



ARTÍCULO ORIGINAL

OBTENCIÓN DE CARBONATO DE LITIO MEDIANTE PROCESO DE LIXIVIACIÓN, CONCENTRACIÓN, EVAPORACIÓN Y PRECIPITACIÓN

OBTAINING LITHIUM CARBONATE THROUGH LEACHING, CONCENTRATION, EVAPORATION AND PRECIPITATION PROCESS

German Quille Calizaya¹

Universidad Nacional del Altiplano, Puno Av. Floral 1153

RESUMEN

El mineral de litio de Macusani Puno Perú, se ha estimado un recurso de 4.7 millones de toneladas como carbonato de litio con una ley de 3500 ppm de Li. Tiene como objetivo obtener carbonato de litio mediante proceso de lixiviación, concentración, evaporación y precipitación. El tratamiento del mineral litio, se inició con las operaciones de chancado y molienda, en esta etapa se utilizó una chancadora de laboratorio y un pulverizador de anillos, el mineral fue molido hasta 87 % malla -200. Se obtuvo lixiviado de Li_2SO_4 mediante el proceso por tostación de mineral de litio con ácido sulfúrico concentrado a temperatura de 250 °C, el rendimiento de extracción alcanzó al 93 % de Li, así como la disolución del mineral con fluoruro de sodio y ácido sulfúrico en autoclave a temperatura de 125 °C y alta presión (0,2 MPa) por 3 horas, el porcentaje de extracción de litio alcanzó al 92 %. En la segunda etapa se purificó los lixiviados de litio con cal, las impurezas fueron removidas al 99,92 %, se incrementó la concentración de calcio debido al uso de cal, la presencia de este elemento fue eliminado por precipitación con oxalato de amonio. Luego de la purificación la solución se encuentra libre de impurezas, en seguida se concentró el litio por evaporación de 1,2 g/L hasta 18,7 g/L de Li. El concentrado de litio se precipitó con carbonato de sodio a temperatura de 95 °C, obteniéndose el carbonato de litio con una pureza de 98,80 %. Se utilizaron tres diseños experimentales. Se obtuvo carbonato de litio de grado técnico mediante procesos de tratamiento químico-metalúrgicos.

Palabras clave: Concentración, lixiviación, litio. purificación, precipitación.

ABSTRACT

Lithium ore in Peru has been estimated at a resource of 4.7 million tons as lithium carbonate with an average grade of 3500 ppm Li. The treatment of the lithium ore began with the crushing and grinding operations, in this stage a laboratory crusher and a ring pulverizer were used, the ore was ground up to 87% -200 mesh. Li_2SO_4 leachate was obtained by roasting lithium ore with concentrated sulfuric acid at a temperature of 250°C, the extraction yield reached 93 % of Li. A new lithium extraction process was designed in an autoclave using sodium fluoride and sulfuric acid reagents, the percentage of lithium extraction reached 92 %. In the second stage, the lithium leachate was purified with lime, the impurities were removed to 99.92 %, the calcium concentration increased due to the use of lime, the presence of this element was eliminated by precipitation with ammonium oxalate in the form of oxalate of calcium. After purification, the solution is free of impurities, after which the lithium is concentrated by evaporation from 1.2 g/L to 18.7 g/L of Li. The lithium concentrate was precipitated with sodium carbonate at a temperature of 95 °C, obtaining lithium carbonate with a purity of 98.80%. Three experimental designs were used. Technical grade lithium carbonate was obtained from ore in rock from the Falchani Macusani Puno deposit through chemical-metallurgical treatment processes.

Keywords: Concentration, leaching, lithium. purification, precipitation.

*Autor para correspondencia: gquille@unap.edu.pe
<https://orcid.org/0000-0002-9544-1364>

Downloadable from : <http://revistas.unap.edu.pe/epg>

Av. Floral N° 1153, Ciudad Universitaria, Pabellón de la Escuela de Posgrado, tercer piso oficina de Coordinación de investigación. Teléfono (051) 363543



INTRODUCCIÓN

Litio es uno de los metales más preciosos y más ligeros de la tabla periódica conocido como "El oro blanco del siglo XXI", este material se utiliza para fabricar baterías para diferentes dispositivos, como vehículos eléctricos (EV), teléfonos inteligentes, computadora portátiles y herramientas eléctricas recargables (Quinteros-Condoretti et al. 2020). El litio es usado en el almacenamiento de energía en varios dispositivos electrónicos y principalmente vehículos eléctricos (EV). Algunos lo denominan "oro nuevo" u "oro blanco". El Premio Nobel de Química de 2019 otorgado a Goodenough, Whittingham y Yoshino por su trabajo en el desarrollo de baterías de iones de litio (Li-ion) muestra claramente la relevancia de este problema para la sociedad moderna (Chaves et al. 2021).

El litio tiene alto potencial electroquímico y baja densidad, esta propiedad hace que es un material adecuado para aplicaciones de almacenamiento de energía, lo que motiva a la academia e industria para seguir desarrollando baterías de litio con alta densidad de energía (Moosavi et al. 2021). En los últimos años hubo aumento de demanda de litio, que representa el 10%. El nivel de producción y uso industrial del litio sirve actualmente como indicador de desarrollo del potencial innovador de los países avanzados (Yelatontsev & Mukhachev 2021).

En la naturaleza, el mineral de litio más conocido es el espodumeno y está presente en forma de fase α -espodumeno con cristalización monoclinica conformado por grupos piroxeno y Hoy en día el 55 % de la producción de litio es obtenido en salmueras, mientras que el 45% se obtiene en roca dura con un aumento tendencia a los minerales de litio. (Gasafi & Pardemann 2020). El Salar de Atacama Chile alberga aproximadamente el 60 % de la base de reservas de litio del mundo, y es el productor de litio de salmuera más grande. Durante la evaporación, los minerales, que normalmente contienen sodio, potasio y magnesio, precipitan de la salmuera, dejando concentraciones más altas de cloruro de litio (Cabello 2021). Las reservas de triangulo de litio representan alrededor del 30% de la producción mundial de litio, y aproximadamente el 60 % y el 70 % de las reservas y recursos mundiales totales, respectivamente (Grosjean et al. 2012).

generalmente se asocia con cuarzo, albita, microclina y micas en depósitos de pegmatita. La composición química estequiométrica pura del espodumeno consiste en 8,0 % en peso de Li_2O , 27,4 % en peso de Al_2O_3 y 64,6 % en peso de SiO_2 (Aylmore et al. 2018). En el proceso de extracción de litio, el α -espodumeno se convierte primero en fase β mediante calcinación a 1000-1100 °C para promover su reactividad química. Después de la conversión, el β -espodumeno se tuesta en horno con ácido sulfúrico concentrado a alta temperatura seguido de lixiviación con agua para obtener una solución de Li_2SO_4 (Kuang et al. 2018).

Un mineral de pegmatita Li típico de Kings Mountain, Carolina del Norte, tiene una composición de 20 % en peso de espodumena, 7 % de moscovita, 43 % de feldespato y 30% de cuarzo, mientras que la espodumena pura contiene 8,0 % de Li_2O , 27,4 % de Al_2O_3 y 64,6 % de SiO_2 (Tadesse et al. 2019). El contenido de Li en feldespatos alcalinos, cuarzo y moscovita son indicadores geoquímicos de la mineralización de elementos raros en la pegmatita. El feldespato alcalino, el cuarzo y la moscovita son los minerales más comunes y abundantes que se encuentran en las pegmatitas graníticas de todos los tipos (Maneta & Baker 2019). El espodumeno se ha encontrado en los depósitos de pegmatita es la principal fuente de litio de los minerales. Las pegmatitas son rocas ígneas de textura compleja y de composición granítica (feldespato, cuarzo, mica)(London 2018).

En la naturaleza, el espodumeno se presenta en forma de fase α y generalmente se asocia con cuarzo, albita, microclina y micas en depósitos de pegmatita (Aylmore et al. 2018). El α -espodumeno debe tostarse a 1050 °C durante 30 min para transformación de cristales y convertirse a su forma β -espodumeno antes de tratamiento en autoclave, debido que no reaccionan fácilmente en soluciones ácidas y alcalinas (Chen et al. 2011). El β -espodumeno en polvo se mezcla con ácido sulfúrico concentrado en otro horno rotatorio, y la mezcla se calienta a 175-250 °C para obtener sulfato de litio (Gu & Gao 2021).

La tecnología de extracción de litio a partir de rocas es diferente respecto al proceso basadas

en salmuera y requieren diferentes insumos en el proceso de producción de carbonato de litio (Jiang et al. 2020). El β -espodumeno tiene una estructura más abierta, esta estructura permitiría la difusión de iones a través de su matriz mediante un movimiento pseudo-browniano. Esta afirmación fue posteriormente confirmada por estudios cristalográficos (Abdullah et al. 2019).

El tratamiento de minerales de litio en roca consiste en operaciones de trituración, molienda, seguida de beneficio utilizando técnicas como flotación, clasificación óptica, separación magnética, para mejorar el contenido de litio y para producir concentrados. Luego, estos concentrados pueden ser sometidos a tostado y lixiviación para extraer litio en solución (Vieceli et al. 2018). Los resultados indican que el uso de lixiviante de ácido sulfúrico es un proceso efectivo y económico para recuperar litio. Las eficiencias de recuperación del litio alcanzaron más de 90 % en condiciones óptimas de prueba (Wang et al. 2019). Existen publicaciones y hallazgos relevantes sobre la disolución de β -espodumeno en una autoclave. A temperaturas alrededor de 523 K con sales como Na_2CO_3 y NaCl (Mulwanda et al. 2021).

Los procesos reportados para la extracción de litio a partir de β -espodumeno, se pueden categorizar en cinco enfoques: métodos ácidos; métodos alcalinos; método de tostado/autoclave con sulfato; método de tostado/autoclave con carbonato; y cloración (Li et al. 2019). Se estudió el proceso de lixiviación de β -espodumeno en medio de ácido fluorhídrico a temperatura ambiente y la recuperación de fluoruro de litio de lepidolita por lixiviación con HF diluido a 123 °C. Se estudiaron también la extracción de litio a partir de espodumena y lepidolita por disolución con una mezcla de HF y H_2SO_4 alcanzando elevadas extracciones a temperaturas cercanas a los 125 °C (Rosales et al. 2019).

Las técnicas analíticas instrumentales de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), difracción de rayos X (XRD) de energía dispersiva son utilizadas para determinación de la composición química del mineral de litio (Vanderbruggen et al. 2021),

y técnicas de tomografía de rayos X para estudio de baterías de litio (Le Houx & Kramer 2021).

Para separar las impurezas de Ca y Mg de lixiviado se agrega oxalato de sodio. Si está presente el aluminio es eliminado de la solución agregando una cantidad estequiométrica de sulfato de potasio, que precipita aluminio, calcio, magnesio, hierro y manganeso se elimina ácido oxálico. El filtrado de sulfato de litio que queda de evapora y cristaliza. Para eliminar el sulfato y el calcio, es necesario agregar ácido oxálico y cloruro de bario (Li et al. 2019). Algunas impurezas se eliminaron mediante control de pH con cal en licor de lixiviación, después de lo cual, el Ca^{2+} redundante se limpió mediante la adición moderada de Na_2CO_3 . Después de la purificación y concentración, el Li contenido en la solución podría recuperarse fácilmente agregando Na_2CO_3 para formar el precipitado de Li_2CO_3 (Meshram et al. 2014).

Las soluciones purificadas y concentradas pasan a la etapa final de precipitación empleando carbonato de sodio al 20-24 %. La precipitación del carbonato de litio se efectúa a 90-100 °C ya que este tiene solubilidad inversa con la temperatura, bajo esta condición el carbonato de litio presenta su menor solubilidad en agua, con cerca de 0.7 g/l a 100 °C y 1.35 g/l a 20 °C (Chen et al. 2011). El efecto de las impurezas en el rendimiento del producto, se determinaron diferentes niveles de impurezas en la solución inicial de Li_2SO_4 . Los cationes, Li^+ y Ca^{2+} compiten para combinarse con CO_3^{2-} para precipitar como Li_2CO_3 y CaCO_3 respectivamente (Liu & Azimi 2021). La investigación tiene por objetivo obtener carbonato de litio a partir de mineral de litio mediante procesos de lixiviación, purificación, concentración y precipitación yacimiento Falchani Macusani-Puno. El litio se extrae del mineral en roca por proceso de lixiviación. El lixiviado de litio se purifica por precipitación y se concentra por evaporación y a partir de solución purificada y concentrada se obtiene precipitado de carbonato de litio.

Según método descrito por Kim-Yen Phan-Thien, Graeme C. Wright (2012), el mineral (0,40 g de muestra molida) fue disuelto con mezcla multiácida (HF , HNO_3 , HCl , HClO_4) en digestor de microonda. El propósito de la digestión fue descomponer la matriz de la muestra y solubilizar los analitos de interés para

la nebulización en el instrumento ICP. Inicialmente se utilizó un programa de microondas escalonado de 100 °C y 190 °C durante 10 minutos cada uno. Posteriormente se ajustó a 200 °C (600 psi) durante 20 min, con ajustes en los tiempos de rampa y temperaturas de mantenimiento de acuerdo con las capacidades de microondas, para mejorar la consistencia de la digestión. La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón.

La radiación pasa a través de un sistema óptico que separa según su longitud onda. A continuación, un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra. (GUO et al. 2019) los diferentes iones metálicos se separan y detectan mediante espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES) o mediante espectrometría de masas (ICP-MS). Los iones detectados en el proceso de análisis se comparan con las curvas de calibración, lo que permite identificar y cuantificar las trazas de metal y los metales pesados.

MÉTODOS

Ámbito o lugar de estudio

La zona de estudio se encuentra ubicada en la Provincia de Carabaya, Distrito de Macusani, lugar denominado Falchani. Geográficamente, la zona del Proyecto se localiza al Noreste del poblado de Chacaconiza, y sus coordenadas geográficas son las siguientes: Longitud Oeste: 70° 40' 36" W. Latitud Sur: 14° 03' 31" S. Las coordenadas UTM referenciales son: Este: 319 000 m. Norte: 8 445 000 m. Zona: 19 Altitud Promedio: 4 900 m.s.n.m. Dátum: P'SAD 56.

Población

El yacimiento de litio más grande del mundo está ubicado en el Perú, ya que la compañía peruana Macusani YellowCake, subsidiaria de la canadiense Plateau Energy informó que ha descubierto en Puno recurso mineral de litio de capacidad 2,5 millones de toneladas de litio, con una ley de 3500 ppm de Li. Este descubrimiento configura un nuevo y complejo panorama

geopolítico, económico, social y medioambiental.

Muestra

El mineral de litio se encuentra por debajo de la superficie de la tierra y son extraídos hacia la superficie con maquinarias de minería. Se tomaron muestras aleatoriamente de 10 puntos de minerales extraídos y acumulados, de cada punto de muestreo se recogieron 1 Kg de mineral, haciendo un total de 10 Kg para análisis químico y proceso de extracción de litio.

Lixiviación del mineral de Litio

En vista que el mineral de litio es refractario, la extracción se realiza en la autoclave cuya característica del equipo es herméticamente cerrado construido de acero inoxidable #316 y está provisto de un manómetro, un controlador de temperatura, con sistema de agitación mecánica de velocidad variable con un impulsor axial y un serpentín de enfriamiento montado internamente. Además, está equipado con válvulas de control de salida de aire y válvula de seguridad para controlar la presión de la autoclave. El procedimiento consiste en introducir la solución lixivante y el mineral pulverizado a malla fina. Se coloca la tapa y se ajusta los tornillos de seguridad y luego se procede a calentar la mezcla de solución de muestra a la temperatura establecida deseada de 125 °C; una vez que la temperatura deseado alcance, se inició la agitación y la temperatura se mantuvo constante. Para todas las pruebas de lixiviación la velocidad de agitación se fijó a 300 rpm. Durante el proceso de lixiviación se controla la presión y la temperatura hasta la culminación de experimento. Cuando terminó el tiempo de reacción, la autoclave se enfría rápidamente con agua, se descarga la solución lixiviada y la solución se filtra (Chen et al. 2011).

Por otro lado, se ha utilizado el método de tostación de mineral para obtener lixiviados de sulfato de litio, previo a este proceso se trituró y se pulverizó en polvo a 87 % malla -200 (74 µm), el mineral de litio se mezcló con ácido sulfúrico concentrado en un horno de fundición y la mezcla se calentó a 250 °C por lapso de 2 hora, en seguida se lixivió con agua destilada a

temperatura de 60°C. Como resultado de este proceso se obtiene solución lixiviada de sulfato de litio (Gu & Gao 2021).

Purificación de soluciones lixiviadas

La solución de Li_2SO_4 se purifica por adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Na_2CO_3 y en recipientes con agitación donde precipitan impurezas de magnesio y calcio como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 . Se filtra y la solución diluida de Li_2SO_4 se concentra en evaporadores al vacío de múltiple efecto. Se agrega oxalato de sodio para remoción de Ca y Mg de lixiviado. Si está presente el aluminio es eliminado de la solución agregando una cantidad estequiométrica de sulfato de potasio, que precipita aluminio, calcio, magnesio, hierro y manganeso se elimina ácido oxálico. El filtrado de sulfato de litio que queda de evapora y cristaliza. Para eliminar el sulfato y el calcio, es necesario agregar ácido oxálico y cloruro de bario al reactor. Posteriormente es filtrada para eliminar sus impurezas (Li et al. 2019).

Concentración por evaporación

La solución diluida de sulfato de litio se concentra por evaporación, esta operación unitaria es utilizada para concentrar solutos en soluciones. Durante el proceso se elimina por ebullición el solvente agua, hasta que su contenido en sólidos alcance la concentración deseada. Algunos elementos que no han sido eliminados durante la etapa de precipitación con cal, se cristalizan como sales de sodio y potasio. Otros compuestos también se precipitan como el sulfato de sodio (Rioyo et al. 2022).

Precipitación de carbonato de litio

Las soluciones purificadas y concentradas pasan a la etapa final de precipitación empleando carbonato de sodio al 20-24 %. Se utilizaron para el proceso de precipitación 100 mL de solución de Li_2SO_4 purificada y concentrada con una concentración de 18,6 g/L de Li. En un reactor de vidrio de tres bocas se añadió 100 mL de solución caliente de Na_2CO_3 al 16 %, 20 % y 24 % a la solución concentrada de litio a temperatura de 95 °C, a esta temperatura después de 60 min se formó un

precipitado blanco de Li_2CO_3 . El precipitado se separó mediante filtración al vacío con embudo Büchner (papel de filtro Grado 50, Whatman), y se lavó minuciosamente con agua dos a tres veces a temperatura de 95° para eliminar el Na_2SO_4 residual y el exceso de Na_2CO_3 . El precipitado de Li_2CO_3 se secó a 80°C durante 24 horas (Yelatontsev & Mukhachev, 2021).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cualquier proceso químico-metalúrgico previo al diseño y tratamiento requiere como la primera partida la caracterización mineralógica y química, mediante técnicas instrumentales como el método de activación neutrónica y espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente; se ha determinado la ley de mineral de litio cuyo valor es 3525 ppm Li.

Espectros de Gamma de Litio por activación neutrónica

Figura 1: Espectros de gamma de muestra de referencia NIST SRM 2711^a

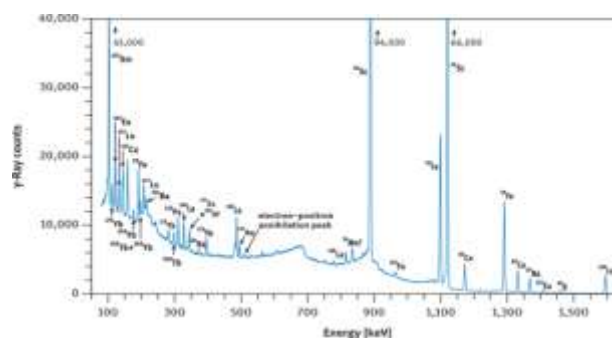


Tabla 1. Resultados de análisis de mineral de litio por activación neutrónica

Elemento	Unidad	Concentración	Límite de detección (LD)
Al	%	8.80 ± 0.82	0.06
As	mg/kg	79.0 ± 7.4	1
Au	mg/kg	0.28 ± 0.03	0.01
Ba	%	< LD	0.02
Br	mg/kg	< LD	2
Cd	mg/kg	< LD	5
Ce	mg/kg	7.7 ± 0.9	2.1
Co	mg/kg	0.5 ± 0.1	0.3
Cr	mg/kg	9.2 ± 1.5	3.5
Cs	mg/kg	258 ± 24	0.5
Cu	%	< LD	0.05
Fe	%	0.41 ± 0.04	0.02
K	%	3.12 ± 0.35	0.21
Mg	%	0.14 ± 0.02	0.06
Mn	%	0.066 ± 0.006	0.001
Na	%	1.26 ± 0.12	0.002
Rb	%	0.159 ± 0.015	0.001
Se	mg/Kg	8 ± 2	5
Sr	%	< LD	0.02
Ti	%	< LD	0.04
U	mg/Kg	7.1 ± 1.4	1.4
V	mg/Kg	< LD	5
W	mg/Kg	85 ± 8	1.5
Yb	mg/Kg	< LD	0.3
Zn	mg/Kg	113 ± 11	10

LD: Límite de detección. Los resultados se expresan como media \pm desviación estándar de muestras replicadas.

En la tabla 1, presentan los resultados de análisis de mineral de litio por activación neutrónica. Se determinaron 25 elementos, dentro de este grupo se cuantificó el contenido de uranio 7.1 ± 1.4 mg/Kg, este valor indica bajísima concentración de uranio en el mineral de litio. Otros componentes como impurezas en mayor concentración se encuentran los

elementos Al (8.80 ± 0.82 %), As (79.0 ± 7.4 mg/Kg), Cs (258 ± 24 mg/Kg), Na (1.26 ± 0.2 %), K (3.12 ± 0.35 %), Mg (0.14 ± 0.02 %), W (85 ± 8 mg/Kg) y Zn (113 ± 11 mg/Kg). Los elementos Ba, Cd, Cu, S, Pb, Mo, Sn, Ge, Bi y Ag no fueron detectados por la técnica de análisis por activación neutrónica.

Resultados de análisis multielementales por Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y (ICP-MS)

Tabla 2. Resultados de análisis multielemental de mineral de litio

Elemento	Unidad	Concentración	Límite de detección (LD)
Ag	ppm	0,4±0,02	0,1
Al	%	6,29±0,2	0,01
As	ppm	71,6±0,13	0,1
Ba	ppm	22±0,15	1
Be	ppm	35,4±0,6	0,5
Bi	ppm	0,15±0,02	0,01
Ca	%	0,03±0,001	0,01
Cd	ppm	0,07±0,002	0,05
Ce	ppm	4,8±0,2	0,1
Cs	ppm	269±2,2	0,08
Cu	ppm	41,3±1,3	0,5
Fe	%	0,40±0,02	0,01
K	%	3,08±0,02	0,01
Li	ppm	3625±2	0,1
Mg	%	0,02±0,001	0,01
Mn	ppm	584±5	2
Mo	ppm	0,62±0,02	0,05
Na	%	1,22±0,2	0,01
Ni	ppm	0,9±0,02	0,1
P	%	0,17±0,013	0,01
Pb	ppm	19,7±0,5	0,5
Rb	ppm	1436±5	0,1
S	%	0,02±0,01	0,01
Se	ppm	<0,2	0,2
U	ppm	4,16±0,2	0,05
Zn	ppm	112±3	0,5

Los resultados se expresan como media \pm desviación estándar de muestras replicadas. En la tabla 2, presentan los resultados de análisis de mineral de litio por métodos de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). El método ha determinado la concentración de litio en mineral roca, cuyo valor es 3625 ppm de Li (0,77% Li_2O). Este resultado es menor al valor reportado por (7,03% Li_2O) (Rosales et al. 2019^a). La espodumena (6,0 a 7, % de Li_2O) en depósitos de pegmatita de litio-cesio-tantalio (LCT) de alta calidad es una fuente importante de litio. Otros minerales de litio que se consideran de valor comercial son la petalita (3,5 – 4,5 % Li_2O), y las micas que llevan Li (polilitionita, trilitionita, lepidolita) que contienen Li_2O en el intervalo de 2,0 a 7,7 % (Aylmore et al. 2018b). Los 8 elementos no detectados por la técnica de análisis por activación neutrónica, fueron cuantificados por métodos de ICP-OES y ICP-MS, y son los metales Ba ($22 \pm 0,15$ ppm), Cd ($0,07 \pm 0,002$ ppm), Cu ($41,3 \pm 1,3$ ppm), S ($0,02 \pm 0,01$ %), Pb ($19,7 \pm 0,5$ ppm), Mo ($0,62 \pm 0,02$ ppm), Bi ($0,15 \pm 0,02$ ppm) y Ag ($0,4 \pm 0,02$ ppm).

Tostación de mineral y lixiviación en autoclave

El mineral de litio (40g) bien molido a 87 % malla -200 se mezcla con ácido sulfúrico concentrado (12 mL), en un crisol metálico y luego se coloca a un horno (horno de tostado ácido) se calienta el horno progresivamente y se mantiene a 250 °C durante 1 hora. Los gases de escape fueron succionados por un ventilador. La mezcla de mineral que sale del horno como torta contiene Li_2SO_4 que va al proceso de lixiviación con agua destilada, se adiciona el carbonato de calcio para neutralizar el exceso de ácido. Se filtra en equipo bomba al vacío. En este proceso se recupera Li_2SO_4 con 1200 mg/L de Li. En la parte sólida, queda: CaSO_4 ; Al_2O_3 ; 4SiO_2 ; y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Las concentraciones de Al, Ca, Fe, Na, P, Mn, Mg y Li en las soluciones de lixiviación se determinaron mediante técnicas de espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). El porcentaje de extracción de litio alcanzó al 93 %. Recientemente, se informó que mediante proceso autoclave para extraer Li de β -espodumeno usando Na_2SO_4 con la adición de

óxido de calcio (CaO) o NaOH . Los resultados revelan que la extracción de Li más alta, es decir, 93,30 % para CaO y 90,70 % para NaOH (Li et al. 2019). La extracción de litio de β -espodumeno con HF (15 %v/v) fue de 93 % (Rodríguez et al. 2010), estos resultados son comparables con el resultado obtenido.

Por el método de autoclave para extracción de litio, el procedimiento consiste en introducir 10 g de mineral y la mezcla de NaF (4 g) y H_2SO_4 (4mL) en el reactor autoclave de acero inoxidable #316. Se coloca la tapa y se ajusta los tornillos de seguridad y luego se procede a calentar la mezcla de solución de muestra a la temperatura deseada. Para todas las pruebas de lixiviación la velocidad de agitación se fijó a 300 rpm. Durante el proceso de lixiviación se controla la presión y la temperatura hasta la culminación de experimento. Cuando terminó el tiempo de reacción, la autoclave se enfría rápidamente con agua, se descarga la solución lixiviada y la solución se filtra. El contenido de litio fue analizado por espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). El rendimiento de extracción de litio en autoclave fue de 92 %. Este resultado es comparable con lo obtenido por (92 % de extracción de litio) (Wang et al. 2019). Se concluye que las extracciones de litio a partir de mineral fluctúan entre 92 a 93 %, tanto en medio ácido o alcalino.

Remoción de impurezas de Lixiviados de Litio

El lixiviado inicial utilizado en la etapa de purificación contiene litio e impurezas de mayor importancia: 1200 mg/L Li, 2150 mg/L Al, 224 mg/L Fe, 29,9 mg/L Mn, 14,1 mg/L Ca, 64,8 mg/L P, 541 mg/L K, 173 mg/L Na y 257 mg/L SiO_2 . A la solución neutralizada con carbonato de calcio a pH 2 y filtrada, se agrega solución acuosa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (40 g/L) gota a gota a través de la bureta hasta pH 11. Se utilizó un pHmetro para medir y controlar el pH de la solución de lixiviado durante el proceso de precipitación de impurezas presentes en solución. Los sólidos precipitados se eliminaron utilizando un equipo de filtración por succión al vacío y el precipitado se lavó con agua destilada. El control de proceso en la etapa de precipitación fue realizado con la técnica de espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

Tabla 3: Remoción de impurezas de lixiviados de litio con Ca(OH)_2 a pH 11

Elemento	Unidad	Lixiviado	Purificado	%	
				Remoción	
Al	mg/L	2150	0,76	99,96	
Fe	mg/L	224	0,02	99,99	
Mn	mg/L	29,9	0,02	99,93	
Mg	mg/L	9,9	2,10	78,79	
Ca	mg/L	14,1	0,05	99,64	
Li	mg/L	1200	1090	9,17	
U	mg/L	0,2426	0,0002	99,92	
P	mg/L	64,8	0,1	99,85	
K	mg/L	541	126	76,71	
Na	mg/L	173	52,6	69,6	
As	mg/L	2,29	<0,0001	100	
B	mg/L	3,72	0,189	94,92	
Be	mg/L	1,872	0,004	99,79	
Cr	mg/L	0,3571	0,0014	99,61	
SiO ₂	mg/L	257	0,20	99,92	
Sn	mg/L	0,5	0,0231	95,38	
Sr	mg/L	0,4947	0,0286	94,22	
Zn	mg/L	6,141	0,066	98,93	
Pb	mg/L	0,74908	0,03921	94,77	
Sb	mg/L	0,0201	0,0054	73,13	
Mo	mg/L	0,0394	0,0033	91,62	
Co	mg/L	0,0228	0,0003	98,64	

En esta etapa de purificación por precipitación se ha logrado remover la mayoría de los elementos a más de 99 %, excepto el sodio y potasio que no fueron removidos tal como se muestra en la table 3. Estos resultados de

Operación de concentración por evaporación

La solución purificada fue concentrada de 1,2 g/L hasta 18,6 g/L de Li a temperatura

operación de evaporación fue de 32 mL, lo que representa 94 % de evaporación. Se

remoción son similares y existe pequeñas diferencias en algunos elementos como el Al, 99,80 %, Ca, 75,70 % y Mg 99,20 % que fueron reportados por (Wang et al. 2019).

de 80 °C. El volumen inicial fue de 500 mL y el volumen final obtenida después de la

cristalizaron sales de sodio (Na) y potasio (K), los mismos que fueron removidos al

99,88 % y 99,96 % respectivamente. Los cristales se eliminaron por filtración al vacío con un embudo Büchner. Las concentraciones de litio, sodio y potasio se determinaron por técnica de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado

Diseño factorial de dos factores para el proceso de precipitación

Se estudia el rendimiento de un proceso químico de precipitación de carbonato de litio. Se considera que las dos variables más

inductivamente (ICP-OES). El valor de concentrado obtenido en litio (18,6 g/L) por evaporación, es menor comparado con el resultado reportado por evaporación de hasta 20 g/L (Vieceli et al. 2018).

importantes son la concentración de carbonato de sodio y temperatura. Para el cual se selecciona tres niveles de cada factor y se llevó a cabo un experimento factorial con dos réplicas. Los datos del rendimiento de reacción química o conversión se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 4: Resultados de rendimiento de reacción de precipitación

Carbonato de sodio (%)	Temperatura (°C)		
	85	90	95
16	86,15 %	90,02 %	90,22 %
	85,74 %	89,81 %	90,53 %
20	87,47 %	90,73 %	91,04 %
	87,07 %	90,12 %	90,43 %
24	88,39 %	91,34 %	92,46 %
	87,78 %	91,14 %	92,26 %

Fuente: Elaboración propia

Análisis de varianza para precipitación de carbonato de litio

Tabla 5: Análisis de varianza para precipitación de carbonato de litio

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Carbonato sodio	9,90083	1	9,90083	87,76	0,0000
B: Temperatura	49,3696	1	49,3696	437,61	0,0000
AA	0,124844	1	0,124844	1,11	0,3154
AB	0,0120125	1	0,0120125	0,11	0,7503
BB	7,82134	1	7,82134	69,33	0,0000
bloques	0,4802	1	0,4802	4,26	0,0635
Error total	1,24098	11	0,112816		
Total (corr.)	68,9498	17			

En la tabla 5, el estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 98,20% de la variabilidad en rendimiento. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 97,22%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,335. Puesto que el valor-P es mayor que 5,0%, no hay indicación

de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%. El carbonato de sodio y la temperatura de lixiviación son significativos al 100%.

Optimización para precipitación de carbonato de litio

Valor óptimo = 92,20%

Tabla 6: Valores óptimos de rendimiento de precipitación

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Carbonato sodio	16,0	24,0	24,0
Temperatura	85,0	95,0	95,0

La tabla 6, muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza rendimiento sobre la región indicada. Los valores óptimos encontrados en la precipitación de carbonato de litio son: Carbonato de sodio 24 % y temperatura 95 °C. Bajo estas condiciones se obtuvo la eficiencia de conversión de 92 %. La eficiencia de conversión obtenida es menor comparado con lo obtenido por (94 %)(Chen et al. 2011). Cuando la relación Na/Li es de 1,25,

aumenta drásticamente y se puede obtener una mayor eficiencia de conversión

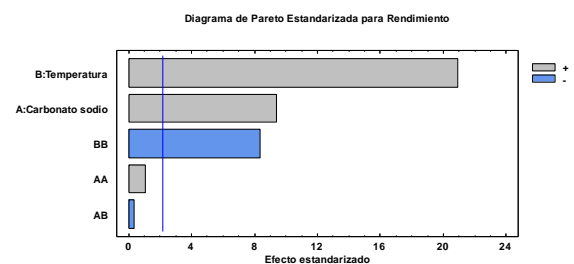


Figura 2: Diagrama de Pareto para precipitación de carbonato de litio

La figura 2, muestra efectos principales en la precipitación de carbonato de litio. La temperatura (B) y carbonato de litio (A) son significativos y afectan directamente en el proceso de precipitación, seguido de interacciones BB.

Rendimiento de reacción de carbonato de litio

Peso molecular de $Li_2SO_4 = 109,94 \text{ g/mol}$

Peso molecular de $Na_2CO_3 = 106 \text{ g/mol}$

Cantidad de carbonato de litio obtenido en la precipitación = 8,46 g (práctico)

$$\frac{109,94 \text{ g } Li_2SO_4}{2 \times 7 \text{ g Li}} \times 18,6 \text{ g/L Li} = 146,06 \text{ g/L } Li_2SO_4$$

$$\frac{73,891 \text{ g } Li_2CO_3}{109,94 \text{ g } Li_2SO_4} \times 146,06 \text{ g/L } Li_2SO_4 = 98,17 \text{ g/L } Li_2CO_3$$

Para 100 mL de solución purificada y concentrada de tiene:

$$98,17 \text{ g/L } Li_2CO_3 \times 0,1 \text{ L} = 9,82 \text{ g } Li_2CO_3 \text{ (teórico)}$$

$$\text{Rendimiento reacción} = \frac{\text{g } Li_2CO_3 \text{ práctico}}{\text{g } Li_2CO_3 \text{ teórico}} \times 100$$

$$\text{Rendimiento reacción} = \frac{8,46 \text{ g}}{9,82 \text{ g}} \times 100 = 86,15\% \text{ conversión}$$

Pureza de carbonato de litio

El precipitado de carbonato de litio (Li_2CO_3) contiene 18,72% de Li, que expresado en porcentaje de carbonato de litio es 98,80%. El litio fue analizado por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Este valor es relativamente menor con lo obtenido por (99,5%) (Ibarra-Gutiérrez et al. 2021). Debido

Peso molecular de $Li_2CO_3 = 73,891 \text{ g/mol}$

Concentración de litio = 18,6 g/L de Li (en solución purificada y concentrada)

que contiene impurezas de aluminio, sulfuros y sodio en menores concentraciones. El Li_2CO_3 puede ser purificado por disolución y recristalización. El producto obtenido como carbonato de litio a partir de mineral en roca Yacimiento Macusani corresponde a grado técnico.

La pureza de carbonato de litio se calcula como:

$$\frac{73,891 \text{ g } Li_2CO_3}{2 \times 7 \text{ g Li}} \times 18,72\% \text{ Li} = 98,80\% Li_2CO_3$$

La pureza de carbonato de litio obtenido es comparable con lo que obtuvo carbonato de litio grado técnico con una pureza de 98,84% (Yates 2006). Según resultados reportados por Chen et al. (2011), la pureza del carbonato de litio alcanzó hasta el 99,6%. este valor es relativamente mayor a 98,80% de carbonato de litio obtenido en trabajo de investigación realizada. Sin embargo, Choubey et al. (2016) purificó la pureza a grado electroquímico, el Li_2CO_3 de grado técnico se somete a carbonatación con CO_2 gaseoso a temperatura y presión elevadas para solubilizar el litio como $LiHCO_3$. Luego, se calienta $LiHCO_3$ a 90°C para precipitar litio como Li_2CO_3 en donde obtuvo con pureza del 99,95%. Mediante este proceso se puede elevar la pureza de carbonato de litio obtenido a partir de mineral en roca del Yacimiento Falchani Macusani Puno.

CONCLUSIONES

La lixiviación de mineral de litio con la mezcla de fluoruro de sodio y ácido sulfúrico produce indirectamente ácido fluorhídrico, lo que permite obtener lixiviado de sulfato de litio en un equipo de autoclave bajo las condiciones de alta temperatura (125°C) y alta presión (0,2MPa). Este proceso representa una alternativa viable para extraer litio, en vista que el rendimiento de extracción fue de 92 % de Li. Se aplicó el método de tostación de mineral de litio con ácido sulfúrico concentrado a

temperatura de 250°C , el rendimiento de extracción alcanzó al 93 % de Li. La diferencia de extracción de litio se debe que, en la tostación se realiza a mayor temperatura.

Se ha logrado purificar los lixiviados de litio (sulfato de litio) en dos etapas, primero se removió las impurezas Al, Fe, Mn, Mg, U y SiO_2 , con lechada de cal (40 g/L), los porcentajes de remoción alcanzaron más de 99,92 % a pH 11 y en la segunda etapa se

removió calcio al 99,95% mediante la adición de oxalato de amonio. La solución purificada se concentró por evaporación de 1,20 g/L hasta 18,6 g/L de Li, en esta operación fueron separadas las sales de sodio y potasio. Se obtuvo

como producto final el carbonato de litio grado técnico con una pureza de 98,80 % por precipitación química con carbonato de sodio a temperatura de 95 °C.

AGRADECIMIENTO

Se le agradece al Dr. Walter Aparicio Aragón Decano de la Facultad de Ingeniería Química por haberme facilitado laboratorio de química. Así, mismo agradezco a mi asesor Dr. Teófilo Donaires Flores por la revisión del presente artículo.

REFERENCIAS

- Abdullah, A. A., Oskierski, H. C., Altarawneh, M., Senanayake, G., Lumpkin, G., & Dlugogorski, B. Z. (2019). Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination. *Minerals Engineering*, 140, 105883. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105883>
- Aylmore, M. G., Merigot, K., Rickard, W. D. A., Evans, N. J., McDonald, B. J., Catovic, E., & Spitalny, P. (2018). Assessment of a spodumene ore by advanced analytical and mass spectrometry techniques to determine its amenability to processing for the extraction of lithium. *Minerals Engineering*, 119, 137–148. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.010>
- Cabello, J. (2021). Lithium brine production, reserves, resources and exploration in Chile: An updated review. *Ore Geology Reviews*, 128, 103883. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103883>
- Chaves, C., Pereira, E., Ferreira, P., & Guerner Dias, A. (2021). Concerns about lithium extraction: A review and application for Portugal☆. *The Extractive Industries and Society*, 8(3), 100928. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.100928>
- Chen, Y., Tian, Q., Chen, B., Shi, X., & Liao, T. (2011). Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. *Hydrometallurgy*, 109(1), 43–46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.05.006>
- Choubey, P. K., Kim, M., Srivastava, R. R., Lee, J., & Lee, J.-Y. (2016). Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89, 119–137. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>
- Gasafi, E., & Pardemann, R. (2020). Processing of spodumene concentrates in fluidized-bed systems. *Minerals Engineering*, 148, 106205. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106205>
- Grosjean, C., Miranda, P. H., Perrin, M., & Poggi, P. (2012). Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1735–1744. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.023>
- Gu, G., & Gao, T. (2021). Sustainable production of lithium salts extraction from ores in China: Cleaner production assessment. *Resources Policy*, 74, 102261. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2021.102261>
- GUO, H., YU, H., ZHOU, A., LÜ, M., WANG, Q., KUANG, G., & WANG, H. (2019). Kinetics of leaching lithium from α-spodumene in enhanced acid treatment using HF/H₂SO₄ as medium. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 29(2), 407–415. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1>

003-6326(19)64950-2

- Ibarra-Gutiérrez, S., Bouchard, J., Laflamme, M., & Fytas, K. (2021). Project economics of lithium mines in Quebec: A critical review. *The Extractive Industries and Society*, 100984.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.100984>
- Jiang, S., Zhang, L., Li, F., Hua, H., Liu, X., Yuan, Z., & Wu, H. (2020). Environmental impacts of lithium production showing the importance of primary data of upstream process in life-cycle assessment. *Journal of Environmental Management*, 262, 110253.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110253>
- Kim-Yen Phan-Thien a, Graeme C. Wright b, N. A. L. a. (2012). Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and -optical emission spectroscopy (ICP-OES) for determination of essential minerals in closed acid digestates of peanutsle. *Food Chemistry*, 134, 453–460.
- Kuang, G., Liu, Y., Li, H., Xing, S., Li, F., & Guo, H. (2018). Extraction of lithium from β -spodumene using sodium sulfate solution. *Hydrometallurgy*, 177, 49–56.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ydromet.2018.02.015>
- Le Houx, J., & Kramer, D. (2021). X-ray tomography for lithium ion battery electrode characterisation — A review. *Energy Reports*, 7, 9–14.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.02.063>
- Li, H., Eksteen, J., & Kuang, G. (2019). Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives – A review. *Hydrometallurgy*, 189, 105129.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ydromet.2019.105129>
- Liu, H., & Azimi, G. (2021). Process analysis and study of factors affecting the lithium carbonate crystallization from sulfate media during lithium extraction. *Hydrometallurgy*, 199, 105532.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ydromet.2020.105532>
- London, D. (2018). Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geology Reviews*, 101, 349–383.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.020>
- Maneta, V., & Baker, D. R. (2019). The potential of lithium in alkali feldspars, quartz, and muscovite as a geochemical indicator in the exploration for lithium-rich granitic pegmatites: A case study from the spodumene-rich Moblan pegmatite, Quebec, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 205, 106336.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jgeexplo.2019.106336>
- Meshram, P., Pandey, B. D., & Mankhand, T. R. (2014). Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 150, 192–208.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ydromet.2014.10.012>
- Moosavi, A., Ljung, A.-L., & Lundström, T. S. (2021). Design considerations to prevent thermal hazards in cylindrical lithium-ion batteries: An analytical study. *Journal of Energy Storage*, 38, 102525.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102525>
- Mulwanda, J., Senanayake, G., Oskierski, H., Altarawneh, M., & Dlugogorski, B. Z. (2021). Leaching of lepidolite and recovery of lithium hydroxide from purified alkaline pressure leach liquor by phosphate precipitation and lime addition. *Hydrometallurgy*, 201, 105538.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ydromet.2020.105538>
- Quinteros-Condoretti, A. R., Albareda, L., Barbiellini, B., & Soyer, A. (2020). A Socio-technical Transition of Sustainable Lithium Industry in Latin America. *Procedia Manufacturing*, 51, 1737–1747.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.10.242>
- Rioyo, J., Tuset, S., & Grau, R. (2022). Lithium extraction from spodumene by

- the traditional sulfuric acid process: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 43(1), 97–106.
- Rodríguez, M., Rosales, G., & Ruíz, M. (2010). Ensayos preliminares de lixiviación de β -esposdumeno en un autoclave de laboratorio. *X Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales*. Salta, Argentina.
- Rosales, G. D., Resentera, A. C. J., Gonzalez, J. A., Wuilloud, R. G., & Rodriguez, M. H. (2019). Efficient extraction of lithium from β -spodumene by direct roasting with NaF and leaching. *Chemical Engineering Research and Design*, 150, 320–326.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemd.2019.08.009>
- Tadesse, B., Makuei, F., Albijanic, B., & Dyer, L. (2019). The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*, 131, 170–184.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
- Vanderbruggen, A., Gugala, E., Blannin, R., Bachmann, K., Serna-Guerrero, R., & Rudolph, M. (2021). Automated mineralogy as a novel approach for the compositional and textural characterization of spent lithium-ion batteries. *Minerals Engineering*, 169, 106924.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106924>
- Vieceli, N., Nogueira, C. A., Pereira, M. F. C., Durão, F. O., Guimarães, C., & Margarido, F. (2018). Recovery of lithium carbonate by acid digestion and hydrometallurgical processing from mechanically activated lepidolite. *Hydrometallurgy*, 175, 1–10.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.022>
- Wang, W., Chen, W., & Liu, H. (2019). Hydrometallurgical preparation of lithium carbonate from lithium-rich electrolyte. *Hydrometallurgy*, 185, 88–92.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.013>
- Yates, J. (2006). No Title. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(5), 416.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1205/cherd.br.0605>
- Yelatontsev, D., & Mukhachev, A. (2021). Processing of lithium ores: Industrial technologies and case studies – A review. *Hydrometallurgy*, 201, 105578.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105578>