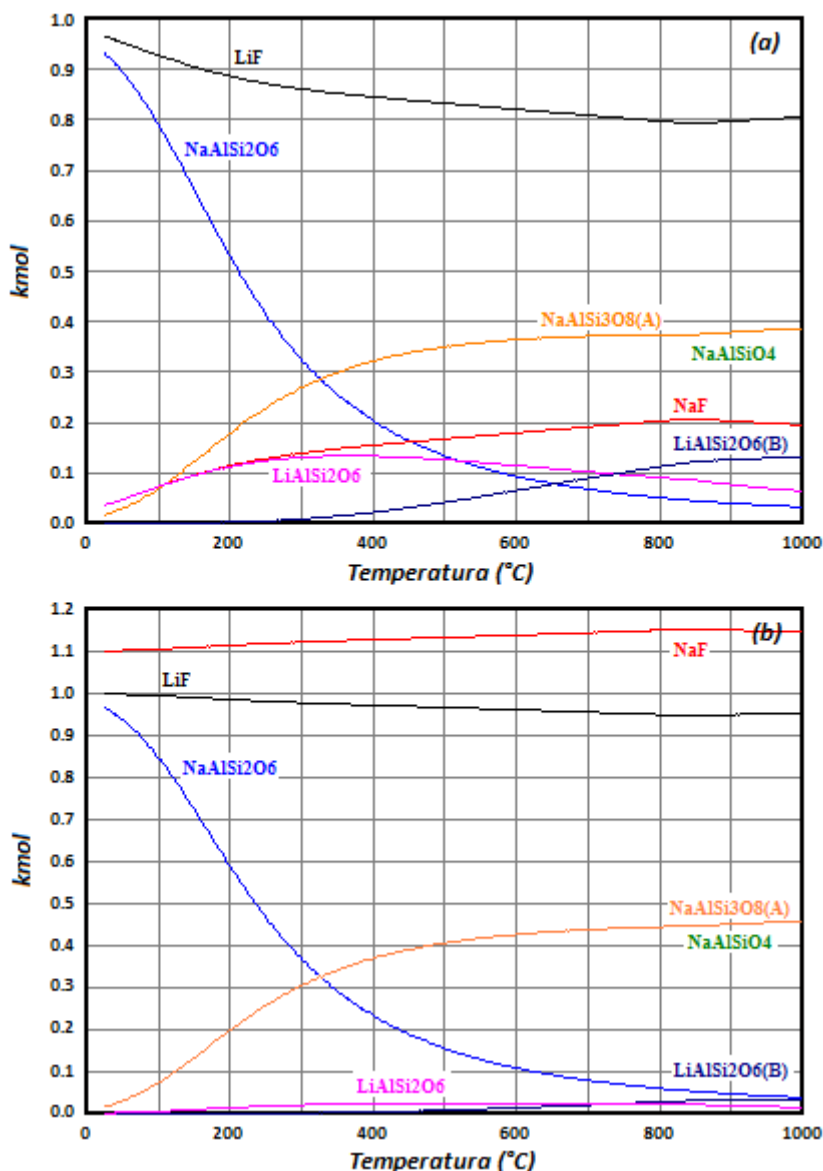


Figura 3.1.3. Composición de equilibrio de las especies presentes en la fluoración del α -espodumeno con NaF en función de la temperatura. a) 1 kmol de NaF y 1 kmol de α -espodumeno. b) Exceso de NaF (2 kmol) y 1 kmol de α -espodumeno

(Nota: las curvas correspondientes a albita y nefelina se encuentran superpuestas)

Dado que las reacciones sólido-sólido no sólo dependen de la termodinámica del sistema sino también de su cinética, se realizaron simulaciones de las composiciones de equilibrio de las especies presentes en la fluoración del α -espodumeno en función de la cantidad de NaF a diferentes temperaturas, a fin de analizar posibles escenarios experimentales. Los resultados de dichos cálculos se muestran en la Figura 3.1.4, para un kmol del mineral, donde se observa un aumento en la cantidad de Li extraído con el incremento de la cantidad de NaF. Además, se observa como el aumento de la temperatura favorece la descomposición de la jadeíta a NaAlSi₃O₈ y NaAlSiO₄.

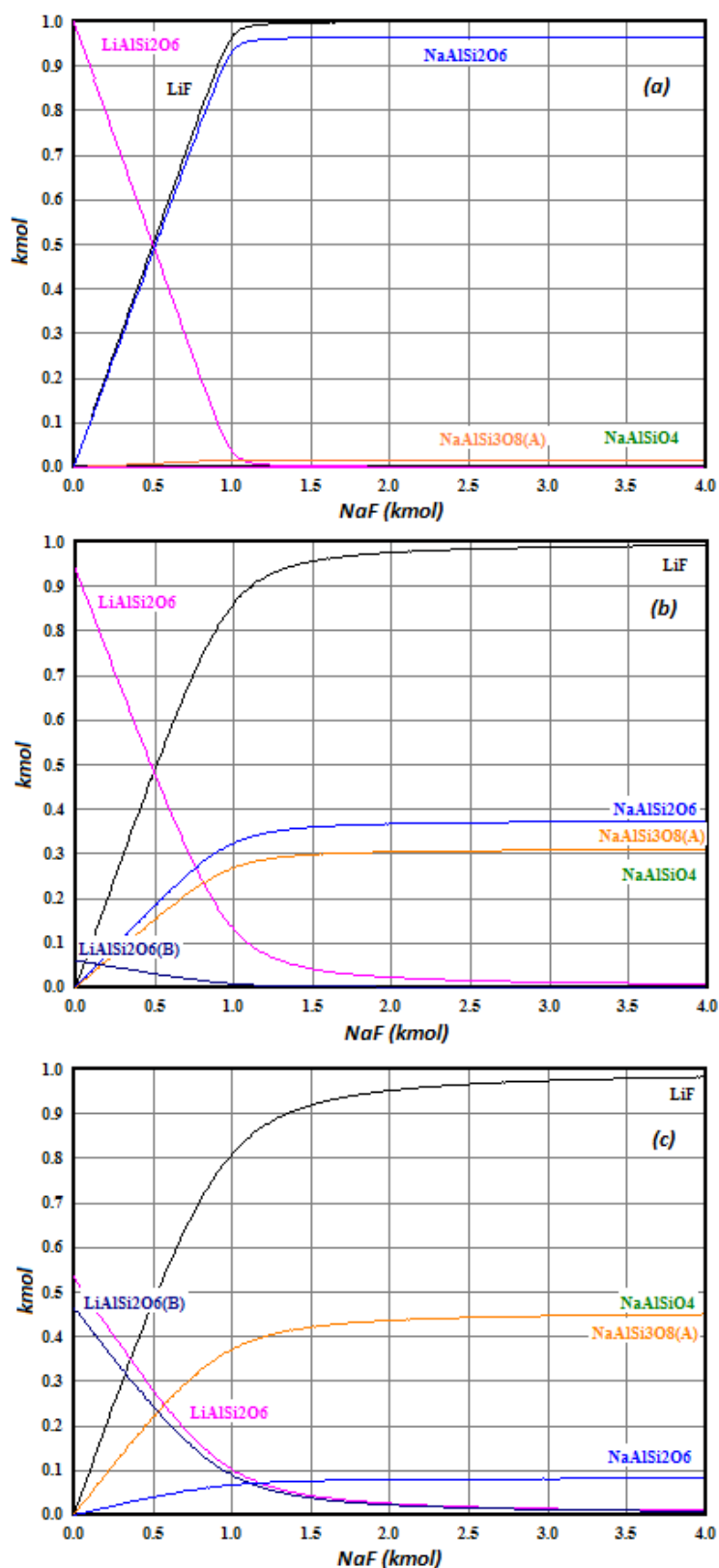
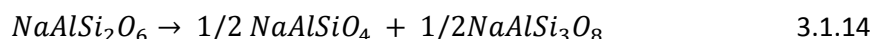
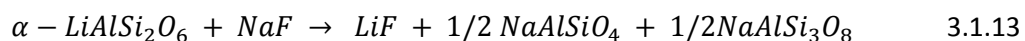
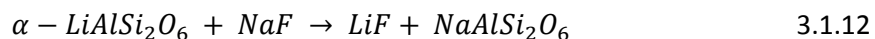


Figura 3.1.4. Composición de equilibrio de las especies presentes en la fluoración del α -espodumeno en función de la cantidad de NaF. a) 25°C, b) 500°C y c) 700°C

Capítulo III: Análisis termodinámico y ensayos de fluoración de α -espodumeno con NaF

En resumen, a partir de los datos termodinámicos obtenidos se proponen las siguientes reacciones para el sistema de α -espodumeno/NaF, donde los estados de agregación para el NaF y LiF dependerán de las temperaturas de trabajo:



3.2. Reactivos y materiales

3.2.1. Mineral

El mineral empleado fue α -espodumeno, proveniente de la mina "Las Cuevas" situada en el Departamento San Martín de la Provincia de San Luis, Argentina. En la Figura 3.2.1 se observa una muestra de dicho mineral.



Figura 3.2.1. Fotografía del mineral α -espodumeno utilizado

La roca que contenía el mineral fue triturada de forma manual hasta obtener pequeños trozos (<3cm), luego, fue separado manualmente el mineral de la ganga. A continuación, el concentrado del mineral fue triturado en un molino de mandíbulas y posteriormente pulverizado en un molido de anillos, ambos marca Fritsch Pulverisette Lavobette. Finalmente, la muestra fue tamizada y separada por tamaño de partícula (<45 μ m), usando una tamizadora Fritsch Analisete.

3.2.1.1. Caracterización del mineral

Los resultados del análisis por DRX de la muestra de mineral se presentan en la Figura 3.2.2. El difractograma obtenido muestra que las fases presentes son principalmente α -espodumeno (01-071-1063) y, albita (01-076-1819), cuarzo (01-078-2315), óxido de silicio (01-082-1554) y mica (01-070-1869), como ganga.

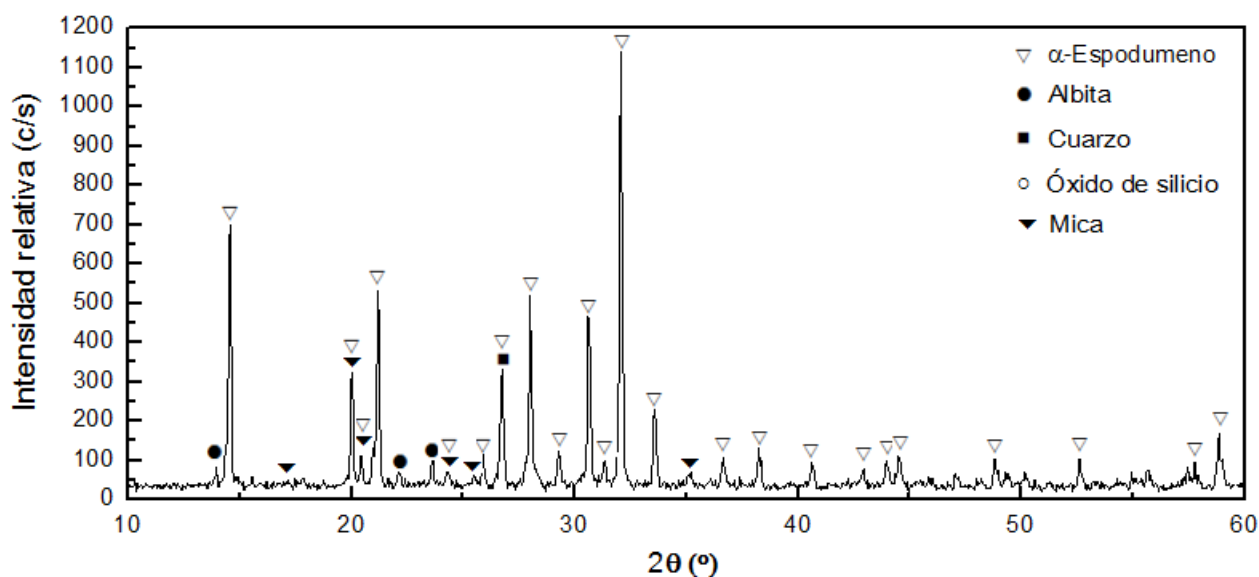


Figura 3.2.2. Difractograma del mineral α -espodumeno empleado

El análisis del contenido de litio del mineral se realizó por fotometría de llama usando el método de fusión ácida de Brumbaugh y William para aluminosilicatos de litio, los detalles técnicos de la misma se describen en el ANEXO I [12]. Para la determinación se utilizó carbonato de litio (pureza 99,5%) para generar la curva de calibrado con patrones 1, 2, 3, 4, 5 y 6 ppm. El contenido de litio determinado en la muestra de mineral fue del 6,5% en óxido de litio (Li_2O) o 3,03% de Li.

El análisis morfológico de las muestras realizado por microscopía electrónica de barrido del mineral se presenta en la Figura 3.2.3, donde se observan partículas de forma irregular y estructura laminar, coincidentes con la información reportada en la bibliografía sobre la morfología de dicho mineral. En la micrografía b se observan señalados con colores los puntos sobre los que se realizó un microanálisis mediante sonda de electrones (EPMA), cuyos resultados se exponen en la Tabla 3.2.1. La composición elemental de la muestra, indica que poseen altos contenidos de silicio, oxígeno y aluminio. Cabe destacar que el Li, por su bajo peso atómico, no puede ser determinado por esta técnica de análisis, sin embargo, no se observa una presencia considerable de otros metales pertenecientes a la ganga (Na principalmente) en los puntos analizados, por lo que se puede inferir que corresponde al mineral espodumeno.

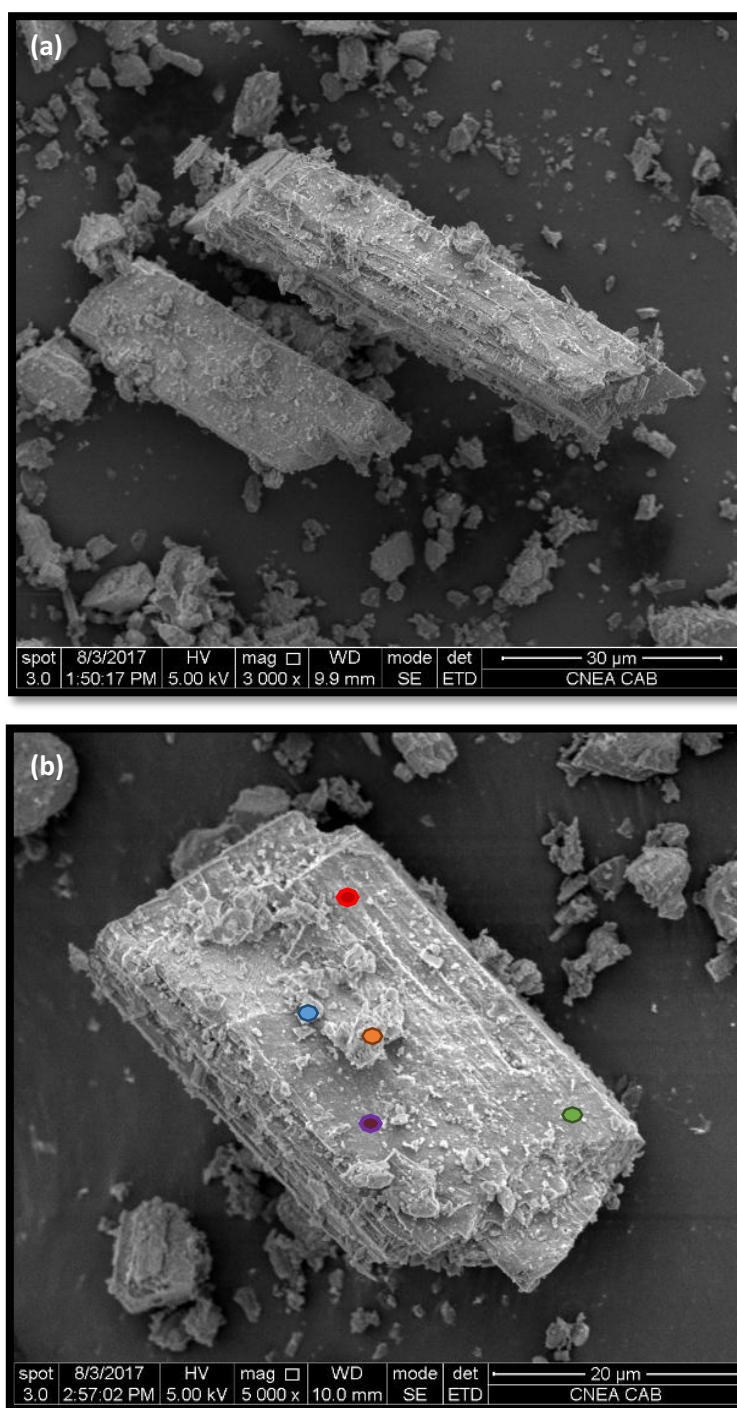


Figura 3.2.3. Micrografías de dos partículas de α -espodumeno. a) 3000x, b) 5000x

Partícula	O	Na	Al	Si	Fe
●	56,52	0,00	13,38	29,09	1,00
●	60,12	0,00	12,35	26,56	0,97
●	66,37	1,94	9,76	21,47	0,46
●	65,77	0,19	12,47	18,96	0,83
●	60,61	0,15	12,52	25,91	0,81

Tabla 3.2.1. Análisis EPMA sobre las partículas señaladas en la Figura 3.2.4.b (% atómicos)

3.2.2. Agente fluorante

El agente fluorante utilizado fue NaF, marca Alkeminit, Pureza 99,1% en peso.

El fluoruro de sodio, es una sal sólida y cristalina que generalmente se presenta como un polvo blanco. Su estructura cristalina es cúbica centrada en las caras, con puntos de fusión y ebullición de 992°C y 1.704°C, respectivamente. La solubilidad de esta sal en agua varía de 40,4 g/L a 25°C a 50,5 g/L 100°C [13].

En la Figura 3.2.4 puede observarse el difractograma del reactivo NaF (01-073-1922), donde se observa solamente las líneas de difracción correspondientes a su estructura cristalina.

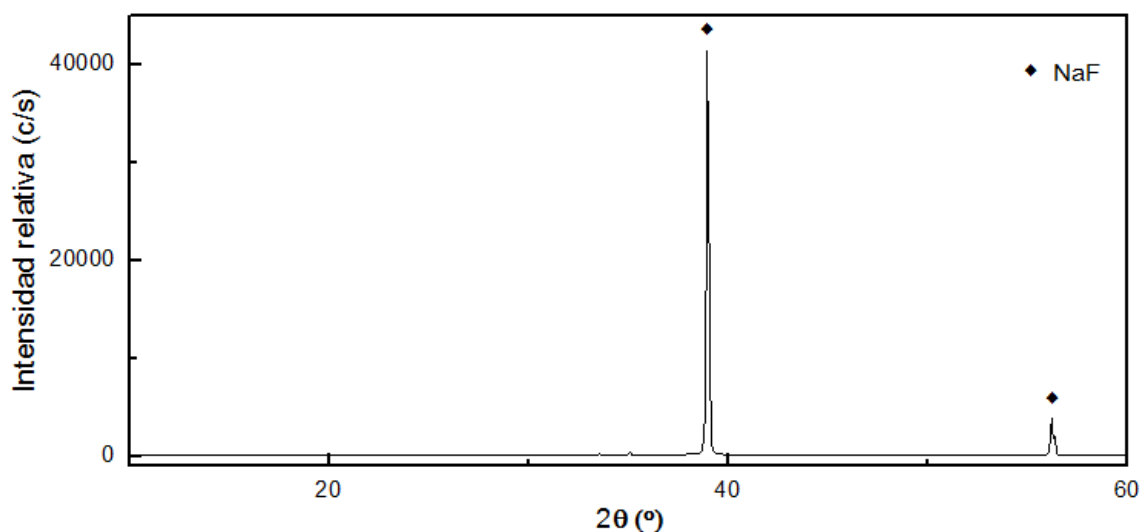


Figura 3.2.4. Difractograma del agente fluorante, NaF

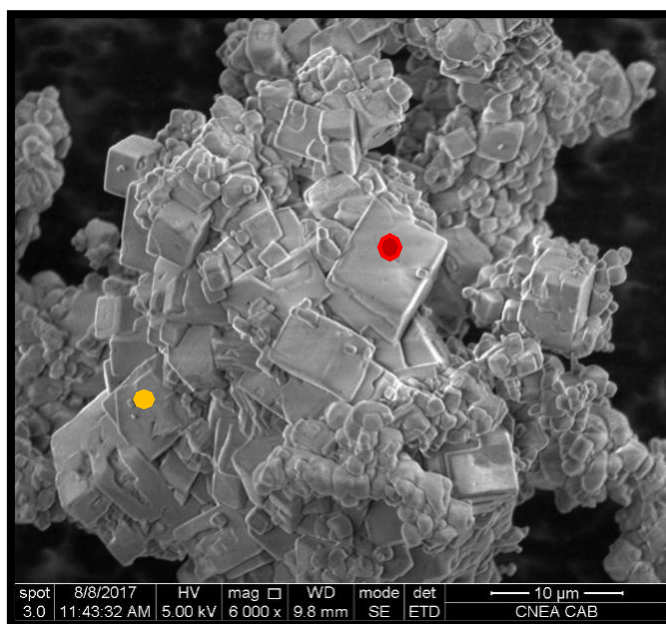


Figura 3.2.5. Micrografía del agente fluorante, NaF, marca Alkeminit, Pureza 99,1% en pesoa 6000x

Capítulo III: Análisis termodinámico y ensayos de fluoración de α -espodumeno con NaF

En la Figura 3.2.5 se presenta una micrografía correspondiente al reactivo NaF, marca Alkeminit, Pureza 99,1% en peso, empleado para la fluoración del mineral donde pueden observarse estructuras cúbicas, coincidentes con la información reportada en bibliografía sobre la morfología de dicha sal. En la micrografía se observan señalados con colores los puntos sobre los que se realizó el análisis EPMA, cuyos resultados se exponen en la Tabla 3.2.2, donde la composición elemental indica que las partículas cúbicas poseen un contenido de flúor y sodio en relación estequiométrica es 1:1, lo que indica que estas partículas corresponden al NaF.

Partícula	F	Na
●	47,30	52,70
●	42,01	57,99

Tabla 3.2.2. Análisis EPMA sobre las partículas señaladas en la Figura 3.2.5 (% atómicos)

3.3. Metodología

Para los ensayos experimentales se prepararon 5 g de mezclas de α -espodumeno:NaF en un mortero manual durante 5 minutos. Cada mezcla fue colocada en un crisol de platino o cerámica y calcinada en una mufla con control de temperatura. A continuación, el calcinado fue pulverizado en un mortero manual durante 5 minutos y lixiviado una hora con agua destilada a 25°C en un reactor de PVC con agitación continua y, finalmente filtrado para su análisis. En la Figura 3.3.1 se observa un esquema del procedimiento experimental.



Figura 3.3.1. Esquema del procedimiento experimental para el sistema α -espodumeno/NaF

Capítulo III: Análisis termodinámico y ensayos de fluoración de α -espodumeno con NaF

Dado que la solubilidad en agua del LiF es baja, 0,134 g/100mL H₂O a 25°C [13], la reacción de extracción fue cuantificada de modo indirecto, calculando la cantidad de NaF que reacciona con el mineral, según la ecuación 3.3.1.

$$NaF(C) - NaF(L) = NaF(R) \quad 3.3.1$$

Donde:

$NaF(C)$: Cantidad de NaF empleada en el calcinado.

$NaF(L)$: Cantidad de NaF en el lixiviado, determinada por FAES.

$NaF(R)$: Cantidad de NaF que reaccionó con el mineral.

Usando la cantidad de NaF que reaccionó, según la Ecuación 3.1.12, es posible calcular la cantidad de Li extraído del mineral (Li_E).

De esta forma, conociendo la cantidad de litio que contiene el mineral (Li_m) y calculando la cantidad de litio extraído, puede cuantificarse la extracción según la ecuación 3.3.2.

$$X\% = \frac{Li(E) \cdot 100\%}{Li(m)} \quad 3.3.2$$

Donde, $X\%$ es el porcentaje de litio extraído del mineral.

3.4. Estudio de las variables operativas del proceso de calcinación

El estudio de un proceso de extracción de diferentes metales a partir de un mineral, y su optimización, requiere el estudio de las variables operativas que influyen sobre éste. Los parámetros estudiados en el proceso de calcinación, mediante el método univariable, son:

- Temperatura de reacción.
- Efecto de la relación molar.
- Tiempo de reacción.

3.4.1. Efecto de la temperatura

Como se mostró en la sección 3.1, la reacción de fluoración del mineral α -espodumeno está favorecida termodinámicamente en el rango de temperaturas comprendido entre 0 y 1000°C, a pesar de ello, es necesario realizar un estudio del efecto de la temperatura sobre la reacción debido a la compleja cinética de las reacciones sólido-sólido.

El estudio de la influencia de la temperatura sobre la reacción de fluoración del α -espodumeno con NaF, en relación 1:1,5 (mol:mol), se realizó mediante análisis termogravimétrico (TG) y análisis térmico diferencial (DTA) en forma simultánea en el rango de temperaturas de 25 a 900°C. En la Figura 3.4.1 se muestran los resultados del análisis TG-DTA. Se puede observar un

Capítulo III: Análisis termodinámico y ensayos de fluoración de α -espodumeno con NaF

pico endotérmico "a" entre los 500 y los 600°C, esto se debe al comienzo de la reacción entre el mineral y el NaF, mientras que el pico exotérmico "b" observado entre los 650 y 750°C concuerda con formación de un eutéctico entre el NaF y el LiF [14] (Figura 3.4.2). Además, puede observarse una pérdida de masa despreciable, menor a los 0,1 mg, a temperaturas superiores a los 750°C, esto puede asociarse al error experimental de flotación de la muestra sobre una superficie debida a la temperatura.

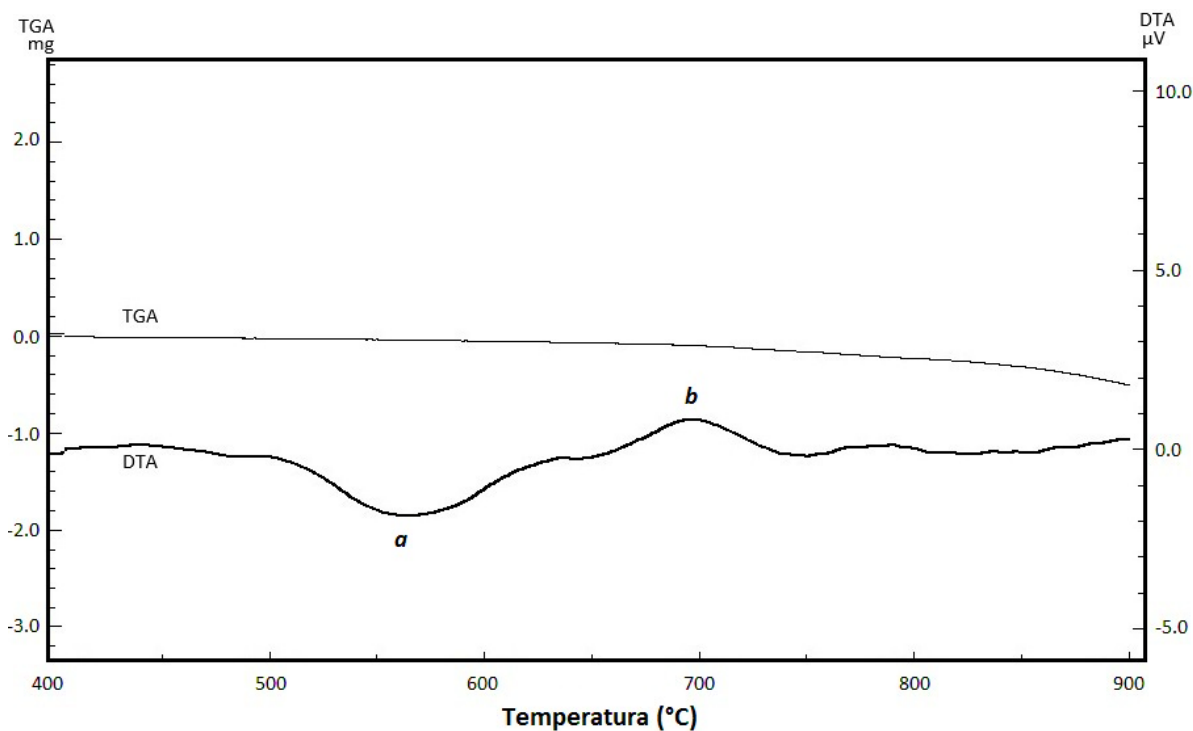


Figura 3.4.1. Curvas TG-DTA de la mezcla α -espodumeno:NaF en relación molar 1:1,5

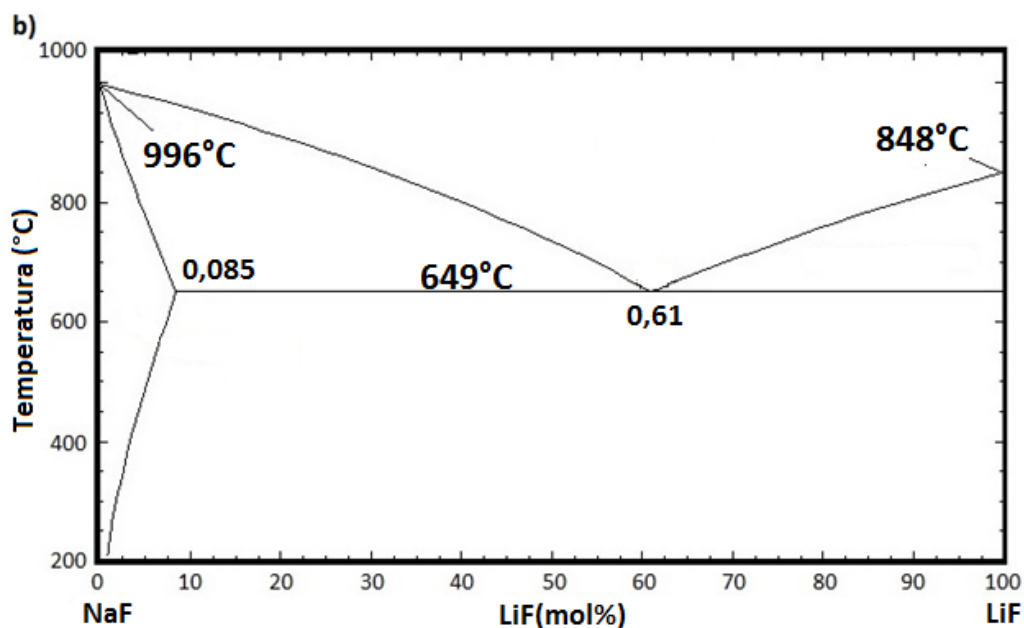


Figura 3.4.2. Diagrama de fases para la mezcla NaF-LiF

Capítulo III: Análisis termodinámico y ensayos de fluoración de α -espodumeno con NaF

Con el fin de comprobar las fases presentes en los distintos estadios de la reacción, observados en el estudio TG-DTA, se realizó un análisis comparativo de los difractogramas de una mezcla α -espodumeno/NaF sin calcinar y calcinadas a 500, 600, 700 y 800°C (Figura 3.4.3).

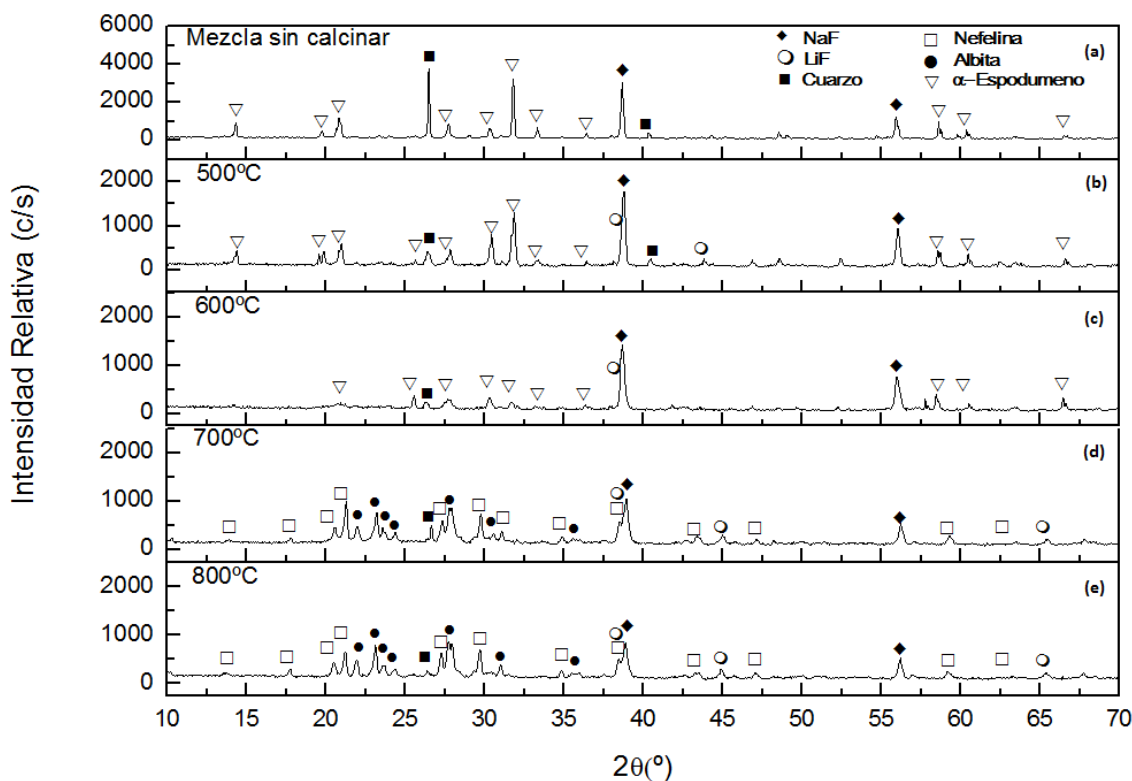


Figura 3.4.3. Difractogramas de rayos X comparativos del efecto de la temperatura. a) Mezcla α -espodumeno:NaF de relación molar 1:2. b) Calcinado de relación 1:2 a 500°C, 120 min. c) Calcinado de relación 1:2 a 600°C, 120 min. d) Calcinado de relación 1:2 a 700°C, 120 min. e) Calcinado de relación 1:2 a 800°C, 120 min

En la Figura 3.4.3.a se observa las líneas de difracción correspondientes a los reactivos α -espodumeno (01-071-1063), NaF (01-073-1922) y cuarzo (01-078-2315) sin reaccionar. En las mezclas calcinadas a 500 y 600°C (Figura 3.4.3.b y c) puede observarse una disminución en la intensidad relativas de las líneas de difracción del α -espodumeno, respecto del difractograma de la mezcla sin reaccionar, lo que indicaría el comienzo de la reacción del mineral. En la Figura 3.4.3.d y e, correspondientes a 700 y 800°C puede observarse la desaparición casi total de la fase α -espodumeno y la formación de LiF, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y NaAlSiO_4 . Estos datos confirman que las reacciones propuestas (3.1.12-14) para el sistema mediante el estudio termodinámico son las más probables.

3.4.2. Efecto de la relación molar α -espodumeno:NaF

El estudio de la relación molar entre el α -espodumeno y el agente fluorante se realizó a partir calcinaciones de 5 g de mineral con diferentes cantidades de NaF. A partir de la determinación

Capítulo III: Análisis termodinámico y ensayos de fluoración de α -espodumeno con NaF

de la cantidad estequiométrica, según la ecuación 3.4.12, se realizaron mezclas de relaciones molares α -espodumeno:NaF, 1:1; 1:1,5; 1:2 y 1:2,5, las cuales fueron calcinadas a 700°C durante dos horas.

En la Figura 3.4.4 se muestran los resultados obtenidos del efecto que ejerce el agregado de NaF en la conversión del mineral. La curva muestra mayores conversiones con cantidades de NaF superiores a la relación estequiométrica, coincidente con lo observado en el estudio termodinámico. Este efecto puede deberse a que al aumentar la cantidad de NaF aumenta el contacto de éste con el mineral, permitiendo mayores conversiones del mismo. El valor óptimo de extracción obtenido fue del 91%, para una relación molar α -espodumeno:NaF 1:2.

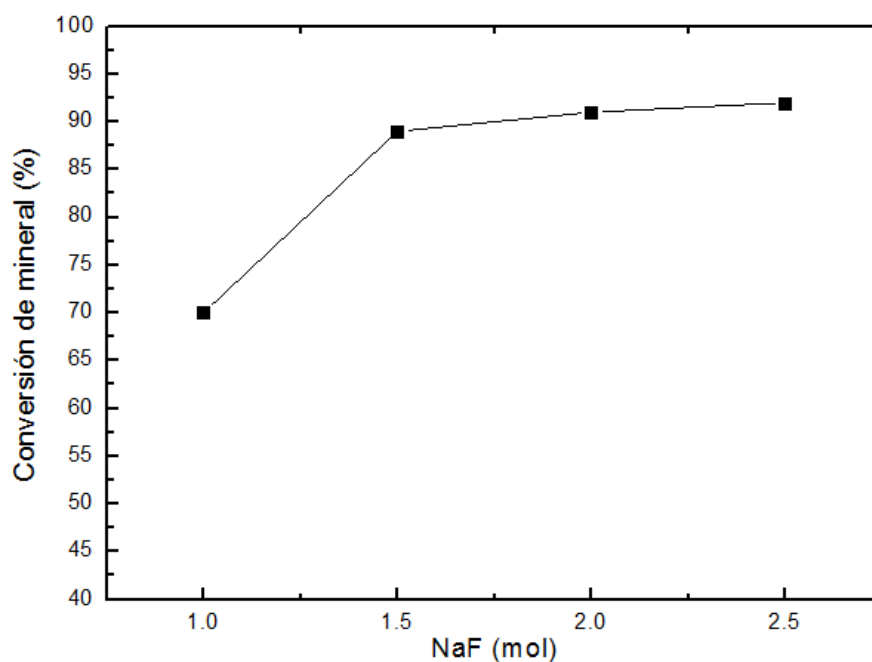


Figura 3.4.4. Efecto de relación molar α -espodumeno:NaF 1:X, 2 horas de calcinación a 700°C

3.4.3. Efecto del tiempo de calcinación

El estudio de la influencia que ejerce el tiempo de reacción sobre la fluoración del α -espodumeno, se realizó a partir mezclas de α -espodumeno:NaF de relación molar 1:2 calcinadas a 700°C durante 30, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos. En la Figura 3.4.5 pueden observarse los resultados obtenidos.

Capítulo III: Análisis termodinámico y ensayos de fluoración de α -espodumeno con NaF

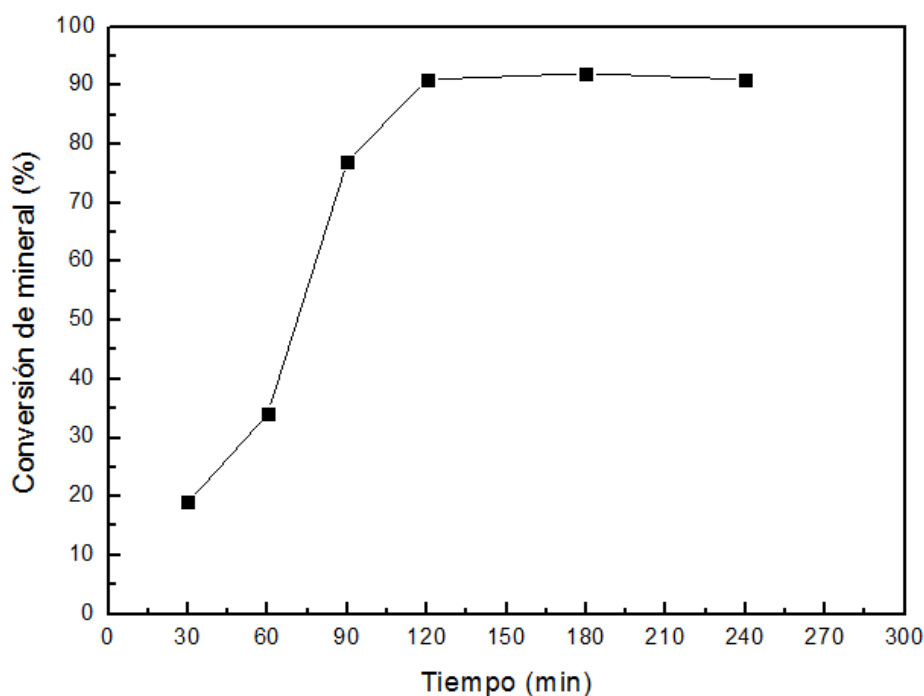


Figura 3.4.5. Efecto del tiempo de calcinación a 700°C en mezclas α -espodumeno:NaF de relación molar 1:2

La curva muestra que al aumentar el tiempo de calcinación se produce un incremento en la conversión del mineral, esto puede ser explicado teniendo en cuenta que al aumentar el tiempo de contacto entre los reactivos sólidos se favorece la reacción de intercambio iónico entre el Na^+ del NaF y el Li^+ del mineral. Para tiempos de reacción superiores los 120 min, este efecto es casi despreciable. El valor determinado como óptimo fue de 120 minutos, con extracciones de Li del 91%.

En la Figura 3.4.5 se presentan los resultados comparativos del análisis por DRX de la mezcla sin calcinar y las mezclas α -espodumeno:NaF de relación molar 1:2 calcinadas a 700°C durante 30, 60, 120 y 180 minutos. En el difractograma correspondiente a la mezcla calcinada durante 30 minutos (Figura 3.4.5.b) puede observarse una marcada disminución en la intensidad de los picos del α -espodumeno respecto de la mezcla sin reacción (Figura 3.4.5.a). En la Figura 3.4.5.c, correspondiente a los 60 minutos de calcinación, se identifican la presencia de las fases $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y NaAlSiO_4 , con una disminución en las líneas de difracción del α -espodumeno; mientras que en las Figura 3.4.5.d y e, puede observarse una desaparición casi total de la fase α -espodumeno y la aparición de las fases de LiF, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y NaAlSiO_4 .

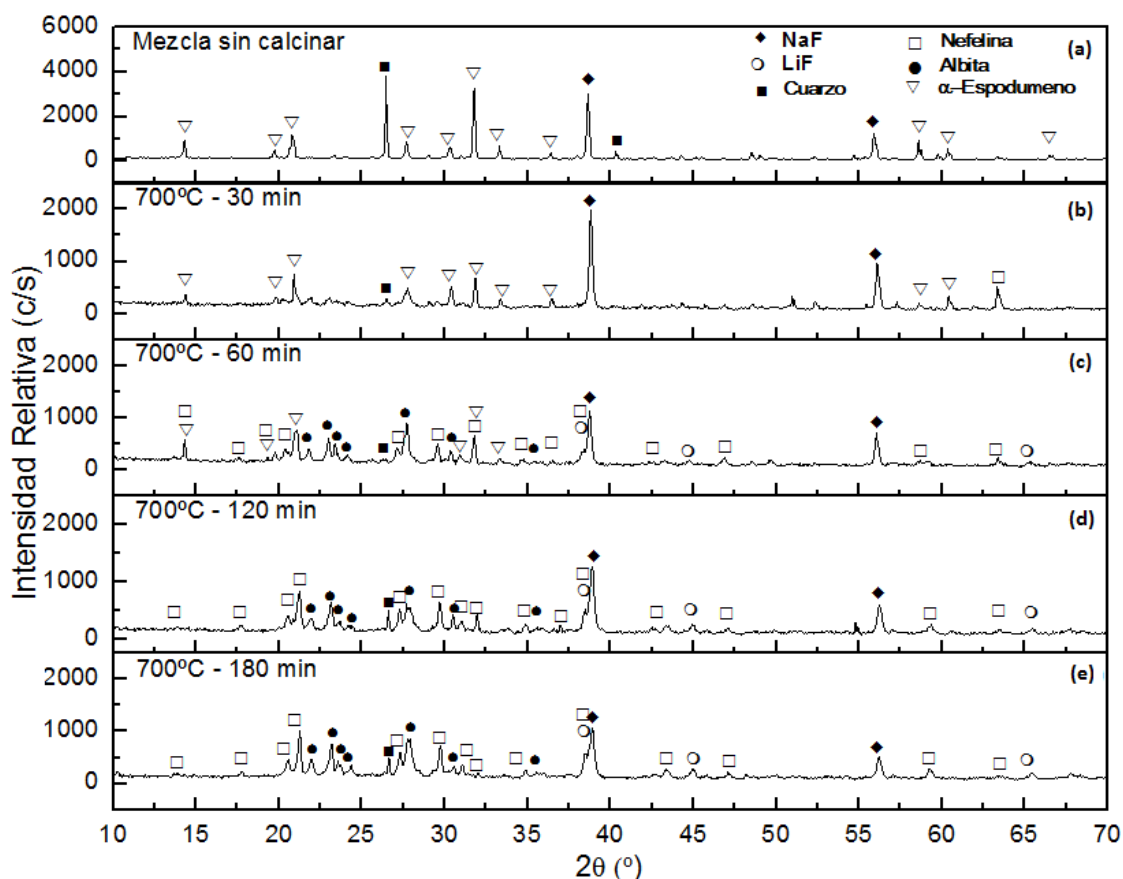


Figura 3.4.5. Difractogramas de rayos X comparativos del efecto de calcinación. a) Mezcla α -espodumeno:NaF de relación molar 1:2. b) Calcinado de relación 1:2 a 700°C, 30 min. c) Calcinado de relación 1:2 a 700°C, 60 min. d) Calcinado de relación 1:2 a 700°C, 120 min. e) Calcinado de relación 1:2 a 700°C, 180 min

3.5. Caracterización morfológica del calcinado

En las Figuras 3.5.1.a y b se presentan las micrografías correspondientes al análisis morfológico de los productos de reacción de una mezcla α -espodumeno:NaF calcinada en las condiciones determinadas como óptimas (relación molar 1:2, calcinada a 700°C durante 2 horas). Pueden observarse estructuras cúbicas, que podrían ser coincidentes con el NaF o LiF, sobre una estructura de forma irregular no laminar. En la micrografía b se observan señalados con colores los puntos sobre los que se realizó el análisis EPMA, cuyos resultados se exponen en la Tabla 3.5.1, donde la composición elemental indica que las partículas cúbicas poseen un alto contenido de flúor y un bajo contenido de sodio, comprendido dentro del error experimental de la técnica, lo que indicaría que estas partículas corresponden al LiF. Mientras que las partículas irregulares no laminares presentan altos contenidos de silicio, oxígeno, aluminio y sodio, correspondientes a las fases formadas de nefelina y albita. Estos datos son coincidentes con los observados mediante DRX.

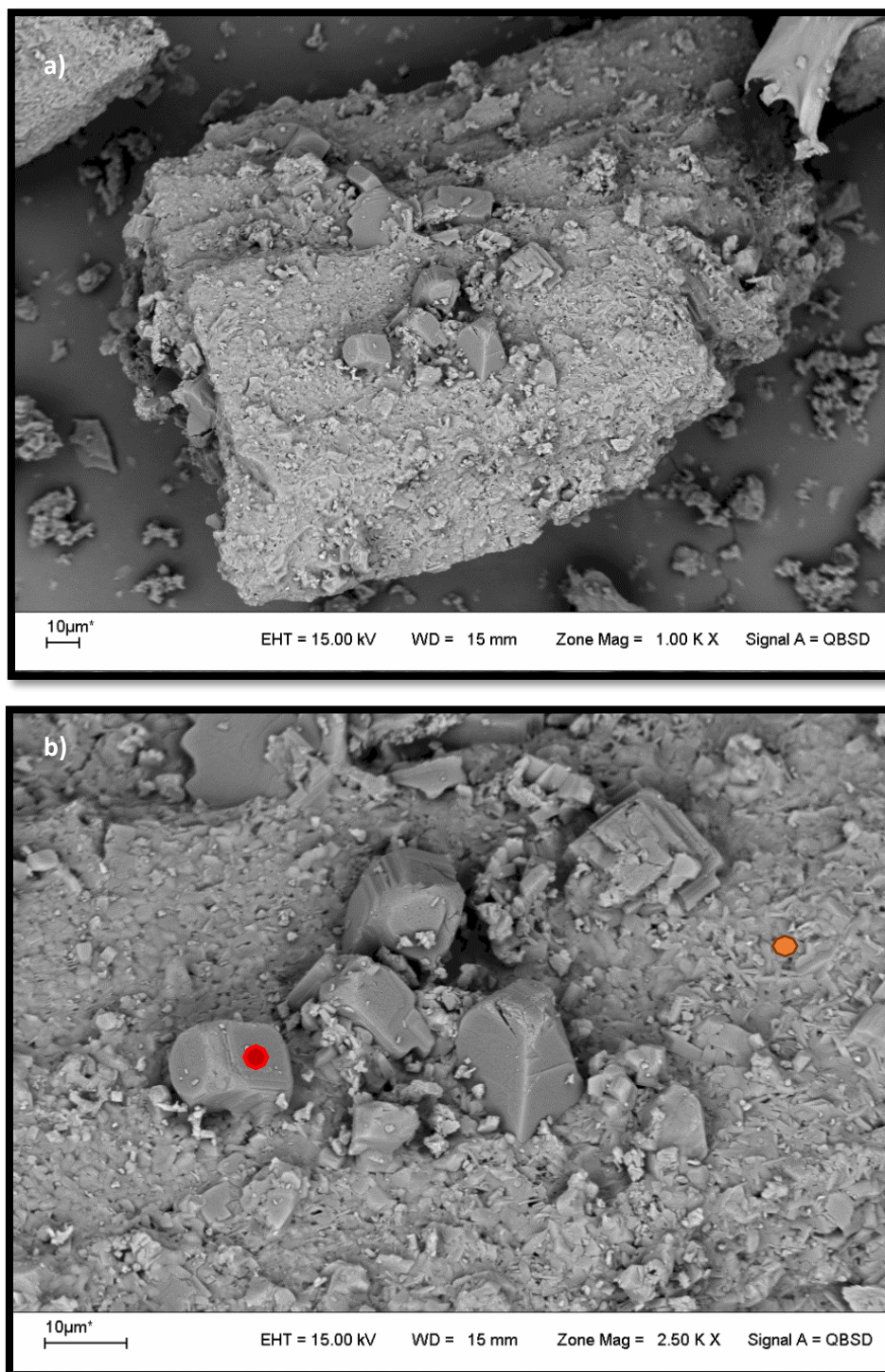


Figura 3.5.1. Micrografías de los productos de una mezcla α -espodumeno:NaF de relación molar 1:1 calcinada a 700°C durante 2 horas. a) 1000x, b) 2500x

Partícula	O	Na	Al	Si	F
●	-	5,90	-	-	94,10
●	28,93	11,87	15,01	38,95	3,18

Tabla 3.5.1. Análisis EPMA sobre las partículas señaladas en la Figura 3.5.1.b (% atómicos)

3.6. Referencias

1. HSC Chemistry for Windows, Outokumpu Research, Finland (2002).
2. Brand F, Haus R. "New concepts for lithium minerals processing". *Mineral Engineering* 23, 659-661. 2010.
3. Archarnhault M., Quebec Q., Olivier C.A. "Carbonatizing roast of lithium bearing ores". US Patent 3380802. 1968.
4. Chen Y., Tian Q., Chen B., Shi X., Liao T. "Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process". *Hydrometallurgy* 109, 43-46, 2011.
5. Barbosa L.I., Valente G., Orosco R.P., Gonzalez J.A. "Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas". *Mineral Engineering* 56, 29-34. 2014.
6. Barbosa L.I., Valente G., Orosco R.P., Gonzalez J.A. "Kinetic study on the chlorination of spodumene for lithium extraction with Cl_2 gas. *Thermochim. Acta* 557, 61-67. 2013
7. Barbosa, L.I., Gonzalez, J.A., Ruiz, M. "Extraction of lithium from β -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride". *Thermochimica Acta* 605, 63-67. 2015.
8. Peterson J.A. "Process for recovering lithium values". US patent 2924507. 1960.
9. Rosales G.D., Ruiz M., Rodriguez M.H. "Alkaline metal fluoride synthesis as a subproduct of β -spodumene leaching". *Hydrometallurgy* 139, 73-78. 2013.
10. Rosales G.D., Ruiz M., Rodriguez M.H. "Novel process for the extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF". *Hydrometallurgy* 147-148. 1-6. 2014.
11. Rodriguez M., Rosales G. D., Ruiz M. "Process for obtaining lithium from aluminosilicates and intermediate compounds". US Patent 20170022068. 2017.
12. Brumbaugh R.J., Fanus W.E. "Determination of lithium in spodumene by flame photometry". *Analytical Chemistry* 26, 463-465. 1954.
13. Aigueperse J., Mollard P., Devilliers D., Chemla M., Faron R, Romano R., Cuer J. "Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry: Fluorine Compounds, Inorganic". Wiley-VCH, 2000.
14. Holm J.L. "Phase Relation in the Systems NaF-LiF, NaF-KF and NaF-RbF". *Acta Chemica Scandinavica* 19, 638-644. 1965.

Capítulo IV: Separación y recuperación de Li

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de la recuperación de Li, Al y Si. En primer lugar, se plantea el estudio de la solubilidad del fluoruro de sodio (NaF) en el medio utilizado y la recuperación del remanente de éste, proveniente de la reacción pirometalúrgica del α -espodumeno con NaF. A continuación, se realiza el análisis termodinámico del proceso de lixiviación del sistema fluoruro de litio (LiF), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), nefelina (NaAlSiO_4) y cuarzo (SiO_2) empleando diferentes agentes lixiviantes, con el fin de determinar las condiciones óptimas de separación. Finalmente, se presenta el desarrollo experimental llevado a cabo para la separación del ion litio (Li^+) y el proceso de precipitación del mismo como carbonato.

4.1. Generalidades de la precipitación

La precipitación es la formación de una fase sólida en el seno de una solución líquida, ya sea por la adición de un reactivo que genere un producto insoluble con alguno de los iones en la solución, o como consecuencia de que la concentración de dicha solución sobrepase el nivel de saturación de alguno de los compuestos. El producto sólido originado en este proceso se denomina precipitado [1].

Un sólido disuelto en una solución se encuentra en equilibrio con las especies disueltas, la cantidad o concentración del sólido contenido en la disolución determina su solubilidad (g/L, g/mL o mol/L). El producto de solubilidad (Kps), se define como el producto de las concentraciones molares “en equilibrio” de los iones que lo componen, cada uno elevado a su coeficiente estequiométrico, como se muestra en la ecuación 4.1.1 [2,3]:



donde: C , es un catión; A , un anión y, m y n , son sus respectivos coeficientes estequiométricos. Por lo tanto, tendremos que por definición su producto de solubilidad puede expresarse como:

$$Kps = [C^{n+}]^m [A^{m-}]^n \quad 4.1.2$$

El valor del Kps está relacionado con la solubilidad de un sólido iónico, es decir, cuanto menor sea su valor menos soluble será el compuesto. La solubilidad de un precipitado iónico, disminuye cuando un compuesto soluble que contiene uno de los iones del precipitado se encuentra en solución, este comportamiento se conoce como efecto de ion común, de acuerdo con el Principio de Le Chatelier [3-5].

En soluciones donde existen varios iones capaces de precipitar con otro ion común, es posible precipitar de forma fraccionada o escalonada dichos iones en determinadas condiciones, hasta llegar a un punto en que la precipitación puede ser simultánea. En este caso, comenzará a

precipitar primero el que necesite menor concentración del ion común, hasta alcanzar su producto de solubilidad.

4.2. Recuperación del NaF remanente de la reacción pirometalúrgica del α -espodumeno con NaF

4.2.1. Análisis teórico de la solubilidad de NaF y LiF en agua

Debido a la diferencia de solubilidades entre el LiF y el NaF en agua (0,134 g/mL y 4,13 g/mL a 25°C, respectivamente) y el efecto del ion común entre ambas sales en solución, es posible recuperar el NaF remanente de los productos de la reacción del α -espodumeno con NaF (sección 3.6), mediante un lavado con agua [6,7].

En el estudio de recuperación de NaF se emplearon 14 g de “calcinado”, obtenido de la reacción de una mezcla de α -espodumeno:NaF en relación molar 1:2 calcinada a 700°C durante 2 horas. El contenido teórico de LiF y NaF en el mismo, es de 0,9761 y 2,8988 g, respectivamente; considerando una conversión del 91% y un contenido del 6,5% de óxido de litio (Li₂O) en el mineral empleado (sección 3.6). Comparando las cantidades de LiF y NaF y sus solubilidades a temperatura ambiente, serían necesarios 70,2 mL de agua para disolver la cantidad de NaF contenida en el calcinado; por lo que se emplearon 72 mL para realizar el lavado.

Con el fin de maximizar la recuperación de NaF y minimizar la disolución de LiF, es posible calcular la pérdida teórica de Li por su disolución empleando los valores de K_{ps} del LiF (1,84 x 10⁻³) y la concentración de NaF en solución:

La ecuación 4.2.1 muestra la disociación en solución del LiF:



Donde “s” puede considerarse como la concentración molar de iones disueltos.

La expresión del K_{ps} para dicha disociación se muestra en la ecuación 4.2.2:

$$K_{ps} = [\text{Li}^+][\text{F}^-] = s \cdot s = s^2 = 1,84 \cdot 10^{-3} \quad 4.2.2$$

Así, podemos obtener que la solubilidad molar de los iones Li⁺ y F⁻ es:

$$s = 0,0428 \text{ M}$$

El sistema calcinado, lavado con 72 mL de agua, posee una concentración de 0,9585 M de NaF, cuya disociación total aporta una concentración de 0,9585 M de ion F⁻. Por lo tanto, podemos

Capítulo IV: Separación y recuperación de Li

plantear la expresión del K_{ps} del LiF, teniendo en cuenta al NaF como fuente de ion F^- según la ecuación 4.2.3 y obtener la solubilidad del LiF en el sistema.

$$K_{ps} = [Li^+][F^-] = s \cdot (s + 0,9585 M) = 1,84 \cdot 10^{-3} \quad 4.2.3$$

$$s = 1,91 \cdot 10^{-3} M$$

Por lo tanto, teóricamente se disolverán en el lavado 0,0035 g de LiF, es decir, una pérdida del 0,36%.

4.2.2. Reactivos y materiales

Para los ensayos de recuperación de NaF se empleó el producto sólido (“calcinado”) generado por la reacción del α -espodumeno con NaF en relación molar 1:2 calcinado a 700°C durante 2 horas. Como se presentó en las secciones 3.4.3 y 3.5 el calcinado se encuentra constituido por LiF, NaF, albita, nefelina, cuarzo y mica. La conversión del mineral, determinada por el método indirecto de cuantificación de sodio, fue del 91%.

4.2.3. Metodología

Para los ensayos experimentales de separación se utilizaron 14 g de “calcinado”, obtenido en las condiciones óptimas determinadas en el capítulo 3, pulverizados en un mortero manual durante 5 minutos.

El calcinado molido fue colocado en un reactor de PVC con 72 mL de agua a 25°C y agitación continua a 330 rpm durante 30 minutos. Una vez transcurrido el lapso fijado, se procedió a filtrar utilizando un sistema de vacío compuesto por un kitasato, un embudo Büchner y un sistema de vacío. Los residuos obtenidos fueron secados en una estufa a 70°C, durante 3 horas para continuar con este proceso. De la solución obtenida se tomó una alícuota de 3 mL para la determinación de Li por fotometría de llama, y el resto fue evaporado en una plancha calefactora a sequedad y luego pesado.

En la Figura 4.2.1 se muestra un esquema del equipamiento de lixiviación y lavado empleado.

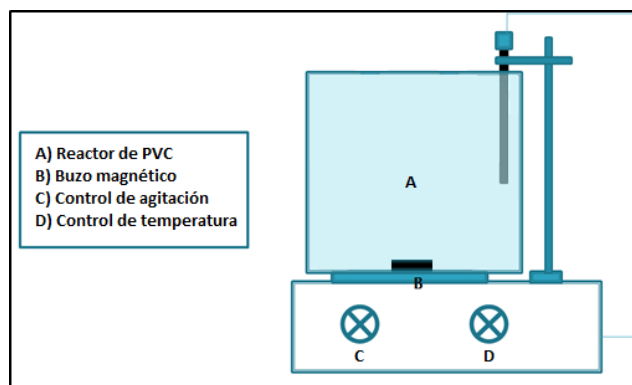


Figura 4.2.1. Equipamiento utilizado para los ensayos de lixiviación.

Capítulo IV: Separación y recuperación de Li

El porcentaje de recuperación de NaF fue calculado empleando la siguiente ecuación (4.2.4):

$$X\% = \frac{NaF_{(D)} \cdot 100\%}{NaF_{(T)}} \quad 4.2.4.$$

Donde:

$X\%$: Porcentaje de recuperación de NaF.

$NaF_{(D)}$: Cantidad de NaF puro obtenido por recristalización.

$NaF_{(T)}$: Cantidad de teórica de NaF que no reaccionó, considerando conversiones de mineral del 91%.

4.2.4. Ensayos de recuperación de NaF

En la Figura 4.2.2 se presenta un difractograma del sólido obtenido al llevar la solución a sequedad, donde se observa únicamente el patrón de difracción correspondiente al NaF (01-073-1922). Por otro lado, en la Figura 4.2.3 se presenta un difractograma comparativo del calcinado inicial con el obtenido luego del lavado, donde puede observarse que no hay un cambio considerable en la intensidad relativa de las líneas de difracción principales del LiF, mientras que desaparecen casi totalmente de las respectivas al NaF.

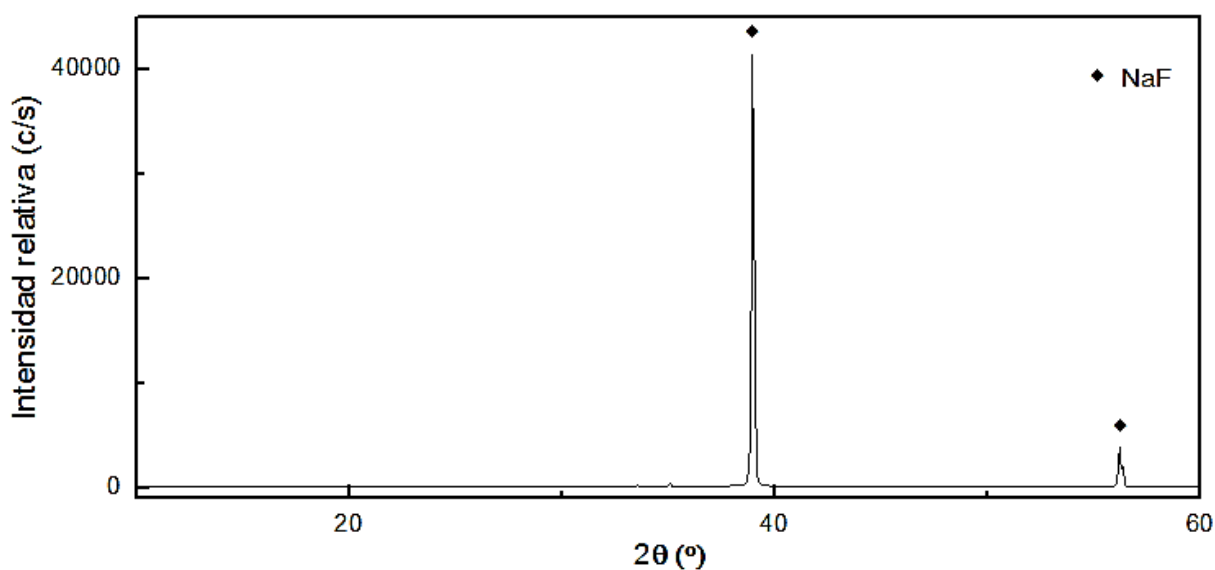


Figura 4.2.2. Difractograma del NaF recuperado por lavado

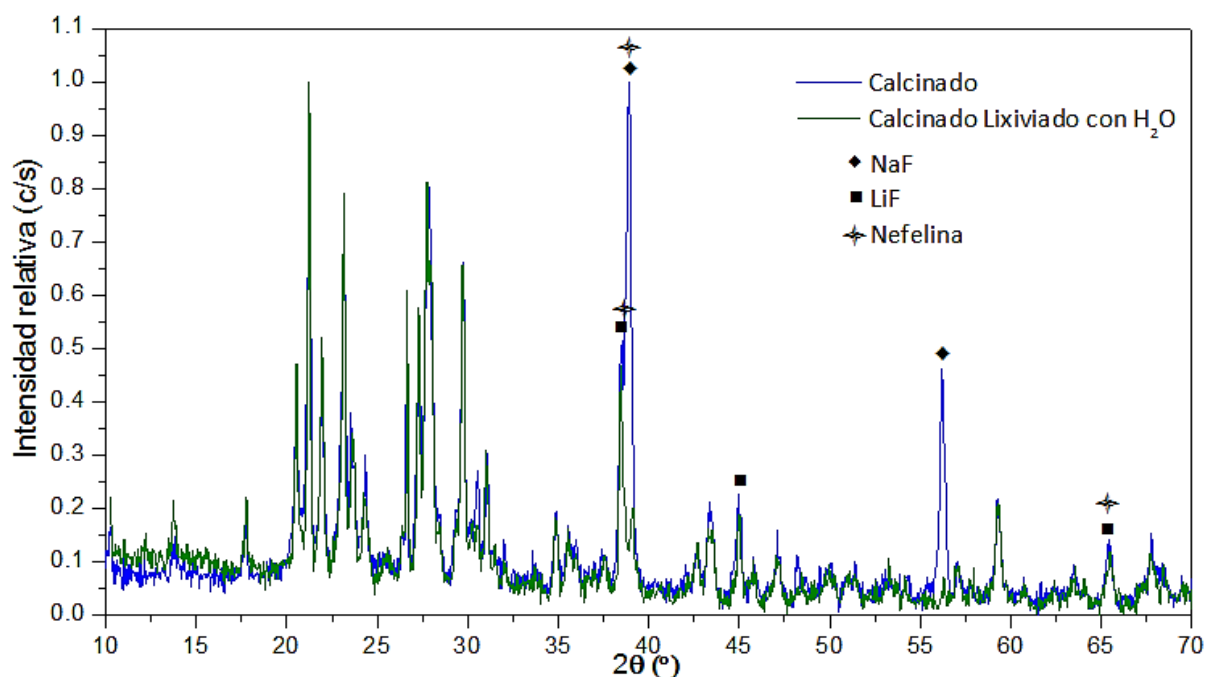


Figura 4.2.3. Diffractograma comparativo del calcinado inicial con el obtenido luego del lavado

Los resultados del proceso de lavado muestran una recuperación del 90,74% del NaF que se encontraba en exceso del proceso pirometalúrgico. La determinación por fotometría de llama indicó que la cantidad de litio en solución se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica, menor a 1 ppm, por lo que ésta pérdida no puede cuantificarse en esta etapa, aunque podría considerarse despreciable, lo que es consistente con lo observado en los cálculos teóricos (sección 4.2.1).

Los sólidos obtenidos luego del lavado fueron utilizados para el proceso de disolución del LiF y su posterior precipitación como Li_2CO_3 .

4.3. Proceso de disolución del LiF

4.3.1. Análisis termodinámico del sistema calcinado-agente lixivante

4.3.1.1. Introducción

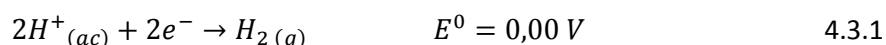
La termodinámica permite definir la factibilidad de que ocurra una reacción y el estado de equilibrio al que debería llegar si finalmente esta ocurre. En los sistemas hidrometalúrgicos pueden existir diversas especies en equilibrio tales como metales, sus compuestos (hidróxidos, sulfuros, fluoruros, etc.) y sus iones en solución acuosa [2]. Los diagramas de Pourbaix o diagramas de potencial en función del pH (E_H -pH), son la forma más conveniente de representar el comportamiento termodinámico de los sistemas acuosos. Estos diagramas permiten observar

la posibilidad de que ciertas reacciones ocurran, mediante una representación gráfica sencilla y clara de los cálculos termodinámicos (áreas de predominancia) implicados en la determinación de los fenómenos que tienen lugar en medio acuoso [4,6,11,12].

Es importante destacar que el análisis termodinámico permite predecir la tendencia de que ocurran fenómenos, pero no la velocidad a la cual éstos puedan ocurrir. En la práctica las velocidades de reacción pueden variar ampliamente, donde por ejemplo, una cinética lenta puede conducir a bajos rendimientos de reacción o a la formación de fases sólidas que existen fuera de su rango de estabilidad termodinámica [2].

4.3.1.2. Interpretación de los diagramas de Pourbaix

En reacciones redox, la potencia oxidante o reductora relativa de una hemirreacción puede determinarse a partir del potencial de semicelda, que es el potencial de la hemirreacción relativo al potencial de una hemirreacción en la que el ion hidrógeno (1 mol/L) se reduce a gas hidrógeno (presión de 100 kPa en una superficie de negro de platino) [4,9,10]. A esta hemirreacción de referencia se le asigna un potencial estándar, E° , cero, como se observa en la ecuación 4.3.1:

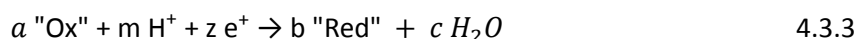


El potencial es la fuerza que impulsa la reacción, una medida de la energía libre del proceso. La relación entre energía libre y potencial está dada por la ecuación 4.3.2 [4]:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad 4.3.2$$

donde: ΔG° es el cambio de energía libre estándar, n es el número de moles de electrones, F es la constante de Faraday ($9,65 \cdot 10^4 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) y E° es el potencial de electrodo estándar. Para que una reacción redox sea espontánea, la suma de sus potenciales de reducción de semicelda debe ser positiva. Cuanto más positivo sea el potencial de reducción de semicelda, mayor será el poder oxidante de la especie [4].

Las reacciones hidrometalúrgicas pueden ser generalizadas como una suma de hemirreacciones electroquímicas simples (ecuación 4.3.3), que involucran una especie reactante oxidada ("Ox"), protones, electrones, un producto reducido ("Red") y agua [2].



En esta hemirreacción (representada en el sentido de la reducción) las especies ("Ox") y ("Red") pueden ser sólidos, gases o iones acuosos.

El potencial electroquímico de la ecuación 4.3.4 está dado por la ecuación de Nernst [4]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]^b}{[Ox]^a [H^+]^b} \quad 4.3.4$$

donde R es la constante de los gases ideales ($8,31 \text{ V}\cdot\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T es la temperatura en kelvin, n es la cantidad de moles de electrones transferidos según la ecuación redox, F es la constante de Faraday ($9.65 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), E^0 es el potencial en las condiciones estándar de 1 mol/L si la especie está en solución y de 100 kPa de presión si se trata de un gas, y a y b son los coeficientes estequiométricos [19-11].

Además, la ecuación de Nernst nos muestra como varían los potenciales de semicelda con la concentración, por lo que es posible que una reacción sea espontánea en ciertas condiciones y no en otras [4].

Considerando $T = 298,158 \text{ K}$ (25°C), m la cantidad de protones y convirtiendo la ecuación 4.3.4 a logaritmo decimal se obtiene:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a} - 0,0591 \frac{m}{n} pH \quad 4.3.5$$

Las actividades de las especies ("Ox") y ("Red") en solución acuosa pueden considerarse constantes, simplificando aún más la ecuación 4.3.5, obteniendo [2]:

$$E = cte. - 0,0591 \left[\frac{m}{n} \right] pH \quad 4.3.6$$

donde:

$$cte. = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a} \quad 4.3.7$$

Esta relación entre el potencial eléctrico y el pH es lineal. Su representación en un gráfico E_H vs pH es una recta que establece campos de predominancia relativa entre las especies ("Ox") y ("Red") [2,4].

De esta manera, los parámetros E_H y pH son representados para los diferentes equilibrios en coordenadas cartesianas de la siguiente manera [2]:

- Las reacciones que sólo dependen del pH, son representadas por un conjunto de rectas paralelas al eje de las ordenadas.
- Las reacciones que sólo dependen del potencial, son representadas por un conjunto de rectas paralelas al eje de las abscisas.
- Las reacciones que dependen tanto del pH como del potencial, son representadas por un conjunto de rectas inclinadas, en relación con los ejes de las coordenadas.

Capítulo IV: Separación y recuperación de Li

Los diagramas también muestran dos líneas discontinuas. Estas líneas representan los límites dentro de los cuales las reacciones en solución acuosa son posibles. Si el potencial es más alto, el agua comenzará a oxidarse y con un potencial más bajo el agua comenzará a reducirse [4].

El software HSC Chemistry for Windows versión 5.11, descrito en el capítulo III, permite construir diagramas de Pourbaix de forma rápida. Este programa emplea las propiedades termodinámicas de los compuestos químicos, incluidas en una amplia base abierta de datos. Además, utiliza los métodos de estimación semiempíricos, desarrollados por Criss y Coble, para extrapolar los datos termodinámicos a mayores temperaturas que las usadas para su determinación [2,4,9-15].

4.3.1.3. Sistema Calcinado - Agente lixiviante

A partir de una extensa revisión bibliográfica se seleccionaron 3 agentes lixiviantes con el fin de disolver el LiF producido a partir de la reacción del α -espodumeno con NaF [6,7,16,17]:

- H_2O
- $CaCl_2$
- H_2SO_4

A continuación se describen los diagramas de Pourbaix de cada sistema en particular.

4.3.1.3.1. Sistema Li-F- H_2O

En la Figura 4.3.4 se presenta el diagrama E_H -pH del sistema LiF- H_2O para concentraciones estándares 1 molal de Li y F a 25°C, donde se observa que el ion Li^+ se encuentra a pH menor a 1. Por encima de este pH el Li precipita como LiF y se mantiene bajo esta forma, dentro de los límites en los cuales las reacciones en solución acuosa son posibles. Esta es una de las explicaciones de porque el LiF es una de las sales más insolubles de Li (Tabla 4.1) [6,7].

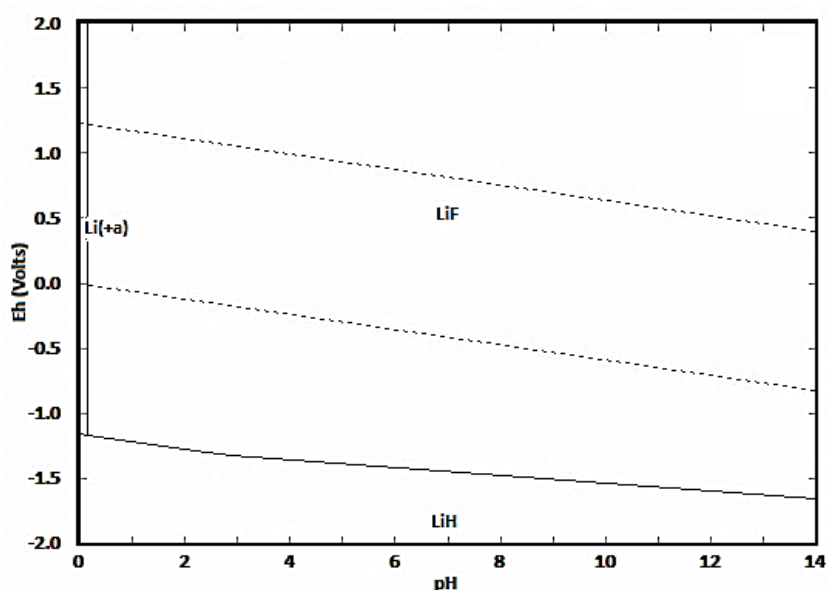


Figura 4.3.4. Diagrama de E_H -pH del sistema Li-F- H_2O para Li y F: 1 molal; T: 25°C

Capítulo IV: Separación y recuperación de Li

4.3.1.3.2. Sistema Li-F-Ca-Cl-H₂O

En la Figura 4.3.5 se presenta el diagrama E_H -pH del sistema Li-F-Ca-Cl-H₂O para concentraciones estándares 1 molal de Li, F, Cl y Ca a 25°C, donde se observa que es factible termodinámicamente solubilizar el LiF en todo el rango de pH en las condiciones propuestas. A pH menor a 13,6 el litio se encuentra bajo la forma de LiOH_(ac) y a pH mayores como ion Li⁺. Se observa la formación de CaF₂ en todo el rango de pH, lo que supondría la eliminación de los iones fluoruro del medio, favoreciendo la disolución del LiF.

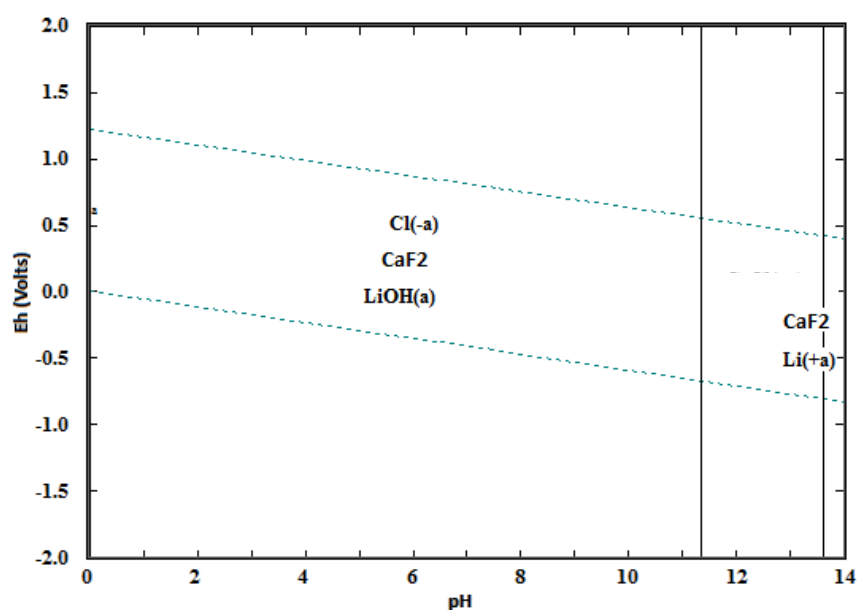


Figura 4.3.5. Diagrama de E_H -pH del sistema Li-F-Ca-Cl-H₂O para Li y F: 1 molal; T: 25°C

4.3.1.3.3. Sistema Li-F-S-H₂O

En la Figura 4.3.6.a se presenta el diagrama E_H -pH del sistema Li-F-S-H₂O para concentraciones estándares 1 molal de Li, F y S a 25°C. Puede observarse, dentro de los límites en los que son posibles las reacciones acuosas, que el ion Li⁺ se encuentra solamente a pH menor a 1. La disociación del LiF en presencia de los protones del medio ácido favorece la formación de HF, en el cual es soluble el LiF [6,7].

Además, el rango de pH para la disolución del Li⁺ concuerda con el observado en el sistema Li-F-H₂O, donde la disolución es dependiente solamente del pH.

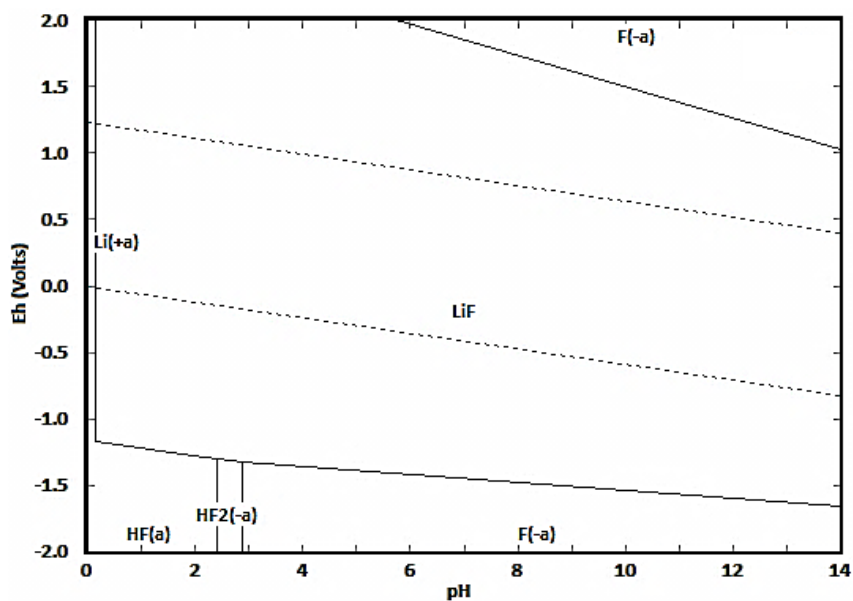


Figura 4.3.6. Diagrama de E_H -pH del sistema Li-F-S-H₂O para Li, F y S: 1 molal; T: 25°C

4.3.2. Ensayos de disolución de LiF

4.3.2.1. Reactivos y materiales

Para los ensayos de disolución de LiF se empleó el producto sólido obtenido del lavado con agua destilada. El “calcinado lavado” se encuentra formado por LiF, NaAlSi₃O₈, NaAlSiO₄, cuarzo (SiO₂) y mica. Además, fueron utilizados los siguientes reactivos:

- Agua destilada
- CaCl₂, pureza 99%, marca Biopack
- H₂SO₄ 98% p/p, marca Anedra
- NaOH pureza >97%, marca Biopack

4.3.2.2. Metodología

Para los ensayos experimentales de separación se utilizaron 14 g de calcinado lavado, cuyo contenido es de 0,9761 g de LiF, pulverizado en un mortero manual durante 5 minutos.

El calcinado lavado fue colocado en un reactor de PVC con 300 mL de solución lixivante a temperatura ambiente y agitación magnética de 330 rpm. Empleando una jeringa de PVC con filtro se tomaron alícuotas de 1 mL de solución a diferentes tiempos, para la determinación de Li por fotometría de llama. Todos los residuos sólidos obtenidos de la lixiviación fueron caracterizados por DRX.

En la Figura 4.2.1 se muestra el esquema del equipamiento de lixiviación y lavado empleado.

El porcentaje de extracción de Li fue calculado según la ecuación 4.3.8:

$$X\% = \frac{Li_{(D)} \cdot 100\%}{Li_{(T)}} \quad 4.3.8$$

Donde:

$X\%$: Porcentaje de extracción de Li a partir de la masa de espodumeno empleada.

$Li_{(D)}$: Cantidad de Li en el lixiviado, determinado FAES.

$Li_{(T)}$: Cantidad de Li en la muestra considerando que el espodumeno empleado contiene 6,5% de Li_2O .

4.3.2.3. Estudio de las variables operativas del proceso de disolución de LiF

El estudio de un proceso de extracción de diferentes metales a partir de un sólido, requiere el estudio de las variables operativas que influyen sobre éste. Los parámetros estudiados en el proceso de extracción de litio a partir del calcinado fueron:

- Agente lixiviante
- Tiempo de lixiviación

El estudio de la influencia que ejerce el agente lixiviante y el tiempo de reacción sobre la extracción de litio se realizó a 15, 30, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos. Los agentes lixiviantes empleados fueron agua, H_2SO_4 al 10% v/v y, $CaCl_2$ a pH 7 y 14, ambos en cantidad estequiométrica, respecto del contenido de Li en el calcinado.

Los diagramas de Pourbaix referidos a las condiciones experimentales empleadas se encuentran descritos en el Anexo II.

En la Figura 4.3.7 pueden observarse los resultados obtenidos cuyos porcentajes están referidos a la cantidad de Li contenida en el espodumeno empleado.

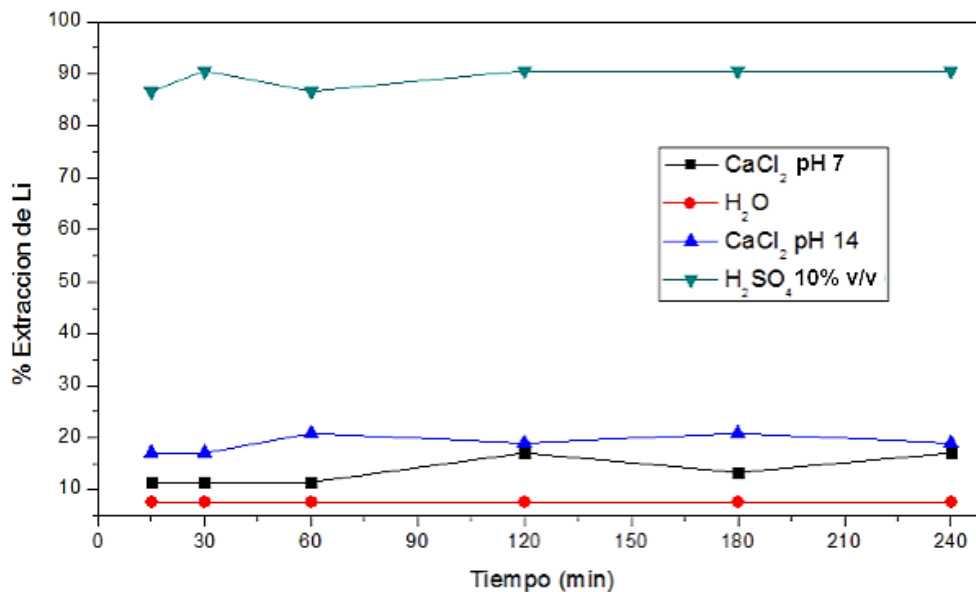
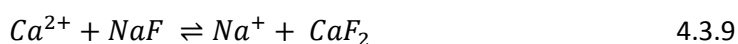


Figura 4.3.7. Efecto del agente lixiviante y el tiempo de reacción sobre el porcentaje de extracción de Li

A partir de la Figura 4.3.7 puede inferirse que:

- El empleo de agua como agente lixiviante a temperatura ambiente (curva roja) genera bajas extracciones de litio del 7,70%, constantes para todos los valores de tiempo ensayados. Esto se debe a la baja solubilidad del LiF en agua, 0,134 g%_{mL} a 25°C, coincidente con señalado en el análisis termodinámico del sistema Li-F-H₂O.
- El uso de CaCl₂, a pH 7, como agente lixiviante (curva negra) muestra extracciones de Li del 17,09%, con variaciones poco significativas con el aumento del tiempo. Esto podría indicar que la velocidad de disolución del LiF, bajo la forma de LiOH_(ac), es baja.
- El uso de CaCl₂, a pH 14 (empleando NaOH), como agente lixiviante (curva azul) genera extracciones del 20,84%, a partir de los 60 minutos de reacción. Como se observó en el análisis termodinámico del sistema Li-F-Ca-Cl-H₂O, a pH 14, se encuentra favorecida la especie Li⁺_(ac). Las bajas extracciones podrían explicarse debido a una posible cinética de reacción lenta entre el LiF y el Ca²⁺. Por otro lado, parte del ion Ca²⁺ puede reaccionar con el NaF que no fue recuperado en el proceso de lavado, disminuyendo la extracción (ecuación 4.3.9).



En la Figura 4.3.8 se presenta un difractograma del residuo de la lixiviación del calcinado con CaCl₂ a pH 14, donde se observan las líneas de difracción características del LiF no disuelto y las del CaF₂ formado (ecuación 4.3.9). Además de las respectivas líneas correspondientes a NaAlSi₃O₈, NaAlSiO₄, y cuarzo.

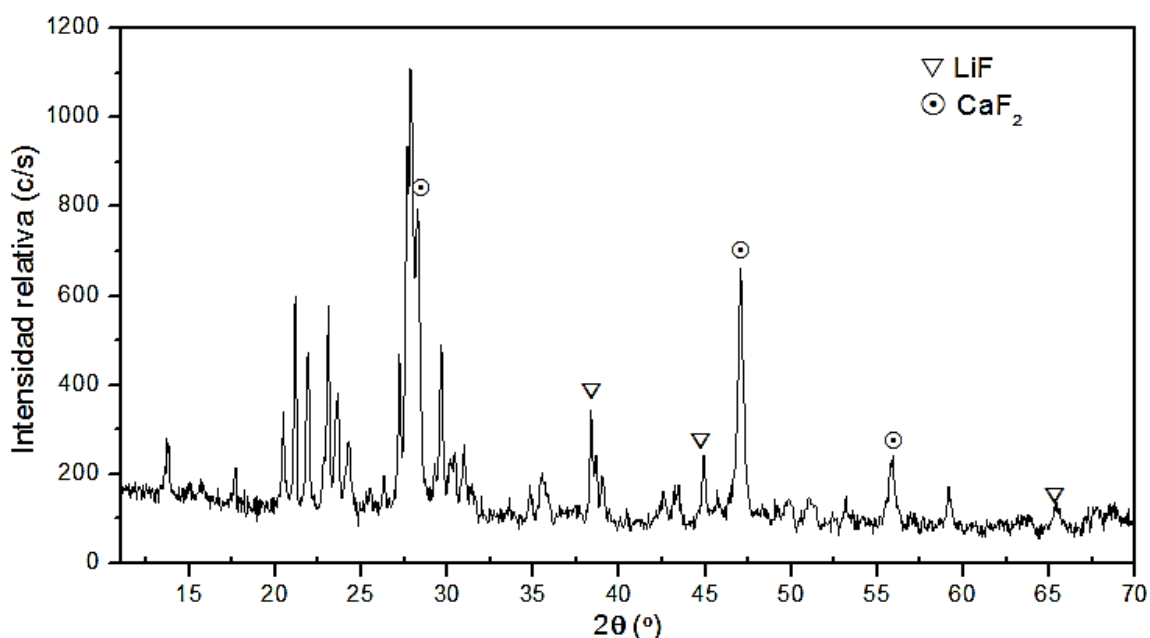
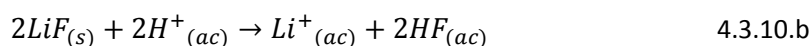
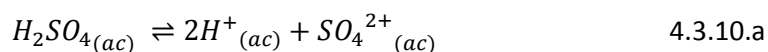


Figura 4.3.8. Difractograma del sólido obtenido tras la lixiviación del calcinado con CaF₂ a pH 14

Capítulo IV: Separación y recuperación de Li

- El empleo de H_2SO_4 al 10% v/v (curva verde), pH <1, genera altas extracciones de Li entre 86,62% en 15 minutos y 90,57% a partir de los 30 minutos. Esto indicaría que a pH < 1, como se observó en análisis termodinámico, se favorece la presencia de ion $Li^+_{(ac)}$ debido a la disolución del LiF y la formación de HF que aumenta dicha disolución según las ecuaciones 4.3.10.a, b y c.



En la Figura 4.3.9 se presenta el difractograma del residuo de la lixiviación del calcinado con H_2SO_4 al 10% v/v durante 1 hora, donde se observan las líneas de difracción características de $NaAlSi_3O_8$, $NaAlSiO_4$ y cuarzo, mientras que no aparecen las líneas de difracción respectivas al LiF debido a que éste ha sido disuelto.

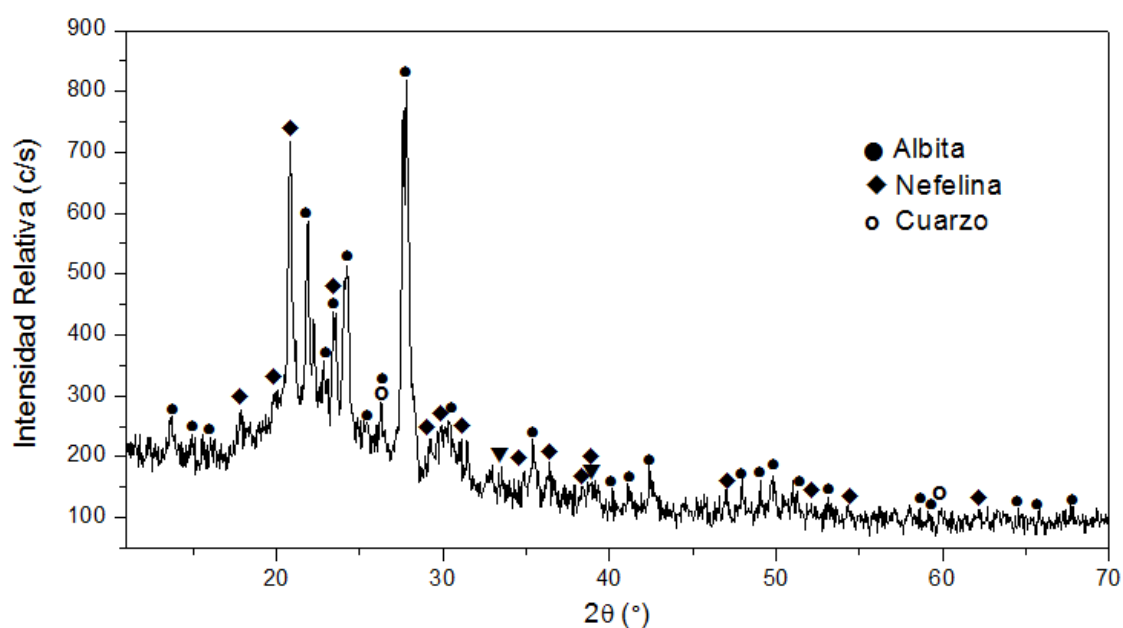


Figura 4.3.9. Sólido obtenido tras la lixiviación del calcinado con H_2SO_4 al 10% v/v durante 1 hora

A partir del estudio de los diferentes agentes lixiviante y el tiempo de reacción, se seleccionó al H_2SO_4 al 10% v/v como el más apropiado y un tiempo de reacción de 30 minutos con el fin de maximizar la extracción de litio para la etapa de precipitación posterior. Una vez filtrado el lixiviado, se obtuvo una solución con un contenido del 90,57% de Li y un residuo sólido, donde Si y Al son recuperados bajo la forma de albita y nefelina.

4.4. Recuperación de Li como Li_2CO_3

4.4.1. Generalidades de la precipitación de Li

El catión Li^+ es el más ácido de los metales alcalinos y presenta una analogía diagonal en sus propiedades químicas con el Mg^{+2} , por ejemplo: poca solubilidad de sus carbonatos, fluoruros y fosfatos.

En la Tabla 4.4.1 se presentan las solubilidades del carbonato y fluoruro de litio (Li_2CO_3 y LiF , respectivamente) para diferentes temperaturas [6,7].

Compuesto	Solubilidad (g/mL)				
	0°C	18°C	25°C	35°C	100°C
Li_2CO_3	1,54	-	1,30	-	0,72
LiF	-	0,27	0,134	0,135	-

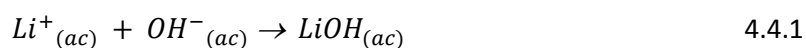
Tabla 4.4.1. Solubilidades de sales carbonato y fluoruro de litio (g/mL) a distintas temperaturas

En esta tabla se puede observar que para el Li_2CO_3 el aumento en la temperatura disminuye su solubilidad en el rango de 0 a 100°C, mientras que para el LiF lo hace claramente en el rango de 18 a 25°C.

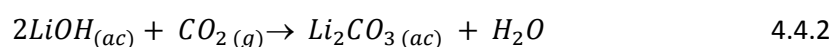
Existen numerosas publicaciones que presentan diversos procesos para la extracción del Li a partir de minerales. La mayor parte de ellos convergen en una única forma de recuperar el Li, precipitándolo bajo la forma de Li_2CO_3 (Capítulo I, sección 1.3). El proceso de precipitación del Li_2CO_3 puede realizarse por dos vías:

1. Vía del $\text{CO}_2(g)$:

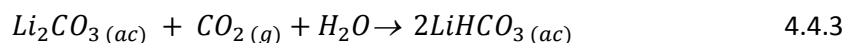
A una solución concentrada en litio se le eleva el pH a un valor próximo a 14, con el fin de que todo el litio presente se encuentre en la forma de $\text{LiOH}_{(ac)}$, de acuerdo a la reacción 4.4.1.



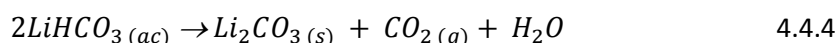
Una vez que el Li se encuentra bajo la forma de $\text{LiOH}_{(ac)}$, se procede a la carbonatación, haciendo burbujear $\text{CO}_2(g)$ en la solución, según la Ecuación 4.4.2:



El punto final de la reacción se determina cuando el pH de la solución baja a un valor de 6,5, aproximadamente. De acuerdo a la bibliografía a este pH todo el Li se encuentra como LiHCO_3 , según la ecuación 4.4.3.

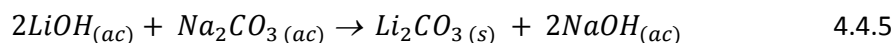


Generalmente, para obtener altas recuperaciones de litio, la solución que contiene este ion debe ser evaporada hasta una concentración de Li de 20 g/L [8]. Luego, para lograr precipitar el Li_2CO_3 , la solución obtenida debe ser calentada suavemente hasta alcanzar los 90°C, aproximadamente. A esta temperatura el LiHCO_3 se descompone para dar Li_2CO_3 (ecuación 4.4.4), desplazando el equilibrio hacia los productos de acuerdo al principio de Le Chatelier [1,8].



2. Vía del Na_2CO_3 :

En primer lugar la solución con contenido de litio es llevada hasta aproximadamente pH 7 y concentrada por evaporación hasta alcanzar los 20 g/L de Li [8]. Luego, es calentada suavemente hasta 90°C, y carbonatada mediante el agregado de una solución en caliente de 100 g/L de carbonato de sodio (Na_2CO_3), según la Ecuación 4.4.5:



El rendimiento de la reacciones 4.4.4 y 4.4.5 es muy elevado, debido a la baja solubilidad que presenta el Li_2CO_3 a 90°C [2].

4.4.2. Metodología

Para los ensayos experimentales se prepararon 100 g de mezcla de α -espodumeno:NaF en relación molar 1:2 (determinadas como óptimas en el capítulo III) en un molino de barras de acero inoxidable durante 15 minutos, la mezcla fue colocada en un crisol de cerámica y calcinada a 700°C en una mufla con control de temperatura durante 2 horas. A continuación, el “calcinado” fue pulverizado en un molino de barras de acero inoxidable durante 15 minutos y lavado 30 minutos con 515 mL de agua destilada a 25°C, en un reactor de PVC provisto de agitación mecánica continua, luego el contenido del mismo fue filtrado. El filtrado obtenido, “Solución A”, fue evaporado hasta sequedad y el sólido generado fue pesado.

A continuación, el “calcinado lavado” fue secado en estufa a 70°C durante una hora y, posteriormente, lixiviado en un reactor de PVC empleando 800 mL de solución H_2SO_4 10% v/v a 25°C con agitación mecánica continua a 330 rpm. Una vez transcurrido este lapso de tiempo, se filtró el lixiviado, separando la “Solución B” del residuo sólido.

Capítulo IV: Separación y recuperación de Li

La Solución B, fue inicialmente tratada con cloruro de calcio (CaCl_2) sólido en reactor de PVC con agitación mecánica continua a 330 rpm. Luego, el contenido del reactor fue filtrado separando la “Solución C” del sólido. Posteriormente, la Solución C fue tratada con hidróxido de sodio (NaOH) hasta pH 7, para luego ser filtrada. La “Solución D” obtenida fue evaporada para aumentar la concentración de Li en solución y filtrada para eliminar posibles residuos sólidos (Solución E). Finalmente la solución E, fue calentada lentamente hasta 90°C y carbonatada utilizando una solución caliente (90°C) de 100 g/L de Na_2CO_3 y luego filtrada.

Todas las lixiviaciones fueron realizadas en reactor de PVC con agitación mecánica continua a 330 rpm.

Un diagrama general del sistema se muestra en la Figura 4.4.1:

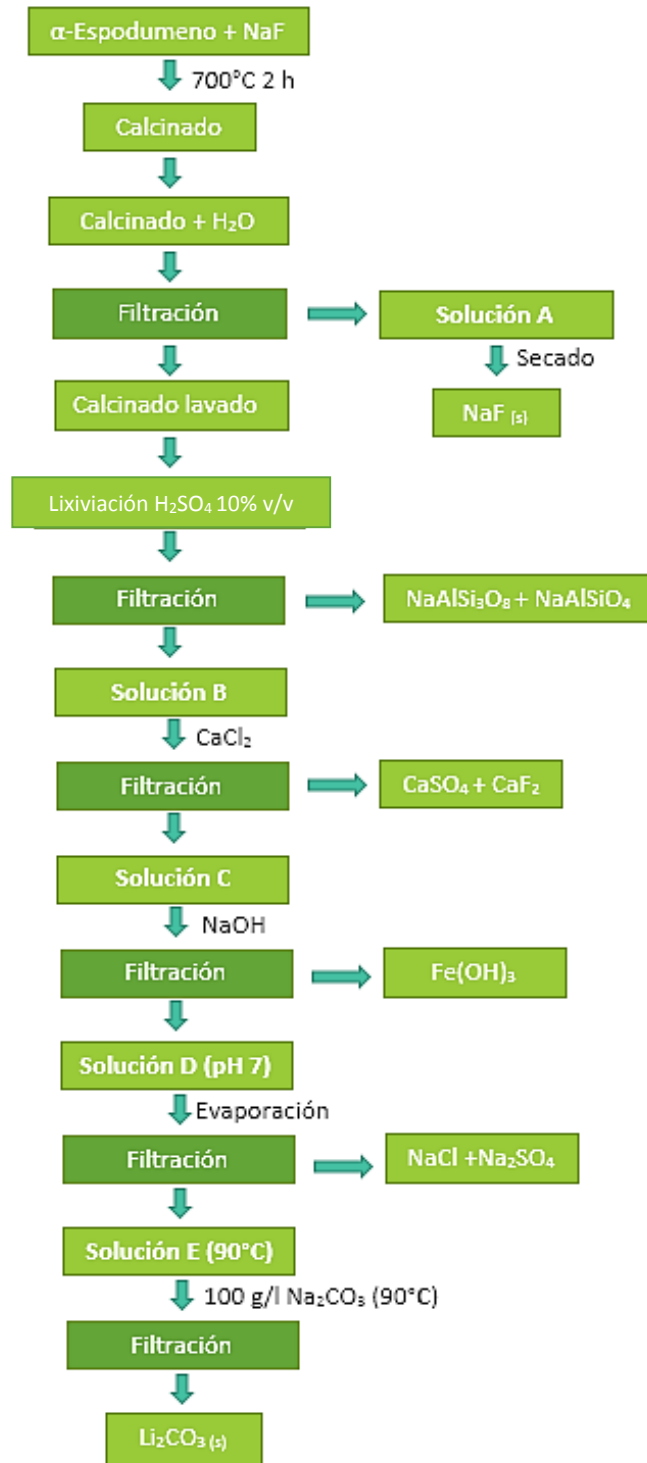


Figura 4.4.1. Diagrama general del proceso de recuperación de Li como Li₂CO₃

4.4.3. Ensayos de recuperación de Li

4.4.3.1. Etapa de extracción

En la Figura 4.4.2 se presenta el difractograma correspondiente al sólido obtenido, luego de la reacción pirometalúrgica, donde se observa la desaparición casi total de la fase α -espodumeno y la formación de LiF, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y NaAlSiO_4 .

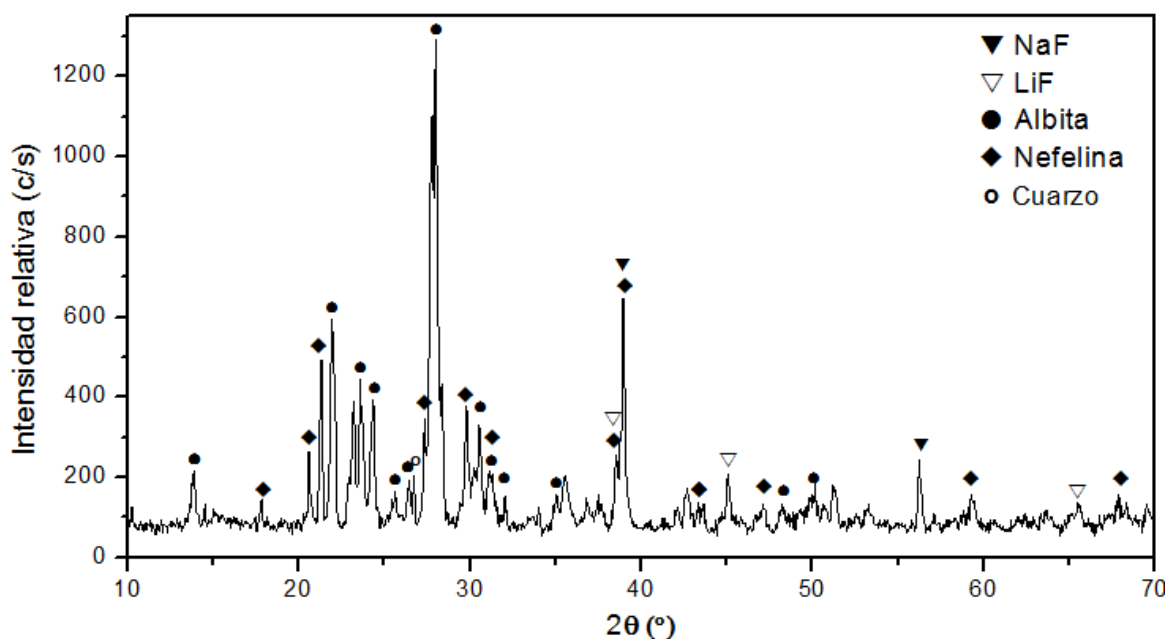


Figura 4.4.2. DRX del calcinado de una mezcla α -espodumeno:NaF de relación molar 1:2, calcinado durante 2 horas a 700°C

4.4.3.2. Etapa de recuperación de NaF

La determinación del Li en la "Solución A", realizada por FAES, indicó que la pérdida de este metal es despreciable ya que se encuentra por debajo del límite de detección del equipo (< 1 ppm).

En la Figura 4.4.3 se presenta un difractograma del sólido obtenido al llevar la "Solución A" a sequedad, donde se observa únicamente el patrón de difracción correspondiente al fluoruro de sodio (01-073-1922). Por otro lado, en la Figura 4.4.4 se presenta un difractograma del calcinado lavado, donde se observan las líneas de difracción correspondientes a LiF, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, NaAlSiO_4 y cuarzo, mientras que no se observan las respectivas al NaF.

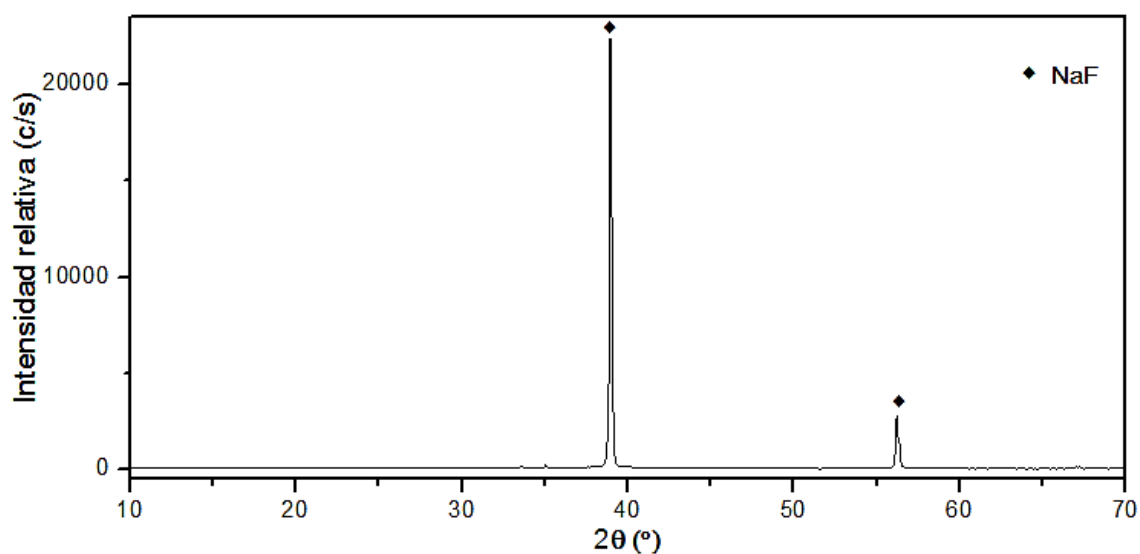


Figura 4.4.3. Diffractograma del NaF recuperado por lavado

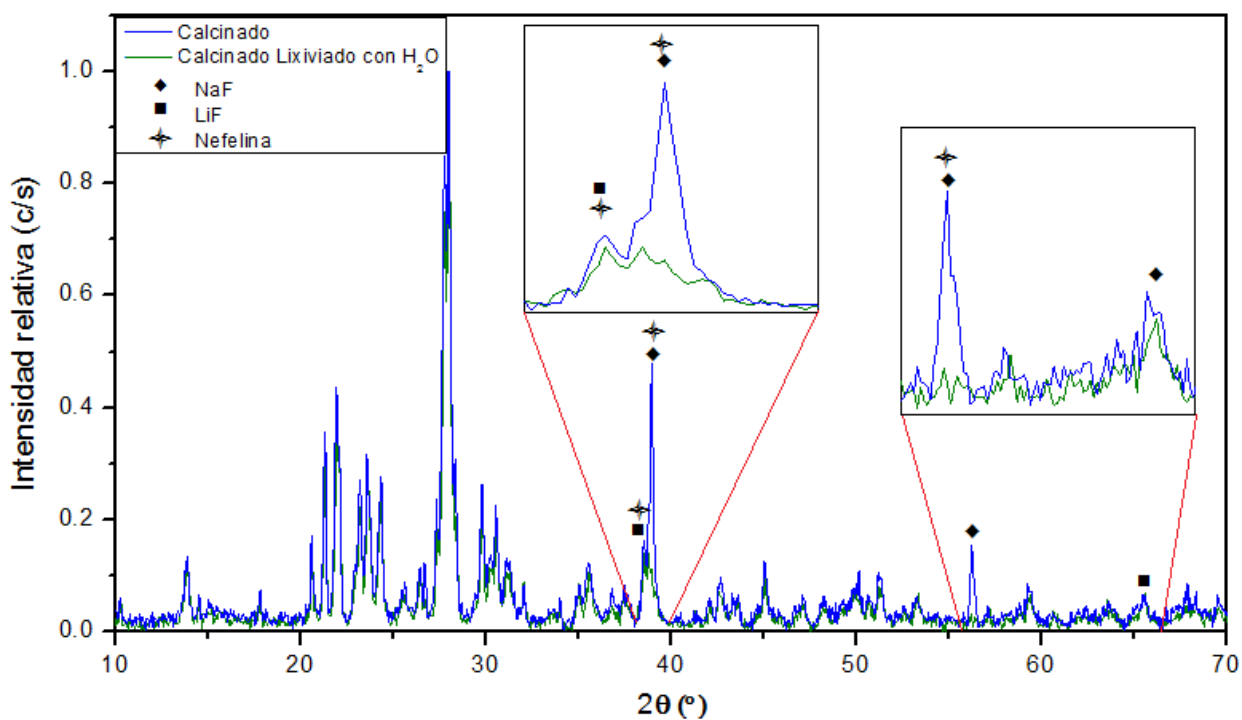


Figura 4.4.4. Diffractograma comparativo del calcinado inicial con el obtenido luego del lavado

Los resultados del proceso de lavado muestran una recuperación del 78,2% del NaF que fue agregado en exceso en el proceso pirometalúrgico. El valor obtenido es menor que el conseguido en la sección 4.2.4, esto puede deberse a la elevada masa de calcinado empleada y las pérdidas en los procesos de filtrado y secado.

4.4.3.3. Etapa de disolución del LiF

La determinación realizada por FAES sobre la Solución B, indicó que la extracción de Li total fue del 86,3%. En la Figura 4.4.5 se presenta el difractograma del residuo de la lixiviación del calcinado, donde se observan las líneas de difracción características de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, NaAlSiO_4 y cuarzo, mientras que no se detectan las de LiF debido a su disolución. De esta manera, en el residuo sólido son recuperados Si y Al bajo la forma de $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, NaAlSiO_4 y cuarzo.

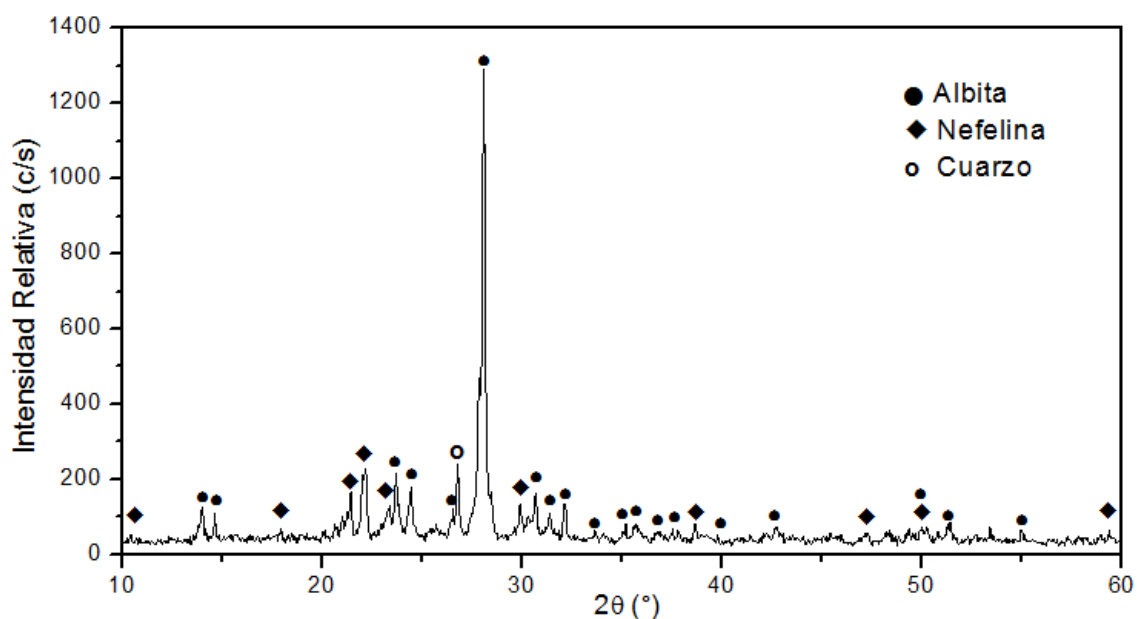


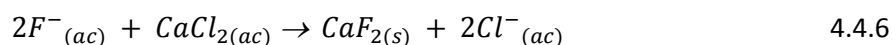
Figura 4.4.5. Sólido obtenido tras la lixiviación del calcinado con H_2SO_4 al 10% v/v durante 30 minutos

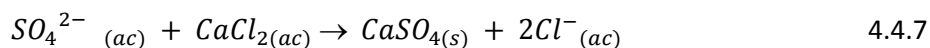
4.4.3.4. Recuperación de Li como Li_2CO_3

La solución empleada en esta etapa posee elevadas concentraciones de iones que pueden interferir en la recuperación del Li, bajo la forma de carbonato, tales como: iones fluoruro (F^-), debido a la disolución del LiF y los remanentes de NaF no recuperados en la etapa de lavado; iones sulfato (SO_4^{2-}) provenientes de la etapa de disolución e iones Fe (Fe^{3+}), debido a las impurezas del mineral. Por ello, los iones F^- , SO_4^{2-} y Fe^{3+} deben ser eliminados del medio.

- **Precipitación de iones F^- y SO_4^{2-}**

La eliminación de los iones F^- y SO_4^{2-} fue llevada a cabo mediante el agregado de CaCl_2 , con la finalidad de lograr la precipitación del CaF_2 y CaSO_4 . Las reacciones de precipitación del CaF_2 y el CaSO_4 se representan en la ecuación 4.4.6 y 4.4.7, respectivamente.





Las cantidades de $CaCl_2$ agregadas al medio fueron calculadas estequiométricamente para la cantidad de LiF solubilizado, de NaF no recuperado en el proceso de lavado y de H_2SO_4 agregado.

El análisis del contenido de Li en solución por FAES, mostró una pérdida del contenido de litio del 9%. La disminución en el contenido de Li podría deberse a la adsorción de los iones Li^+ en el precipitado.

En la Figura 4.4.6 se presenta el difractograma del sólido obtenido luego del agregado de $CaCl_2$ a la solución. Pueden observarse la aparición de los compuestos: $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (01-072-0596) y CaF_2 (01-077-2245). Estos resultados indican que con el agregado de $CaCl_2$ a la solución, se ha logrado la precipitación de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ y CaF_2 .

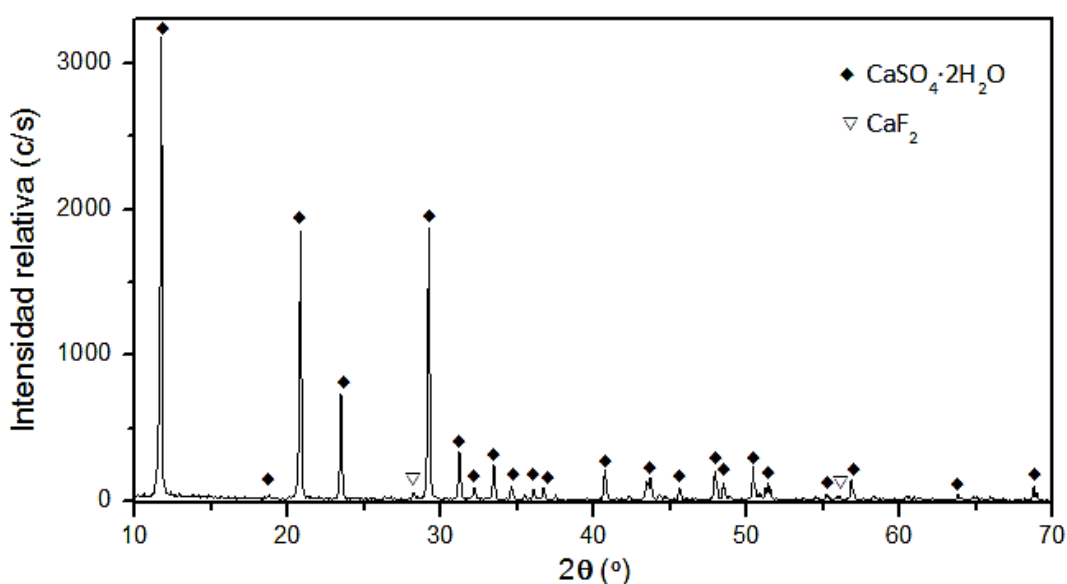


Figura 4.4.6. Difractograma del sólido obtenido luego del agregado de $CaCl_2$

- **Precipitación de Fe**

Entre las impurezas encontradas en los minerales, los compuestos de Fe^{+3} son una de las más abundantes e importantes. El catión Fe^{+3} es muy ácido, por lo que son necesarios medios de gran acidez para su estabilización en medio acuoso. A valores de pH superiores a 3, aproximadamente, precipita el hidróxido férrico ($Fe(OH)_3$), el cual es estable en medios alcalinos. Esta propiedad hace posible que este metal pueda ser separado de otros, que forman compuestos solubles a estos valores de pH [3,4].

A partir de la solución C, obtenida luego de la precipitación de F^- y SO_4^{2-} , se agregó $NaOH(s)$ hasta obtener un igual pH 7. A pH 6 se observó la formación de un precipitado de color pardo rojizo, que puede atribuirse a la formación $Fe(OH)_3$.

La pérdida total de Li en la “Solución D”, determinada mediante FAES, fue del 3% en esta etapa. La disminución del contenido de Li puede atribuirse a la adsorción del mismo en el precipitado y la dificultad para el filtrado del sólido gelatinoso generado.

En la Figura 4.4.7 se presenta el difractograma correspondiente al residuo sólido obtenido. En esta figura se observa la presencia del compuesto NaCl (01-072-1668), como producto de la elevada concentración de iones Cl^- y Na^+ en el medio y la presencia de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (00-047-1774) y Na_2SO_4 (01-075-0914), debido a los iones SO_4^{2-} no precipitados en la etapa anterior. Además, la elevada línea base del difractograma evidencia la formación de un sólido amorfo, que podría atribuirse a la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

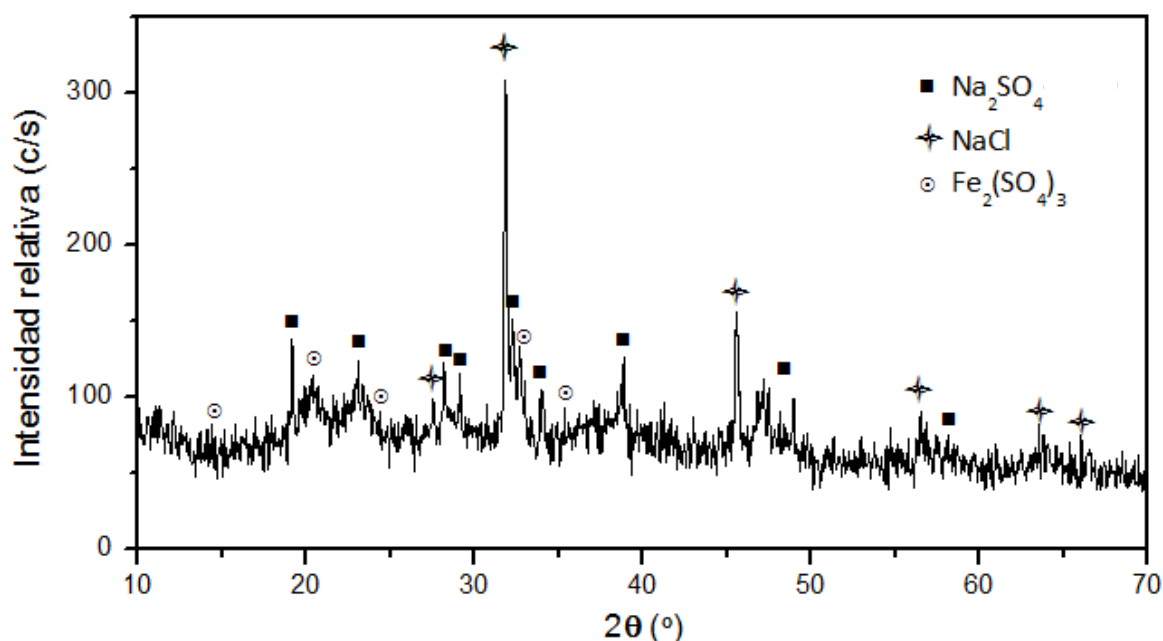


Figura 4.4.7. Difractograma del sólido obtenido al llevar la solución a pH 7

- **Precipitación de Li_2CO_3**

Finalmente, una vez precipitado los iones F^- , SO_4^{2-} y Fe^{3+} , se procedió evaporar la solución D, obtenida tras la precipitación del $\text{Fe}(\text{OH})_3$, con la finalidad de aumentar el contenido de Li en solución (Solución E) para su posterior precipitación como carbonato.

Durante el proceso de evaporación se produjo un precipitado blanco, éste se dejó enfriar y luego, fue filtrado. Mediante FAES, se determinó que la pérdida de Li fue del 0,6% en esta etapa. La disminución del contenido de Li puede atribuirse a la adsorción del mismo en el precipitado.

En la Figura 4.4.8 se presenta el difractograma del sólido obtenido, donde se observan las fases de NaCl (01-072-1668) y Na_2SO_4 (01-075-0914). Ambas especies precipitan ya que sus concentraciones alcanzan el límite de solubilidad durante la evaporación.

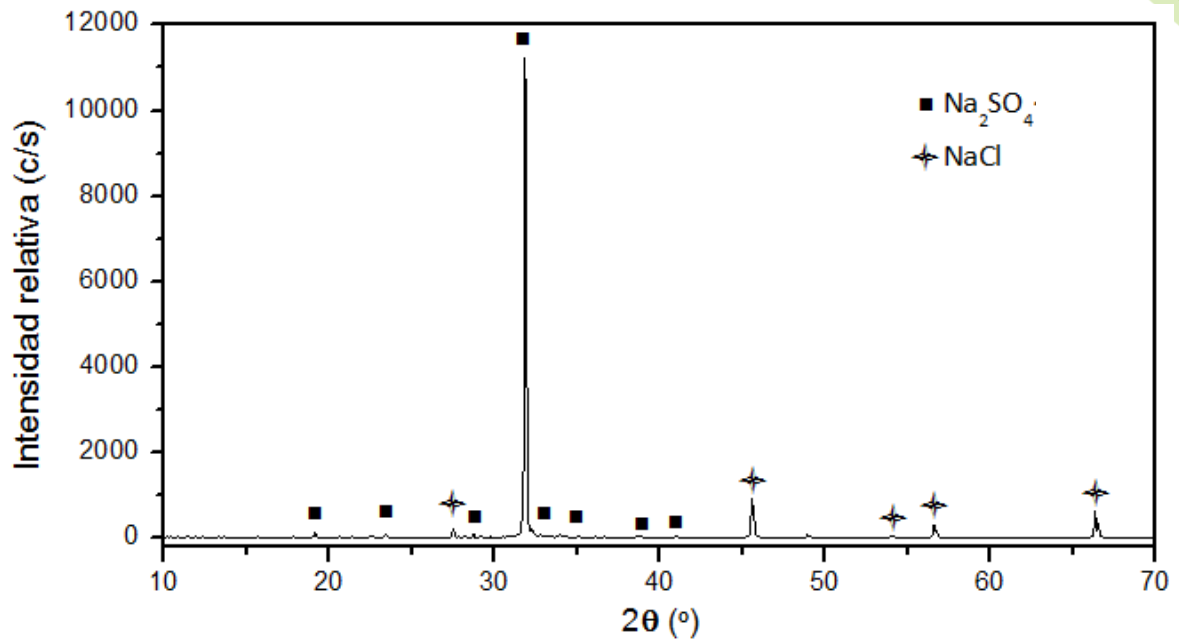
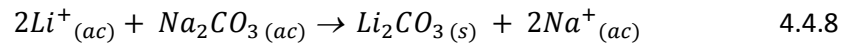


Figura 4.4.8. Difractograma del sólido obtenido por evaporación al llevar la solución a un contenido de 3,8 g/l de Li.

Finalmente, la solución E obtenida (3,8 g/L de Li) fue calentada suavemente hasta una temperatura de 90°C, y luego, carbonatada mediante el agregado de una solución de 100 g/L de Na_2CO_3 en caliente, en cantidad estequiométrica para el Li en solución según la ecuación 4.4.8. El precipitado formado fue filtrado, secado, pesado y caracterizado por DRX.



En la Figura 4.4.9 se muestra el difractograma del sólido obtenido en esta etapa:

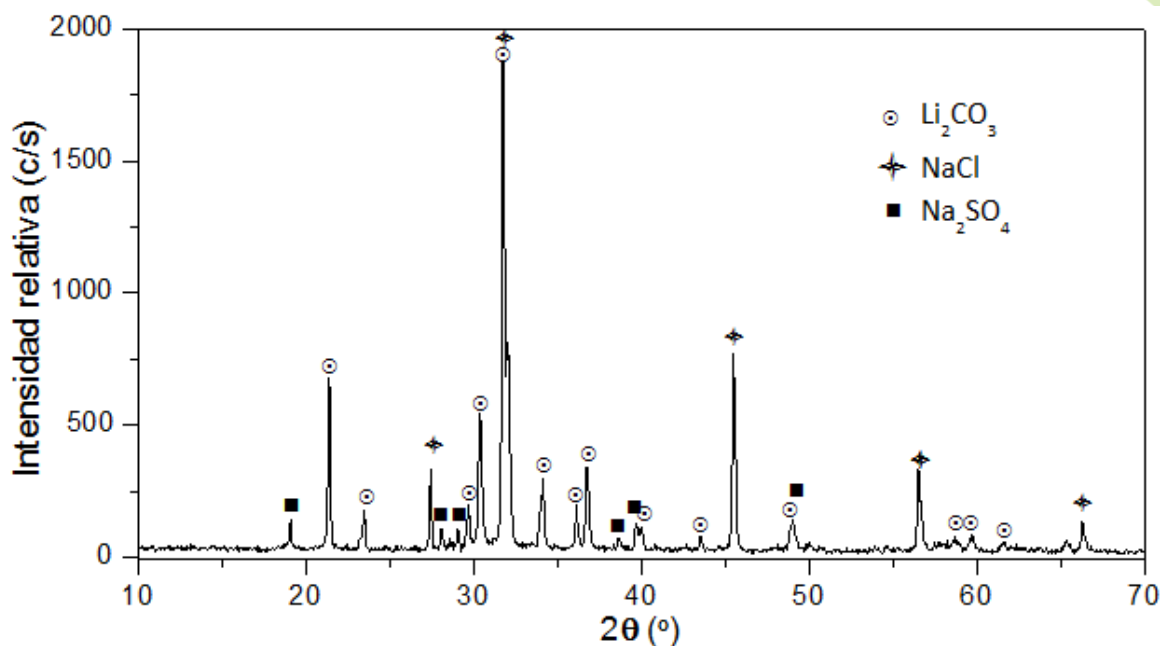


Figura 4.4.9. Difractograma del sólido luego carbonatación a 90°C

El difractograma de la Figura 4.4.9 confirma la recuperación de Li como Li_2CO_3 (01-080-1307) en su fase zabuyelita, además, se obtienen NaCl y Na_2SO_4 como impurezas.

Luego de la precipitación, el sólido fue secado en estufa a 70°C durante 3 horas y luego, disuelto para el análisis del contenido de Li realizado por FAES. Dicho análisis permitió determinar que la recuperación de Li como Li_2CO_3 fue del 71,64%, es decir, una pérdida del Li del 15,76%.

4.5. Referencias

1. Burriel F. "Química Analítica Cualitativa". Ed. Parainfo. España. 1998.
2. Rosales G. D. "Tesis doctoral". Facultad de Química, Bioquímica y Farmacia, UNSL. 2015.
3. Skoog D., Holler F., Nieman T. "Principios de Análisis Instrumental. Editorial McGraw Hill", 5ª edición. 2003.
4. Rayner Canham G. "Química Inorgánica Descriptiva". 2da Edición, Pearson Educación, México, 2000.
5. Cotton F. A., Wilkinson G. "Advanced Inorganic Chemistry". Ed John Wiley and Sons, New York. 1999.
6. Perry R. H. "Perry's chemical engineers' handbook". 7th ed. McGraw-Hill Companies. USA. 1997.
7. Lide D.R. "CRC Handbook of Chemistry and Physics". 86th Edition. CRC Press, Taylor & Francis. 2005.
8. Ya C., Qianqiu T., Baizhen C., Xichang S., Ting L. "Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process". Hydrometallurgy, 109, 43-46. 2011.

9. Pourbaix M. "Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions". Edward Arnold & Co. London. 1949.
10. Pourbaix M. "Atlas of Electrochemical Equilibria". Pergamon Press. London. 1964.
11. Greenwood N. N., Earnshaw A. "Chemistry of the Elements". Pergamon Press Ltd. Oxford. 1984.
12. Castellan G. W. "Fisicoquímica". Fondo Educativo Interamericano, S. A. San Angel. 1976.
13. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Versión 5.1. 2002
14. Criss C. S., Cobble J. W. The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. IV. Entropies of Ions up to 200°C and the correspondence principles. Journal of American Chemical Society. 86, 5385-5390. 1964.
15. Criss C. S., Cobble J. W. The Thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. V. The calculation of ionic heat capacities up to 200°C. Entropies and heat capacities above 200°C. Journal of American Chemical Society. 86, 5390-5393. 1964.
16. King W. R. "Method of revering lithium values". Patent US 3151934. 1964.
17. Tuner B. D., Binning P, Stipps S. L. S. "Fluoride Removal by Calcite: Evidence for Fluorite Precipitation and Surface Adsorption". Environmental Science & Technology 39, 9561-9568. 2005.

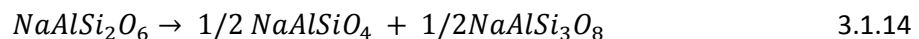
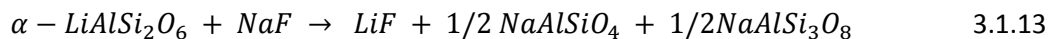
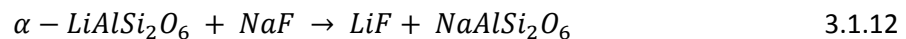
Capítulo V: Conclusiones y perspectivas a futuro

5.1. Conclusiones

5.1.1. Análisis termodinámico del sistema sólido-sólido α -espodumeno-NaF

El análisis termodinámico del sistema sólido-sólido " α -espodumeno-NaF", realizado en el rango de temperatura comprendido entre 25 y 1.000°C, muestra que:

- La reacción de fluoración del α -espodumeno empleando NaF es termodinámicamente factible en todo el rango de temperatura estudiado. Los productos probables de la reacción son: LiF, jadeíta ($\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$), albita ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) y nefelina (NaAlSiO_4).
- El Al y Si presentes en el mineral no forman compuestos fluorados.
- La reacción tiene lugar por dos posibles vías: una de intercambio iónico con formación de LiF y $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$, con la posterior descomposición de ésta última en $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y NaAlSiO_4 ; y otra de formación directa de LiF, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y NaAlSiO_4 .



5.1.2. Estudio de las variables operativas del proceso de calcinación

Los resultados del estudio de las variables operativas de la calcinación de α -espodumeno con NaF permitieron concluir que:

- La reacción de fluoración entre ambos sólidos comienza a producirse entre los 500 y 600°C.
- Los productos obtenidos son: LiF, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y NaAlSiO_4 .
- la extracción de litio a partir de α -espodumeno mediante fluoración por vía seca con NaF se ve favorecida por el aumento de la temperatura de reacción, el exceso de NaF, respecto del valor estequiométrico y el aumento del tiempo de calcinación.
- Las condiciones óptimas de extracción, del 91%, se producen a los 700°C con una relación molar α -espodumeno:NaF 1:2 y un tiempo de reacción de 120 min.

5.1.3. Recuperación del NaF en exceso luego de la reacción pirometalúrgica del α -espodumeno con NaF

Los resultados obtenidos en los ensayos de recuperación del NaF en exceso luego, de la reacción del α -espodumeno con NaF, permitieron concluir que:

- Debido a la diferencia en las solubilidades y el efecto del ion común entre el LiF y el NaF en medio acuoso, es posible maximizar la recuperación de NaF y minimizar la pérdida de LiF.
- Los subproductos, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ y NaAlSiO_4 , son insolubles en agua a temperatura ambiente.
- Es posible recuperar el 90,74% del NaF en exceso del proceso pirometalúrgico, empleando una relación de 40,4 g/L de NaF en agua (solubilidad a 25°C).
- La pérdida de LiF, luego, del proceso de lavado con agua, puede considerarse despreciable.

5.1.4. Análisis termodinámico del sistema calcinado-agente lixiviante

Los aspectos termodinámicos del sistema calcinado-agente lixiviante fueron estudiados utilizando los diagramas de Pourbaix (E_H -pH). Los lixiviantes estudiados fueron: H_2O , CaCl_2 y H_2SO_4 . Los resultados obtenidos permitieron concluir que:

Sistema Li-F-H₂O:

- Para concentraciones estándares de 1 molal de Li y F a 25°C, el ion Li^+ se encuentra solamente a pH menor a 1. Por encima de este pH el Li precipita como LiF y se mantiene bajo esta forma, dentro de los límites en los cuales las reacciones en solución acuosa son posibles.
- Empleando concentraciones mucho menores de los iones en solución (0,1374 molal para Li y F) se amplía el rango de pH en el que el litio se encuentra como ion Li^+ , entre pH 0 y 1,8.

Sistema Li-F-Ca-Cl-H₂O

- Utilizando concentraciones estándares de 1 molal de Li, F, Cl y Ca a 25°C, es factible termodinámicamente solubilizar el LiF en todo el rango de pH, de las siguientes formas: a pH menor a 13,6 el litio es solubilizado bajo la forma de $\text{LiOH}_{(\text{ac})}$ y a pH mayores solubiliza como ion Li^+ . Se observa la formación de CaF_2 en todo el rango de pH, lo que permitiría la eliminación de los iones flúor del medio.
- Para concentraciones mucho menores de estos iones en solución, 0,1374 molal para Li, F y Cl y, 0,0687 para Ca, los resultados son similares a los observados para concentraciones estándares de 1 molal de Li, F, Cl y Ca a 25°C.

Sistema Li-F-S-H₂O

- Para concentraciones estándares de 1 molal de Li y F a 25°C, el ion Li⁺ se encuentra solamente a pH menor a 1. La disociación del LiF en presencia de los protones del medio ácido favorece la formación de HF y este aumenta la solubilidad del LiF.
- Para concentraciones mucho menores de los iones en solución (0,1374 molal para Li y F, y de 0,1840 molal para S) el litio se solubiliza bajo la forma de LiSO₄⁻ a pH 2. A pH menores a 1,8 puede encontrarse el ion Li⁺ y producirse la formación de HF, en el que es soluble el LiF.

5.1.5. Estudio de las variables operativas del proceso de disolución de LiF

Los ensayos de las variables operativas de la lixiviación del calcinado, empleando diferentes agentes lixiviantes: H₂O, CaCl₂ a pH 7 y 14 y H₂SO₄ 10% v/v, permitió concluir que:

- El empleo de agua como agente lixivante genera bajas extracciones de litio del 7,70%, constantes para todos los valores de tiempo ensayados, debido a la baja solubilidad del LiF en agua a 25°C.
- El uso de CaCl₂ a pH 7 muestra extracciones de Li del 17,09%, con variaciones poco significativa en los tiempos de reacción estudiados.
- El uso de CaCl₂ a pH 14 como agente lixivante genera extracciones del 20,84%, a partir de los 60 minutos de reacción.
- El empleo de H₂SO₄ al 10% v/v, pH <1, genera altas extracciones de litio de entre 86,62% en 15 minutos y 90,57% a partir de los 30 minutos.
- Las condiciones óptimas de disolución del LiF, del 90% aproximadamente, se producen lixivando el "calcinado lavado" con H₂SO₄ al 10% v/v durante 30 minutos.
- Al y Si son recuperados bajo la forma albita y nefelina en el residuo sólido obtenido luego de la lixiviación.

5.1.6. Ensayos de recuperación de Li como Li₂CO₃

Los resultados experimentales del estudio exploratorio de la recuperación de Li a partir de 100 g de calcinado, obtenido en condiciones óptimas, permitió concluir que:

Etapas de extracción

- La calcinación a 700°C durante 2 horas muestra una desaparición casi total de la fase α-espodumeno y la formación de LiF, NaAlSi₃O₈ y NaAlSiO₄.

Etapas de recuperación de NaF

- El proceso de lavado muestra una recuperación del 78,2% del NaF que se encontraba como remanente del proceso pirometalúrgico. La disminución en el valor recuperado puede deberse a la elevada masa de calcinado empleada y las pérdidas de masa en los procesos de filtrado y secado.

Capítulo V: Conclusiones y perspectivas a futuro

Etapa de disolución del LiF

- La lixiviación del “calcinado lavado” empleando una solución al 10% v/v de H_2SO_4 (pH <1) durante 30 minutos genera extracciones de Li del 86,3%.

Recuperación de Li como Li_2CO_3

- El agregado de CaCl_2 permite precipitar los iones SO_4^{2-} y F^- como $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y CaF_2 , en una etapa previa a la formación del Li_2CO_3 . Se produce una pérdida del contenido de litio del 9% que podría deberse a la adsorción de los iones Li^+ en el precipitado.
- El Fe, presente en el mineral como impureza, puede precipitarse como un sólido amorfo gelatinoso ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), llevando el pH de la solución a 7. Se produce una pérdida de Li en solución del 3%.
- El proceso de precipitación de carbonato presenta una recuperación total del 71,64% a partir del lixiviado con ácido sulfúrico.

5.2. Perspectivas a futuro

- Emplear mezclas eutécticas para disminuir la temperatura o el tiempo de la reacción del α -espodumeno.
- Realizar un estudio de la concentración de ácido sulfúrico como agente lixivante.
- Estudiar la disolución del LiF empleando diferentes ácidos inorgánicos y orgánicos.
- Realizar un estudio de la relación sólido-líquido y de la temperatura del sistema calcinado-agente lixivante.
- Emplear $\text{Ca}(\text{OH})_2$ como agente precipitante de iones SO_4^{2-} , F^- y Fe^{3+} .
- Estudiar las aplicaciones los subproductos obtenidos (albita, nefelina y $\text{Fe}(\text{OH})_3$)
- Determinar la pureza del carbonato de litio obtenido en el proceso de recuperación e implementar distintas metodologías de purificación con el fin de obtener una pureza > 99,5%.
- Estudiar una vía de separación y/o reprecipitación del LiF, como producto final del proceso
- Realizar el cambio de escala de laboratorio a planta piloto del proceso de extracción de litio por fluoración de α -espodumeno con NaF.
- Llevar a cabo la difusión de los nuevos resultados experimentales.

Anexo I: Método de fusión ácida de Brumbaugh y William para aluminosilicatos de Li

En este anexo se presenta el protocolo para la determinación de litio por fotometría, según el Método de fusión ácida de Brumbaugh y William para aluminosilicatos de litio.

I.1. Método de fusión ácida de Brumbaugh y William para aluminosilicatos de litio

Se muele una porción representativa del mineral hasta 200 mesh, y se transfiere 0,5 g a una cápsula de platino.

- Se calienta la cápsula y el contenido a 1037°C durante 30 min y luego se enfría.
- Se agrega 1 a 2 ml de ácido sulfúrico concentrado.
- Se agrega ácido fluorhídrico concentrado (48%) gota a gota, con un tiempo suficiente entre gota y gota que permita que la reacción vigorosa disminuya.
- Si agregados adicionales de ácido fluorhídrico no producen evolución vigorosa de tetrafluoruro de silicio, se agregan aproximadamente 5 ml más de ácido fluorhídrico y lo que queda en la capsula se evapora hasta sequedad.
- Se adicionan 5 ml de ácido sulfúrico concentrado sobre el residuo, y el contenido de la cápsula se calienta hasta que se producen humos de trióxido de azufre sobre una placa caliente.
- Después de enfriar, el ácido y el residuo se lavan en un vaso de 250 ml con agua destilada.
- La cápsula se lava varias veces, agregando todos los lavados al volumen de la solución.
- Se agrega agua destilada para llevar al volumen final, aproximadamente 100 ml, y la solución resultante se calienta hasta ebullición sobre una placa caliente hasta que la solución sea clara.
- La solución se filtra en un matraz aforado de 250 ml y el residuo se lava muchas veces con agua.

Anexo I: Método de fusión ácida de Brumbaugh y William para aluminosilicatos de Li

Anexo II: Diagramas de Pourbaix para las condiciones experimentales empleadas en el estudio de las variables operativas del proceso de disolución de LiF

En este anexo se presentan los diagramas de Pourbaix para las condiciones experimentales empleadas en el estudio de las variables operativas del proceso de disolución de LiF (sección 4.3.2.3).

II.1. Sistema Li-F-H₂O

En la Figura II.1 se presenta el diagrama E_H-pH para el sistema Li-F-H₂O planteado experimentalmente, en el cual 14 g de calcinado (relación molar α-espodumeno:NaF 1:2) lavado fueron lixiviados en 300 ml de agua a 25°C.

Se observa que al utilizar una concentración mucho menor de los iones en solución (0,1374 molal para Li y F) se amplía el rango de pH en el que se encuentra el ion Li⁺, entre pH 0 y 1,8. El diagrama no varía significativamente del presentado en el análisis termodinámico para las condiciones empleadas.

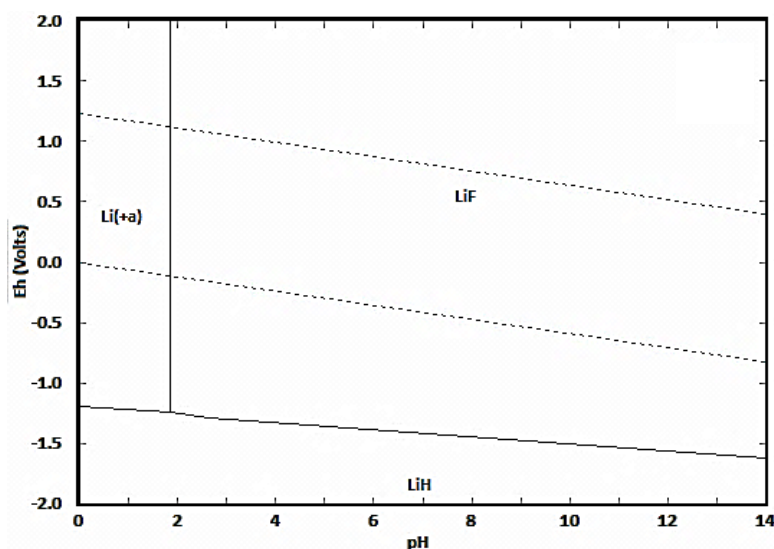


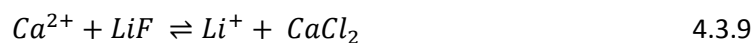
Figura II.1. Diagrama de E_H-pH del sistema Li-F-H₂O para Li y F: 0,1374 molal; T: 25°C

II.2. Sistema Li-F-Ca-Cl-H₂O

En la Figura II.12 se presenta el diagrama E_H-pH para el sistema Li-F-Ca-Cl-H₂O planteado experimentalmente, en el cual 14 g de calcinado (relación molar α-espodumeno:NaF 1:2) lavado

Anexo I: Diagramas de Pourbaix para las condiciones experimentales en el estudio de las variables operativas del proceso de disolución de LiF

fueron lixiviados en 300 ml de solución de CaCl_2 a 25°C , en cantidad estequiométrica para el Li contenido en la muestra según la Ecuación 4.3.9.



Se observa que para las concentraciones utilizadas (0,1374 molal para Li, F y Cl, y 0,0687 para Ca), es factible termodinámicamente solubilizar el LiF en todo el rango de pH en las condiciones propuestas. A pH menor a 13,6 el litio es solubilizado bajo la forma de $\text{LiOH}_{(\text{ac})}$, y a pH mayores solubiliza como ion Li^+ . Se observa la formación de CaF_2 en todo el rango de pH, lo que supondría la eliminación de los iones fluoruro del medio favoreciendo la disolución del LiF. Este diagrama no varía significativamente del presentado en el análisis termodinámico para las condiciones empleadas.

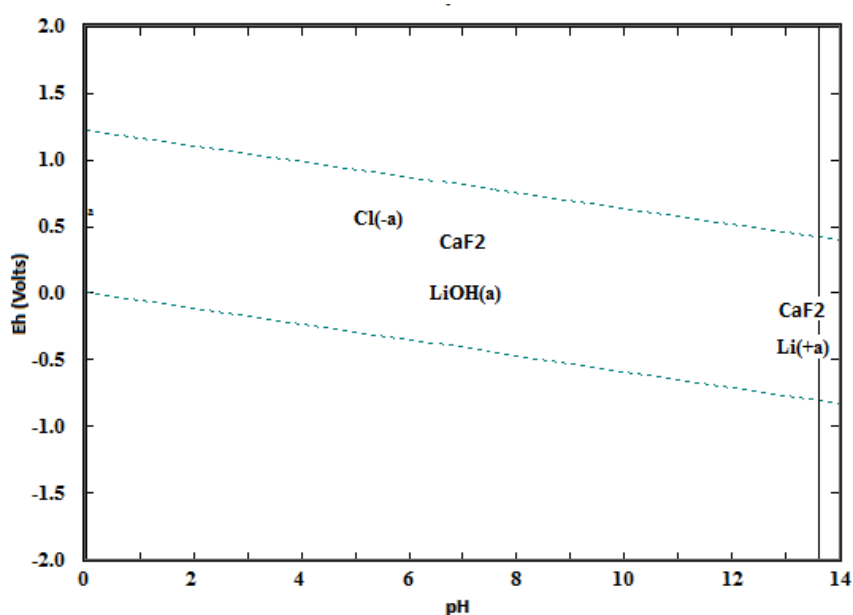


Figura II.2. Diagrama de E_H -pH del sistema Li-F-Ca-Cl- H_2O para Li, Cl y F: 0,1374 molal y Ca: 0,0687; T: 25°C

II.3. Sistema Li-F-S - H_2O

El sistema Li-F-S - H_2O planteado experimentalmente consistió en 14 g de calcinado (relación molar α -espodumeno:NaF 1:2) lavado, lixiviados en 300 ml de H_2SO_4 al 10% v/v a 25°C .

En la Figura II.3 se presenta el diagrama E_H -pH para las concentraciones respectivas (0,1374 molal para Li y F, y de 0,1840 molal para S). Se observa que al utilizar concentraciones bajas de litio, éste solubiliza bajo la forma de LiSO_4^- a pH 2. A pH menores a 1,8 puede encontrarse el ion Li^+ y producirse la formación de HF en el que es soluble el LiF.

Anexo I: Diagramas de Pourbaix para las condiciones experimentales en el estudio de las variables operativas del proceso de disolución de LiF

Además, los rangos de pH observados para la disolución del Li^+ concuerdan con los observados en el sistema $\text{Li-F-H}_2\text{O}$, donde se observó que la disolución es dependiente del pH. Este diagrama no varía significativamente del presentado en el análisis termodinámico para las condiciones empleadas.

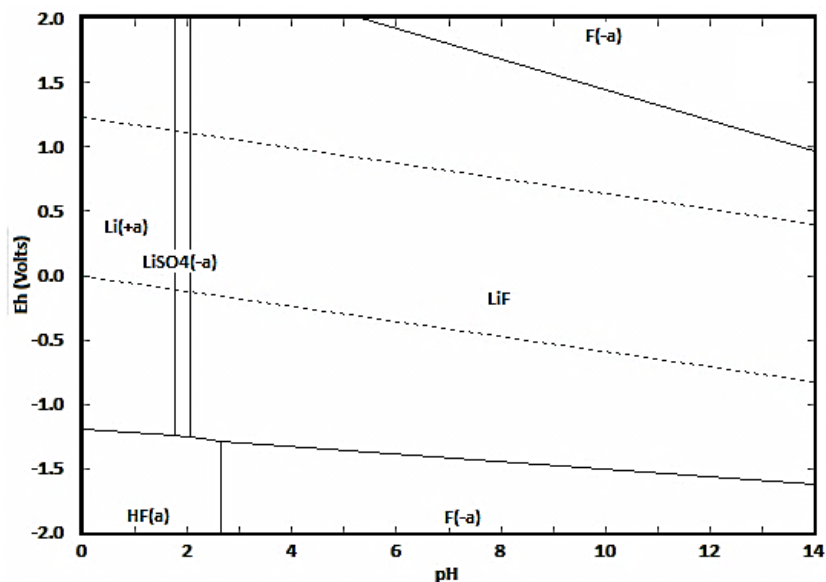


Figura 4.3.6. Diagrama de E_H -pH del sistema $\text{Li-F-S-H}_2\text{O}$ para Li y F : 0,1374 molal y S : 0,184 molal; T : 25°C