



# **UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO DE PUNO**

## **FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA E**

### **INGENIERÍA METALÚRGICA**

#### **ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA METALÚRGICA**



**“EXTRACCIÓN DE LITIO POR DIFERENTES MÉTODOS DE  
LIXIVIACIÓN EN TOBAS VOLCÁNICAS DEL DEPÓSITO  
FALCHANI DE MACUSANI – REGIÓN PUNO, 2018”**

#### **TESIS**

PRESENTADA POR:

**Bach. ROLO ZAPANA YANARICO**

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

**INGENIERO METALURGISTA**

PUNO – PERÚ

**2020**



## DEDICATORIA

*Este trabajo de tesis está dedicado a mi abuelo, Fermín Zapana, quien ha sido inspiración con su ejemplo de vida y estoy convencido que desde el más allá ilumina mi camino. Este trabajo también está dedicado a mis padres, Fredy y Corina, quienes siempre me han apoyado incondicionalmente y cuyos buenos ejemplos me han enseñado a trabajar duro por las metas que aspiro lograr.*

***Rolo Zapana Yanarico***



## AGRADECIMIENTOS

*Con inmensa gratitud a la empresa Macusani Yellowcake SAC, encabezada por el Dr. Ulises Solís, quien me permitió realizar incontables trabajos experimentales y de haber aceptado inmediatamente la presentación pública de este trabajo de tesis. También, destacar a la Ing. Sandra Elescano, quién me dio la confianza y seguridad para crecer profesionalmente, además de formar una bonita amistad y proyectarnos como equipo en nuevos desafíos en el campo de la metalurgia.*

*Al MBA. José Mallqui, consultor del Proyecto Falchani, quien ha contribuido al progreso que he logrado y a lo largo de estos años ha dedicado su tiempo a enseñarme varias técnicas y guiarme en distintos campos de la metalurgia, además de brindarme la confianza de tomar decisiones propias y desarrollarlas en las diferentes investigaciones metalúrgicas.*

*A mi asesor el Mag. Alberto Maquera, por apoyarme incondicionalmente durante el proceso de titulación y su orientación durante el trabajo de investigación; también a todos mis jurados por su tan acertada observación durante el proceso de revisión del borrador de tesis, gracias a ellos el trabajo se presenta de forma didáctica y académica.*

*A todos los docentes de la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Nacional del Altiplano, por su paciencia en la enseñanza teórica y práctica en mi formación universitaria para lograr responder en los diferentes campos de la metalurgia, lo que me ha permitido aplicar los conocimientos durante el ejercicio profesional, sobre todo en el campo de las investigaciones metalúrgicas.*

**Rolo Zapana Yanarico**



## ÍNDICE GENERAL

**DEDICATORIA**

**AGRADECIMIENTOS**

**ÍNDICE GENERAL**

**ÍNDICE DE FIGURAS**

**ÍNDICE DE TABLAS**

**ÍNDICE DE ANEXOS**

**ÍNDICE DE ACRÓNIMOS**

**RESUMEN .....16**

**ABSTRACT.....17**

### CAPITULO I

#### INTRODUCCIÓN

**1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....19**

**1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA.....20**

1.2.1. Problema General.....20

1.2.2. Problemas Específicos.....20

**1.3. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN .....20**

1.3.1. Hipótesis General .....20

1.3.2. Hipótesis Específicas.....20

**1.4. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN .....21**

**1.5. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN .....22**

1.5.1. Objetivo General .....22

1.5.2. Objetivos Específicos.....22

### CAPITULO II

#### REVISIÓN DE LITERATURA

**2.1. LITIO Y SUS PROPIEDADES .....24**

**2.2. FUENTES DE LITIO .....25**

2.2.1. Minerales .....25

2.2.2. Fuentes de Salmuera.....27

2.2.3. Arcillas .....27



<b>2.3. RESERVAS Y RECURSOS DE LITIO .....</b>	<b>28</b>
2.3.1. Depósitos de litio en Perú.....	30
<b>2.4. APLICACIONES DE LITIO Y COMPUESTOS DE LITIO .....</b>	<b>31</b>
<b>2.5. PRODUCCIÓN MUNDIAL DE LITIO DE SALMUERAS Y DE MINERAL DE ROCA .....</b>	<b>34</b>
<b>2.6. MERCADO DEL LITIO .....</b>	<b>35</b>
2.6.1. Precio del Litio.....	35
2.6.2. Demanda del carbonato de Litio.....	37
2.6.3. Demanda de baterías .....	37
<b>2.7. TRATAMIENTO DE MINERALES DE LITIO Y ELIMINACIÓN DE IMPUREZAS .....</b>	<b>40</b>
2.7.1. Fundamentos de la lixiviación.....	40
2.7.2. Fundamentos de precipitación .....	43
<b>2.8. EXTRACCIÓN DE LITIO DESDE MINERALES.....</b>	<b>45</b>
2.8.1. Proceso de digestión ácida.....	45
2.8.2. Proceso de digestión alcalina.....	47
2.8.3. Proceso de tostación con yeso y caliza.....	47
2.8.4. Proceso de intercambio iónico.....	48
2.8.5. Proceso de Quebec.....	49
2.8.6. Proceso de Biolixiviación.....	49
2.8.7. Proceso de lixiviación cáustica.....	50
<b>2.9. RECUPERACIÓN DE LITIO DE SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN .....</b>	<b>51</b>
<b>2.10. TOXICOLOGÍA DEL LITIO Y COMPUESTOS DE LITIO .....</b>	<b>53</b>
<b>2.11. ANTECEDENTES DEL PROYECTO.....</b>	<b>54</b>
<b>CAPITULO III</b>	
<b>MATERIALES Y MÉTODOS</b>	
<b>3.1. MATERIALES DE LABORATORIO METALÚRGICO .....</b>	<b>57</b>
3.1.1. Equipos y Materiales.....	57



3.1.2.	Reactivos e Insumos.....	58
3.1.3.	Equipos de protección personal (EPP).....	58
<b>3.2.</b>	<b>RECEPCIÓN DE MUESTRA Y PREPARACIÓN FÍSICA DEL MINERAL.....</b>	<b>59</b>
<b>3.3.</b>	<b>ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO .....</b>	<b>60</b>
<b>3.4.</b>	<b>ANÁLISIS QUÍMICO DE CABEZA .....</b>	<b>61</b>
<b>3.5.</b>	<b>OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES .....</b>	<b>62</b>
3.5.1.	Variable Independiente (VI).....	62
3.5.2.	Variable Dependiente (VD).....	62
3.5.3.	Variables Intervinientes (VT).....	62
<b>3.6.</b>	<b>METODOLOGÍA DESCRIPTIVA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>63</b>
3.6.1.	Procedimiento del Método de Yeso y Caliza. ....	63
3.6.2.	Procedimiento del Método de intercambio iónico con sulfato de sodio. ..	65
3.6.3.	Procedimiento del Método de Lixiviación directa con ácido clorhídrico. ....	68
3.6.4.	Procedimiento del Método de Lixiviación directa con ácido sulfúrico. ...	72
<b>3.7.</b>	<b>DETERMINACIÓN DE ÁCIDO RESIDUAL EN SOLUCIONES PLS ..</b>	<b>73</b>
3.7.1.	Estandarización de solución valorante [NaOH].....	73
3.7.2.	Factor de titulación para soluciones de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con solución estandarizada. .....	75
3.7.3.	Factor de titulación para soluciones de HCl con solución estandarizada..	77
3.7.4.	Determinación de ácido clorhídrico residual por titulación. ....	78
3.7.5.	Consumo de HCl por tonelada de mineral. ....	79
<b>CAPITULO IV</b>		
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>		
<b>4.1.</b>	<b>METODO DE YESO Y CALIZA.....</b>	<b>80</b>
<b>4.2.</b>	<b>METODO DE INTERCAMBIO IÓNICO CON SULFATO DE SODIO.</b>	<b>81</b>
4.2.1.	Efecto de la dosis del sulfato de sodio .....	82
4.2.2.	Efecto del tamaño de partícula.....	84



4.2.3.	Efecto del tiempo de lixiviación con agua.....	85
4.2.4.	Efecto de la temperatura de tostación. ....	86
4.2.5.	Análisis estadístico con diseño factorial $2^k$ . ....	87
4.2.6.	Descripción conceptual para el tratamiento de tobas litíferas. ....	98
<b>4.3.</b>	<b>MÉTODO DE LIXIVIACIÓN DIRECTA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO .....</b>	<b>99</b>
4.3.1.	Efecto de la temperatura y concentración de ácido.....	99
4.3.2.	Efecto del tiempo de lixiviación. ....	100
4.3.3.	Análisis estadístico con Diseño Compuesto Central (DCC). ....	102
<b>4.4.</b>	<b>MÉTODO DE LIXIVIACIÓN DIRECTA CON ÁCIDO SULFÚRICO</b>	<b>111</b>
4.4.1.	Descripción conceptual para el tratamiento de tobas litíferas. ....	112
<b>4.5.</b>	<b>COMPARACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>	<b>113</b>
<b>V.</b>	<b>CONCLUSIONES .....</b>	<b>115</b>
<b>VI.</b>	<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>117</b>
<b>VII.</b>	<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>118</b>
<b>ANEXOS.....</b>		<b>123</b>
<b>ANEXO A: BALANCE METALÚRGICO .....</b>		<b>124</b>
<b>ANEXO B: RESULTADOS DEL ANÁLISIS MULTIELEMENTAL DE SOLUCIONES Y SÓLIDOS.....</b>		<b>128</b>

**Área** : Proyectos y Diseño de Plantas Metalúrgicas.

**Tema** : Extracción de litio por diferentes métodos de lixiviación.

**FECHA DE SUSTENTACIÓN:** 05 de octubre del 2020



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Diagrama de la metodología de investigación experimental .....	23
<b>Figura 2.</b> Ubicación del proyecto Falchani.....	30
<b>Figura 3.</b> Distribución de los usos de litio en 2019.....	33
<b>Figura 4.</b> Producción mundial de litio a partir de salmueras y minerales en el año 2016 y proyecciones (p) para el 2025.....	34
<b>Figura 5.</b> Costos de producción de litio a partir de salmuera y mineral.....	35
<b>Figura 6.</b> Evolución del precio promedio del Carbonato de Litio 2015-2017.....	36
<b>Figura 7.</b> Demanda total de carbonato de litio 2016-2021 .....	37
<b>Figura 8.</b> Proyección de ventas de vehículos eléctricos .....	39
<b>Figura 9.</b> Diagrama Eh-pH del sistema Li-O-H.....	41
<b>Figura 10.</b> Solubilidad de hidróxidos metálicos .....	44
<b>Figura 11.</b> Diagrama de flujo para la producción de carbonato de litio a partir de espodumeno/petalita.....	46
<b>Figura 12.</b> Esquema general del proceso de preparación de la muestra.....	60
<b>Figura 13.</b> Distribución en porcentajes del tamaño de partículas de la muestra preparada P80: 150 micrones.....	60
<b>Figura 14.</b> Fotografía del producto de tostación de las tobas litíferas de Falchani.....	64
<b>Figura 15.</b> Fotografía de Lixiviación en caliente con HCl durante la experimentación.....	69
<b>Figura 16.</b> Gráfico comparativo de solubilidad en Li, Cs y Rb con diferentes insumos químicos. ....	80
<b>Figura 17.</b> Gráfico de solubilidad de Li, Cs y Rb a diferente dosis de sulfato de sodio y lixiviación con agua a temperatura ambiente. ....	83
<b>Figura 18.</b> Gráfico de solubilidad de Li, Cs y Rb a diferente tamaño de partícula de las tobas litíferas antes de la tostación.....	84
<b>Figura 19.</b> Gráfico de cinética de lixiviación con agua para la solubilidad de Li, Cs y Rb previa tostación con sulfato de sodio.....	85
<b>Figura 20.</b> Gráfico con solubilidad de Li, Cs y Rb a diferente temperatura de tostación y lixiviación con agua a temperatura ambiente. ....	86



<b>Figura 21.</b> Diagrama de Pareto estandarizada para solubilidad de litio graficado por Statgraphics.....	89
<b>Figura 22.</b> Gráfica de los efectos principales para solubilidad de litio en base al modelo matemático determinado por Statgraphics. ....	91
<b>Figura 23.</b> Gráfico de solubilidad de litio observado respecto al estimado por Statgraphics.....	93
<b>Figura 24.</b> Gráfico de residuos entre el valor experimentado respecto al estimado por Statgraphics.....	93
<b>Figura 25.</b> Gráfica de interacciones de los tres factores propuestos para solubilidad de litio creado por Statgraphics. ....	94
<b>Figura 26.</b> Superficie de respuesta estimada por Statgraphics con tiempo de tostación de 60 minutos.....	95
<b>Figura 27.</b> Contornos de la superficie de respuesta estimada por Statgraphics con tiempo de tostación de 60 minutos.....	97
<b>Figura 28.</b> Diagrama de bloques conceptual por el método de intercambio iónico con sulfato de sodio para el tratamiento de tobas litíferas hasta el proceso de lixiviación. ....	98
<b>Figura 29.</b> Solubilidad de Li, Cs, Rb y contaminantes como Fe y Al en una lixiviación con HCl a diferente concentración y temperatura.....	99
<b>Figura 30.</b> Cinética de lixiviación de Li, Cs y Rb a 92°C con dilución 2 y 191g/L de [HCl].....	101
<b>Figura 31.</b> Diagrama de Pareto estandarizada para la solubilidad de litio. ....	103
<b>Figura 32.</b> Gráfica de efectos principales para la solubilidad de litio. ....	105
<b>Figura 33.</b> Gráfica de interacción para solubilidad de litio determinado por Statgraphics.....	106
<b>Figura 34.</b> Superficie de respuesta estimada para la solubilidad de litio. ....	108
<b>Figura 35.</b> Contornos de superficie de respuesta estimada para la solubilidad de litio. ....	109
<b>Figura 36.</b> Diagrama de bloques conceptual por el método de lixiviación directa con HCl o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para el tratamiento de tobas litíferas. ....	112
<b>Figura 37.</b> Diagrama de flujo conceptual para el tratamiento de tobas litíferas mediante lixiviación con ácido clorhídrico. ....	114



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Algunas propiedades químicas y físicas del litio.....	25
<b>Tabla 2.</b> Composición de algunos minerales de litio.....	26
<b>Tabla 3.</b> Propiedades físicas y químicas de algunas arcillas de litio.....	28
<b>Tabla 4.</b> Producción minera mundial y reservas de litio .....	29
<b>Tabla 5.</b> Recursos internacionales de litio en 2019.....	29
<b>Tabla 6.</b> Consumo representativo de litio en baterías .....	38
<b>Tabla 7.</b> Solubilidad del carbonato de litio (LC) en agua.....	52
<b>Tabla 8.</b> Análisis químico de la muestra cabeza .....	61
<b>Tabla 9.</b> Operacionalización de variables.....	62
<b>Tabla 10.</b> Dosis de aditivos para una muestra de 100g .....	64
<b>Tabla 11.</b> Definición de los factores experimentales con niveles propuestos.....	66
<b>Tabla 12.</b> Combinación de factores del diseño factorial $2^3+2P$ .....	67
<b>Tabla 13.</b> Definición de los factores experimentales con niveles propuestos.....	71
<b>Tabla 14.</b> Combinación experimental del diseño compuesto central $2^2$ +estrella .....	71
<b>Tabla 15.</b> Pruebas comparativas de lixiviación con agua a diferente temperatura .....	82
<b>Tabla 16.</b> Extracción de litio a diferentes combinaciones de los niveles de cada factor.....	88
<b>Tabla 17.</b> Efectos estimados para la solubilidad de litio .....	89
<b>Tabla 18.</b> Análisis de Varianza (ANOVA).....	90
<b>Tabla 19.</b> Coeficiente de regresión lineal .....	92
<b>Tabla 20.</b> Resultados estimados para la solubilidad de litio.....	95



<b>Tabla 21.</b> Simulación del máximo ascenso para solubilidad de litio .....	96
<b>Tabla 22.</b> Valores óptimos de las variables propuestas .....	97
<b>Tabla 23.</b> Extracción de litio a diferentes combinaciones de los niveles de cada factor del DCC .....	102
<b>Tabla 24.</b> Efectos estimados para solubilidad de litio .....	103
<b>Tabla 25.</b> Análisis de varianza para solubilidad de litio.....	104
<b>Tabla 26.</b> Coeficiente de la ecuación cuadrática del DCC .....	106
<b>Tabla 27.</b> Resultados estimados para las 10 pruebas experimentales .....	107
<b>Tabla 28.</b> Camino hacia la máxima solubilidad de litio .....	109
<b>Tabla 29.</b> Optimización de los factores propuestos.....	110
<b>Tabla 30.</b> Lixiviación directa con ácido sulfúrico a diferente concentración .....	111
<b>Tabla 31.</b> Comparación de las tasas máximas de extracción de Li, Cs y Rb por los métodos propuestos .....	113



## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>Tabla A-1.</b> Balance metalúrgico de Pruebas a diferente temperatura de tostación de la mezcla (tobas y sulfato de sodio).....	125
<b>Tabla A-2.</b> Balance metalúrgico de pruebas con diseño factorial $2^2+2P$ aplicado al método de intercambio iónico por tostación con $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	125
<b>Tabla A-3.</b> Balance metalúrgico de pruebas a diferente concentración de HCl y diferente temperatura de lixiviación con ácido clorhídrico .....	126
<b>Tabla A-4.</b> Balance metalúrgico de pruebas de cinética de lixiviación de litio con ácido clorhídrico (HCl).....	126
<b>Tabla A-5.</b> Balance metalúrgico de pruebas de optimización con diseño compuesto central $2^2$ +estrella para lixiviación con HCl .....	127
<b>Tabla A-6.</b> Balance metalúrgico de pruebas puntuales a diferente concentración de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).....	127
<b>Tabla B-1.</b> Resultado del Análisis multielemental de soluciones PLS de pruebas a diferente temperatura de tostación con $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	129
<b>Tabla B-2.</b> Resultados del análisis multielemental de las muestras de residuo sólido de pruebas a diferente temperatura de tostación con $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	129
<b>Tabla B-3.</b> Resultado del análisis multielemental de soluciones PLS de pruebas con diseño factorial $2^2+2P$ .....	130
<b>Tabla B-4.</b> Resultado del análisis multielemental de los residuos sólidos de las pruebas con diseño factorial $2^2+2P$ .....	130
<b>Tabla B-5.</b> Resultado del análisis multielemental de soluciones PLS de pruebas a diferente temperatura y concentración de HCl .....	131
<b>Tabla B-6.</b> Resultado del análisis multielemental de los residuos sólidos de pruebas a diferente temperatura y concentración de HCl .....	131



<b>Tabla B-7.</b> Resultado del análisis multielemental de soluciones PLS de cinética de Lixiviación con HCl.....	132
<b>Tabla B-8.</b> Resultado del análisis multielemental de los residuos sólidos de cinética de Lixiviación con HCl.....	132
<b>Tabla B-9.</b> Resultado del análisis multielemental de soluciones PLS de pruebas con diseño compuesto central $2^2$ +estrella.....	133
<b>Tabla B-10.</b> Resultado del análisis multielemental de los residuos sólidos de pruebas con diseño compuesto central $2^2$ +estrella .....	133
<b>Tabla B-11.</b> Resultado del análisis multielemental de soluciones PLS de pruebas puntuales de lixiviación a diferente concentración de $H_2SO_4$ .....	134
<b>Tabla B-12.</b> Resultado del análisis multielemental de los residuos sólidos de pruebas puntuales de lixiviación a diferente concentración de $H_2SO_4$ .....	134



## ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

<b>LCE</b>	: Carbonato de litio equivalente.
<b>LC</b>	: Carbonato de litio.
<b>PEA</b>	: Evaluación económica preliminar.
<b>PLS</b>	: Solución preñada de lixiviación.
<b>OPEX</b>	: Costos de operación.
<b>CAPEX</b>	: Costos de inversión o gastos de capital.
<b>XRD</b>	: Difracción de Rayos X.
<b>XRF</b>	: Fluorescencia de Rayos X.
<b>ICP-OES</b>	: Espectrometría de Emisión Óptica - Plasma acoplado inductivamente.
<b>ICP-MS</b>	: Espectrometría de Masa - Plasma acoplado inductivamente.
<b><math>\beta</math></b>	: Beta.
<b><math>\alpha</math></b>	: Alfa.
<b><math>\hat{A}</math></b>	: Amstron.
<b>eV</b>	: Electrónvoltio.
<b>b.c.c</b>	: Cúbica centrada en el cuerpo.
<b><math>\rho</math></b>	: Densidad.
<b>°C</b>	: Grados centígrado.
<b>m</b>	: Metros.
<b>cm</b>	: Centímetros.
<b>km</b>	: Kilómetros.
<b>pH</b>	: Variación de hidrógeno.
<b>Mpa</b>	: Megapascal.
<b>min</b>	: Minutos.
<b>rpm</b>	: Revoluciones por minuto.
<b>hr</b>	: Horas.
<b><math>\mu\text{m}</math></b>	: Micrones.
<b>mg</b>	: Miligramos.
<b>g</b>	: Gramos.
<b>g/t</b>	: Gramos por tonelada.
<b>kg</b>	: Kilogramos.
<b>kg/t</b>	: Kilogramos por tonelada.
<b>t</b>	: Toneladas.



<b>Mt</b>	: Millones de toneladas.
<b>L</b>	: Litros.
<b>mL</b>	: Mililitros.
<b>mg/L</b>	: Miligramos por litro.
<b>g/cc</b>	: Gramos por centímetro cúbico ó gramos por mililitro.
<b>ppm</b>	: Partes por millón.
<b>%</b>	: Porcentaje.
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Ácido sulfúrico.
<b>[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>	: Concentración de ácido sulfúrico.
<b>HCl</b>	: Ácido clorhídrico.
<b>[HCl]</b>	: Concentración de ácido clorhídrico.
<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sulfato de sodio.
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	: Sulfato de calcio.
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	: Carbonato de sodio.
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	: Carbonato de calcio.
<b>NaOH</b>	: Hidróxido de sodio.
<b>NaCl</b>	: Cloruro de sodio.
<b>OH</b>	: Hidróxido.
<b>H<sub>2</sub>O</b>	: Agua.
<b>Li<sub>2</sub>O</b>	: Oxido de litio.
<b>Li</b>	: Litio.
<b>Li<sup>+</sup></b>	: Ion de litio.
<b>Cs</b>	: cesio.
<b>Cs<sup>+</sup></b>	: Ión de cesio.
<b>Rb</b>	: Rubidio.
<b>Rb<sup>+</sup></b>	: Ión de rubidio.
<b>Al</b>	: Aluminio.
<b>Fe</b>	: Hierro.
<b>K<sup>+</sup></b>	: Ión de potasio.
<b>Na<sup>+</sup></b>	: Ión de sodio.
<b>Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sulfato de litio.
<b>LiCl</b>	: Cloruro de litio.
<b>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	: Carbonato de litio.



## RESUMEN

Luego del primer descubrimiento de litio en el Perú por el Proyecto Falchani, ubicado en la meseta Macusani de la región Puno, se generó la interrogativa si era posible la extracción de litio alojado en rocas de tobas volcánicas y surge la necesidad de buscar algunas rutas de procesamiento metalúrgico para evaluar las solubilidades de litio en una etapa de lixiviación, entonces se planteó un estudio de investigación experimental con el objetivo de encontrar algunos métodos de lixiviación que logre altas extracciones de litio y evaluar el comportamiento metalúrgico, para tal caso, se ha desarrollado un programa de lixiviación con diversas baterías de pruebas metalúrgicas a partir de una muestra general con una ley de cabeza en litio de 3171 g/t equivalente a 0.68 % de  $\text{Li}_2\text{O}$ . En el presente estudio, los métodos propuestos fueron: yeso y caliza, intercambio iónico con sulfato de sodio, lixiviación directa con ácido clorhídrico y lixiviación directa con ácido sulfúrico, del cual los resultados experimentales revelan que el método de lixiviación directa con ácido clorhídrico o sulfúrico fueron los métodos más eficientes para lograr altas extracciones de litio alrededor del 90 %, además de los subproductos como cesio y rubidio con extracciones por encima del 80 % y alrededor del 70 % respectivamente, por el contrario, el método de yeso y caliza respondió con extracciones muy bajas para los metales alcalinos, específicamente para litio la extracción no supera el 3 % , siendo éste método no apto para el tratamiento metalúrgico de las tobas litíferas, por otra parte, el método de intercambio iónico con sulfato de sodio logró extracciones considerables de litio hasta un 75 %, pero con bajas extracciones de cesio y rubidio por debajo del 12 % y 6 % respectivamente, sin embargo, la ventaja de éste método se presenta por los bajos contenidos de impurezas en la solución preñada de lixiviación (PLS). En ese contexto, se concluye que el litio de Falchani presenta algunas alternativas de procesamiento metalúrgico con buenas extracciones de litio que favorecen al desarrollo del Proyecto Falchani.

**Palabras Clave:** Litio, Lixiviación, Macusani, Falchani.



## ABSTRACT

After the first discovery of lithium in Peru by the Falchani Project, located on the Macusani plateau in the Puno region, the question was raised whether it was possible to extract lithium lodged in volcanic tuff rocks and the need arose to search for some routes of metallurgical processing to evaluate the solubilities of lithium in a leaching stage, then an experimental research study was proposed with the aim of finding some leaching methods that achieve high lithium extractions and evaluate the metallurgical behavior, for which case, it has been developed a leaching program with various metallurgical test batteries from a general sample with a lithium head grade of 3171 g/t equivalent to 0.68%  $\text{Li}_2\text{O}$ . In the present study, the proposed methods were: gypsum and limestone, ion exchange with sodium sulfate, direct leaching with hydrochloric acid and direct leaching with sulfuric acid, from which the experimental results reveal that the direct leaching method with hydrochloric or sulfuric acid were the most efficient methods to achieve high lithium extractions around 90 %, in addition to by-products such as cesium and rubidium with extractions above 80 % and around 70 % respectively, on the contrary, the gypsum and limestone method responded with very low extractions for alkali metals, specifically for lithium the extraction does not exceed 3 %, this method not being suitable for the metallurgical treatment of lithiferous tuffs, on the other hand, the ion exchange method with sodium sulfate achieved considerable extractions of lithium up to 75 %, but with low cesium and rubidium extractions below 12 % and 6 % respectively, however, the advantage of this method is presented by the low content of impurities in the pregnant leaching solution (PLS). In this context, it is concluded that the Falchani lithium presents some metallurgical processing alternatives with good lithium extractions that favor the development of the Falchani Project.

**Keywords:** Lithium, Leaching, Macusani, Falchani.



# CAPITULO I

## INTRODUCCIÓN

El depósito Falchani es el primer descubrimiento de litio en el Perú y con el incesante trabajo de sus perforaciones la minera canadiense Plateau Energy Metals Inc ha estimado un recurso de 4.7 millones de toneladas (Mt) como carbonato de litio equivalente (LCE) y con el continuo trabajo de las exploraciones esta cifra actualmente va incrementándose consolidando al primer recurso estimado, como tal, se cree que los recursos de litio en el Perú serán considerados dentro del ranking de los países con mayores reservas de litio en el mundo.

La seguridad del suministro de litio se ha convertido en una prioridad para las empresas de tecnología en los Estados Unidos y Asia. Se siguieron estableciendo alianzas estratégicas y empresas conjuntas entre empresas de tecnología y compañías de exploración para garantizar un suministro confiable y diversificado de litio para proveedores de baterías y fabricantes de vehículos (USGS, 2020); es así que el litio se está convirtiendo en un metal estratégico debido a sus aplicaciones importantes en los electrodos de baterías utilizados en aparatos electrónicos y también en vehículos de tracción eléctrica.

Los recursos primarios de litio son salmueras y minerales de roca, el primero es hoy en día casi exclusivamente utilizado en la producción de productos de litio. Con el aumento esperado en la demanda de litio, el desarrollo de tecnologías competitivas para la recuperación de litio a partir de minerales como las pegmatitas se está volviendo imprescindible. El alto consumo de energía y reactivos en el procesamiento de minerales es un problema que se ha estado mejorando en los nuevos proyectos de litio.

Las operaciones de salmuera (litio en salares) se están desarrollando en Argentina, Bolivia, Chile, China y los Estados Unidos; las operaciones mineras de espodumeno (litio en minerales) se están desarrollando en Australia, Austria, Canadá, China, Chequia, Finlandia, Malí, Portugal y España; una operación minera de jadarita estaba en desarrollo en Serbia; y las operaciones de minería de litio en arcilla están en desarrollo en México y los Estados Unidos (USGS, 2020).



El alto costo de extraer litio de los minerales de silicatos hace más de 10 años había resultado que; casi toda la producción de litio de todo el mundo solamente se extraiga litio de los depósitos de salmuera. Sin embargo, durante el año 2017 el precio de carbonato de litio se ha triplicado a 13,900.00 dólares por tonelada métrica de carbonato de litio grado batería. Actualmente, Australia es el primer productor de litio desde minerales y demuestra un proceso rentable abasteciendo la creciente demanda del litio.

Ante estos sucesos, en esta investigación se pretende recopilar los datos necesarios y evaluar la extracción de litio mediante las tecnologías existente de países productores de litio a partir de minerales y complementar estas tecnologías con métodos propuestos por diferentes investigadores.

### **1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA**

Ante el descubrimiento de litio del depósito Falchani, se tiene la necesidad de encontrar un método de lixiviación adecuado que logre altas extracciones de litio y evaluar el comportamiento metalúrgico; sin embargo, en la minería peruana actualmente no se cuenta con un procesamiento de extracción, por el mismo hecho que las tobas litíferas de Falchani es el primer hallazgo de litio en el Perú, lo que permite recurrir a los métodos de procesamiento de los actuales países productores de litio desde minerales y también fortalecer con investigaciones actuales de proyectos internacionales para la extracción de litio desde minerales de silicatos, aluminosilicatos y filosilicatos.

Es por esta razón la necesidad del presente estudio para seleccionar el método más eficiente con una serie de pruebas metalúrgicas; con los conocimientos teóricos y la capacidad de análisis e interpretación de resultados sobre el procesamiento de lixiviación para litio a partir de tobas volcánicas se logrará una base de datos para continuar con siguientes investigaciones (estudios posteriores) hasta desarrollar una tecnología de procesamiento para la recuperación máxima de litio a partir de tobas volcánicas que sea técnica y económicamente viable, de tal manera, una futura mina de litio insertaría al Perú como una de las potencias en litio.



## **1.2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA**

### **1.2.1. Problema General**

¿Cuál será el porcentaje máximo de extracción de litio mediante los diferentes métodos propuestos, ya sea en una lixiviación ácida directa o una lixiviación con agua previa tostación del litio asociado a las rocas de tobas volcánicas del depósito Falchani?

### **1.2.2. Problemas Específicos**

¿Cuál será el aditivo más eficiente para la tostación entre el método de yeso y caliza o el método de intercambio iónico con sulfato de sodio para la conversión de litio a un compuesto soluble en agua y también cuales serán los parámetros operacionales para las mejores tasas de extracción de litio?

¿Cuáles serán los principales parámetros de operación para encontrar las mejores tasas de extracción de litio ya sea por el método de lixiviación directa con ácido clorhídrico o lixiviación directa con ácido sulfúrico?

¿Cuáles serán los valores de cesio y rubidio en porcentajes de solubilidad, además se podrá conocer los valores de los contaminantes principales en las soluciones PLS?

¿Se podrá Optimizar los mejores resultados con el uso del software estadístico STATGRAPHIC Centurión XVI.I y se podrá diseñar diagramas de bloques conceptuales con los métodos más relevantes, y finalmente se logrará crear un diagrama de flujo conceptual con las mejores tasas de extracción de litio?

## **1.3. HIPÓTESIS DE LA INVESTIGACIÓN**

### **1.3.1. Hipótesis General**

La selección adecuada de los métodos de lixiviación permitirá obtener las mejores tasas de extracción de las tobas litíferas del depósito Falchani.

### **1.3.2. Hipótesis Específicas**

H1: Con el adecuado aditivo para la tostación entre el método de yeso y caliza y método de intercambio iónico con sulfato de sodio se logrará la conversión de silicatos de litio a un compuesto soluble en agua y se determinará las mejores tasas de extracción de litio evaluando los efectos de las variables más relevantes.



H2: Estableciendo adecuadamente los parámetros de operación para el método de lixiviación directa con ácido clorhídrico o método de lixiviación directa con ácido sulfúrico se logrará buenas solubilidades de litio y se encontrará los principales rangos operativos con las mejores tasas de extracción en litio.

H3: Con los reportes de análisis de ICP-OES/ICP-MS se conseguirá monitorear el comportamiento de metales alcalinos estratégicos como el cesio y rubidio para evaluar sus solubilidades en cada prueba experimental, además se logrará identificar los contaminantes presentes en la solución PLS.

H4: Optimizando los mejores resultados con el uso de software estadístico ya sea con un diseño factorial o un diseño compuesto se logrará entender mejor los efectos de las variables más principales y las interacciones entre las mismas. Además, se conseguirá diseñar diagramas de bloques con los métodos más relevantes, como también se creará un diagrama de flujo conceptual para el método más eficiente y entender mejor la ruta del procesamiento de tobas litíferas.

#### **1.4. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

Uno de los principales retos para la obtención de carbonato de litio grado batería, comienza con una primera etapa de lixiviación de litio a partir de tobas volcánicas y como resultado se evalúa el comportamiento metalúrgico para la solubilidad de litio y seleccionar los mejores métodos de procesamiento de extracción. Los problemas que se presenten con la complejidad del mineral será un desafío para el desarrollo del proyecto que logrará obtener una serie de variables más relevantes para mejorar la extracción de litio en caso se requiera.

Esta investigación puede dar como beneficio un proceso adecuado del tratamiento de litio y una línea base para mejorar la extracción, data muy importante para la evaluación económica preliminar (PEA) que demostraría la rentabilidad del proceso de extracción de litio del Proyecto Falchani.

Los procedimientos no convencionales del beneficio de los minerales litíferos, dadas sus características de formación geológica, son métodos que están siendo trabajadas exitosamente en la extracción de la variedad de silicatos, aluminosilicatos y filosilicatos con altos contenido de litio y que por esta razón justifica su estudio en este trabajo.



También se justifica por la necesidad de ir implementando nuevas tecnologías que se adecuen al tipo de mineral del depósito Falchani y permitan aprovechar en una forma más óptima los recursos naturales que tiene un potencial para ser una de las minas más grande del mundo.

La mina de litio de Falchani tendría un efecto muy positivo en la economía de nuestro país que permitiría diversificar nuestras exportaciones de minerales y no sólo concentrarnos en el cobre, teniendo en cuenta que por estos tiempos su precio tiende a la baja debido por la guerra comercial entre EE.UU. y China.

## **1.5. OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN**

### **1.5.1. Objetivo General**

Evaluar los métodos de lixiviación que permitan extraer altos contenidos de litio a partir de tobas volcánicas del depósito Falchani.

### **1.5.2. Objetivos Específicos**

Seleccionar el aditivo más eficiente para la tostación entre el método de yeso y caliza o el método de intercambio iónico con sulfato de sodio para la conversión de litio a un compuesto soluble en agua y determinar los parámetros operacionales para las mejores tasas de extracción de litio.

Determinar los principales parámetros de operación para encontrar las mejores tasas de extracción de litio ya sea por el método de lixiviación directa con ácido clorhídrico o lixiviación directa con ácido sulfúrico.

Determinar valores de cesio y rubidio en porcentajes de solubilidad, además conocer los valores de los contaminantes principales en las soluciones PLS obtenidas.

Optimizar los mejores resultados con el uso del software estadístico STATGRAPHIC Centurión XVI.I y diseñar diagramas de bloques conceptuales con los métodos más relevantes, para finalmente crear un diagrama de flujo conceptual con las mejores tasas de extracción de litio.

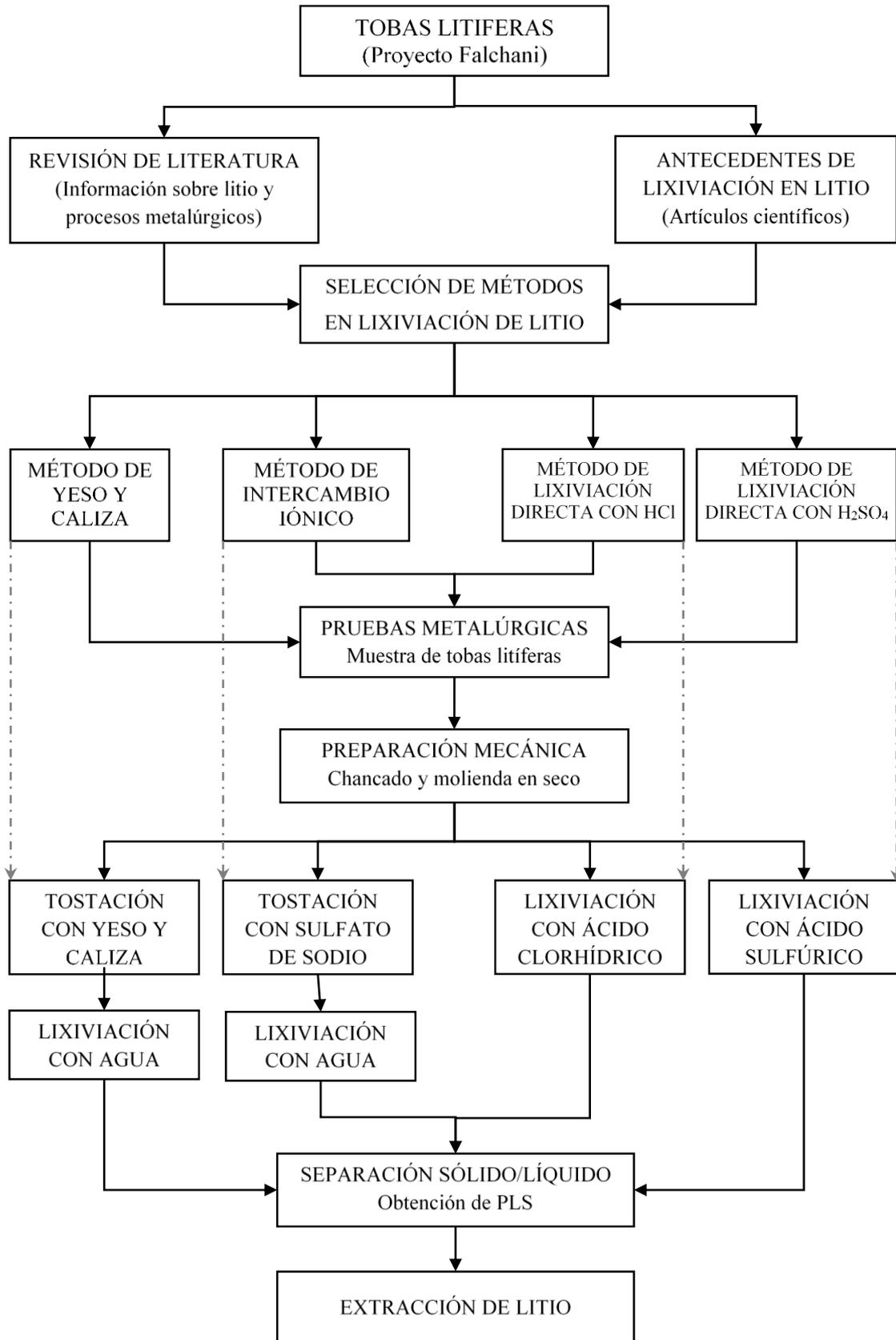


Figura 1. Diagrama de la metodología de investigación experimental



## CAPITULO II

### REVISIÓN DE LITERATURA

De acuerdo con la metodología de investigación científica, el estudio se inicia con un análisis de carácter bibliográfico, en este caso empezamos con información acerca del litio y sus propiedades, seguidamente de las fuentes, reservas, aplicaciones y mercado del litio. Los procesos de tratamiento, fundamentos de lixiviación y precipitación del litio, como también los procesos de extracción de litio desde minerales y las recuperaciones de litio desde soluciones de lixiviación son expuestas en los siguientes acápite a continuación.

#### 2.1. LITIO Y SUS PROPIEDADES

El litio es un metal blanco plateado y es el metal más ligero conocido por el hombre. El litio es un metal alcalino extremadamente reactivo particularmente con oxígeno. El nombre de litio proviene de la palabra griega "lithos", que significa piedra. El litio fue detectado por primera vez e identificado por Johann August Arfvedson (uno de los estudiantes de Jöns Jakob Berzelius), en 1817 mientras analizaba el mineral petalita (Kamiensiki, McDonald, Stark, & Papcun, 2005). El metal fue primero extraído y recuperado del cloruro de litio por electrólisis en 1818 por los señores Humphrey Davy y William Thomas Brande (Wietelmann & Bauer, 2003). La primera producción comercial de litio fue realizada por la empresa alemana Metallgesellschaft AG en 1925 (Comer, 1978).

El litio ha hecho y continuará haciendo una contribución vital en el mantenimiento y la mejora de la sociedad debido a sus propiedades únicas. El litio es el metal más ligero con un peso molecular de 6.94 g/mol y es el metal menos denso con una densidad de 0.534 g/cc (Garrett, 2004). Algunas de las propiedades químicas y físicas del litio se muestran en la Tabla 1.



Tabla 1. *Algunas propiedades químicas y físicas del litio*

Propiedades	Litio
Número atómico	3
Peso atómico	6.94 g/mol
Estructura cristalina	b.c.c.
Constante de red	3.5 Å
Densidad	0.534 g/cc
Punto de fusión	180.54 °C
Punto de ebullición	1347 °C
Radio iónico	0.68 Å
Afinidad electrónica	0.54 eV

Fuente: Adaptado de Garret (2004).

Además de las propiedades químicas y físicas anteriores, el litio es muy reactivo y fundido reacciona explosivamente con el agua. La exposición de los lingotes de litio al aire da como resultado la reacción del litio con el nitrógeno ( $N_2$ ) atmosférico que forma el color marrón rojizo del nitruro de litio y puede conducir a la ignición (Wietelmann & Bauer, 2003).

El litio se quema con una llama blanca muy luminosa, formando un humo denso que consiste principalmente en óxido de litio con una temperatura de llama de casi 1100 ° C (Wietelmann & Bauer, 2003). El litio en combustión reacciona con dióxido de carbono y silicatos (arena y hormigón), estas sustancias no pueden usarse como agentes de extinción de incendios con llamas de litio. Los agentes de extinción de incendios adecuados para el litio son el carbonato de calcio y los polvos de formación de fuego basados en NaCl (Mcketta, 1988).

## 2.2. FUENTES DE LITIO

El litio se encuentra en minerales, salmueras de lago, arcillas, agua de mar y residuos de petróleo; es el 27° elemento más abundante (Wietelmann & Bauer, 2003). Las fuentes comerciales de litio son minerales y salmueras (Grady, 1980).

### 2.2.1. Minerales

Se conocen unos 150 minerales de litio (Wietelmann & Bauer, 2003), sin embargo, solo unos pocos son de importancia comercial. Los principales minerales de litio se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. *Composición de algunos minerales de litio*

Mineral	Formula general	Li <sub>2</sub> O (%)
Espodumeno	LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	6.0 – 7.5
Petalita	LiAlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	3.5 – 4.5
Lepidolita	K[Li,Al] <sub>3</sub> [Al,Si] <sub>4</sub> O <sub>10</sub> [F,OH] <sub>2</sub>	3.3 – 7.7
Zinnwaldita	K[Li,Al,Fe] <sub>3</sub> [Al,Si] <sub>4</sub> O <sub>10</sub> F <sub>2</sub>	2.0 – 5.0
Amblygonita	Li,Al[F,OH]PO <sub>4</sub>	7.5 – 9.5
Eucryptita	LiAlSiO <sub>4</sub>	4.5 – 6.5

Fuente: Tomado de Garrett (2004).

- *Espodumeno*: Es un piroxeno monoclinico con una densidad de 3.16 g/cc. Es el mineral más importante de los minerales de litio debido a su alto contenido de litio, a sus depósitos extensos y de fácil procesamiento (Garrett, 2004). El espodumeno natural ( $\alpha$ -espodumeno) experimenta un cambio de fase irreversible a un tetragonal  $\beta$ -espodumeno en un calentamiento de aproximadamente 1000 a 1100 °C, que es más susceptible de ataque químico (Averill & Olson, 1977). Los depósitos de espodumeno se encuentran mayormente en: Norteamérica; Greenbushes, Australia; Brasil; China; Krivoj Rog, Rusia; y Manono, Zaire (Wietelmann & Bauer, 2003) (Garrett, 2004).
- *Petalita*: Es un mineral monoclinico con una estructura de silicato estructural. Su color es blanco o blanco grisáceo, con una densidad de 2.4 g/cc y una dureza de 6 Mohs. La petalita generalmente se asocia con otras pegmatitas como espodumeno, eucryptita y lepidolita. Es una fuente de la cual el litio se produce comercialmente (Garrett, 2004). La petalita natural es resistente al ataque químico (Distin & Philips, 1982). El calentamiento de petalita a altas temperaturas lo convierte a tetragonal  $\beta$ -espodumeno que es reactivo al ataque ácido o base (Grady, 1980) (Garrett, 2004). Grandes depósitos de petalita ocurren en Bikita, Zimbabue; Kenora, Ontario, Canadá; Aracuai, Brasil; y Londonerry, Australia. También se ha informado una cantidad significativa de petalita en Karibib, Namibia (Roering & Gevers, 1964).
- *Lepidolita*: Es una mica de litio compleja con composición variable. Se utiliza principalmente como un concentrado para la producción de vidrios y cerámicas. Es de color rosa a violeta grisáceo y tiene una densidad de 2.8-3.0 g/cc. La lepidolita se asocia principalmente con potasio, rubidio y cesio y es una fuente mineral de rubidio (Wietelmann & Bauer, 2003). Los principales depósitos



comerciales de lepidolita se encuentran en Bikita, Zimbabue; Bernic Lake, Canadá; Karibib, Namibia; Mina Gerais, Brasil; y Sociedad Minera de Pegmatita, Portugal (Garrett, 2004).

- *Zinnwaldita*: Es considerado como una variedad de lepidolita con contenido relativamente alto de hierro (Kondás & Jandová, 2006). Las reservas más significativas de zinnwaldita se encuentran en la República Checa y Massachusetts (Kondás & Jandová, 2006) (Wietelmann & Bauer, 2003).
- *Amblygonita*: Es un fosfato que, en comparación con los silicatos, es relativamente soluble en ácido (Distin & Philips, 1982). La amblygonita es de color blanco lechoso a gris y tiene una densidad de 2.98-3.11 g/cc. Distin y Philips (1982) informaron que los depósitos considerables son poco frecuentes. Sin embargo, se ha informado sobre la extracción de amblygonita en Canadá, Brasil, Surinam, Zimbabue, Ruanda, Namibia y Black Hills en los Estados Unidos (Garrett, 2004).
- *Eucryptita*: Es un mineral de litio que se produce principalmente en combinación con petalita. Es menos común y se encuentra en Bikita, Zimbabue (Wietelmann & Bauer, 2003).

### 2.2.2. Fuentes de Salmuera

Las salmueras de los lagos, los salares, el agua de mar, las aguas de yacimientos petrolíferos y las aguas geotérmicas son las principales fuentes de litio y productos químicos de litio (Wietelmann & Bauer, 2003). El litio está presente como LiCl en salmueras naturales. La extracción de litio se realiza mediante lixiviación natural y concentración por evaporación de agua salada utilizando energía solar, este proceso requiere menos energía en comparación con la extracción de litio de los minerales. Las salmueras de litio se procesan principalmente en Chile de América del Sur (Brandt & Haus, 2010). Las salmueras también se encuentran en Bolivia, Argentina, Estados Unidos y la provincia de Qinghai en China (Kamiensiki, McDonald, Stark, & Papcun, 2005).

### 2.2.3. Arcillas

Una fuente adicional de litio son las arcillas que contienen litio. Una de estas arcillas es la hectorita ( $\text{Na}_{0.33} [\text{Mg}, \text{Li}]_3 \text{Si}_4 \text{O}_{10} [\text{F}, \text{OH}]_2$ ) que contiene 0.7-1.3% de  $\text{Li}_2\text{O}$  y se encuentra cerca de Hector California (Averill & Olson, 1977). Los principales

depósitos de arcilla de litio se encuentran en Nevada, California, Utah, Oregón, Wyoming, Arizona y Nuevo México (Garrett, 2004). Aunque las arcillas portadoras de litio son la tercera fuente importante de litio, no hay producción comercial de arcillas porque la extracción es antieconómica en comparación con los minerales y las salmueras (Buyukburc, Maraslioglu, Bilici, & Koksall, 2006) (Averill & Olson, 1977).

Los elementos asociados en los depósitos de arcilla varían, pero los principales elementos incluyen magnesio, calcio y aluminio. En algunos casos, los metales pesados del primer y segundo grupo de la tabla periódica raramente se encuentran. La Tabla 3 ilustra el análisis de una muestra de un depósito de arcilla que contiene cuatro tipos de minerales de litio (Garrett, 2004).

Tabla 3. *Propiedades físicas y químicas de algunas arcillas de litio*

Nombre del mineral	Porcentaje o cantidad relativa				Solubilidad relativa de Li en agua
	Li	Al	Mg	F	
Hectorita	0.5	Rara vez	Mayor	5.0	Bajo
Li-esmectita	0.4	Bajo	Mayor	5.0	Alto
Li-estevencita	0.7	Medio	Bajo	Bajo	Bajo
Li-producción alta-Arcilla de alúmina	0.5	Alto	Ninguna	Ninguna	Muy bajo

Fuente: Adaptado de Garrett (2004).

### 2.3. RESERVAS Y RECURSOS DE LITIO

Seis operaciones mineras en Australia, dos operaciones de salmuera cada una en Argentina y Chile, y una operación de salmuera y una operación minera en China representaron la mayor parte de la producción mundial de litio (USGS, 2020). Debido a la sobreproducción y la disminución de los precios, varias operaciones de litio establecidas pospusieron los planes de expansión de capacidad. Las operaciones mineras Junior en Australia, Canadá y Namibia dejaron de producir por completo. Excluyendo la producción estadounidense, la producción mundial de litio en 2019 disminuyó en un 19% a 77,000 toneladas de contenido de litio de 95,000 toneladas de contenido de litio en 2018 en respuesta a una producción de litio que excede el consumo y disminuye los precios del litio (USGS, 2020). El consumo mundial de litio en 2019 se estimó en alrededor de 57,700 toneladas de contenido de litio, un aumento del 18% de 49,100 toneladas de contenido de litio en 2018. Sin embargo, el consumo fue más bajo de lo previsto por la industria del litio debido a que China redujo los subsidios a los vehículos eléctricos, los consumidores

redujeron los inventarios de litio y los volúmenes de ventas de vehículos eléctricos. La producción minera mundial y reservas se muestran en la Tabla 4, del cual las reservas para Argentina, Australia, Brasil, Chile, Estados Unidos y Zimbabwe se revisaron con base en nueva información de fuentes gubernamentales y de la industria (USGS, 2020).

Tabla 4. *Producción minera mundial y reservas de litio*

País	Producción minera LCE (t)		Reservas LCE (t)
	2018	2019	
Australia	58,800	42,000	2,800,000
Chile	17,000	18,000	8,600,000
China	7,100	7,500	1,000,000
Argentina	6,400	6,400	1,700,000
Canadá	2,400	200	370,000
Zimbabue	1,600	1,600	230,000
Portugal	800	1,200	60,000
Brasil	300	300	95,000
Estados unidos	-	-	630,000

Fuente: Adaptado de USGS (2020).

Los recursos de litio debido a la exploración continua, han aumentado sustancialmente en todo el mundo y suman alrededor de 80 millones de toneladas (USGS, 2020). Los recursos de litio más importantes se muestran en la Tabla 5 y además se identifican recursos considerables como son; Mali, Rusia y Serbia con 1 millón de toneladas cada uno; Zimbabue con 540,000 toneladas; Brasil, 400,000 toneladas; España, 300,000 toneladas; Portugal, 250,000 toneladas; Perú 130,000; Austria, Finlandia y Kazajstán con 50,000 toneladas cada uno y finalmente Namibia con 9,000 toneladas.

Tabla 5. *Recursos internacionales de litio en 2019*

País	LCE (Mt Li)
Bolivia	21
Argentina	17
Chile	9
Estados unidos	6.8
Australia	6.3
China	4.5
Congo (Kinshasa)	3
Alemania	2.5
Canadá	1.7
México	1.7
República Checa	1.3

Fuente: Elaboración en base a información de USGS (2020).

### 2.3.1. Depósitos de litio en Perú

Este estudio se enfoca en el procesamiento metalúrgico del depósito de litio en la meseta Macusani de la región Puno al sur este de Perú. La ubicación del proyecto de litio Falchani de la minera Plateau Energy Metals se indica con el mismo nombre en la Figura 2 (Plateau Energy Metals, 2019).

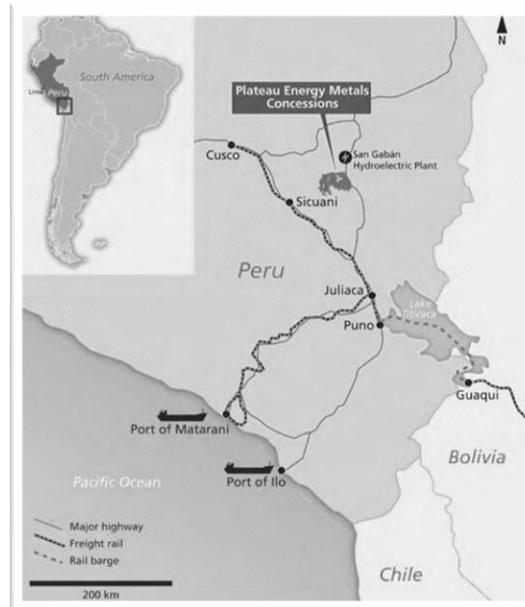


Figura 2. Ubicación del proyecto Falchani (Fuente: página oficial del proyecto).

Según la publicación de la empresa Plateau Energy Metals, las estimaciones de recursos minerales del Proyecto Falchani con aproximadamente 30% de la huella mineralizada del área objetivo con más de 6 x 5 km, son las siguientes:

- A. Dentro de la secuencia de toba enriquecida con Li, solo:
- Recursos minerales indicados: 42.53Mt con 3,500 ppm de Li que contienen 0.79Mt de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (equivalente).
  - Recursos minerales inferidos: 123.55Mt con 3,243 ppm de Li que contienen 2.13Mt de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (equivalente).
- B. Dentro del paquete más amplio de Li, que incluye las unidades de brecha superior e inferior:
- Recursos minerales indicados: 60.92Mt con 2,954 ppm de Li que contienen 0.96Mt de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (equivalente).
  - Recursos minerales inferidos: 260.07Mt con 2,706 ppm de Li que contienen 3.75Mt de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (equivalente).



La unidad de toba volcánica rica en litio, descifrada como aqualaina, y las brechas transicionales ricas en litio, se interpretan como depositadas en un entorno de cráteres volcánicos-sedimentarios de lago. (Plateau Energy Metals, 2019).

#### **2.4. APLICACIONES DE LITIO Y COMPUESTOS DE LITIO**

Los productos químicos de litio son esenciales en muchas ramas de la industria. Su aplicación más antigua es en la industria del vidrio y la cerámica. La adición de carbonato de litio o concentrado de litio en la producción de vidrio y cerámica reduce el punto de fusión del proceso, reduce el consumo de energía, aumenta la vida refractaria del horno, mejora la resistencia del producto de vidrio y reduce el coeficiente de expansión térmica y viscosidad (Ebensperger, Maxwell, & Moscoso, 2005). La petalita de Bikita Mineral (Pvt) Ltd, debido a su bajo contenido de hierro, ha sido una de las fuentes dominantes de concentrado de litio para uso directo en la industria del vidrio y la cerámica (Garrett, 2004). El cristal de petalita no admite mucho hierro (Fe), por lo que sus depósitos tienen un contenido de hierro muy bajo. La publicación de Cooper (1964) sobre petalita de Bikita Minerals (Pvt) Ltd mostró un contenido de  $Fe_2O_3$  de 0.05%.

Además de su uso estándar en la industria del vidrio y la cerámica, los compuestos de litio se utilizan como catalizadores y reactivos en la producción de cauchos sintéticos, plásticos y productos farmacéuticos. El N-butil-litio se usa para iniciar la reacción entre estireno y butadieno para formar cauchos sintéticos resistentes a la abrasión (Garrett, 2004). El litio metálico también se utiliza como catalizador en la producción de fármacos tales como anticonceptivos, esteroides, tranquilizantes, vitamina A y agentes anticolesterol, mientras que el carbonato de litio se utiliza en el tratamiento de la psicosis maníaco-depresiva (Ober, 2007).

El litio también se usa para fabricar aleaciones de aluminio y litio en alas y otras partes de aeronaves para reducir el peso, lo que permite un importante ahorro de combustible durante la vida útil del avión. Ober (2007) informó que el litio también ha encontrado uso como un aditivo de concreto para prevenir o mitigar el deterioro prematuro del concreto a través de la reactividad de sílice alcalina.

Otros compuestos de litio, bromuro de litio y cloruro de litio, han encontrado uso en el aire acondicionado industrial y la deshumidificación comercial del aire debido a la baja presión de vapor de sus soluciones, baja viscosidad y alta estabilidad. Tanto el



bromuro de litio como el cloruro son extremadamente higroscópicos y pueden eliminar la humedad del aire produciendo un efecto de enfriamiento (Garrett, 2004). También se ha informado sobre el uso de cloruro de litio como humidistato para el secado de gases (Conde, 2004). El cloruro de litio se utiliza como componente de fundentes y baños de inmersión para soldadura y soldadura fuerte de aleaciones de aluminio y metales ligeros (Ebensperger, Maxwell, & Moscoso, 2005) (Wietelmann & Bauer, 2003). El hipoclorito de litio se usa como desinfectante para piscinas (Epstein, Feist, Zmora, & Marcus, 1981). En las piscinas proporciona un saneamiento excelente y reduce al mínimo el crecimiento de algas. El cloruro de litio también sirve como un electrolito en el reprocesamiento del combustible nuclear gastado (Karell, Grourishankar, Smith, Chow, & Redey, 2001).

El fluoruro de litio se utiliza como fundente para vidrios y esmaltes e imparte un menor coeficiente de expansión a los vidrios. El fluoruro de litio nano-polvo se aplica en la dosimetría para registrar la exposición a la radiación ionizante a partir de rayos gamma, partículas beta y neutrones (Sarraf-Mamoory, Nadery, & Riahi-Noori, 2007). Una de las aplicaciones más importantes del fluoruro de litio es en la industria de la batería, donde se utiliza como precursor para la preparación de hexafluorofosfato de litio, un electrolito que se utiliza en baterías de iones de litio. Los cristales de fluoruro de litio también se aplican en óptica UV porque poseen la mayor transmisión de UV de todo el material.

El hidróxido de litio monohidratado se aplica en la industria de la grasa. Las grasas a base de litio tienen buenas propiedades de lubricación en una amplia gama de corte y temperaturas, que van desde -15 a 200 °C (Garrett, 2004). Además, tienen buena resistencia al agua, endurecimiento y oxidación. Estas grasas han encontrado uso en aviones, industrias automotrices, así como en equipos marinos y militares (Ober, 2007). El hidróxido de litio se emplea en tintes y pigmentos como un aditivo para aumentar la solubilidad en colorantes y aumentar el brillo de los pigmentos. El hidróxido de litio también se usa como precursor para la preparación de cloruro de litio y fluoruro de litio (Kamiensiki, McDonald, Stark, & Papcun, 2005).

En la industria del aluminio, se agrega carbonato de litio durante la electrólisis de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) para disminuir el punto de fusión del baño de criolita permitiendo una menor temperatura operativa para las celdas electrolíticas, aumentando la conductividad eléctrica, disminuyendo la viscosidad del baño, reduciendo el consumo de criolita, reduciendo el consumo de carbón anódico y reduciendo las emisiones de flúor de las

celdas electrolíticas (Ober, 2007). El carbonato de litio reacciona con la criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) en la celda para formar fluoruro de litio que tiene una capacidad de flujo muy alta, alta conductividad eléctrica y baja volatilidad (Garrett, 2004).

El litio metálico también se ha utilizado en la industria metalúrgica, donde se usa para eliminar gases (desgasificación) del aluminio, el cobre y el bronce. Este proceso purifica el metal y mejora su conductividad eléctrica (Garrett, 2004).

Recientemente, el litio ha encontrado su uso en dispositivos de almacenamiento de energía, como baterías recargables de iones de litio, y se prevé una demanda adicional de litio en el futuro cercano (Brandt & Haus, 2010). El litio es el más electronegativo de todos los metales, con un potencial de electrodo estándar de 3.045 V, lo que significa que puede generar la mayor potencia por unidad de masa en comparación con otros metales (Garrett, 2004). Las baterías de iones de litio son más livianas, tienen mayor vida útil y no tienen un problema de "efecto de memoria" (es decir, la cantidad de energía almacenada disminuye si la batería está cargada antes de descargarse por completo). Debido a estas ventajas, las baterías de iones de litio son ahora los dispositivos preferidos de almacenamiento de energía para computadoras portátiles, videocámaras, teléfonos móviles y otros dispositivos eléctricos portátiles. Una estimación reciente de los porcentajes de usos global de litio se representa gráficamente en la Figura 3.

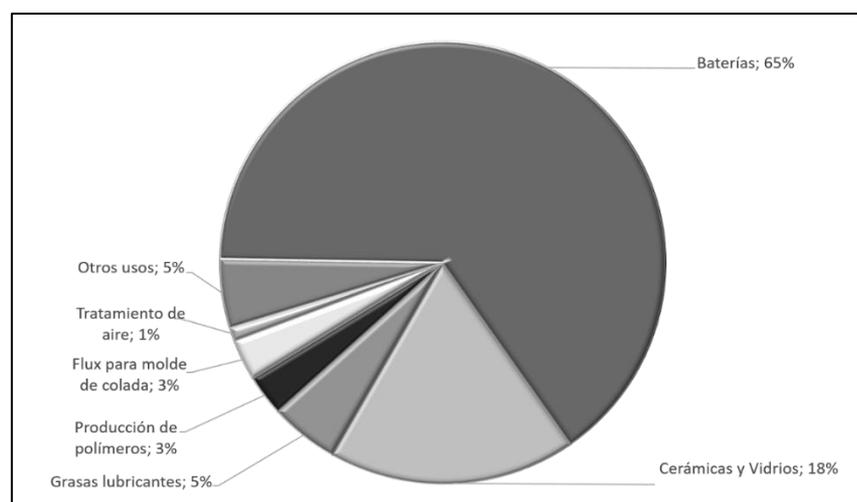


Figura 3. Distribución de los usos de litio en 2019 (Fuente: Elaborado en base a información de USGS, 2020).

El carbonato de litio es el material de partida para la producción industrial de todos los demás compuestos de litio, incluido el cloruro de litio, la materia prima para la producción de metal de litio (Wietelmann & Bauer, 2003).

## 2.5. PRODUCCIÓN MUNDIAL DE LITIO DE SALMUERAS Y DE MINERAL DE ROCA

La producción mundial de litio en base a salmuera alcanzó a 58% del total de la producción de litio en el 2016 y la de mineral de roca 42%, pero debido a la mayor producción australiana de espodumeno esperada estas cifras comenzarán a revertirse, alcanzando una participación de un 54% la producción en base a mineral para el año 2025 como se muestra en la Figura 4. De estos porcentajes, Chile mantiene el liderazgo mundial en la producción en base a salmuera al 2016 a través de las operaciones en el Salar de Atacama de las empresas SQM y Albemarle. Sin embargo, Argentina se encuentra aumentando su participación a través de diversos proyectos (COCHILCO, 2017).

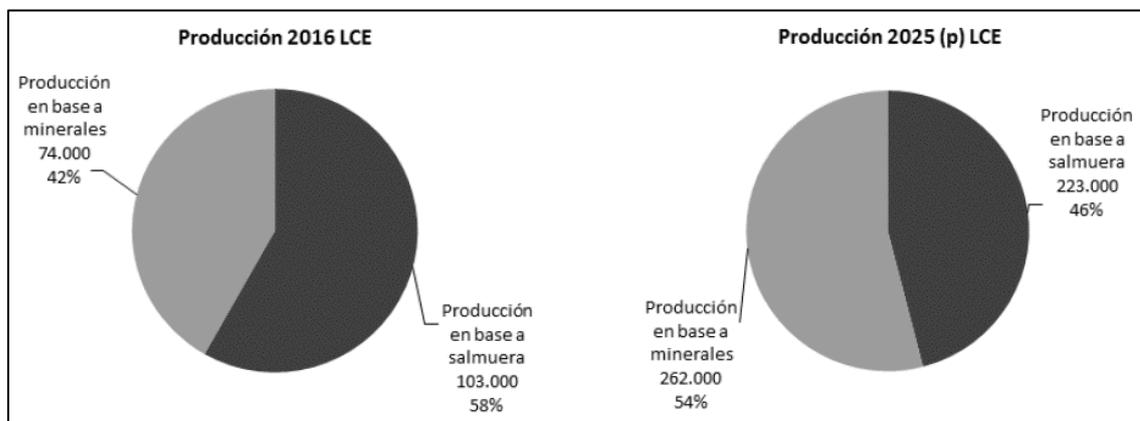


Figura 4. Producción mundial de litio a partir de salmueras y minerales en el año 2016 y proyecciones (p) para el 2025 (Fuente: COCHILCO, 2017).

Los costos de producir litio en base a salmuera son bastante menores que hacerlo en un depósito de minerales de roca, lo cual antes del 2016 limitaba las inversiones en los segundos (COCHILCO, 2017). Actualmente, los elevados precios del litio permiten que se ejecuten este tipo de proyectos con costos más altos como se muestra en la Figura 5. Los costos de producción de carbonato de litio en base a salmuera fluctúan entre los US\$ 2,500 por tonelada y los US\$ 4,000 por tonelada, mientras que la producción en base a minerales tiene un costo mayor, situándose entre los US\$ 4,500 por tonelada y los US\$ 8,000 por tonelada (COCHILCO, 2017).

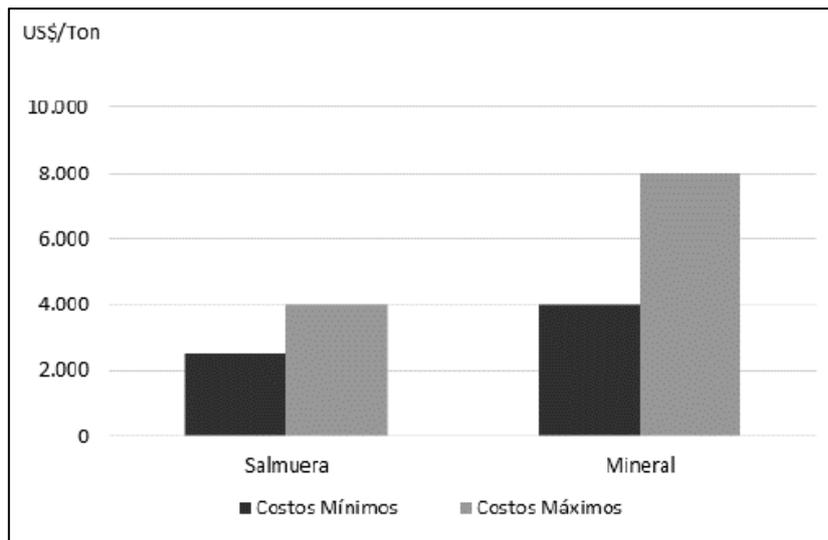


Figura 5. Costos de producción de litio a partir de salmuera y mineral (Fuente: COCHILCO, 2017).

En este sentido unas de las ventajas de las operaciones de litio en salares es que el costo de bombear la salmuera, concentrarla en pozas de evaporación y procesarla en una planta para obtener carbonato o hidróxido de litio es menor que explotarlo de minerales. Este último tipo de explotación da cuenta de procesos similares al de una minería de roca que involucra perforación, tronadura, concentración de mineral y transporte. Adicionalmente, después de concentrado el mineral se debe pagar un costo por el flete y por la conversión del concentrado de espodumeno a productos refinados de litio como carbonato o hidróxido. El costo de conversión del concentrado de espodumeno a carbonato de litio fluctúa entre los US\$ 2.500 por tonelada y US\$ 3.000 por tonelada (COCHILCO, 2017).

## 2.6. MERCADO DEL LITIO

### 2.6.1. Precio del Litio.

El litio ha sido uno de los metales con mejor performance en términos de precios en el 2016 y 2017. El valor del carbonato de litio ha evidenciado alzas significativas en los dos últimos años, pasando desde un precio promedio en el 2015 de US\$ 5,851 por tonelada a un valor de US\$ 13,719 por tonelada en el periodo enero-noviembre del 2017. Al respecto, los precios a través de contratos de suministros con empresas son los utilizados generalmente. No obstante, también existe un precio spot el cual se encuentra más alto, dada el pago de una prima por disponer rápidamente y sin contrato de éste (COCHILCO, 2017).

El mercado del litio es relativamente pequeño en comparación al de otros metales, por lo que éste se negocia directamente entre productores con clientes y no existe una bolsa de metales donde se pueda transar públicamente. Además, existen diversos productos, calidades y especificaciones lo cual hace complejo la estandarización de su precio, generando niveles de opacidad en el mercado. Los precios que publican consultoras son referenciales y tienen como fuente las cifras de comercio internacional de los exportadores e importadores (COCHILCO, 2017).

El significativo avance registrado desde el 2015 hasta el 2017 en el precio del litio ha sido impulsado principalmente por la expectativa de un creciente consumo para la fabricación de baterías de vehículos eléctricos. Si bien existen otras fuentes de demanda con positivas perspectivas, como los sistemas de almacenamiento de energía y las baterías para artículos electrónicos como celulares y notebooks, ésta es menor que la esperada para el sector automotriz (COCHILCO, 2017). La oferta en el corto plazo no ha tenido el mismo ritmo de respuesta a esta fuerte alza en la demanda, lo cual ha sido una variable relevante para sostener este significativo incremento de precios mostrado en la Figura 6.

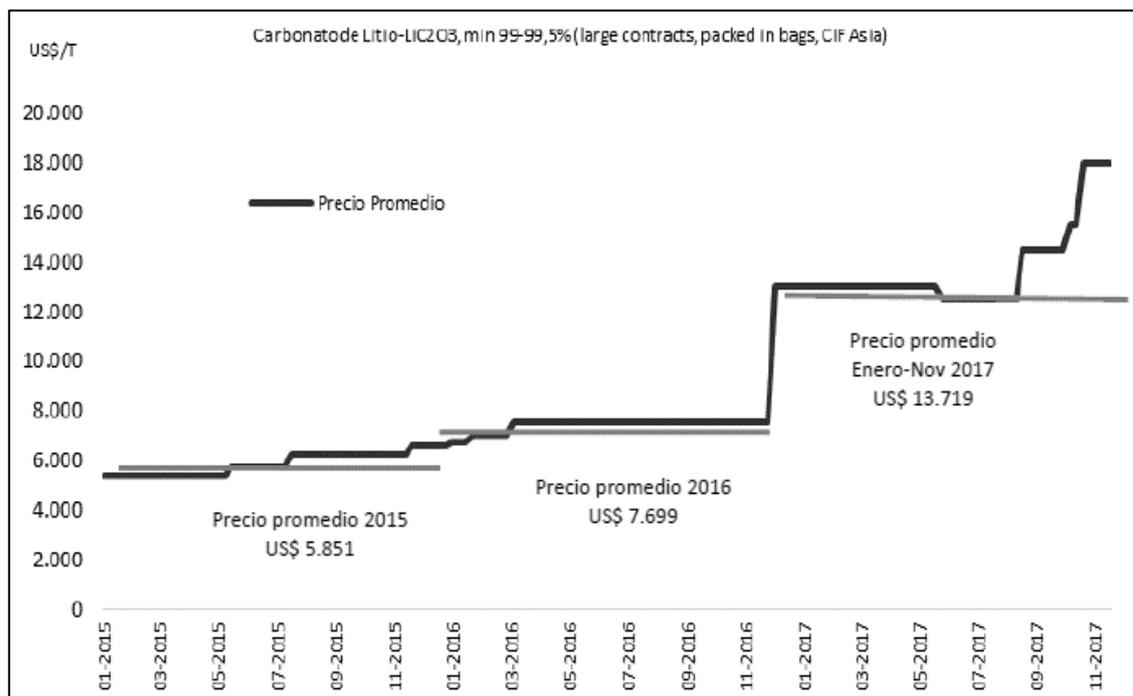


Figura 6. Evolución del precio promedio del Carbonato de Litio 2015-2017 (Fuente: COCHILCO, 2017)

Los precios spot del carbonato de litio en China oscilaron entre US\$ 15,000 y US\$ 24,000 por tonelada durante todo el año 2017 debido al escaso suministro de espodumeno importados desde Australia. El resto del mundo experimentó aumentos de precios más

modestos debido a los suministros disponibles de fuentes de litio más diversificadas. Para los contratos fijos grandes, Industrial Minerals informó un precio anual promedio de US\$ 13,900 por tonelada métrica para el carbonato de litio de EE. UU. en el 2017, un aumento del 61% con respecto al de 2016 (USGS, 2018).

### 2.6.2. Demanda del carbonato de Litio.

La demanda de litio para el 2016 alcanzó las 201,000 toneladas. Sin embargo, se espera que para los siguientes cinco años prácticamente se duplique de acuerdo a las proyecciones realizadas por COCHILCO, alcanzando al 2021 las 372,288 toneladas de LCE como se muestra en la Figura 7. El mayor crecimiento de la demanda estará en el segmento de baterías para automóviles eléctricos, dando cuenta que el consumo para el resto de las aplicaciones será más modesto (COCHILCO, 2017).

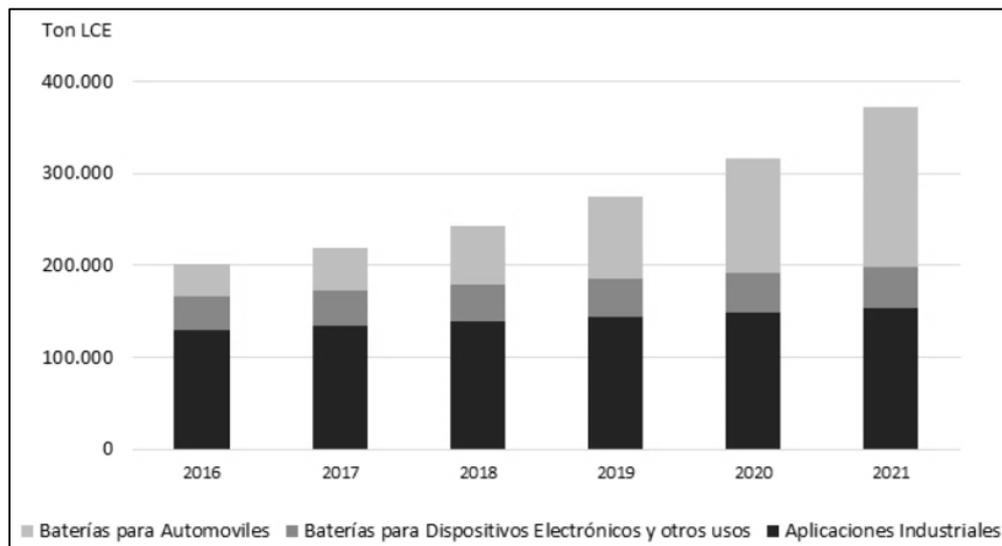


Figura 7. Demanda total de carbonato de litio 2016-2021 (Fuente: COCHILCO, 2017)

Es así como las proyecciones indican un crecimiento anual compuesto de la demanda por los próximos cinco años para baterías de vehículos eléctricos de 37 %, con lo cual la demanda al 2021 por este concepto alcanzaría las 173,586 toneladas de LCE y la demanda de litio del sector de aplicaciones industriales evidenciaría un crecimiento anual de solo 3.4 % que alcanzaría las 153,655 toneladas de LCE (COCHILCO, 2017).

### 2.6.3. Demanda de baterías

La demanda de litio para baterías está focalizada fundamentalmente en el segmento de baterías para vehículos eléctricos y en menor medida, en las baterías recargables utilizadas en artículos electrónicos como notebooks, celulares y tablets.

El litio presenta un elevado potencial electroquímico dentro de los metales y una masa atómica baja. Estas propiedades proporcionan una densidad de energía alta en equipos de reducido tamaño y de poco peso, lo cual son propiedades altamente valoradas en el mercado de las baterías, en la Tabla 6 se muestra la cantidad de litio aproximado que se utiliza en las baterías para artículos electrónicos y vehículos más populares.

Tabla 6. *Consumo representativo de litio en baterías*

Artículos electrónicos portátiles y baterías de vehículos	Contenido de Litio (LCE)
Celular	3 g
Tablet	18 g
Notebook	30 g
Herramientas eléctricas	30-40 g
Vehículos Híbridos (HEV)	1.6 kg
Vehículo Híbrido Enchufable (PHEV)	11.8 kg
Vehículos totalmente eléctricos (BEV)	20 kg

Fuente: Adaptado de CHOCHILCO (2017).

La aceleración del consumo de vehículos eléctricos ha sido gatillada por la mayor conciencia ambiental, regulaciones más estrictas de los gobiernos para limitar la utilización de combustibles fósiles y por los subsidios a la compra de vehículos eléctricos por diversos países, especialmente de China y Europa. Por otro lado, uno de los factores que han favorecido su mayor uso en baterías, es que el avance tecnológico y la producción a gran escala de baterías ion litio han permitido que éstas hayan disminuido considerablemente de valor, y se espera que continúe cayendo. Este menor costo de un componente clave del automóvil eléctrico ha permitido también que el uso de este tipo de baterías se masificara (COCHILCO, 2017).

A continuación, se indican los principales tipos y características de vehículos eléctricos, de acuerdo al departamento de energía de Estados Unidos:

- *Vehículos Híbridos (HEV)*: Automóvil que tiene un motor de combustión interna y uno eléctrico que utiliza energía almacenada en una batería. Algunos HEV pueden funcionar en trayectos cortos y a velocidades reducidas solo con el motor eléctrico, y en trayectos largos y en alta velocidad funciona el motor de combustión interna. El freno regenerativo permite que los HEV generen energía y carguen la batería que alimenta el motor eléctrico cada vez que frena el vehículo, ya que la batería de estos vehículos no es posible cargar.

- *Vehículos Híbridos Enchufables (PHEV)*: Utilizan una batería para impulsar un motor eléctrico y usan combustible para hacer funcionar un motor de combustión interna. Los PHEV tiene la capacidad de conectarse a la red eléctrica para cargar la batería y a su vez ésta se puede cargar también a través del motor de combustión interna y el frenado regenerativo. Las baterías del PHEV son más grandes que los HEV, lo que les permite mayor autonomía para funcionar en zonas urbanas (16-65 kilómetros). Si la batería está descargada, el motor de combustión interna puede impulsar el vehículo. Los PHEV consumen menos combustible y emiten menos gases que los vehículos convencionales.
- *Vehículos totalmente eléctricos (BEV)*: Emplean una batería que les permite almacenar la energía eléctrica que impulsa el motor. La batería se carga en la red eléctrica o través del frenado regenerativo. Los BEV no poseen motor de combustión interna, lo cual implica que no emiten gases. Los últimos modelos de Tesla están logrando una autonomía mayor a 1000 km con una batería cargada.

La tasa de crecimiento anual de las ventas de vehículos eléctricos se estima en 12.6%, los cuales podrían alcanzar las 4.5 millones de unidades al 2021. Sin embargo se representa gráficos en la Figura 8, donde las proyecciones indican que el mayor incremento en ventas se encuentra en el segmento de los BEV y PHEV, con una tasa de crecimiento anual de 35.6% desde el 2016 al 2021. Con este supuesto, éstos alcanzarían una cifra cercana a las 3.5 millones de unidades al final del 2021 con una participación de 3.8 % del total de ventas. Ello implicaría una demanda de LCE para la fabricación de baterías de los BEV y PHEV de 120,886 toneladas al 2021 (COCHILCO, 2017).

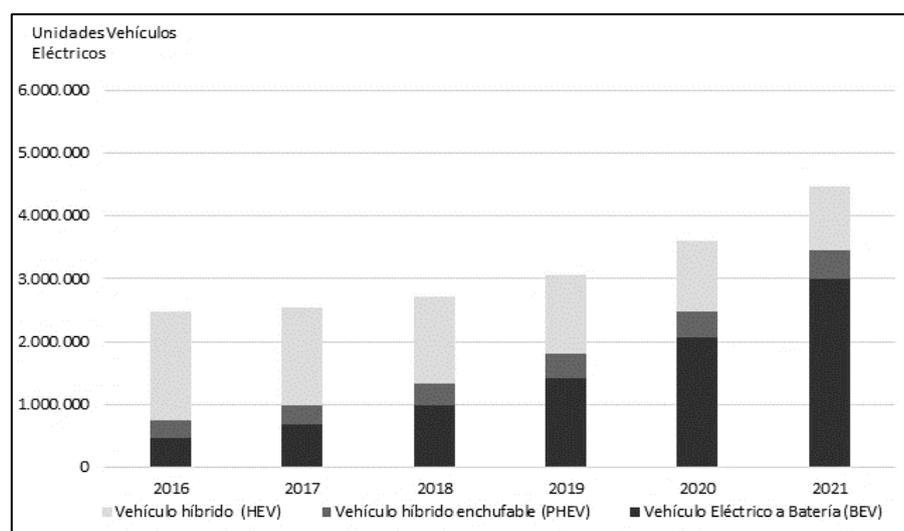


Figura 8. Proyección de ventas de vehículos eléctricos (Fuente: COCHILCO, 2017)



## 2.7. TRATAMIENTO DE MINERALES DE LITIO Y ELIMINACIÓN DE IMPUREZAS

El litio es un agente reductor de metal alcalino, muy reactivo y muy fuerte. Los métodos habituales de extracción de minerales no pueden utilizarse en la extracción de litio debido a las siguientes razones (Habashi, 1997):

- No se puede aislar mediante la reducción de sus óxidos u otros compuestos, ya que es un agente reductor muy fuerte.
- Los metales alcalinos no se pueden extraer de los minerales mediante la electrólisis de sus soluciones acuosas, ya que el metal formado reaccionará inmediatamente con el agua dando sus hidróxidos en su lugar.
- El litio y todos los demás metales alcalinos reaccionan violentamente con el agua, se queman o incluso explotan. Estos metales no pueden prepararse a partir de ninguna solución acuosa de su sal mediante los métodos de desplazamiento normal.
- El metal de litio generalmente se aísla mediante la electrólisis de haluros metálicos fusionados. El litio se extrae de minerales como carbonato de litio seguido de síntesis de cloruro de litio.

### 2.7.1. Fundamentos de la lixiviación

La lixiviación es el proceso de disolución del (los) ingrediente(s) soluble(es) contenido(s) en un material sólido por un solvente, es la definición más popular y aceptada dada a la lixiviación. En su forma más común, la lixiviación lleva a cabo la tarea de disolver los metales de valor de un mineral o concentrado, generalmente mediante una solución acuosa del agente lixivante. El término, lixiviación, puede extenderse para incluir la disolución de sustancias secundarias (chatarra, residuos y desechos). En una situación ideal, la lixiviación da lugar a dos fracciones: una es el material sin valor que en gran parte está libre de minerales valiosos y está principalmente destinada al vertimiento, mientras que la otra es la solución cargada de metal que se avanza invariablemente para su posterior procesamiento (Chiranjib, 2003).

La terminología que mejor describe este caso particular es el beneficio hidrometalúrgico. Las condiciones generales que probablemente favorezcan la disolución

pueden derivarse de los datos termodinámicos presentados en forma de diagramas de Pourbaix como se muestra en la Figura 9 (Takeno, 2005). Desarrollados originalmente para estudios de corrosión, estos diagramas han ganado una amplia aceptación en diversas disciplinas relacionadas con la termodinámica de los sistemas acuosos, incluida por supuesto, la geología, donde abundan su uso generalizado y sus aplicaciones. Estos diagramas son tan útiles para los hidrometalurgistas como lo son, por ejemplo, los diagramas de Ellingham para los pirometalurgistas (Chiranjib, 2003).

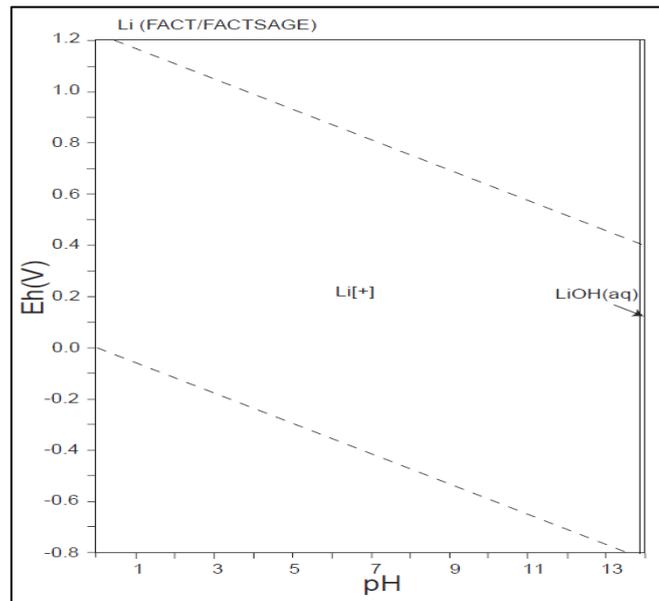


Figura 9. Diagrama Eh-pH del sistema Li-O-H (Fuente: Takeno, 2005)

Las consideraciones termodinámicas son importantes en la lixiviación ya que proporcionan una guía básica para elegir la combinación de reactivos y sus concentraciones a fin de obtener cambios favorables de energía libre asociados con cualquier reacción propuesta. Las consideraciones cinéticas son de mucha mayor importancia que la termodinámica en hidrometalurgia. Debido a las temperaturas relativamente bajas de las operaciones utilizadas, los procesos hidrometalúrgicos generalmente se asocian con bajas velocidades de reacción; esto es diferente de la pirometalurgia, donde se usan altas temperaturas y las reacciones son rápidas. Por lo tanto, en hidrometalurgia se necesitan volúmenes de reactor más grandes para un rendimiento dado de metal y las corrientes de proceso, que son de gran volumen, son generalmente pobres en concentración de metal. Una cantidad considerable de metal permanece bloqueado en estas corrientes de proceso, y esto se suma al inventario y al costo del proceso. Cuanto más lento es un proceso, más grande es la retención de material



dentro de la planta y más grande es el tamaño de la planta. Por lo tanto, una planta hidrometalúrgica es generalmente más grande que una basada en un proceso pirometalúrgico (Chiranjib, 2003).

Las dos variables independientes, el pH y el potencial, son de gran preocupación en la construcción de diagramas de Pourbaix. El método y los detalles de la construcción de un diagrama de potencial-pH están disponibles en muchos textos estándar; por lo tanto, esta presentación enfoca la atención en las condiciones y los principios detrás de la lixiviación para determinar los productos probables de las reacciones de lixiviación.

Para resumir todo lo mencionado con anterioridad y prestando especial atención a los aspectos termodinámicos de la lixiviación, se puede registrar, en primer lugar, que los datos termodinámicos se aplican a la predicción de las condiciones generales que pueden favorecer la disolución de un mineral en un determinado medio acuoso. Se ha observado además que la termodinámica apropiada se presenta en forma de diagramas de potencial-pH, los bien conocidos diagramas de Pourbaix. Por tanto, la velocidad de lixiviación del litio se ve afectada por una serie de factores que incluyen el tamaño de partícula, la naturaleza del disolvente, la temperatura y la agitación, teniendo las siguientes consideraciones:

- El solvente utilizado debe ser selectivo y su viscosidad debe ser lo suficientemente baja para que circule libremente. El HCl es un agente de lixiviación muy agresivo que también disuelve muchas impurezas en el proceso. El  $H_2SO_4$  y el agua son menos agresivos y, por lo tanto, más selectivos que el HCl (Jackson, 1986).
- El tamaño de partícula influye en la extracción ya que los tamaños más pequeños de partículas dan como resultado un área interfacial mayor entre el sólido y el líquido relevante. La difusión del soluto a través de la estructura porosa de los sólidos residenciales también es más corta. Amer (2008) estudió el efecto del tamaño de partícula en la conversión de litio y descubrió que el tamaño de partícula puede mejorar la velocidad de disolución del litio. Sin embargo, las partículas pequeñas pueden impedir la circulación del líquido y la separación de las partículas del líquido, dificultando el posterior drenaje del residuo sólido (Coulson & Richardson, 1996). Además, los costos de molienda también aumentan con la disminución en el tamaño de partícula.



- La temperatura tiene un efecto significativo en la velocidad de disolución del litio. En la mayoría de los casos, las temperaturas más altas dan como resultado una mayor tasa de extracción del metal en el solvente (Coulson & Richardson, 1996). Las temperaturas más altas reducen la viscosidad y aumentan la difusividad, por lo tanto, aumentan la tasa de extracción.
- La agitación del fluido es importante porque evita la sedimentación y permite un uso más activo de la superficie interfacial (Coulson & Richardson, 1996). La agitación del disolvente aumenta la difusión de los remolinos y, por lo tanto, la transferencia de material desde la superficie de las partículas hasta la mayor parte de la solución (Levenspiel, 1972).

### 2.7.2. Fundamentos de precipitación

El tostado ácido y la lixiviación del concentrado de litio calcinado no son del todo selectivo ya que también se produce la co-disolución de impurezas. La eliminación de impurezas es por lo tanto necesaria. Los iones metálicos generalmente se eliminan o precipitan de la solución como hidróxidos, carbonato o sulfuros (Jackson, 1986). La precipitación es la formación a partir de la solución de un producto sólido como resultado de la dilución o la adición de un reactivo a la solución (Jackson, 1986). Se puede usar un proceso de precipitación para separar metal o un grupo de metales con el propósito de eliminar impurezas o para la recuperación de la solución del metal principal.

La termodinámica de cualquier reacción de disolución de sal metálica se rige por el producto de solubilidad,  $K_{sp}$ .



$$K_{ps} = [\text{Me}^{n+}][\text{OH}^-]^n \quad (2.2)$$

Los corchetes indican actividad, Me es el metal y “n” es el coeficiente estequiométrico. La precipitación de una sal se favorece una vez que se supera el producto de solubilidad ( $K_{sp}$ ) de la concentración del ion constituyente.

La región de solubilidad de hidróxidos metálicos se traza convenientemente en un logaritmo  $[\text{Me}^{n+}]$  vs pH frente a la gráfica de pH como se muestra en la Figura 10 (Jackson, 1986). Cada metal es soluble a la izquierda de su línea e insoluble a su derecha.

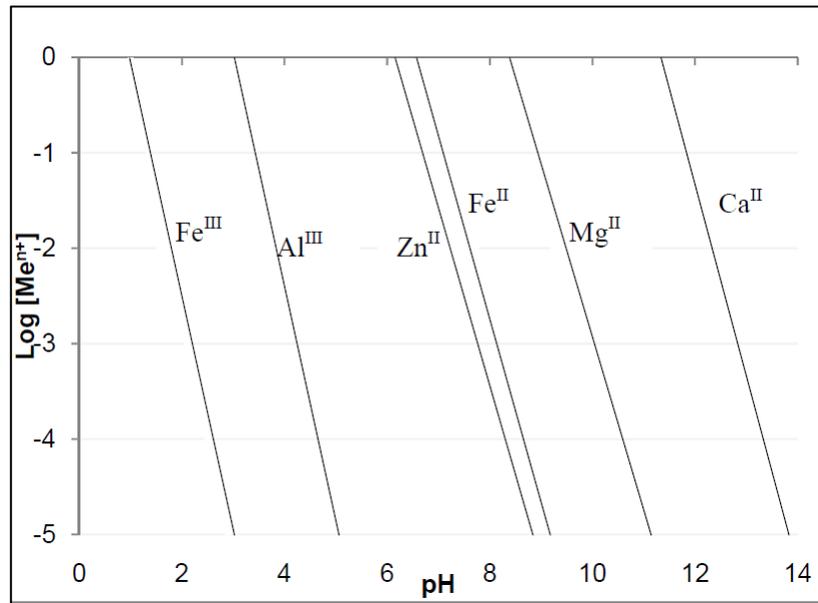


Figura 10. Solubilidad de hidróxidos metálicos (Fuente: Jackson, 1986)

El producto de solubilidad ( $K_{sp}$ ) debe excederse en cierto grado antes de poder observar una precipitación notable. Este fenómeno se conoce como supersaturación y se define mediante la ecuación 2.3 (Jackson, 1986).

$$\sigma = \frac{C - C^*}{C^*} \quad (2.3)$$

$\sigma$  es la sobresaturación relativa,  $C$  es la concentración de la sustancia a precipitar y  $C^*$  es la solubilidad en equilibrio. El tamaño de partícula de un precipitado está determinado en gran parte por la sobresaturación relativa en el momento de la precipitación (Jackson, 1986). Si la solubilidad de una sal se excede repentinamente mediante la adición de un producto químico, la sobresaturación alta dará como resultado una nucleación rápida y la formación de un precipitado fino y poco filtrable. Por lo tanto, es importante tener una adición controlada de un reactivo de precipitación. Para la formación de un precipitado cristalino de tamaño de partícula grueso, la sobresaturación relativa debe mantenerse lo más pequeña posible en el momento de la nucleación. Esto se puede lograr induciendo la precipitación a partir de soluciones calientes y diluidas (Jackson, 1986).

Un aspecto práctico importante de los precipitados es la subsiguiente necesidad de separar el precipitado de la solución, esto se logra mediante filtración y el precipitado se libera habitualmente de la solución restante mediante lavado con agua o alguna solución de electrolito diluida adecuada.



La precipitación de hidróxido es una tecnología bien establecida y simple que es relativamente económica en comparación con otros procesos como la extracción con solvente.

## 2.8. EXTRACCIÓN DE LITIO DESDE MINERALES

Varios procesos para la extracción de litio de minerales existen en la literatura. La base de todos los procesos es convertir minerales de litio en forma soluble. Aunque otros minerales como la amblygonita y la lepidolita se pueden tratar directamente con un agente de digestión o tostado, la petalita y el espodumeno requieren un pre-tratamiento a altas temperaturas para convertir el  $\alpha$ -espodumeno y la petalita a  $\beta$ -espodumeno. El  $\beta$ -espodumeno es reactivo al ataque ácido o base (Garrett, 2004) (Grady, 1980). Los métodos básicos para el procesamiento de minerales de litio son los siguientes:

### 2.8.1. Proceso de digestión ácida.

El proceso de digestión del ácido sulfúrico se puede usar para todos los minerales de litio. La digestión ácida se basa en la descomposición del material con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 250-400 °C (Habashi, 1997) (Kondás & Jandová, 2006). La reacción de  $\beta$ -espodumeno con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  se muestra mediante la reacción 2.4 (Mcketta, 1988).



La digestión con ácido sulfúrico proporciona un producto que contiene un residuo insoluble, junto con sulfato de litio que se lixivia del producto triturado con agua caliente. Para eliminar metales alcalinotérreos, aluminio y hierro, la solución se neutraliza con cal y luego se filtra. El carbonato de litio se precipita mediante la adición de una solución concentrada de carbonato de sodio, esto se lleva a cabo cerca del punto de ebullición, para aprovechar la solubilidad decreciente del carbonato de litio a una temperatura más alta (Habashi, 1997) (Garrett, 2004) (Averill & Olson, 1977). El litio se extrae como carbonato de litio de la solución purificada.

Wietelmann & Bauer (2003) informaron que la digestión de minerales de litio con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  proporciona un alto rendimiento de litio y tiene un equilibrio energético relativamente favorable en comparación con otros procesos. Jandová et al. (2010) reportaron una alta extracción de litio de 70 a 97% dependiendo del mineral de litio procesado. El uso de HCl para tostar no es deseable ya que el HCl es un agente de

lixiviación altamente agresivo que disuelve la mayoría de las impurezas haciendo que la purificación sea mucho más compleja. Los problemas de corrosión también son severos.

La digestión de lepidolita por HCl o gas de hidrógeno a 935 °C se ha sugerido para la producción de cloruro de litio (Mcketta, 1988). Sin embargo, este proceso requiere altas temperaturas y tiene poca importancia en comparación con el proceso de ácido sulfúrico.

La digestión con ácido sulfúrico es el método comercial de elección para procesar petalita y espodumeno (Garrett, 2004). Kondás & Jandová (2006) informaron que este método también es adecuado para el procesamiento de lepidolita, ambliogonita o zinnwaldita. En la Figura 11 se muestra un diagrama de flujo típico para la producción de carbonato de litio a partir de petalita o espodumeno usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Wietelmann & Bauer, 2003).

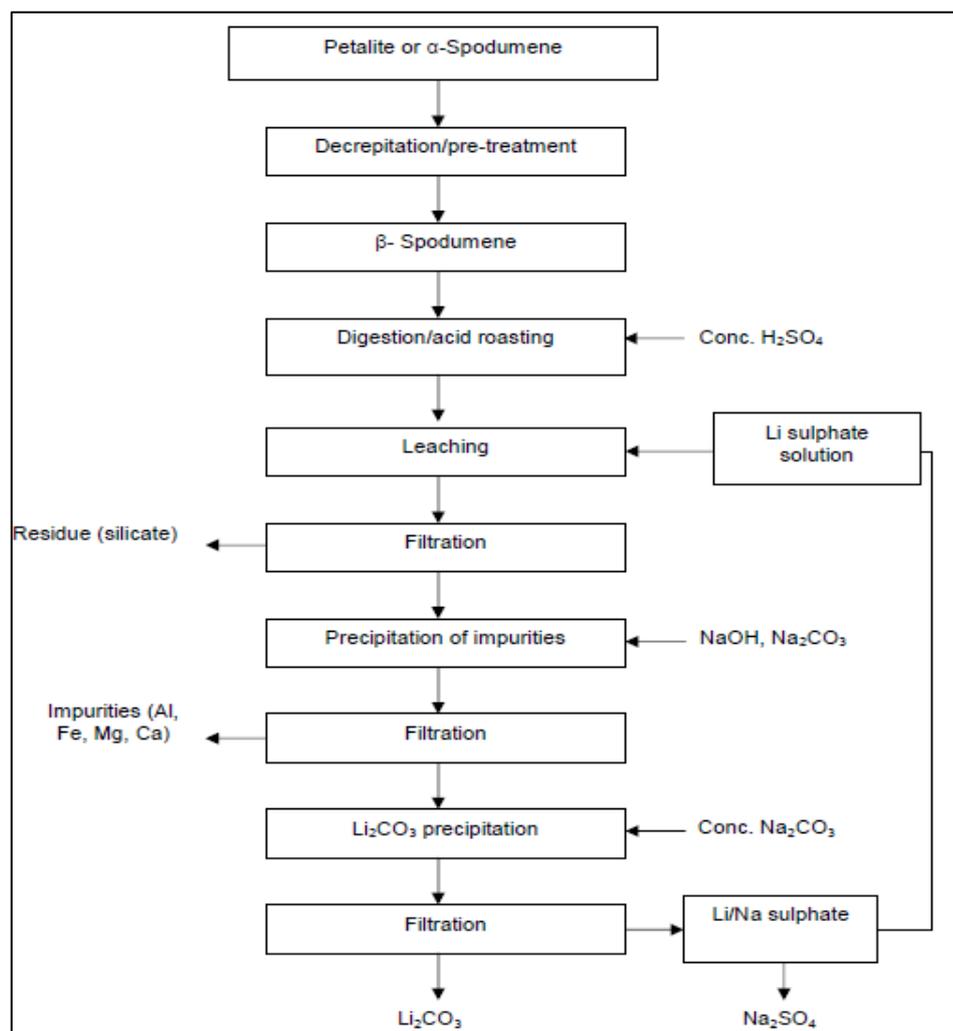


Figura 11. Diagrama de flujo para la producción de carbonato de litio a partir de espodumeno/petalita (Fuente: Garrett, 2014).



### 2.8.2. Proceso de digestión alcalina

La digestión alcalina es adecuada para la descomposición térmica de espodumeno, petalita o lepidolita mediante el tratamiento con piedra caliza. El precalentamiento, la calcinación de la piedra caliza y la digestión se llevan a cabo en una sola operación. Tres partes de piedra caliza se muelen en húmedo con una parte de lepidolita y 3.5-4 partes de piedra caliza con una parte de espodumeno. La mezcla se seca en un horno rotatorio y luego se calienta hasta la punta del clinker para dar ortosilicato de calcio y aluminato de litio junto con exceso de cal, el clinker resultante se muele y se lixivía con agua (Habashi, 1997).

El proceso es críticamente dependiente de la temperatura; la lepidolita requiere cerca de 900 °C y el espodumeno o petalita cerca de 1040 °C, si la temperatura es demasiado alta, se forma un clinker vítreo, lo que dificulta gravemente la posterior lixiviación del hidróxido de litio; una temperatura demasiado baja conduce a una reacción incompleta. El control del horno es complicado debido al apelmazamiento y la acumulación de la mezcla de reacción. En el caso de la lepidolita, el clinker obtenido se debe extinguir inmediatamente para que no se produzca ninguna reacción inversa (Habashi, 1997). El clinker de espodumeno puede enfriarse lentamente, pero el enfriamiento produce un clinker con mejor molturación. El proceso alcalino tiene un requerimiento de energía relativamente alto y proporciona un rendimiento de litio apreciablemente inferior al del proceso de ácido sulfúrico (Wietelmann & Bauer, 2003).

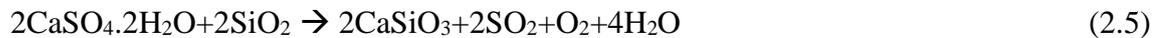
Por otra parte, la digestión de  $\beta$ -espodumeno con acetato sódico o potásico se lleva a cabo alrededor de 400 °C (Habashi, 1997). Produce acetato de litio a partir del cual se precipita el carbonato de litio por adición de carbonato de sodio; el acetato de sodio resultante se recicla. En teoría, el proceso consume una cantidad de carbonato de sodio equivalente al carbonato de litio producido, el acetato de sodio actúa solo como un soporte y permanece en el sistema, sin embargo hasta ahora, el proceso aparentemente se ha operado solo en una escala de planta piloto (Habashi, 1997).

### 2.8.3. Proceso de tostación con yeso y caliza.

El proceso de tostación con yeso y caliza es aplicado en las arcillas como la hectorita con litio existente en la fase de silicato que no es soluble en agua, por tanto, el propósito de la tostación es para convertir térmicamente al litio en un compuesto de



sulfato de litio. Para llevar a cabo la reacción en el horno, se añadieron sulfato de calcio y carbonato de calcio a la muestra de arcilla (Gruber & Medina, 2010). Por lo tanto, se espera que el mecanismo de reacción sea el siguiente:



Entonces, tenemos:



Aunque el papel del carbonato de calcio no se muestra en este proceso, juega un papel clave en la maximización de la recuperación de litio del sulfato de litio. El carbonato de calcio reacciona con silicatos libres y produce silicato de calcio y por lo tanto previene las reacciones inversas de la formación de sulfato de litio (Gruber & Medina, 2010).

El proceso de yeso se utiliza principalmente para la descomposición de lepidolita y zinnwaldita por tratamiento con una mezcla de sulfato de calcio con óxido de calcio y/o hidróxido de calcio (Jandová, Vu, Belková, & Dvorák, 2008).

#### **2.8.4. Proceso de intercambio iónico.**

Los procesos de intercambio iónico implican calentar un mineral de litio con una sal de sodio o potasio. Esto conduce a la sustitución de iones  $\text{Li}^+$  en el mineral aditivo  $\text{Na}^+$  o  $\text{K}^+$  y la formación de la sal de litio soluble del anión utilizado (Habashi, 1997) (Wietelmann & Bauer, 2003).

La digestión de lepidolita y arcillas por sulfato de potasio a 825-875 °C ha atraído mucho interés. El litio se lixivia como sulfato de litio y luego se separa del exceso de sulfato de potasio (Habashi, 1997). Después de la evaporación, el sulfato de potasio se cristaliza y el carbonato de litio se precipita mediante la adición de carbonato de sodio a la solución. El sulfato de potasio se reutiliza en la etapa de disolución, sin embargo, la pérdida de potasio en forma de silicato de aluminio y potasio en los residuos insolubles está lejos de ser insignificante, y por esta razón el proceso ya no se usa. Si se reanudara la producción de litio a partir de lepidolita, probablemente se elegiría el proceso del ácido sulfúrico sobre el intercambio iónico, porque también produce sulfato de aluminio como producto secundario y, por lo tanto, es más económico (Habashi, 1997).



### **2.8.5. Proceso de Quebec.**

El proceso de Quebec de “Quebec Lithium Corporation” es una modificación del proceso de acetato en el que  $\beta$ -espodumeno se trata con solución acuosa de carbonato de sodio (30 % de exceso) a aproximadamente 200 °C y 5 MPa durante al menos 10 min. Se forma una suspensión de silicato de sodio y aluminio y carbonato de litio, y el posterior tratamiento con dióxido de carbono a baja temperatura disuelve el litio, formando el bicarbonato soluble. El residuo insoluble es una zeolita sódica que puede ser objeto de comercialización. El carbonato de litio se precipita de la solución calentando hasta el punto de ebullición. El dióxido de carbono generado se usa nuevamente para la disolución del carbonato de litio (Habashi, 1997).

Este proceso se usó a escala industrial hasta 1966. Requiere considerablemente más energía que el proceso de ácido sulfúrico debido al calentamiento repetido de grandes cantidades de agua (Habashi, 1997). Además, el carbonato de sodio se pierde mediante la formación de hidrogenocarbonato de sodio durante la disolución del carbonato de litio con dióxido de carbono.

En un desarrollo posterior del proceso de Québec, la digestión a presión de  $\beta$ -espodumeno se lleva a cabo a 250 °C con una solución acuosa de cloruro de sodio hecha alcalina mediante la adición de 0.1-0.2 % de hidróxido de calcio (Habashi, 1997). El carbonato de litio puede precipitarse del licor resultante mediante la adición de carbonato de sodio. Alternativamente, el cloruro de litio se puede aislar mediante extracción por solventes.

### **2.8.6. Proceso de Biolixiviación.**

Se ha demostrado el papel de los microorganismos en la intemperie del espodumeno (Karavaiko, Krutsko, Mel'nikova, Avakyan, & Ostroushko, 1980). Se ha informado acerca de la biolixiviación de aluminosilicatos por hongos (Rossi & Ehrlich, 1990). Se ha estudiado el papel de los ácidos orgánicos y polímeros extracelulares producidos por microorganismos en la meteorización con silicatos (Vandevivere, Welch, Ullman, & Kirchman, 1994). Tomando estos hechos en cuenta, Rezza et al. (1997) pensaron que debería ser posible usar un método de biolixiviación para extraer litio del espodumeno. De los resultados que obtuvieron, concluyeron que era posible extraer litio



de espodumeno por lixiviación con *P. purpurogenum* y *R. rubra* microorganismo (Rezza, Salinas, Calvente, Benuzzi, & Sanz de Tosetti, 1997).

### 2.8.7. Proceso de lixiviación cáustica.

El mineral de litio se granula preferiblemente por trituración, molienda para facilitar la extracción del litio. El tamaño de grano promedio del mineral que contiene litio triturado generalmente afecta la reactividad del proceso de extracción, siendo los tamaños de grano más pequeños los más preferidos en general. Un ejemplo de una ruta se muestra a continuación para extraer litio de espodumeno. Se pueden hacer ajustes en la temperatura, tiempo, relación fluido/sólido y/o presión de la reacción, y el método de mezcla de los reactivos, para asegurar que al menos la mayor parte del Li se extrae del mineral que contiene litio. La reacción generalmente se realiza a una temperatura no superior a aproximadamente 500 °C (US Patent No. 103083, 2007).



El uso del material básico para extraer litio es muy efectivo, por lo que no es necesario precalentar el mineral para cambiar su estructura molecular antes de la extracción. Si se usa precalentamiento, generalmente se limita a una temperatura no superior a la temperatura durante la reacción. La eliminación o reducción del paso de precalentamiento proporciona un gran ahorro de energía y un menor costo de producción. Como se muestra en la reacción anterior 2.7, cuando el espodumeno se hace reaccionar con una solución cáustica, la mezcla del producto contiene litio en solución. Debido a que el litio está en solución, es relativamente fácil separar la solución de los sólidos restantes. El litio se recupera de la solución por reacción con un carbonato para producir un carbonato de litio. Se puede usar cualquier carbonato adecuado, tal como un carbonato o bicarbonato de metal alcalino, por ejemplo, carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) o bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) como se muestra en la reacción 2.8.



Alternativamente, el litio puede recuperarse introduciendo dióxido de carbono en la solución. Esto hace que el carbonato de litio se precipite. El proceso de precipitación puede regenerar una cantidad sustancial de hidróxido de sodio que se consume en la etapa de extracción que se muestra en la reacción 2.8. El carbonato de litio producido a partir

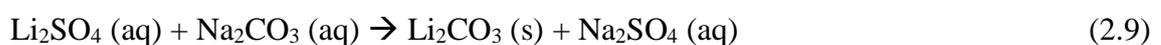


de la reacción 2.8 es la materia prima utilizada para el procesamiento adicional de litio en la mayoría de los procesos industriales. El litio metálico se puede producir a partir de carbonato de litio por electrólisis de cloruro de litio anhidro fundido después de convertir el carbonato de litio en cloruro de litio. A diferencia del proceso de ácido sulfúrico descrito anteriormente, este método de extracción no genera una producción neta de azufre o material que contenga azufre, con su potencial de peligros ambientales asociados (US Patent No. 103083, 2007). Además, este método de extracción da como resultado una producción neta de material que contiene dióxido de carbono o monóxido de carbono y también este método da como resultado una producción neta de cloro o material que contiene cloro, a diferencia del método de salmuera descrito anteriormente. Por lo tanto, el método se considera ambientalmente amigable.

## 2.9. RECUPERACIÓN DE LITIO DE SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN

Se ha estudiado la recuperación de litio a partir de la solución gestante después de la lixiviación de litio (Jandová, Dvorák, & Vu, 2010) (Amer, 2008) e incluso se practica industrialmente (Garrett, 2004). La precipitación de litio como carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) se usa para recuperar litio del licor de lixiviación.

Lagos & Becerra (2005) informaron que la precipitación con carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) es la más efectiva ya que el sulfato de sodio que también se precipita se elimina al lavarlo con agua caliente. Se encontró que el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) era menos efectivo debido a una cinética de reacción muy lenta. En el caso del carbonato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) da como resultado la co-precipitación de sulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) que no se elimina mediante lavado con agua. El carbonato de litio se precipita a partir de sulfato de litio o solución de cloruro de litio de acuerdo con las siguientes reacciones:



La ruta preferida es la precipitación de carbonato sódico a partir de sulfato de litio. Burkert et al. (1970) informaron que es mucho más difícil obtener  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  con buenas características de asentamiento, filtración y lavado cuando se trabaja con soluciones de  $\text{LiCl}$  que cuando se trabaja con sulfato de litio. Esto se debe a que el  $\text{NaCl}$  aumenta la solubilidad de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Según Burkert et al. (1970) un pequeño aumento en la

concentración de NaCl aumenta la solubilidad de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de 7.5 g/L a aproximadamente 9.3 g/L. En la precipitación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a partir de soluciones de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  se obtiene un precipitado denso, con buenas propiedades de sedimentación, filtrabilidad y lavado. Sin embargo, las siguientes condiciones y consideraciones son importantes.

La solubilidad de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  en agua o soluciones salinas disminuye con un aumento de la temperatura. Para minimizar las pérdidas de solubilidad, la precipitación se lleva a cabo a 95-100 °C (Zhang, Yokoyama, Itabashi, Suzuki, & Inoue, 1998). La Tabla 7 muestra la variación del carbonato de litio con la temperatura.

Tabla 7. *Solubilidad del carbonato de litio (LC) en agua*

Temperatura (°C)	Solubilidad $\text{Li}_2\text{CO}_3$
	1gr de LC en 100g $\text{H}_2\text{O}$
20	1.33
25	1.29
30	1.25
40	1.17
50	1.08
60	1.01
80	0.85
100	0.72

Fuente: Adaptado de Wietelmann & Bauer (2003).

- El uso de aproximadamente 15 % de exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sobre la cantidad estequiométrica es deseable. Un incremento en la concentración de iones carbonato disminuye la solubilidad de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .
- La concentración de reactivos es muy importante ya que el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  tiene una solubilidad apreciable en el licor madre de la reacción; por lo tanto, es deseable operar con soluciones bastante concentradas. Jandová et al. (2010) informaron que al menos 9 g/L de Li es necesario para lograr una eficiencia de precipitación aceptable.
- La reacción entre el sulfato de litio y el carbonato de sodio solo es posible a valores de pH altos. El pH entre 8 y 9 es ideal para la precipitación de carbonato de litio (Garrett, 2004) (Lagos & Becerra, 2005).
- El precipitado formado debe lavarse al menos tres veces con agua caliente para eliminar el  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y el exceso de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .



## 2.10. TOXICOLOGÍA DEL LITIO Y COMPUESTOS DE LITIO

El litio, el hidruro de litio y aluminio, también el metanolato de litio se encuentran en la lista danesa de sustancias peligrosas (Kjølholt, Stuer-Lauridsen, Skibsted Mogensen, & Havelund, 2003). Las sales de litio no son muy tóxicas, excepto por los hidruros de litio altamente corrosivos e irritantes como el tetrahidroaluminato de litio ( $\text{LiAlH}_4$ ) y el tetrahidroborato de litio ( $\text{LiBH}_4$ ).

Químicamente el litio se parece al sodio, pero es más tóxico. Se ha medido una dosis letal de cloruro de litio ( $\text{LiCl}$ ) en ratas a 526 - 840 mg/kg de peso corporal. En los seres humanos, 5 g de  $\text{LiCl}$  pueden resultar en envenenamiento fatal (Chmielnicka & Nasiadek, 2003). El carbonato de litio se aplica en psiquiatría en dosis cercanas al nivel máximo de ingesta; con 10 mg/L de Li en la sangre, una persona está levemente envenenada con litio, con 15 mg/L experimenta confusión y dificultad para hablar, y con 20 mg/L de Li existe un riesgo de muerte. En dosis terapéuticas, se han reportado daños en el sistema nervioso central y en los riñones (Chmielnicka & Nasiadek, 2003).

El litio no tiene un uso biológico conocido y no parece ser un elemento esencial para la vida (Léonard, Hantson, & Gerber, 1995). La cantidad de litio en el cuerpo humano es de aproximadamente 7 mg. El litio se absorbe del tracto gastrointestinal (Casarett & Doull, 1987) (Ellenhorn & Barceloux, 1988) y se excreta principalmente a través de los riñones después de aproximadamente 24 horas (Freeman & Freeman, 2006).

Según Schrauzer (2002), la ingesta diaria promedio de litio de un adulto de 70 kg (estadounidense) está entre 0.65 y 3.1 mg/día. Las principales fuentes dietéticas de litio son granos y vegetales (0.5–3.4 mg Li/kg de alimentos), productos lácteos (0.50 mg Li/kg de alimentos) y carne (0.012 mg Li/kg de alimentos) (Weiner, 1991). En lugares como Chile, donde las salinas ricas en litio pueden contener hasta 1500 mg/L de Li, la ingesta total de litio puede llegar a 10 mg/día sin evidencia de efectos adversos para la población local. Una revisión de la ingesta dietética de litio ha indicado que el requerimiento mínimo de litio (fisiológico) en adultos humanos se estima en menos de 0.1 mg/día.

El uso terapéutico no supervisado o indiscriminado del carbonato de litio puede producir ciertos síntomas tóxicos en el sistema neuromuscular, cardiovascular y gastrointestinal, así como un daño renal más grave (Price & Heninger, 1964) e incluso puede causar la muerte (Litovitz, Clark, & Soloway, 1994). El nivel de suero (sangre)



bajo tratamiento terapéutico con litio no debe exceder los 11.1 mg/L de Li y debe ser monitoreado cuidadosamente. Sin embargo, los pacientes en tratamiento con litio a largo plazo pueden sufrir efectos neurotóxicos graves, mientras que las concentraciones séricas de litio son normales (Stern, 1995).

Los resultados de las investigaciones de Chmielnicka & Nasiadek (2003) mostraron que la administración oral de toxicidad renal inducida por carbonato de litio en la rata, así como los síntomas perjudiciales que estaban directamente relacionados con el efecto de la dosis y la concentración de este metal en suero y orina. La excreción de litio es predominantemente por el riñón y aproximadamente el 80% del litio es reabsorbido por el túbulo renal proximal y el 20% se excreta en la orina. Las concentraciones de litio en el cerebro son similares a las que se encuentran en el plasma. Los autores observaron alteraciones en la función renal en ratas después de la intoxicación por litio y también como diuresis y efecto proteinúrico. La eliminación renal del litio influye en varios factores, incluido el equilibrio de sodio y agua. Se sabe que el litio compite con el sodio y el potasio a nivel renal tubular, por lo tanto, el balance de sodio y agua causa no solo el nivel sérico de litio sino también su toxicidad. Lo más importante en toxicidad de litio es la deshidratación que produce desequilibrio de sodio y agua.

## **2.11. ANTECEDENTES DEL PROYECTO**

Existen estudios realizados para la extracción de litio en minerales de aluminosilicatos, los diferentes métodos comprueban la importancia de seleccionar el proceso adecuado para el tipo específico de mineral. Se han desarrollado procesos minero metalúrgicos para la recuperación de litio a partir de yacimientos minerales pegmatíticos, que implican concentración del mineral, tratamiento térmico, digestión y/o lixiviación para obtener una especie soluble en litio adecuada para producir carbonato de litio por precipitación.

Siame (2011), investigó los métodos de extracción de litio a partir de residuos de arcilla con el método de yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) y piedra caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) junto con el método de intercambio iónico usando sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Una cantidad predeterminada de concentrado de mica de litio con yeso, piedra caliza o sulfato de sodio fueron tostadas a diversas temperaturas y posteriormente los materiales fueron pulverizados y lixiviados con agua a 85 °C. Obtuvo una eficacia de extracción de litio de aproximadamente 84% usando yeso a 1050 °C mientras que la extracción de rubidio era muy baja al 14%.



Encontró que era posible extraer aproximadamente 97 % de Li y 16 % de Rb si el concentrado se tostaba con sulfato de sodio a 850 °C. El procesamiento del concentrado con piedra caliza dio como resultado una extracción de litio muy baja. El análisis XRD de los productos de tostado de yeso y sulfato de sodio mostró que las especies de litio solubles en agua eran  $\text{KLiSO}_4$  y  $\text{Li}_2\text{KNa}(\text{SO}_4)_2$  respectivamente.

Mohammad et al. (2016), Investigaron la extracción selectiva de litio de arcillas yesíferas de bajo grado mediante la reducción del contenido de calcio y magnesio en la solución de lixiviación cargada (PLS). En ese estudio, proporcionaron una forma efectiva de extraer la cantidad máxima de litio de los depósitos de arcilla al tiempo que se minimiza la extracción de iones de magnesio y calcio. Seleccionó el proceso de tostado de yeso con caliza y seguidamente de lixiviación con agua. Después de identificar los parámetros efectivos que incluyen la temperatura del horno, el tiempo de tostado, la proporción de carbonato de calcio y la proporción de sulfato de calcio para alimentar, utilizaron un diseño experimental de Taguchi para optimizar las condiciones y variables experimentales. Las condiciones operativas fueron: una temperatura del horno de 800 °C, un tiempo de tostado de 2 h, una relación de carbonato de calcio a la alimentación de 1:5 y una relación de sulfato de calcio a la alimentación de 4:5 y obtuvieron como las condiciones técnicas y económicas óptimas con una recuperación de litio de 68.7% La mayor recuperación de litio de 75.65% lo obtuvieron a una temperatura de horno de 1100 °C, tiempo de tostado de 5 h, una relación de carbonato de calcio a alimentación de 1:5 y una relación de sulfato de calcio a alimentación de 1:5. En ambos casos, el magnesio se eliminó por completo y el contenido máximo de calcio (en condiciones técnicas y económicas óptimas) en la solución de lixiviación fue del 0.1%.

Sitando (2012), en su investigación ha demostrado que es posible sintetizar un alto valor económico de productos de la petalita de Zimbabue. Con base a los resultados experimentales, el XRF y la técnica ICP-OES mostraron que el concentrado petalita consiste en óxidos de Li, Si, y Al como componentes principales, con un contenido medio de  $\text{Li}_2\text{O}$  de 4.10%. El examen XRD por otro lado confirmó que el mineral predominante es petalita. También reveló la presencia de minerales asociados como espodumeno, lepidolita, bikitaita, cuarzo, albitita y microlina. Las tasas de extracción de litio por digestión con ácido sulfúrico están significativamente influenciadas por la temperatura de tostado, la velocidad de agitación y la proporción de líquido sólido. La extracción



máxima del 97.30% lo realizó a una temperatura de tostado de 300 °C, con relación sólido/líquido en lixiviación con agua de 1/7.5 g/cc, velocidad de agitación de 320 rpm a una temperatura de lixiviación de 50 °C en 60 minutos. Los resultados experimentales muestran que la pureza de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  producida por este proceso fue 99.21% (base de metal).

Nogueira et al. (2014), en sus investigaciones sobre la comparación de dos rutas de tratamiento ácido para lepidolita con los métodos de extracción de litio por digestión con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y lixiviación con HCl. Antes de ambos tratamientos químicos, había calcinado la lepidolita a 800 °C para transformar en una especie más reactiva,  $\beta$ -espodumeno. La digestión con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 175 °C (seguida de lixiviación con agua) permitió una recuperación del 88% de Li en la solución en 30 minutos. Por el contrario, el proceso de lixiviación con HCl llevado a cabo a 90 °C también logró rendimientos similares, pero solo después de 4 h de reacción; en ambos casos había utilizado un exceso de ácido.

Nogueira et al. (2014), también Investigaron los procesos metalúrgicos para la recuperación de litio a partir de minerales pegmatíticos. La solubilidad de litio se evaluó mediante el proceso de lixiviación directa en caliente a concentraciones de HCl de 300 g/L; sin calcinación la lixiviación de Li fue inferior al 40% y las recuperaciones aumentan sustancialmente cuando el mineral se calcina a 800 °C. También se observó que el tamaño de partícula influye en los rendimientos obtenidos. Las extracciones de Litio pueden alcanzar el 98% con la lixiviación Litio de fracciones de tamaño grueso (-250 + 150um), mientras que disminuye por debajo del 70% para las fracciones más finas (<74um). Este comportamiento se atribuye a la sinterización de granos, más relevante cuando el tamaño de partícula es más fino. Este efecto es bastante marcado para temperaturas de calcinación más altas tales como 950 °C, cuando los rendimientos respecto a la extracción caen sustancialmente en todos los casos, pero para los rangos de tamaño de partícula más finos los valores finales obtenidos son incluso menores que sin calcinación. También un proceso de digestión con ácido sulfúrico (a cerca de 200 -250 °C) al mineral calcinado, seguida de lixiviación con agua, produjo una solución de sulfato de litio. Con éste proceso logró altos rendimientos respecto a la extracción con más del 80% de litio en un rango de temperatura de digestión de 175-225 °C.



## CAPITULO III

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. MATERIALES DE LABORATORIO METALÚRGICO

##### 3.1.1. Equipos y Materiales

- Chancadora de quijada 5"x8"
- Cuarteador de Jones
- Molino de bolas de laboratorio
- Juego de Tamices U.S.A. STANDARD "ASTM"
- Filtro de prensa
- Filtro de vacío de laboratorio
- Horno de secado
- Horno mufla de 1200°C
- Equipo de extractor de gases
- Balanza digital OHAUS Ranger 3000 (d=1g)
- Balanza digital DENVER MXX-412 (d=0.01g)
- Balanza analítica AND GH-252 (d=0.1mg)
- Pesas patrones de 1 mg, 1 g, 50 g y 100 g
- Agitador magnético IKA C-MAG HS7 Digital
- Barras magnéticas de 2", 2 ½" y 3"
- Agitador mecánico IKA RW20 digital
- Bureta digital VITLAB Continuous RS
- Fiola de 25, 50, 100, 250, 500 y 1000mL
- Matraz kitasato de 500 y 1000mL
- Potenciómetro HANNA HI2221 (pH/ORP) y accesorios
- Electrodo HANNA HI1043
- Buffer HANNA (pH: 1.68, 4.01, 7.01 y 10.01)
- Termómetros BOSCO (-10 a 150 °C)
- Kit de materiales de preparación mecánica
- Crisoles de arcilla
- Crisoles de porcelana
- Mortero de porcelana (diámetro 145mm)



- Juego de espátulas de acero inoxidable.
- Juego de pinceles y brochas
- Juego de picetas
- Paquetes de papel filtro lento
- Paquetes de papel filtro rápido
- Bolsa tipo manga de polietileno
- Juego de bolsas de polietileno
- Sellador de bolsas de polietileno
- Frascos de plástico de 50 y 500 mL con tapas y contratapas
- Baldes de 10L con tapas
- Bidón hermético de 100L
- Papel toalla y trapo industrial color blanco
- Juego de bandejas de vidrio PYREX
- Kit de materiales de vidrio PYREX

### **3.1.2. Reactivos e Insumos**

- Ácido sulfúrico, P.A. 98%
- Ácido clorhídrico, P.A. 33 %
- Yeso y caliza
- Sulfato de sodio, P.A. 99%
- Hidróxido de sodio, P.A. 99.9%
- Carbonato de sodio
- Naranja de metilo
- Fenolftaleína
- Biftalato de potasio Q.P.
- Agua desionizada
- Floculante QG 5158

### **3.1.3. Equipos de protección personal (EPP)**

- Camisa y pantalón drill
- Bata de laboratorio color blanco
- Guantes de nitrilo desechable “92-500”
- Mascara de silicona 3M “7502”
- Respirador para gases y polvo (Cartuchos 3M)



- Gafas de seguridad 3M
- Tapón de oídos 3M
- Calzado de seguridad liviano con punta reforzada

### **3.2. RECEPCIÓN DE MUESTRA Y PREPARACIÓN FÍSICA DEL MINERAL**

Las muestras seleccionadas por el departamento de geología fueron tomadas del depósito Falchani ubicado en la comunidad de Chacaconiza, distrito de Corani, provincia Carabaya de la región Puno, del cual se ha recibido 50 kg de tobas litíferas y a partir de estas muestras se procedió con la preparación mecánica, comenzando por un chancado controlado, lo que significa reducir el tamaño de partícula con más de dos etapas de chancado y en cada etapa el producto se somete a tamizado de 2 mm de abertura (malla 10 ASTM) y el oversize retorna al chancado con una abertura de set de descarga mucho menor que al anterior, ésta operación se repite consecutivamente hasta completar el pasante completo de toda la muestra por la malla 10 ( $100\% < 2 \text{ mm}$ ).

Con la muestra de 50 kg preparada a tamaño de partícula máximo de dos milímetros, se procede al homogenizado por el método del coneo (usado por el gran volumen de muestra), para realizar un primer cuarteo, una vez reducido a la mitad el peso inicial de muestra, se homogeniza nuevamente la muestra esta vez por el método del roleo las veces necesarias para finalmente lograr 2 kg de muestra para una molienda seca; la secuencia de preparación mecánica se presenta en la Figura 12.

Antes de la molienda, la muestra tiene que ser secada para evitar amasado durante la molienda y evitar resultados erróneos. Después del secado durante seis horas como mínimo a una temperatura de  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , las muestras preparadas producto del chancado son sometidas a molienda hasta acumular 20 Kg de mineral molido y luego homogenizado por roleo para separar por cuarteo la mitad de muestra para futuras pruebas y la otra mitad se cuarteo las veces necesarias hasta obtener muestras de 100 gramos.

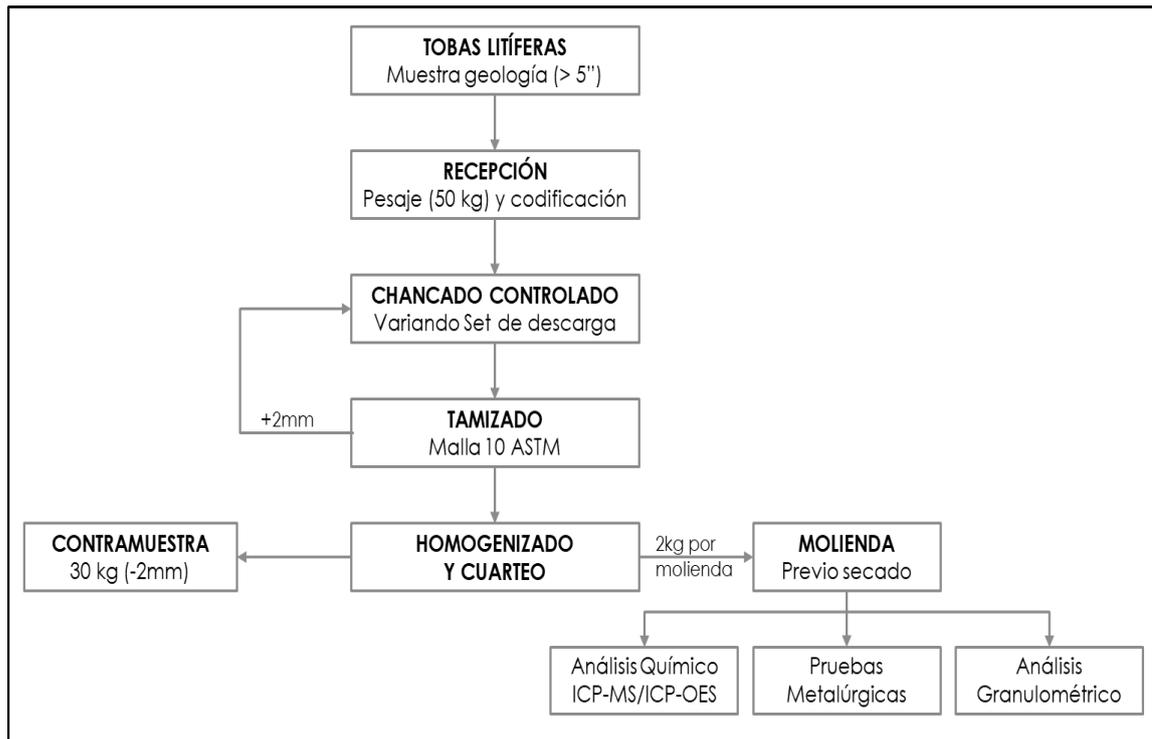


Figura 12. Esquema general del proceso de preparación de la muestra.

### 3.3. ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

Se realiza un análisis de mallas a la muestra de cabeza calibrado para una molienda con producto de P80 en 150 micrones, empleando el siguiente juego de mallas ASTM: 70, 100, 200, 270 y 400 se obtienen seis fracciones en peso para determinar la distribución de partículas de la muestra y se representa en el gráfico de la Figura 13, de modo que, la muestra preparada producto de la molienda produjo un tamaño granulométrico de 98 % menos 212 micrones y la distribución del tamaño de partícula mostró un diámetro mediano con D50 de 69 micrones.

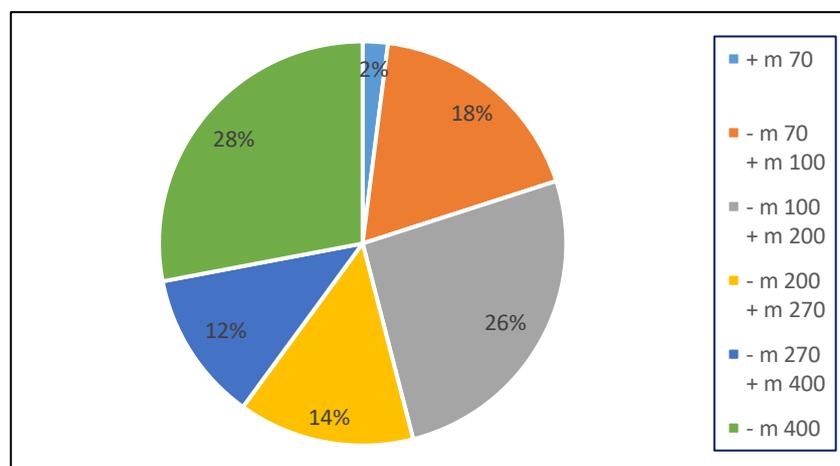


Figura 13. Distribución en porcentajes del tamaño de partículas de la muestra preparada P80: 150 micrones.

### 3.4. ANÁLISIS QUÍMICO DE CABEZA

La composición elemental de la cabeza de tobas volcánicas analizada a la muestra preparada ha reportado una ley de litio en 3171 ppm (0.68% de Li<sub>2</sub>O equivalente), 497 ppm de cesio y 1147 ppm de rubidio, además de otros elementos que no serán evaluados en el presente estudio, pero se incluyen en la Tabla 8.

Tabla 8. *Análisis químico de la muestra cabeza*

Elemento	Ley (%)	Ley (ppm)
Aluminio "Al"	7.13	-
Bario "Ba"	-	76
Berilio "Be"	-	236
Calcio "Ca"	0.25	-
Cesio "Cs"	-	497
Hierro "Fe"	0.55	-
Potasio "K"	2.87	-
Litio "Li"	-	3171
Magnesio "Mg"	0.02	-
Manganeso "Mn"	-	605
Sodio "Na"	2.33	-
Fosforo "P"	0.44	-
Rubidio "Rb"	-	1147
Uranio "U"	-	5

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

Para detectar al litio y determinar el contenido metálico en las tobas volcánicas se empleó ICP-MS, en el mismo paquete de análisis se ha detectado Cs, Rb y U. En cambio, para determinar los demás elementos como Al, Ba, Be, Ca, Fe, K, Mg, Mn Na y P fueron detectados por ICP-OES correspondiente a otro paquete de análisis.

Los ensayos químicos de las muestras de cabeza, los residuos sólidos de cada prueba metalúrgica y además las soluciones de lixiviación fueron analizadas por CERTIMIN, una empresa de servicios múltiples (Geoquímico, metalúrgico y entre otros) del rubro minero y cuenta con certificación de calidad ISO 9001, tecnología de última generación y experiencia que permite contribuir al logro de los objetivos.

Las muestras sólidas (cabeza y residuos de pruebas) fueron analizadas en un paquete multielemental por ICP-OES/ICP-MS, en el cual cada bloque de muestra analizado es controlado por estándares, blancos y duplicado de cualquier muestra tomado aleatoriamente, como se podrá observar en el Anexo B.

### 3.5. OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES

#### 3.5.1. Variable Independiente (VI).

- Método de yeso y caliza
- Método de intercambio iónico con sulfato de sodio
- Método de Lixiviación directa con ácido clorhídrico
- Método de Lixiviación directa con ácido sulfúrico

#### 3.5.2. Variable Dependiente (VD).

- Porcentaje de extracción de Litio

#### 3.5.3. Variables Intervinientes (VT).

- Granulometría del mineral
- Dosis de aditivos químicos durante la tostación
- Tiempo de tostación
- Temperatura de tostación
- Tiempo y temperatura en lixiviación con agua
- Concentración de ácido clorhídrico y sulfúrico
- Temperatura de lixiviación ácida
- Tiempo de lixiviación ácida

Tabla 9. *Operacionalización de variables*

Variable	Indicadores	Índices
VT	- Granulometría del mineral	P80 ( $\mu\text{m}$ )
	- Dosis de aditivos químicos durante la tostación	kg/t
	- Tiempo de tostación	min
	- Temperatura de tostación	$^{\circ}\text{C}$
	- Tiempo de lixiviación con agua	min
	- Temperatura en lixiviación con agua	$^{\circ}\text{C}$
	- Concentración de ácido clorhídrico y sulfúrico	g/L
	- Temperatura de lixiviación ácida	$^{\circ}\text{C}$
	- Tiempo de lixiviación ácida	hr
VI	- Método de yeso y caliza	
	- Método de intercambio iónico con sulfato de sodio	% de
	- Método de lixiviación directa con ácido clorhídrico	extracción
	- Método de lixiviación directa con ácido sulfúrico	
VD	- Extracción de litio	% de solubilidad

### 3.6. METODOLOGÍA DESCRIPTIVA EXPERIMENTAL

Cuatro métodos fueron propuestos y experimentados para la extracción del litio a partir de tobas litíferas, las cuales fueron; método de tostación con yeso ( $\text{CaSO}_4$ ) y caliza ( $\text{CaCO}_3$ ), método de intercambio iónico con sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), método por lixiviación directa con ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) y método de lixiviación directa con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Estos métodos fueron seleccionados por su buen rendimiento en el procesamiento de litio desde minerales, además son más probables para un nivel de escalamiento industrial y también por la accesibilidad a los insumos químicos y equipos para las distintas pruebas metalúrgicas.

Cada método, se evaluó con pruebas puntuales utilizando los parámetros más importantes de las investigaciones de Jandova 2009, Siame 2011, Onias 2012, Nogueira 2014, mohamad et al. 2016 y entre otros aportes de la literatura. De los resultados iniciales se analizaron con criterio metalúrgico las respuestas de lixiviación para descartar ó continuar con los métodos más relevantes en la extracción de litio y estudiar los efectos de las variables.

El estudio inicia con una breve descripción del procedimiento llevado a cabo por los métodos propuestos durante las pruebas metalúrgicas, lo que implica una secuencia de inicio hasta finalizar las pruebas con el envío de muestras sólidas y soluciones para su análisis correspondiente.

#### 3.6.1. Procedimiento del Método de Yeso y Caliza.

Las pruebas metalúrgicas inician con la preparación de la mezcla de tobas litíferas con diferentes aditivos para el proceso de tostación. Las tobas litíferas preparado a tamaño de partícula P80 de 150 micrones, se mezcla independientemente con diferentes aditivos (carbonato de calcio, carbonato de sodio, sulfato de calcio y sulfato de sodio) y se realiza también las combinaciones entre sulfatos y carbonatos, es aquí donde se representa el método de yeso y caliza ( $\text{CaCO}_3$  y  $\text{CaSO}_4$ ) con código de test TOS-05. Las mezclas de aditivos y mineral después de estar completamente homogenizados se proceden a colocar en un crisol de arcilla que resista altas temperaturas evitando de esa manera alguna reacción adversa al proceso. En la Tabla 9, se muestra los pesos y combinaciones de cada aditivo correspondiente para un peso de 100 gramos de tobas litíferas y como tal se han obtenido ocho mezclas con diferentes combinaciones.

Tabla 10. *Dosis de aditivos para una muestra de 100g*

Test Código	Dosis de aditivo por prueba (g)			
	CaCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CaSO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
TOS-01	20	-	-	-
TOS-02	-	20	-	-
TOS-03	-	-	20	-
TOS-04	-	-	-	20
TOS-05	20	-	40	-
TOS-06	-	20	-	40
TOS-07	20	-	-	40
TOS-08	-	20	40	-

Valores de dosis que podrían ser escalables a nivel industrial.

Las ocho mezclas de cada crisol con su respectivo código de prueba, se colocaron en un horno de mufla previamente calentado y seteado a 900°C para un tiempo de residencia de 60 minutos definido en esta batería de pruebas. Al finalizar el tiempo de tostación, las muestras en el crisol fueron enfriadas en un ambiente natural y una vez que el material se encuentra a una temperatura alrededor de 35°C la muestra tostada del crisol fue trasladado a un mortero de porcelana para desintegrar el material aglomerado como se muestra en la fotografía de la Figura 14, éste material fue fácilmente desintegrado con el pilón de mano del mortero para homogenizar y obtener dos fracciones de muestras, una fracción fue resguardada para corroborar algunas pruebas si fuese necesaria y la otra fracción fue separada para una lixiviación con agua.



Figura 14. Fotografía del producto de tostación de las tobas litíferas de Falchani.



La fracción separada del producto de tostación con peso de 50 gramos de muestra fue introducida en un matraz kitasato de 500mL y se añadió agua a una dilución (relación líquida/sólido) de 3, la pulpa (mezcla de muestra más agua) resultante se calentó a la temperatura de 85 °C mediante un agitador magnético de placa caliente controlado térmicamente a presión atmosférica para una lixiviación con agua durante 60 minutos.

Una vez concluida el tiempo de lixiviación, la muestra fue enfriada en baño maría hasta temperatura ambiente y luego pesado para corroborar el peso inicial de pulpa y tomar nota si encuentra diferencia respecto al peso final, siendo esta data muy importante para determinar el volumen total de solución PLS (diferencia entre peso final de pulpa y peso de sólido después de lixiviación dividido entre su densidad) para los cálculos de los balances metalúrgicos. La separación sólido-líquido se realizó con filtración al vacío (por la cantidad pequeña de muestra) y el queque resultante fue lavado cuatro veces para finalmente proceder con el secado y pesado del residuo sólido.

La solución pregnant (PLS) obtenida de la filtración ha sido muestreada con una pipeta de 50 mL para la obtención de dos alícuotas, uno para análisis químico y la otra se almacenó como contra muestra. Finalmente se envió las muestras de los residuos sólidos y soluciones a CERTIMIN para su análisis multielemental ICP-MS/ICP-OES y ICP-MS respectivamente.

### **3.6.2. Procedimiento del Método de intercambio iónico con sulfato de sodio.**

Al igual que el método anterior, la secuencia experimental es la misma, con la única diferencia que para el método de intercambio iónico se han evaluado diferentes variables para conocer los efectos de las mismas en la solubilidad de litio como producto principal y cesio con rubidio como subproductos. A continuación, se presenta los valores experimentados en cada parámetro operacional como son:

- Temperatura de lixiviación con agua: 85°C y temperatura ambiente.
- Dosis de sulfato de sodio: 60, 120 y 200 kg/t.
- Tamaño de partícula (D80): 38, 75, 150  $\mu\text{m}$ .
- Tiempo de Lixiviación con agua: 30, 60 y 120 min.
- Temperatura de tostación: entre el rango de 400 a 1000 °C.

En el mismo orden se presenta los resultados obtenidos y las interpretaciones para finalmente proponer un diseño experimental con un máximo nivel que podría ser aceptable al momento de considerar unas pruebas más exhaustivas para determinar un factor de escalamiento industrial.

### **Diseño experimental (diseño factorial $2^3 + 2P$ )**

Los métodos de investigación tradicionales generalmente estudian el efecto de una variable a la vez, porque es estadísticamente más fácil de manipular. Sin embargo, en muchos casos, dos factores pueden ser interdependientes, y no es práctico intentar analizarlos de la manera tradicional. Los experimentos factoriales permiten manipulaciones sutiles de un mayor número de variables interdependientes. Si bien el método tiene limitaciones, es un método útil para racionalizar la investigación y permitir que los métodos estadísticos potentes resalten cualquier correlación. Por tanto, un diseño factorial es uno que involucra dos o más factores en un solo experimento, tales diseños se clasifican por el número de niveles de cada factor y el número de factores. Los diseños factoriales son eficientes y proporcionan información adicional (las interacciones entre los factores), además se obtienen modelos matemáticos empíricos.

Para el presente método, se propuso un diseño factorial  $2^3 + 2$  puntos centrales ( $2^3 + 2P$ ), en base a los resultados de pruebas que preceden, se ha definido los niveles de los tres factores (variables independientes) más importantes como se presenta en la Tabla 11 y se toma como parámetros permanentes al tamaño de partícula P80  $150 \mu\text{m}$  de la muestra cabeza, dilución 3 y lixiviación a temperatura ambiente durante una hora.

Tabla 11. *Definición de los factores experimentales con niveles propuestos*

Variables	Unidades	Niveles		
		Mínimo (-)	Centro (o)	Máximo (+)
A: Dosis de sulfato sodio	kg/t	200	250	300
B: Temperatura de tostación	°C	900	925	950
C: Tiempo de tostación	min	60	75	90

Valores mínimos y máximos asignados en base a resultados de pruebas que anteceden.

El rango máximo elegido de 300 kg/t como dosis de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fue un valor por encima de la necesaria para evaluar si existe un incremento de solubilidad de litio que cubra el coste del insumo excesivo, es aquí donde juega un rol muy importante la ley de cabeza respecto a la dosis necesaria, porque una mayor dosis involucra un mayor coste

del reactivo que implicaría una experimentación solo para laboratorio sin oportunidad de escalamiento industrial. En el caso de la temperatura de tostación, se ha propuesto los rangos de 900 a 950°C con la intención de corroborar los resultados de las pruebas a diferente temperatura y además evaluar las interacciones de este factor con las demás variables durante la reacción, evaluando los efectos de los mismos. Adicionalmente, el tiempo de tostación es una variable determinante para las proyecciones de una planta de procesamiento, porque dependerá de ello la capacidad de tratamiento y costo operativo, en consecuencia, se propone un rango de 60 a 90 minutos como máximo y evaluar si existe un incremento muy considerable en la extracción de litio para trabajar a tiempos más prolongados, los resultados se discutirán en el siguiente capítulo.

La matriz de diseño de la Tabla 12 se ha desarrollado combinando todos los valores máximos y mínimos de cada factor que en total suman ocho pruebas metalúrgicas, además este diseño incluye dos pruebas experimentales en el punto central con el propósito de proporcionar una medida de la estabilidad del proceso y estimar la variabilidad inherente (o error puro, estadísticamente hablando) del cual se obtendrá un modelo matemático de regresión lineal.

Tabla 12. *Combinación de factores del diseño factorial  $2^3+2P$*

Ítem N°	Test Código	A: Dosis de sulfato sodio	B: Temperatura de tostación	C: Tiempo de tostación
1	DF-01	200	900	60
2	DF-02	300	900	60
3	DF-03	200	950	60
4	DF-04	300	950	60
5	DF-05	200	900	90
6	DF-06	300	900	90
7	DF-07	200	950	90
8	DF-08	300	950	90
9	DF-09	250	925	75
10	DF-10	250	925	75

Elaboración de matriz de diseño con el uso de Statgraphics.

En el orden propuesto por la Tabla 12 se han realizado las pruebas experimentales, es decir, para el ítem N° 1 con código de prueba “DF-01”, 20 gramos de sulfato de sodio ha sido adicionado en 100 gramos de muestra (tobas litíferas), luego de ser combinado y homogenizado, la mezcla fue sometida a una temperatura de tostación de 900 °C por un espacio en tiempo de 60 minutos. Del producto de tostación se tomó 50 gramos para



lixiviación con agua a dilución 3 durante 60 minutos que finalmente con la separación sólido-líquido y respectivos lavados del residuo sólido más la toma de alícuotas de la solución PLS se obtuvieron las dos muestras para el análisis multielemental ICP-OES/ICP-MS según corresponda; esta secuencia aplica para todos los ítems. Las muestras remanentes del producto de tostación son selladas y codificadas como contramuestras para replicar alguna prueba si se presenta errores operacionales y sea necesaria volver a experimentar.

### **3.6.3. Procedimiento del Método de Lixiviación directa con ácido clorhídrico.**

En estas pruebas experimentales no fue necesaria la tostación, el método es más simple como una lixiviación tradicional, como podría ser una cianuración en tanques agitadores con las únicas diferencias en; temperatura de pulpa en lixiviación alrededor del punto de ebullición del agua y concentración de ácido relativamente alto.

Antes de la experimentación es fundamental realizar los cálculos respectivos; entonces para una muestra de 100 gramos se determinará el volumen a usar del ácido clorhídrico industrial (33 % de pureza) y lograr las concentraciones que se desea trabajar, por ejemplo se presenta los pasos a seguir de la prueba con código ORT-03.

#### **Condiciones de trabajo para una prueba específica “ORT-03”**

Concentración inicial deseada: 161 g/L

Peso de muestra (tobas litíferas): 100 g

Dilución en lixiviación (L/S): 2 mL/g

#### **Cálculos matemáticos para obtención de pesos y volúmenes**

Volumen de solución lixivante:

$$V_{\text{Solución Lix}} = 100g \times 2 \text{ mL/g} = 200 \text{ mL}$$

Peso de ácido para prueba específica (Concentración de HCl = 33%):

$$W_{(HCl)} = 200 \text{ mL} \times \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \times \left( \frac{161 \text{ g/L}}{0.33} \right) = 97.58 \text{ g}$$

Volumen de ácido equivalente (Densidad del HCl al 33% = 1.16):

$$V_{(HCl)} = \frac{97.58 \text{ g}}{1.16 \text{ g/mL}} = 84.12 \text{ mL}$$

Volumen de agua para completar el volumen de solución lixivante:

$$V_{(H_2O)} = 200\text{mL} - 84.12\text{mL} = 115.88 \text{ mL}$$

Peso total de pulpa (donde  $W_{H_2O} = V_{H_2O}$ ):

$$W_{(Pulpa)} = 100\text{g} + 97.58\text{g} + 115.88\text{g} = 313.46 \text{ g}$$

Después de realizar los cálculos respectivos, la muestra de tobas litíferas es introducido en un matraz kitasato de 500 mL, luego se adiciona un porcentaje de agua para agregar el HCl y lavar el remanente de ácido con el porcentaje de agua sobrante para completar el peso total de pulpa, que para esta prueba “ORT-03” fue 313.46 gramos. En un equipo de agitador magnético de placa caliente controlado térmicamente la muestra fue lixiviada a una temperatura de 85°C durante 6 horas de lixiviación a presión atmosférica. En la Figura 15 se presenta una fotografía del reactor de lixiviación y se observa al matraz kitasato con un tapón de jebe y en el centro del mismo el termómetro para controlar la temperatura de pulpa y además nótese que el reactor no se encuentra herméticamente sellado porque la salida para gases del matraz kitasato solo está conectado a una manguerilla completamente abierta, siendo su uso para evitar las mínimas pérdidas de agua por evaporación, lo que resultaría entre un ambiente caliente (90-95°C) del recipiente y temperatura de 25-30 °C del medio ambiente.



Figura 15. Fotografía de Lixiviación en caliente con HCl durante la experimentación.



Al terminar con el tiempo de lixiviación, el matraz kitasato fue llevado a un baño maría para su enfriamiento hasta llevar la pulpa a temperatura ambiente y se procede con el pesado de pulpa (debiendo ser este peso igual al peso inicial), luego se procede con la separación sólido-líquido y cuatro lavados del residuo sólido para finalmente concluir con el secado y empaquetado de la muestra sólida para su envío a análisis multielemental ICP-OES/MS.

Las alícuotas de soluciones PLS, previamente son diluidas a una relación 1:10 (10 mL de PLS aforado con agua destilada en una fiola de 100mL), del cual 50 mL de solución diluida fue enviado a CERTIMIN para su análisis por el paquete multielemental y la otra parte (50mL) se utilizó en la titulación para determinar el ácido residual, una data muy importante para calcular el ácido total consumido.

Todas las pruebas realizadas por este método siguen la misma secuencia operacional con diferencias en la variación de temperatura en lixiviación, concentración de ácido y tiempo de lixiviación, donde finalmente se ha desarrollado un diseño experimental de optimización por el método de superficie de respuesta, que se presenta a continuación.

### **Diseño experimental por el método de superficie de respuesta (MSR)**

El diseño compuesto central (DCC) es uno de los diseños más usados para propósitos de optimización, se trata de la clase más popular para ajustar modelos de regresión cuadrática y dispone de tres variantes (circunscrito, centrado en las caras y inscrito). En el presente estudio se ha evaluado la solubilidad de litio con el diseño central compuesto circunscrito, también conocido como rotatable que cuenta con 5 niveles por factor ( $-\alpha$ , -1, 0, +1,  $+\alpha$ ) identificados como punto axial mínimo, punto factorial mínimo, punto central, punto factorial máximo y punto axial máximo.

Los factores seleccionados para el diseño compuesto central  $2^2$ +estrella fueron fijadas por la concentración de ácido clorhídrico y el tiempo de lixiviación, como se muestran en la Tabla 13, en el cual se detallan los valores experimentales en cada uno de los cinco niveles con un valor de alfa ( $\alpha$ ) de 1.414 de los puntos axiales ( $-\alpha$  y  $+\alpha$ ). Para la parte de experimentación, de los resultados obtenidos de las pruebas que anteceden se toma como condiciones de trabajo al tamaño de partícula de la muestra cabeza con P80 de 150  $\mu\text{m}$ , dilución 2 y temperatura de lixiviación a 92°C.

Tabla 13. *Definición de los factores experimentales con niveles propuestos*

Variables	Unidades	Niveles				
		- $\alpha$	-1	0	+1	+ $\alpha$
A = Concentración de HCl	g/L	171.71	180	200	220	228.28
B = Tiempo de lixiviación	hr	5.58	6	7	8	8.41

Diseño compuesto central  $2^2$ +estrella con un alfa ( $\alpha$ ) de 1.414

Los dos factores propuestos se consideran muy importantes en la evaluación de los efectos e interacciones y encontrar los parámetros más óptimos para lograr una máxima extracción de litio, además de encontrar un modelo matemático de segundo orden que simulará disoluciones de litio con el objetivo de incrementar al máximo la solubilidad de los elementos alcalinos. Cabe mencionar que, la temperatura de lixiviación es un parámetro indispensable que se ha evaluado en pruebas que anteceden y adicionalmente en pruebas internas se ha logrado identificar que una lixiviación a temperaturas superiores de 95°C no logra mejorar la solubilidad de litio, más por el contrario temperaturas superiores a 100 °C complica el proceso con pérdidas de solución por evaporación.

Por tanto, se presenta en la Tabla 14 todas las combinaciones experimentales del diseño compuesto central  $2^2$ +estrella con un alfa ( $\alpha$ ) de 1.414. El valor “ $\alpha$ ” depende del número de puntos de la porción factorial del diseño, lo que significa  $\alpha = (2^k)^{1/4}$ , donde  $2^k$  es el número de puntos en la proporción factorial del diseño, de esta forma para 2 factores  $\alpha = 1.414$  y si en el caso fuera 3 factores  $\alpha = 1.6818$ , para 4 factores  $\alpha = 2$ , sin embargo, es recomendable usar un máximo de 3 factores en los diseños compuestos y si tenemos mayores factores se recomienda reducirlo con un diseño factorial de cribado.

Tabla 14. *Combinación experimental del diseño compuesto central  $2^2$ +estrella*

Ítem N°	Test Código	Variables Codificadas		Variables Naturales	
		A	B	[HCl]	Tiempo
1	TFAL-01	-1	-1	180	6
2	TFAL-02	1	-1	220	6
3	TFAL-03	-1	1	180	8
4	TFAL-04	1	1	220	8
5	TFAL-05	-1.414	0	171.72	7
6	TFAL-06	1.414	0	228.28	7
7	TFAL-07	0	-1.414	200	5.58
8	TFAL-08	0	1.414	200	8.41
9	TFAL-09	0	0	200	7
10	TFAL-10	0	0	200	7

Elaboración en base al diseño experimental de Statgraphics.



En el orden propuesto por la Tabla 14 se han realizado las pruebas experimentales, es decir, por ejemplo, para el ítem N° 4 con código de prueba “TFAL-04”, la muestra de 100 gramos de tobas litíferas ha sido lixiviada a una concentración de 220 g/L durante 8 horas y a una temperatura de 92°C que fue determinada como parámetro permanente de trabajo. Concluido el tiempo de lixiviación y una vez enfriado la pulpa para la separación sólido-líquido se obtuvo las muestras de alícuotas de PLS diluido en 10 más el residuo sólido que fueron enviados a CERTIMIN para su ensayo multielemental ICP-OES/MS según corresponda, al igual que en el diseño factorial precedido la secuencia operativa aplica para cada una de las pruebas experimentadas.

#### **3.6.4. Procedimiento del Método de Lixiviación directa con ácido sulfúrico.**

Este método ha sido desarrollado internamente por el Proyecto Macusani, antes del descubrimiento del depósito Falchani, el proyecto ha estado evaluando el comportamiento metalúrgico de litio alojadas en rocas de riolitas, con leyes promedio de litio alrededor de 800 ppm y una composición elemental muy similar a las tobas volcánicas, a partir de estas muestras de diferentes zonas comenzó el interés en extraer litio por éste método, donde se había evaluado todos los parámetros operativos ya sea granulometría, concentración de ácido, temperatura de lixiviación, dilución en lixiviación y cinética de lixiviación, adicionalmente operaciones complementarias como curados, tostación antes de lixiviación y quench (enfriado inmediato de la pulpa) siendo los efectos de éstas últimas nulas para el incremento de extracción del litio y subproductos. Ante el descubrimiento de Falchani, con los mejores parámetros operacionales se habían experimentado una batería de pruebas, donde se determinó el tiempo de lixiviación en 12 horas para lograr la máxima solubilidad de litio a temperaturas alrededor de 92 °C, es así que se toma estos parámetros para evaluar y mostrar el efecto de la variación de concentración de ácido en la lixiviación de las muestras del presente estudio.

El procedimiento de lixiviación ácida con  $H_2SO_4$  sigue la misma secuencia a la lixiviación con HCl, pero para los cálculos matemáticos de la cantidad de ácido a usar, esta vez se deberá considerar datos técnicos del ácido sulfúrico como pureza (98%) y densidad (1.84). Además, en el siguiente acápite se presenta una secuencia para la preparación de la solución valorante estandarizada de NaOH y cálculos para establecer el factor de titulación con el objetivo de lograr determinar la acidez en la solución PLS y el consumo de ácido equivalente por una tonelada de tobas litíferas.

### 3.7. DETERMINACIÓN DE ÁCIDO RESIDUAL EN SOLUCIONES PLS

Cuando un ácido reacciona completamente con una base, las propiedades ácidas y básicas de las soluciones se destruyen (neutralizan). Durante una reacción de neutralización, los iones de hidrógeno hidratados  $[H^+_{(ac)}]$  reaccionan con los iones hidróxido hidratados  $[OH^-_{(ac)}]$  para formar agua.



Por lo tanto, un mol de ácido clorhídrico  $[HCl_{(ac)}]$  neutralizará un mol de hidróxido de sodio  $[NaOH_{(ac)}]$ ; pero un mol de ácido sulfúrico  $[H_2SO_{4(aq)}]$ , neutralizará dos moles de hidróxido de sodio como se muestra en las reacciones 3.2 y 3.3 respectivamente.



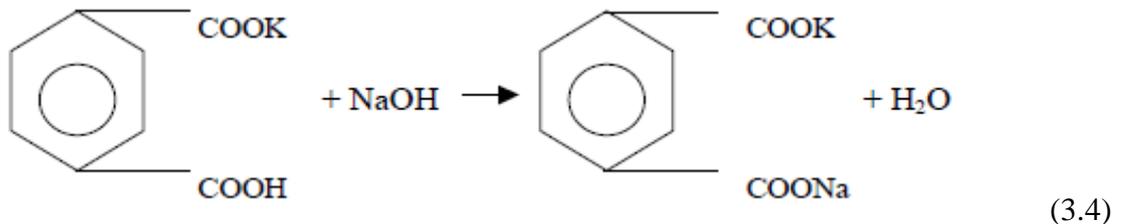
En la mayoría de las titulaciones, se usará una solución de concentración conocida de una sustancia (una solución estándar) para determinar la concentración de alguna otra sustancia en una segunda solución. Por ejemplo, podría determinar qué volumen de hidróxido de sodio de concentración conocida se requiere para neutralizar un volumen conocido de ácido con una concentración desconocida. De los resultados obtenidos se puede calcular la concentración de la solución de ácido clorhídrico o sulfúrico.

Una titulación ácido-base es el proceso mediante el cual se determinará el volumen de solución estándar requerido para neutralizar una solución de ácido o base de concentración desconocida. En estas titulaciones, se utiliza un indicador, como la fenolftaleína o naranja de metilo, para determinar el punto final de la titulación. El punto final es cuando están iguales las concentraciones de iones de hidrógeno y iones de hidróxido en la solución. El procedimiento para una titulación ácido-base se revela a continuación.

#### 3.7.1. Estandarización de solución valorante $[NaOH]$ .

Para preparar una disolución de una determinada concentración (en este caso 0.1 N) se parte del hidróxido sódico sólido comercial, se disuelve un peso conocido en agua destilada y se diluye a un volumen conocido. Al no ser el hidróxido sódico un patrón primario, esta disolución solo será aproximadamente 0.1 N, por lo que es necesario estandarizarla para conocer exactamente su concentración.

La estandarización puede realizarse con ftalato ácido de potasio (también conocido como biftalato de potasio) que sí es una sustancia patrón primario y como indicador de la titulación se emplea la fenolftaleína. El viraje de la fenolftaleína se produce cuando todo el NaOH ha reaccionado formándose ftalato de sodio y potasio como se muestra en la reacción 3.4.



*Procedimiento:*

- Pesar 4 g de NaOH y disolver en un vaso de precipitado con agua destilada y aforar en una fiola de 1000 mL, luego introducir la solución obtenida en la botella de la bureta digital.
- Independientemente, preparar fenolftaleína en etanol al 0.1%.
- Sobre un vaso de precipitado de 100 mL, pesar entre 0.3 a 0.4 g de biftalato de potasio y tomar nota del peso exactamente como indica la balanza analítica (para este caso se tomó un peso de 0.3064 g). Previamente, antes de pesar en la balanza es conveniente secar el biftalato de potasio durante 30 minutos a 110°C y dejar enfriar en un desecador para evitar la humedad del medio ambiente.
- Pasar la cantidad pesada a un Erlenmeyer de 250mL utilizando una piceta con agua destilada, lavar bien el vaso de precipitado y completar un volumen de 25mL aproximadamente.
- Añadir dos gotas del indicador fenolftaleína en la solución patrón de biftalato de potasio y la solución seguirá permaneciendo incoloro.
- Valorar con la disolución preparada (0.1N de NaOH), con el uso de una bureta digital agregar lentamente la solución de hidróxido de sodio sobre la solución de biftalato de potasio y agitar constantemente el matraz hasta que la disolución adquiera una tonalidad violeta persistente.
- Anotar el volumen gastado en mililitros (para este caso fue 15.1 mL) y calcular el factor de corrección F de la disolución de la siguiente manera:



$$F = \frac{N_{exacto}}{N_{Aprox.}} = \frac{b/Eq}{V \times 0.1/1000} = \frac{b \times 1000}{Eq \times V \times 0.1}$$

Donde:

$b$  = Peso del biftalato de potasio (g)

$Eq$  = Peso equivalente de biftalato de potasio = 204.22

$V$  = Volumen gastado de la solución valorante NaOH en la titulación (mL)

$$F = \frac{0.3064 \times 1000}{204.22 \times 15.10 \times 0.1} = 0.9936$$

Con el valor del factor de titulación se calculará la normalidad exacta de la solución de NaOH (solución estandarizada).

$$N_{exacto} = 0.1 \times F = 0.1 \times 0.9936 = 0.09936$$

Siendo  $F$  = valor promedio de los factores calculados (para el caso de titulaciones por duplicado o triplicado)

Para cálculos posteriores se necesita convertir la normalidad exacta de la solución NaOH a concentración en gramos por litro, entonces tenemos:

$$C_{(NaOH)} = 0.09936 N \times \frac{39.998 \text{ g/L}}{1 N}$$

$$C_{(NaOH)} \text{ "solución valorante" } = 3.9742 \text{ g/L}$$

### 3.7.2. Factor de titulación para soluciones de $H_2SO_4$ con solución estandarizada.

El factor para determinar la cantidad de  $H^+$  de acuerdo al gasto consumido por la solución estandarizada de NaOH, se obtiene mediante la ecuación que representa la titulación:

$$Eq_{(g NaOH)} = Eq_{(g H_2SO_4)} \quad (3.5)$$

$$\frac{W_{NaOH}}{Eq_{(NaOH)}} = \frac{W_{(H_2SO_4)}}{Eq_{(H_2SO_4)}} \quad (3.6)$$

$$\frac{C_{(NaOH)} \times V_{(NaOH)}}{Eq_{(NaOH)}} = \frac{C_{(H_2SO_4)} \times V_{(H_2SO_4)}}{Eq_{(H_2SO_4)}} \quad (3.7)$$

$$C_{(H_2SO_4)} = \frac{C_{(NaOH)} \times Eq_{(H_2SO_4)} \times V_{(NaOH)}}{Eq_{(NaOH)} \times V_{(H_2SO_4)}} \quad (3.8)$$



Donde:

$C$  = Concentración de NaOH (g/L)

$V$  = Volumen de  $H_2SO_4$  y volumen consumido de NaOH (mL)

$Eq$  = Peso equivalente de  $H_2SO_4$  y NaOH

$W$  = Peso en gramos (g)

Peso equivalente del hidróxido de sodio:

$$Eq_{(NaOH)} = \frac{39.998}{1} = 39.998$$

Peso equivalente de ácido sulfúrico:

$$Eq_{(H_2SO_4)} = \frac{98.086}{2} = 49.043$$

Concentración estandarizada de hidróxido de sodio (g/L):

$$C_{(NaOH)} = 3.9742 \text{ g/L}$$

Volumen del analito (muestra PLS de concentración desconocida):

$$V_{(H_2SO_4)} = 5 \text{ mL}$$

Volumen de la solución valorante (mL):

$$V_{(NaOH)} = \text{gasto de la solución NaOH durante la titulación}$$

Reemplazando valores en la ecuación 3.8 se obtiene el factor de titulación para soluciones de ácido sulfúrico.

$$C_{(H_2SO_4)} = \frac{3.9742 \times 49.043 \times V_{(NaOH \text{ en mL})}}{39.998 \times 5}$$

$$C_{(H_2SO_4)} = 0.9745 \times V_{(NaOH)}$$

Dónde: 0.9745 es el factor de titulación para soluciones de  $H_2SO_4$ , solamente aplica para la solución estandarizada de [NaOH].

Ejemplo: Si en una titulación se consume 18 mL de la solución valorante de NaOH estandarizada para una muestra de 5 mL de una solución de ácido sulfúrico, entonces, la concentración de ácido en solución será 17.541 g/L como se muestra en el siguiente cálculo.



$$C_{(H_2SO_4)} = 0.9745 \times V_{(NaOH)} = 0.9735 \times 18 = 17.541 \text{ g/L}$$

### 3.7.3. Factor de titulación para soluciones de HCl con solución estandarizada.

La secuencia a seguir de las ecuaciones (3.5, 3.6 y 3.7) para determinar el factor de titulación del ácido sulfúrico, aplica también para determinar el factor de titulación de soluciones con ácido clorhídrico, solamente debemos cambiar los valores de  $H_2SO_4$  por los de HCl, por tanto, se presenta la ecuación 3.9 para determinar la concentración de ácido clorhídrico y en consecuencia hallar el valor del factor de titulación.

$$C_{(HCl)} = \frac{C_{(NaOH)} \times Eq_{(HCl)} \times V_{(NaOH)}}{Eq_{(NaOH)} \times V_{(HCl)}} \quad (3.9)$$

Donde:

$C$  = Concentración de NaOH (g/L)

$V$  = Volumen de HCl y volumen consumido de NaOH (mL)

$Eq$  = Peso equivalente de HCl y NaOH

Peso equivalente del hidróxido de sodio:

$$Eq_{(NaOH)} = \frac{39.998}{1} = 39.998$$

Peso equivalente del ácido clorhídrico:

$$Eq_{(HCl)} = \frac{36.458}{1} = 36.458$$

Concentración estandarizada de hidróxido de sodio (g/L):

$$C_{(NaOH)} = 3.9742 \text{ g/L}$$

Volumen del analito (muestra PLS de concentración desconocida):

$$V_{(HCl)} = 5 \text{ mL}$$

Volumen de la solución valorante (mL):

$$V_{(NaOH)} = \text{gasto de la solución NaOH durante la titulación}$$

Reemplazando valores en la ecuación 3.9 para la obtención del factor de titulación para soluciones de ácido clorhídrico tenemos:



$$C_{(HCl)} = \frac{3.9742 \times 36.458 \times V_{(NaOH \text{ en mL})}}{39.998 \times 5}$$

$$C_{(HCl)} = 0.7244 \times V_{(NaOH)}$$

Dónde: 0.7244 es el factor de titulación para soluciones de HCl, solamente aplica para la solución estandarizada de [NaOH].

#### 3.7.4. Determinación de ácido clorhídrico residual por titulación.

Con el factor de titulación obtenida ( $F = 0.7244$ ), se procede a la titulación de soluciones PLS que fueron diluidas a 10 para bajar las altas concentraciones de lixiviación con HCl. En esta titulación es muy importante considerar naranja de metilo como indicador por su buena respuesta en medio ácido fuerte y el viraje será de un rojo a naranja.

*Procedimiento:*

- Con una pipeta volumétrica de 5 mL, tomar una muestra diluida de PLS y descargar en un matraz Erlenmeyer de 250 mL y obtener tres muestras.
- Adicionar 2 gotas de naranja de metilo al 0.25 % para cada matraz y mezclar con agitación manual o agitación mecánica.
- Mediante la bureta digital se procede a la titulación con la solución de NaOH estandarizada (3.9742 g/L) y agitar constantemente el analito de PLS diluido, en este paso considerar siempre una base de color blanco por debajo del matraz para notar claramente el punto de cambio en el viraje de rojo a naranja intenso.
- Culminado la titulación por el cambio de viraje, tomar nota del consumo de volumen de NaOH y promediar el resultado de las tres muestras tituladas independientemente y multiplicar el valor obtenido por su factor de titulación ( $F=0.7244$ ) para calcular la concentración de ácido. Como ejemplo tenemos específicamente la prueba de cinética con código CLOS-06, donde el consumo de solución estandarizada NaOH fue de 17.35mL y la dilución del PLS fue de 10, solo en estos casos las concentraciones obtenidas con el factor de titulación deberán ser multiplicado por su dilución:

$$C_{(HCl)} = 0.7244 \times 17.35 = 12.56 \text{ g/L}$$

$$C_{(HCl)} = 12.56 \times 10 = 125.6 \text{ g/L}$$



### 3.7.5. Consumo de HCl por tonelada de mineral.

La concentración de HCl en el PLS determinada por titulación con un valor de 125.6 g/L corresponde a la prueba de cinética con código CLOS-06, en el cual 200 gramos de tobas litíferas fue lixiviada con 400 mL de una solución de HCl a una concentración inicial de 191 g/L. A partir de estos datos se logra determinar el consumo de ácido del proceso por tonelada de tobas litíferas como se expresa en el siguiente cálculo.

$$\text{Consumo de HCl}_{(kg/t)} = \frac{(191g/L - 125.6g/L) \times 400mL}{200g}$$

$$\text{Consumo de HCl} = 131 \text{ kg/t}$$

Este cálculo también cumple para determinar el consumo de ácido sulfúrico por tonelada de mineral, además estos datos son necesarios para la selección del método más adecuado con menores consumos de ácido y como resultado generará menores costos de operación para el tratamiento metalúrgico de tobas litíferas.

## CAPITULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. METODO DE YESO Y CALIZA

Los resultados de la primera batería de pruebas metalúrgicas revelan las bajas extracciones de los metales alcalinos por el método de yeso y caliza ( $\text{CaSO}_4$  y  $\text{CaCO}_3$ ) que fueron experimentados a una dosis de 400 y 200 kg/t respectivamente, luego de ser sometido a  $900^\circ\text{C}$  de temperatura de tostación durante una hora y lixiviación con agua a  $85^\circ\text{C}$  en 60 minutos, la extracción de litio solamente ha respondido con 2.9 % de solubilidad y los subproductos (cesio y rubidio) respondieron con solubilidades de 6.9 y 1.8 % respectivamente, como se muestra gráficamente en la Figura 16 (gráfico dentro de líneas discontinuas). Además, se revelan también las muy bajas solubilidades de litio por tostación solamente con  $\text{CaSO}_4$  y en contraparte las buenas solubilidades con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

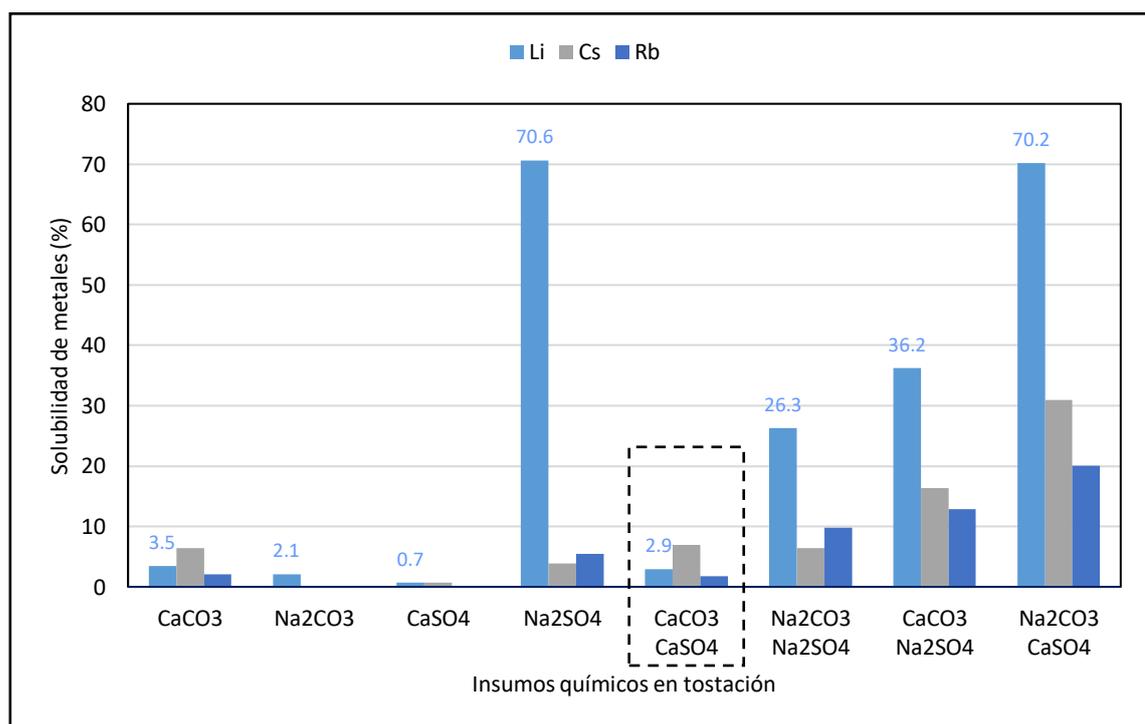


Figura 16. Gráfico comparativo de solubilidad en Li, Cs y Rb con diferentes insumos químicos (carbonatos, sulfatos y mezcla de los mismos).

Las bajas extracciones de Li, Cs y Rb por el método de yeso y caliza no amerita mayor estudio, puesto que si comparamos a los resultados de Mohamad at al. (2016) respecto a las tasas más bajas de extracción de litio había logrado un mínimo de 65.60 % de solubilidad solamente con caliza y 69.44 % de solubilidad de litio con la mezcla de



yeso y caliza, del cual dichas pruebas fueron experimentadas a parámetros y dosis equivalentes a las del presente estudio, en donde únicamente se ha logrado 3.5 % de solubilidad en litio con caliza y 2.9 % de solubilidad en litio con la mezcla de yeso y caliza, lo que demostraría que las tobas litíferas del depósito Falchani no responden a la conversión del compuesto de litio soluble en agua.

También se han experimentado otras alternativas para evaluar el comportamiento de las tobas litíferas y los resultados se muestran adicionalmente en los gráficos de la Figura 16, donde se observa extracciones relevantes de litio con un 70.2 % de solubilidad para una mezcla de yeso y carbonato de sodio ( $\text{CaSO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) con dosis de 400 kg/t y 200 kg/t respectivamente, que podrían ser estudiado en baterías de pruebas a diferentes variables para incrementar el porcentaje de extracción de litio, sin embargo, se identifica al sodio como aditivo indispensable para que ocurra la reacción en la búsqueda de convertir aluminosilicatos de litio en sulfato de litio soluble en agua, como se muestra en la tostación solamente con sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) que logra una extracción de 70.6 % de litio, que será estudio en el siguiente método por intercambio iónico.

#### **4.2. METODO DE INTERCAMBIO IÓNICO CON SULFATO DE SODIO**

El método de sulfato de sodio para la extracción de litio había sido probado por Siame (2011) que logró altas extracciones de litio alrededor de 90% en un rango de temperatura entre 850 °C a 950 °C, y demostró un ligero incremento de solubilidad en litio para una lixiviación con agua desde una temperatura ambiente a 85 °C. Siguiendo el mismo método experimental, el resultado preliminar del presente estudio ha logrado una extracción de litio en 70.6 % desde un mineral con leyes de cabeza aproximadamente tres veces mucho menores al de Siame (2011), por esta razón se pretende evaluar el comportamiento del litio a una dosis mucho menor al de la prueba preliminar, para tal caso, se experimentó una tostación con sulfato de sodio a 60 kg/t aprovechando las pruebas a diferente temperatura de lixiviación con agua.

Las pruebas comparativas de una lixiviación con agua a 85 °C y temperatura ambiente se experimentaron con dos pruebas puntuales, manteniendo constante la temperatura de tostación a 900 °C durante 60 minutos. La dilución dos y lixiviación con agua a 60 minutos fueron parámetros permanentes, y como resultado las extracciones de Li, Cs y Rb presentan valores de solubilidad muy parecidas como se muestra en la Tabla

15. Sin embargo, los valores promedios de solubilidad en litio de 46.2 % se redujeron considerablemente respecto a la prueba preliminar, debido a la menor dosis de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Tabla 15. *Pruebas comparativas de lixiviación con agua a diferente temperatura*

Test Código	Lixiviación Temperatura	Solubilidad de metales (%)		
		Li	Cs	Rb
CHAC-EX19	Ambiente	45.6	1.0	0.9
CHAC-EX20	85 °C	46.9	1.0	1.2

Datos obtenidos de los balances metalúrgicos.

Los resultados de lixiviación con agua, como se resume en la Tabla 15 muestra un mínimo incremento de solubilidad de litio a temperatura de 85°C y el comportamiento del cesio y rubidio tampoco muestra incremento considerable en la extracción, más por el contrario responden con valores similares, entonces se puede decir que la lixiviación con agua a elevadas temperaturas no aporta mejoras significativas en la extracción de litio. Garrett (2004) también informó que la temperatura de lixiviación muestra muy poco efecto en el incremento de la disolución del litio convertido en sulfatos solubles en agua.

Para este método es favorable lixiviar los productos de la tostación de tobas litíferas a temperatura ambiente y evitar costos operativos mucho más altos, lo que conllevaría una lixiviación a 85°C y manejando altos volúmenes de pulpa es innegable el incremento en costos operacionales adicional al de tostación por ser una de las secciones más caras, por la energía que requiere y las altas dosis necesaria para completar la reacción de intercambio iónico de  $\text{Na}^+$  por  $\text{Li}^+$ . Es por ello, que se ha continuado con cuatro baterías de pruebas evaluando los efectos más relevantes de este método y se considera como parámetro permanente la etapa de lixiviación con agua a temperatura ambiente.

#### 4.2.1. Efecto de la dosis del sulfato de sodio

Evaluar el efecto de la dosis de sulfato de sodio es muy importante para convertir los silicatos de litio en sulfato de litio mediante intercambio iónico de los cationes de sodio por los cationes de litio (Sitando, 2012), una baja dosis no completaría la reacción total y con los resultados de éstas pruebas metalúrgicas a diferente dosis de sulfato de sodio se ha logrado identificar la dosis más apropiada para la extracción de litio.

Las tobas litíferas mezcladas con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  fueron tostadas a una temperatura de 900°C durante una hora y la lixiviación con agua del producto de tostación se experimentó

a una dilución de dos para un tiempo de 60 minutos, los resultados se presentan en la Figura 17 y con un gráfico de línea se muestra la tendencia hacia la máxima solubilidad del litio respecto a la dosis de sulfato durante la tostación, en el cual se observa la tendencia a la marcación de una asíntota (línea horizontal que representa la máxima solubilidad de un elemento) alrededor de 200 kg/t de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y adicionalmente también se presenta las líneas de tendencia para la solubilidad del cesio y rubidio.

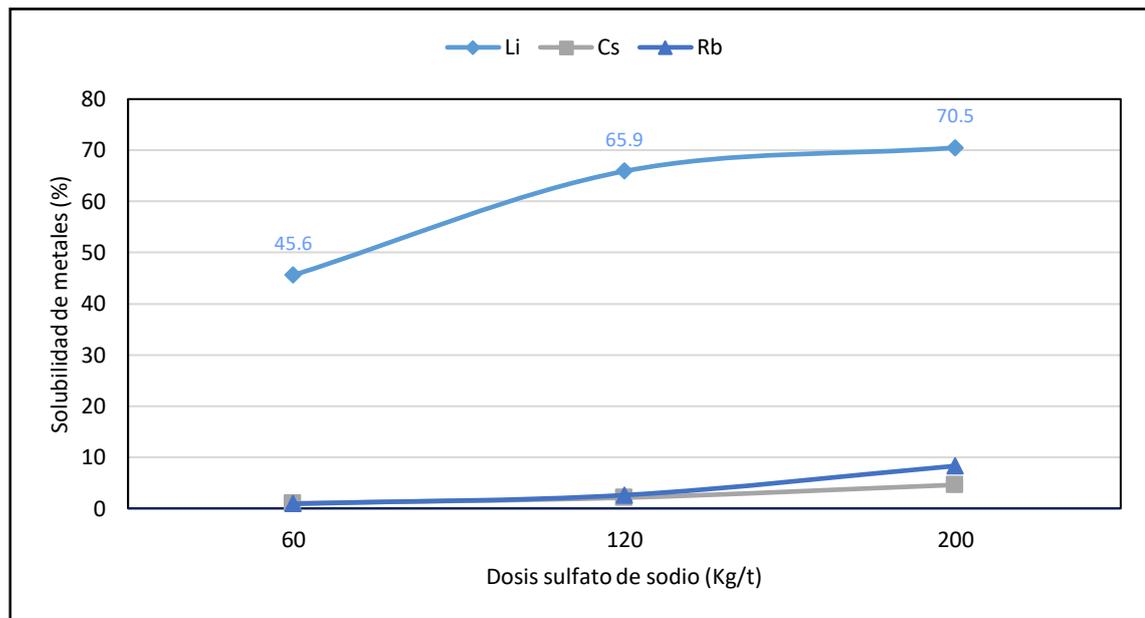


Figura 17. Gráfico de solubilidad de Li, Cs y Rb a diferente dosis de sulfato de sodio y lixiviación con agua a temperatura ambiente.

En el gráfico de la Figura 17, se visualiza un incremento de 20.3 % en la extracción de litio al duplicar la dosis de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 60 a 120 kg/t y al agregar una mayor dosis de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en 200 kg/t el incremento se reduce a solo 4.6 % para la extracción de litio, que responde a 70.5 % de solubilidad máxima en litio, es en éste punto donde se presenta una leve presencia de la asíntota, que demostraría la cercanía a la dosis necesaria de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para completar la reacción de intercambio iónico, posiblemente una sobredosis lograría pequeños incrementos en la solubilidad de litio, el cual se ha evaluado en las pruebas finales para la selección de parámetros operacionales con el uso de software estadístico y los resultados se exhiben en el análisis estadístico.

A diferencia del estudio de Siame (2016) las altas extracciones de litio fueron a partir de una dosis de 350 kg/t, dosis mucho más alta y justificada en el costo de insumo químico por el alto contenido de litio en la cabeza del mineral tratado, que previamente

pre-concentraron el mineral de litio y como resultado la ley de cabeza triplica al de las tobas litíferas del depósito Falchani.

Para el caso del cesio y rubidio las líneas de tendencia de los gráficos de la Figura 17 muestra claramente un incremento de solubilidad para ambos elementos cuando la reacción de intercambio de iones entre  $\text{Na}^+$  y  $\text{Li}^+$  está completándose, comienza a tomar una ligera fuerza el intercambio de iones entre  $\text{Na}^+$  y  $\text{Rb}^+$  como también el intercambio entre  $\text{Na}^+$  y  $\text{Cs}^+$ , sin embargo, las extracciones de Rb y Cs responden con valores muy bajos alrededor de 10 % y 5 % respectivamente.

#### 4.2.2. Efecto del tamaño de partícula.

Las partículas finas presentan una mejor área de contacto entre los minerales y el sulfato de sodio, es por ello que se ha evaluado el efecto del tamaño de partícula de las tobas litíferas con P80 de 38, 75 y 150 micrones a una dosis de 200 kg/t de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  con temperatura de tostación de 900°C durante una hora. Los productos tostados y lixiviados con agua a una dilución de tres durante una hora de lixiviación revelaron solubilidades de litio desde 73% hasta 75.4 % del mineral más grueso al más fino y en caso de los sub productos (cesio y rubidio) las solubilidades no son incrementadas a tamaños finos de las tobas litíferas manteniéndose en un promedio de 7.7% y 3.8% respectivamente, como se representa en los gráficos de líneas de la Figura 18.

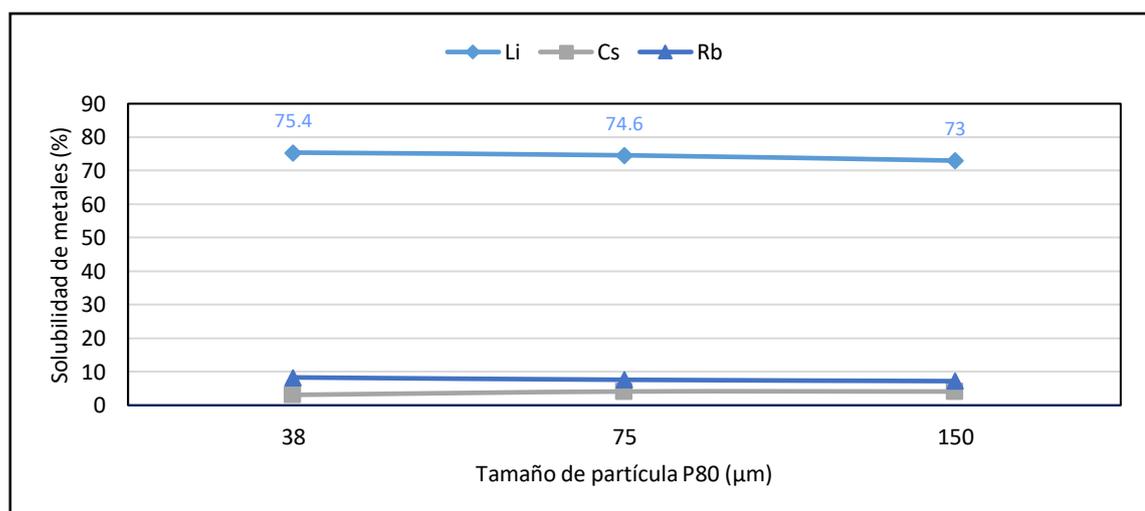


Figura 18. Gráfico de solubilidad de Li, Cs y Rb a diferente tamaño de partícula de las tobas litíferas antes de la tostación.

Los gráficos de la Figura 18 muestra claramente un leve incremento de extracción de litio a tamaño de partículas más finas, pero sin ser relevantes para un escalamiento

industrial y además las partículas más finas incrementan los costos operativos, lo que debería evitarse en un procesamiento industrial, en consecuencia, se ha establecido como un parámetro estable tamaños de partícula con P80 de 150 micrones, tamaño suficiente para completar la reacción de intercambio iónico.

#### 4.2.3. Efecto del tiempo de lixiviación con agua.

La cinética de lixiviación es un factor muy importante para determinar el tiempo de residencia más adecuado de un proceso de lixiviación, el valor obtenido será considerado para la selección y dimensionamiento de los equipos involucrados en la ingeniería de detalle del estudio de factibilidad de un proyecto minero.

En la siguiente batería de pruebas de cinética, las muestras preparadas (P80 150 micrones) fueron experimentadas a los mismos parámetros de las pruebas con diferentes tamaños de partícula. Los resultados de cinética de lixiviación de Li, Cs y Rb se muestran gráficamente en la Figura 19, en donde los gráficos de líneas muestran las solubilidades de los metales alcalinos respecto al tiempo de lixiviación con agua y nótese la marcación de asíntota desde el minuto 30, lo que demostraría una rápida lixiviación de los sulfatos obtenidos, productos de la tostación con sulfato de sodio.

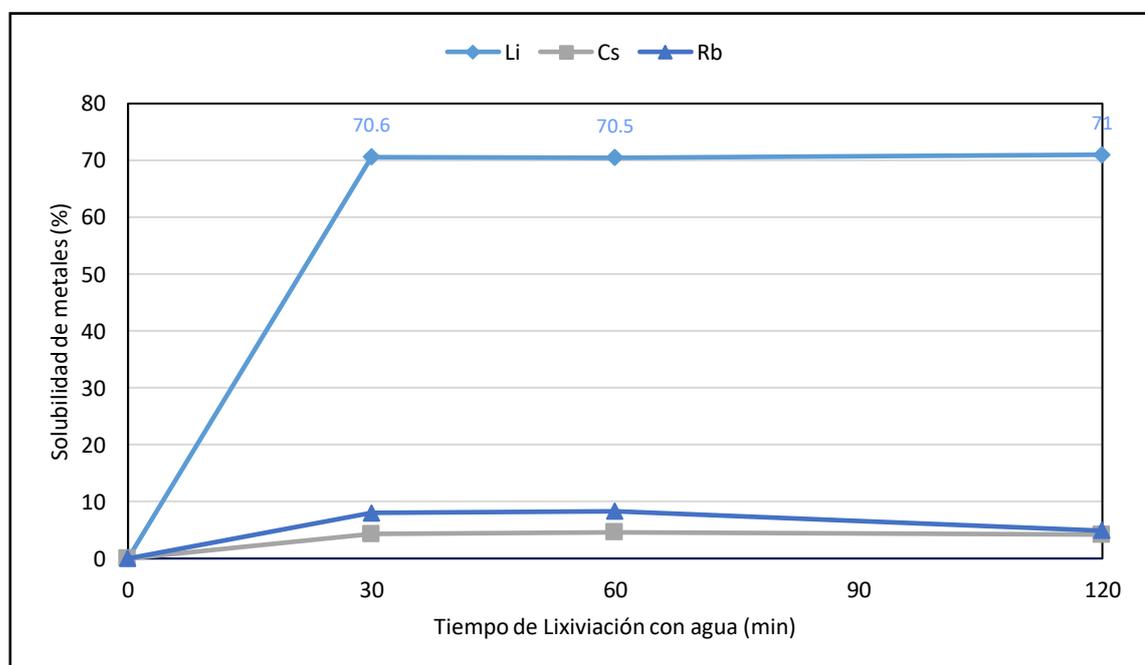


Figura 19. Gráfico de cinética de lixiviación con agua para la solubilidad de Li, Cs y Rb previa tostación con sulfato de sodio.

La solubilidad de litio en 70.6 % para un espacio de tiempo muy corto de 30 minutos, en base a las reacciones químicas, se entendería que el litio de aluminosilicatos se ha convertido en sulfato de litio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) que es completamente soluble en agua, lo mismo ocurriría con el cesio y rubidio convertido a sulfatos pero con un leve incremento entre el minuto 30 al 60 de un 4.3 a 4.6 % y 8 a 8.3 % respectivamente. Entonces, para asegurar una completa disolución de los sulfatos Li, Cs y Rb se define como parámetro permanente 60 minutos en la etapa de lixiviación con agua a temperatura ambiente.

#### 4.2.4. Efecto de la temperatura de tostación.

La reacción entre el sulfato de sodio y minerales de litio depende absolutamente de la temperatura de tostación y con las pruebas a diferentes temperaturas se logra determinar el rango más óptimo para que la reacción de intercambio iónico entre sodio y litio fuese completada, una temperatura por debajo del punto óptimo no completaría la reacción y una temperatura por encima del óptimo generaría efectos adversos en la solubilidad de litio, como se demuestra en el gráfico de líneas sobre la influencia de la temperatura de tostado para las extracciones de Li, Cs y Rb presentado en la Figura 20, en el cual se observa que el cesio y rubidio requiere de una menor temperatura de tostación ( $850^\circ\text{C}$ ) para su máxima solubilidad comparado con la del litio que requiere una temperatura en el rango de  $875^\circ$  a  $925^\circ\text{C}$  para su máxima solubilidad.

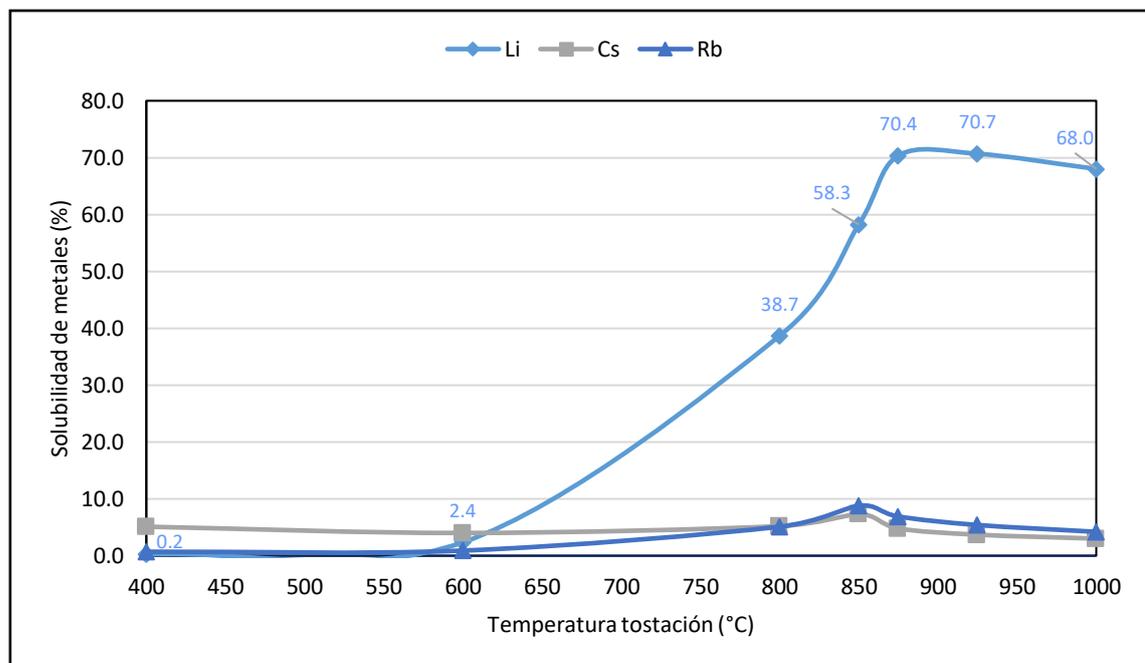


Figura 20. Gráfico con solubilidad de Li, Cs y Rb a diferente temperatura de tostación y lixiviación con agua a temperatura ambiente.



La dosis de sulfato de sodio para esta batería de pruebas se ha mantenido en 200 kg/t y la lixiviación con agua fue experimentada a una dilución de tres durante 60 minutos. Los resultados para cada temperatura de tostación se pueden observar en la Figura 20, donde se visualiza extracciones considerables de litio con 70.4 % y 70.7 % de solubilidad a temperaturas de tostación entre 875 °C y 925 °C respectivamente, y por la otra parte extracciones de cesio y rubidio solamente ha logrado una máxima solubilidad de 7.3 % y 8.8 % respectivamente, ambos a una temperatura de tostación de 850 °C. En comparación a los resultados obtenidos, Siame (2011) ha reportado extracciones máximas de litio alrededor de 97 % y 16 % de rubidio, para lograr estos valores es importante considerar las leyes de litio mucho más altas a las tobas de Falchani y además probablemente usó un reactivo adicional para obtener altas tasas de extracciones en litio que debería considerarse en futuras investigaciones para mejorar las solubilidades de Li, Cs y Rb.

Siame (2011) con el análisis de XRD logró identificar y determinar las fases de los minerales que se formaron producto de la tostación a 850 °C, el compuesto de litio soluble en agua se determinó como  $\text{Li}_2\text{KNa}(\text{SO}_4)_2$  y además se habían formado otros compuestos; como la anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), fluoroedenita ( $\text{NaCa}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_7\text{AlO}_{22}\text{F}_2$ ), tirodita ( $\text{Mn}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ) y thenardita residual ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

La co-extracción de cesio y rubidio corrobora los resultados anteriores con muy bajas extracciones, pero específicamente para el cesio se visualiza un mismo comportamiento de solubilidad a las diferentes temperaturas de tostación, lo cual se interpretaría que solamente una pequeña fracción de un mineral específico de cesio estaría reaccionando fácilmente en presencia de sulfato de sodio para intercambiar sus cationes.

Finalmente, cabe mencionar que todas las pruebas de lixiviación con agua previa tostación con sulfato de sodio fueron lixiviadas a pH "natural" y sus valores varían en base a las diferentes temperaturas de tostación en el rango de 5 a 7 como se revelan en el Anexo A (Tabla A-1) del balance metalúrgico, además para esta baterías de pruebas se adjunta los resultados de los análisis multielemental ICP-OES/MS de las soluciones y residuos sólidos presentados en el Anexo B con Tabla B-1 y Tabla B-2 respectivamente.

#### **4.2.5. Análisis estadístico con diseño factorial 2<sup>k</sup>.**

Con los datos obtenidos de todas las pruebas que anteceden, se toma los efectos más relevantes (dosis de sulfato y temperatura de tostación) para evaluar si existe un

mayor incremento en la extracción de litio, además se adiciona en estas pruebas el factor tiempo de tostación para evaluar el efecto en la reacción de intercambio iónico. Se aplicó una estrategia estadística para obtener un modelo de regresión lineal múltiple, donde los datos y valores de los resultados experimentales fueron analizados por el software estadístico Statgraphics a fin de observar los diferentes efectos de cada factor e interacciones de las mismas, y como tal, los resultados estadísticos se resumen en las siguientes tablas y figuras con una breve interpretación descrita.

Un diseño factorial  $2^3+2P$  ha sido elaborado para estudiar los efectos e interacciones de tres factores y encontrar un modelo matemático que se ajuste a la variable respuesta, en éste caso la solubilidad de litio. La Tabla 16 ha sido creada por el diseño factorial y se ejecutaron las pruebas experimentales con las combinaciones de las tres variables en sus diferentes niveles más dos puntos centrales del nivel de cada variable y como resultado se obtiene los porcentajes de solubilidad de litio experimentalmente.

Tabla 16. *Extracción de litio a diferentes combinaciones de los niveles de cada factor*

Ítem N°	Test Código	A: Dosis de sulfato sodio	B: Temperatura de tostación	C: Tiempo de tostación	Solubilidad de litio
		kg/t	°C	min	%
1	DF-01	200	900	60	70.42
2	DF-02	300	900	60	73.34
3	DF-03	200	950	60	68.77
4	DF-04	300	950	60	72.69
5	DF-05	200	900	90	73.74
6	DF-06	300	900	90	72.61
7	DF-07	200	950	90	69.33
8	DF-08	300	950	90	73.91
9	DF-09	250	925	75	72.32
10	DF-10	250	925	75	71.49

Resultados experimentales de solubilidad de litio en base al diseño factorial  $2^3+2P$ .

Los resultados de solubilidad de litio responden al balance metalúrgico de las 10 pruebas experimentales que se ilustra en la Tabla A-2 del Anexo A, como también se revelan los resultados del análisis multielemental de soluciones PLS y residuos sólidos en la Tabla B-3 y Tabla B-4 respectivamente del Anexo B.

Los resultados del diseño factorial evaluado por el Software estadístico Statgraphics se exponen e interpretan a continuación.

#### 4.2.5.1. Efectos estimados para solubilidad de litio.

La Tabla 17 muestra los valores obtenidos para cada uno de los efectos estimados, tanto para los factores como para las interacciones de las mismas, a la vez se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Nótese también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1.0 que representa un diseño perfectamente ortogonal, por tanto, todos los factores son iguales a 1.

Tabla 17. Efectos estimados para la solubilidad de litio

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	71.862	0.132112	
A: Dosis de sulfato sodio	2.5725	0.295412	1.0
B: Temperatura de tostación	-1.3525	0.295412	1.0
C: Tiempo de tostación	1.0925	0.295412	1.0
AB	1.6775	0.295412	1.0
AC	-0.8475	0.295412	1.0
BC	-0.2025	0.295412	1.0
ABC	1.1775	0.295412	1.0

Errores estándar basados en el error total con 2 g.l.

Para graficar los estimados en orden decreciente de importancia, se presenta un diagrama de Pareto estandarizada para la solubilidad de litio y así probar la significancia estadística de los efectos de cada factor e interacciones como se ilustra en el gráfico de la Figura 21.

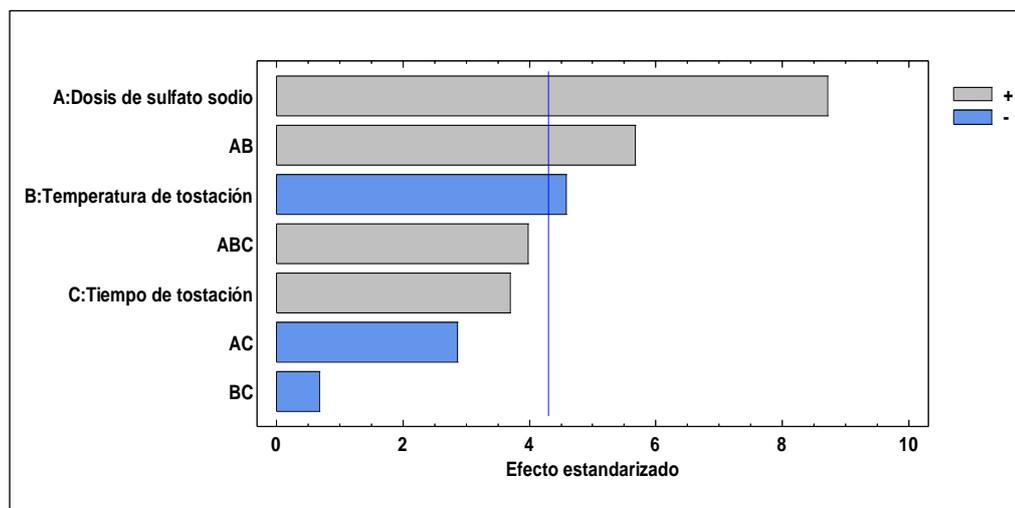


Figura 21. Diagrama de Pareto estandarizada para solubilidad de litio graficado por Statgraphics.

La dosis de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , temperatura de tostación y su interacción son los tres efectos más significativos en la solubilidad de litio, sin embargo, el factor temperatura de tostación en su nivel máximo presenta un efecto negativo que significaría recomendable experimentar a temperaturas por debajo de  $950\text{ }^\circ\text{C}$  para alcanzar la máxima solubilidad de litio. En el caso del factor dosis de sulfato de sodio el efecto es positivo, además es el factor más significativo para que complete la reacción de intercambio, lo que significaría mejores extracciones en el nivel máximo del diseño.

Por otra parte, el diagrama de Pareto muestra que el factor tiempo de tostación y sus interacciones no son significantes entre los niveles experimentados que revelaron mínimas diferencias entre los valores de solubilidad de litio dentro del nivel mínimo y máximo del diseño experimental.

#### 4.2.5.2. *Análisis de Varianza para la solubilidad de litio.*

El resultado de análisis de varianza (ANOVA) mostrado en la Tabla 18 particiona la variabilidad de solubilidad de litio en piezas separadas para cada uno de los efectos, entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, 3 efectos (dosis de sulfato de sodio, temperatura de tostación e interacción entre ambos factores) tienen un valor-P menor que 0.05 indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

Tabla 18. *Análisis de Varianza (ANOVA)*

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón -F	Valor-P
A: Dosis $\text{Na}_2\text{SO}_4$	13.2355	1	13.2355	75.83	0.0129
B: Temperatura	3.65851	1	3.65851	20.96	0.0445
C: Tiempo	2.38711	1	2.38711	13.68	0.0660
AB	5.62801	1	5.62801	32.25	0.0296
AC	1.43651	1	1.43651	8.23	0.1031
BC	0.0820125	1	0.08201	0.47	0.5638
ABC	2.77301	1	2.77301	15.89	0.0576
Error total	0.349073	2	0.17453		
Total (corr.)	29.5498	9			

Datos tomados del análisis de Statgraphics. Donde: R-cuadrada = 98.8187 %; R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 94.6841 %; Error estándar del est. = 0.417775; Error absoluto medio = 0.0916; Estadístico Durbin-Watson = 2.60297; (P=0.8921); Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.499869

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 98.8 % de la variabilidad en solubilidad de Li. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 94.68 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.4177 y el error medio absoluto (MAE) de 0.0916 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si hay alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. Puesto que el valor-P es mayor que 5 %, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5 %. La figura 22 presenta los efectos en la solubilidad de litio para cada factor propuesto, del cual se logra identificar que mayores temperaturas de tostación inciden negativamente en la extracción de litio reduciendo la solubilidad alrededor de 1.2%.

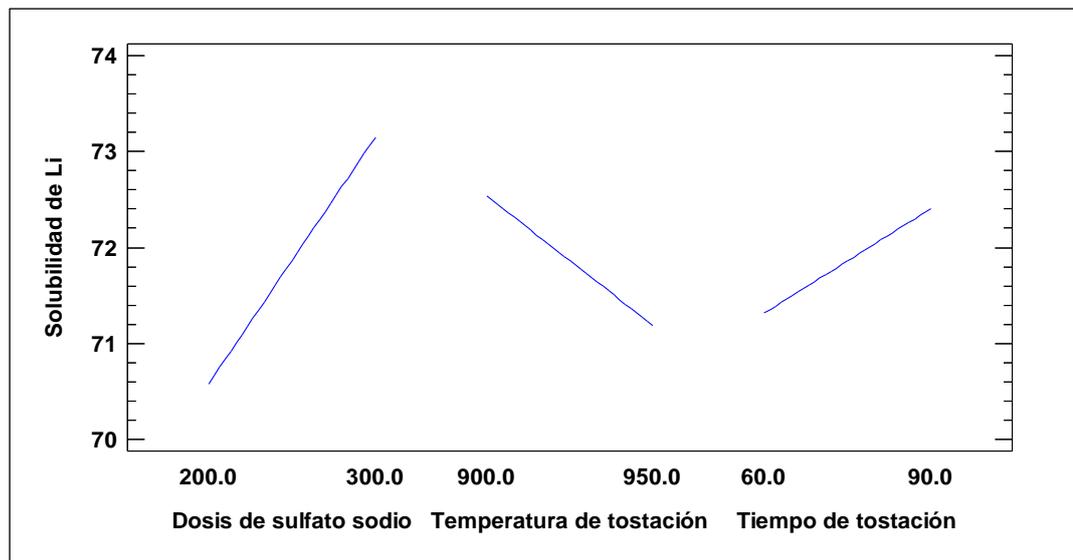


Figura 22. Gráfica de los efectos principales para solubilidad de litio en base al modelo matemático determinado por Statgraphics.

La temperatura de tostación reafirma los resultados de las pruebas a diferente temperatura (sección 4.2.4) indicando que para el método de intercambio iónico con sulfato de sodio la temperatura de tostación deberá encontrarse en el rango de 875 a 925°C, temperaturas por encima de éste valor disminuye la solubilidad de litio convirtiendo una parte de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en algún complejo insoluble en agua.

Por otra parte, los factores de dosis de sulfato y tiempo de tostación inciden positivamente como se logra observar en los gráficos de la Figura 22, donde la dosis de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  entre 200 y 300 kg/t muestra un leve incremento de solubilidad en litio

alrededor de 2.3 %, y comparado a las pruebas con diferente dosis de sulfato de sodio (sección 4.2.1) el incremento en solubilidad de Li entre 120 y 200 kg/t de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  respondió con 4.6 %, por tanto significaría que la reacción de intercambio iónico  $\text{Na}^+$  por  $\text{Li}^+$  de un mineral específico se ha completado y existe otro mineral de Li con una lenta reacción y requiere un ambiente en exceso de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

El tiempo de tostación presenta un ligero incremento pero sin llegar a ser significativo como se ha demostrado en el diagrama de Pareto, además un incremento de solubilidad menor al 2% entre 60 y 90 minutos podría no compensar los costos operativos del proceso, aparte minimizaría la capacidad de tratamiento de tobas litíferas, en donde es necesario tratar altos tonelajes por el grado de litio presente en las tobas volcánicas.

#### 4.2.5.3. Coeficiente de regresión para solubilidad de litio.

Al igual que en el ANOVA, la Tabla 19 considera todos los factores e interacciones existentes para encontrar una ecuación matemática de primer orden, pero que no discrimina alguna prueba específica más por el contrario se adecúa a los resultados observados.

Tabla 19. *Coeficiente de regresión lineal*

Coeficiente	Estimado
constante	-331.029
A:Dosis de sulfato sodio	1.6258
B:Temperatura de tostación	0.4142
C:Tiempo de tostación	7.68867
AB	-0.001684
AC	-0.02961
BC	-0.00812
ABC	0.0000314

Datos tomado del análisis estadístico con Statgraphics.

La Tabla 19 despliega los coeficientes de la ecuación de regresión que se ha ajustado a los valores experimentales, considerando todos los efectos e interacciones. La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Solubilidad de Li} = -331.029 + 1.6258*A + 0.4142*B + 7.68867*C - 0.001684*A*B - 0.02961*A*C - 0.00812*B*C + 0.0000314*A*B*C$$

El modelo matemático ajustado es aceptado por su alto grado de confianza 94.68 %, por tanto, se presenta un diagrama de dispersión en la Figura 23 y se identifica dos puntos con mayor variabilidad, del cual; el punto 10 tiene residuo negativo porque su valor en el eje Y “observado” es menor que el valor en “Y” predicho y el punto 9 tiene un residuo positivo porque el valor observado es mayor que al predicho, sin embargo la diferencia entre uno y otro no es notable en valor absoluto.

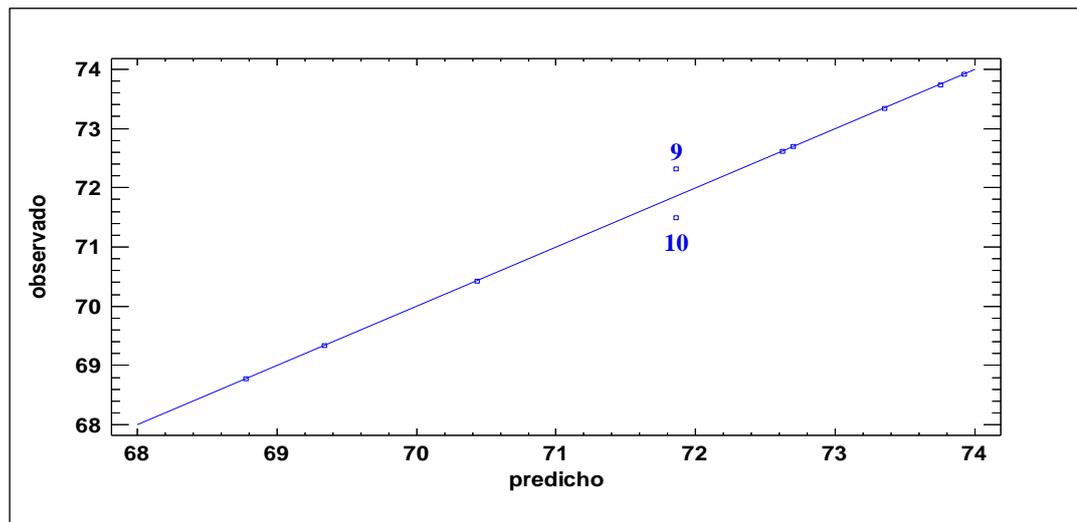


Figura 23. Gráfico de solubilidad de litio observado respecto al estimado por Statgraphics.

En el contexto de la regresión lineal, se llaman residuos a las diferencias entre los valores de la variable dependiente observados y los valores que se predicen a partir de la recta de regresión. Los residuos estudentizados miden cuántas desviaciones estándar se desvía cada valor observado de solubilidad de litio del modelo ajustado, utilizando todos los datos excepto esa observación. En este caso, no hay residuos estudentizados mayores que dos como se muestra en el gráfico 24.

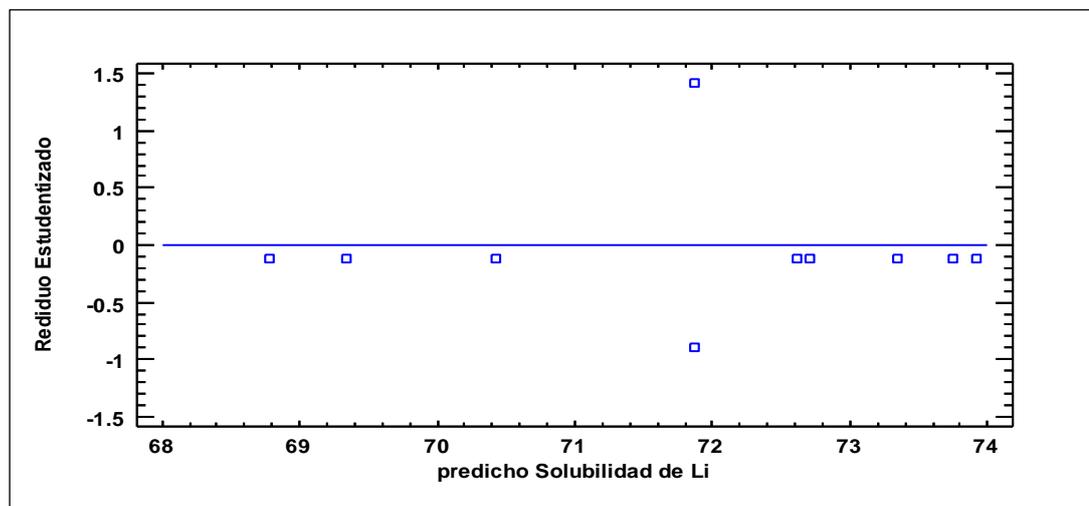


Figura 24. Gráfico de residuos entre el valor experimentado respecto al estimado por Statgraphics.

Por otra parte, en la Figura 25 se presentan gráficos de líneas para visualizar si existen interacciones entre los factores experimentados, y como tal se logra identificar la inexistencia de interacción entre el tiempo de tostación con dosis de sulfato o temperatura de tostación (interacciones AC y BC).

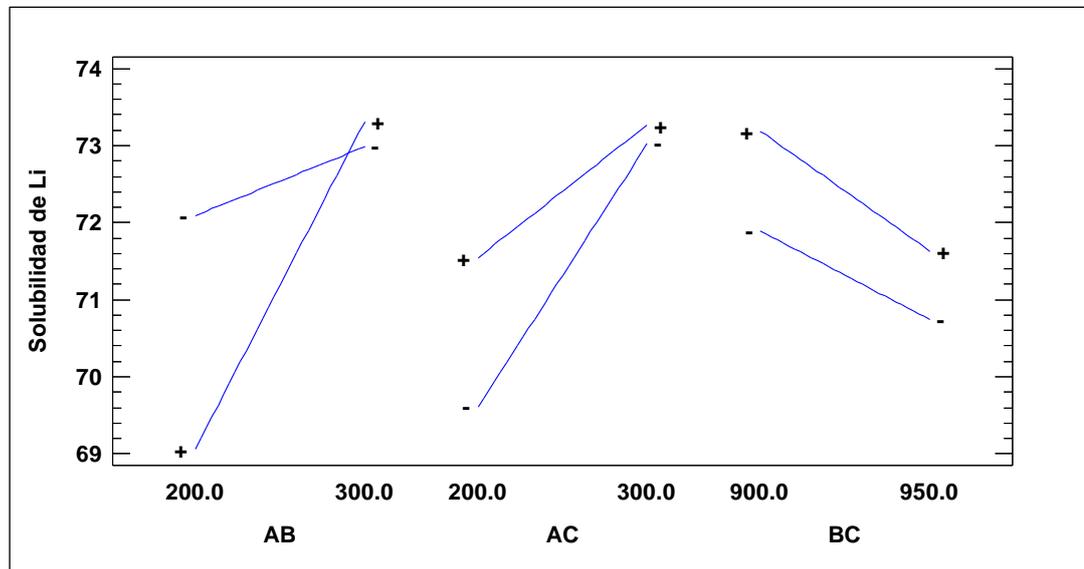


Figura 25. Gráfica de interacciones de los tres factores propuestos para solubilidad de litio creado por Statgraphics.

Sin embargo, en el gráfico de la interacción “AB” entre la dosis de sulfato de sodio y temperatura de tostación de la Figura 25, se observa una interacción (líneas que se intersectan), lo que significaría que el nivel mínimo de temperatura en tostación requiere menores dosis de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y el nivel máximo de temperatura en tostación requiere mayores dosis de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para lograr las máximas extracciones de litio.

#### 4.2.5.4. Resultados Estimados para solubilidad de litio

Los resultados estimados para la extracción de litio es una data muy importante para comparar los valores experimentales de solubilidad con los valores estimados mediante el modelo matemático obtenido del análisis estadístico con el software Statgraphics Centurión XVI.I. El modelo matemático ajustado ha considerado en la ecuación de regresión lineal a todos los factores e interacciones, y se muestra en la Tabla 20 todos los valores estimados de solubilidad de litio, también los intervalos de confianza del 95.0% para la respuesta media y además incluye los valores observados (experimentados) y nótese la diferencia mínima entre los valores observados y estimados en la solubilidad del litio, por tanto, se garantiza la aceptación del modelo matemático.

Tabla 20. Resultados estimados para la solubilidad de litio

Ítem	Observados Valores	Estimado Valores	Inferior 95.0% para Media	Superior 95.0% para Media
1	70.42	70.43	68.6558	72.2057
2	73.34	73.35	71.5758	75.1257
3	68.77	68.78	67.0058	70.5557
4	72.69	72.70	70.9258	74.4757
5	73.74	73.75	71.9758	75.5257
6	72.61	72.62	70.8458	74.3957
7	69.33	69.34	67.5658	71.1157
8	73.91	73.92	72.1458	75.6957
9	72.32	71.86	71.2936	72.4304
10	71.49	71.86	71.2936	72.4304

Promedio de 2 puntos centrales = 71.905

Promedio de las predicciones del modelo al centro = 71.862

Cada ítem corresponde a los valores de las pruebas experimentales en base a los resultados obtenidos del balance metalúrgico, y mediante el análisis estadístico se ha obtenido los valores estimados para la solubilidad de litio usando el modelo matemático ajustado.

A continuación, en la Figura 26 se presenta un gráfico de superficie, donde se observa claramente la pendiente ascendente a una mayor dosis de sulfato de sodio y a la vez se identifica que la reacción de intercambio iónico es más eficiente a temperatura de 900°C comparado a las de 950°C observándose un ligero descenso de solubilidad en el nivel superior de temperatura.

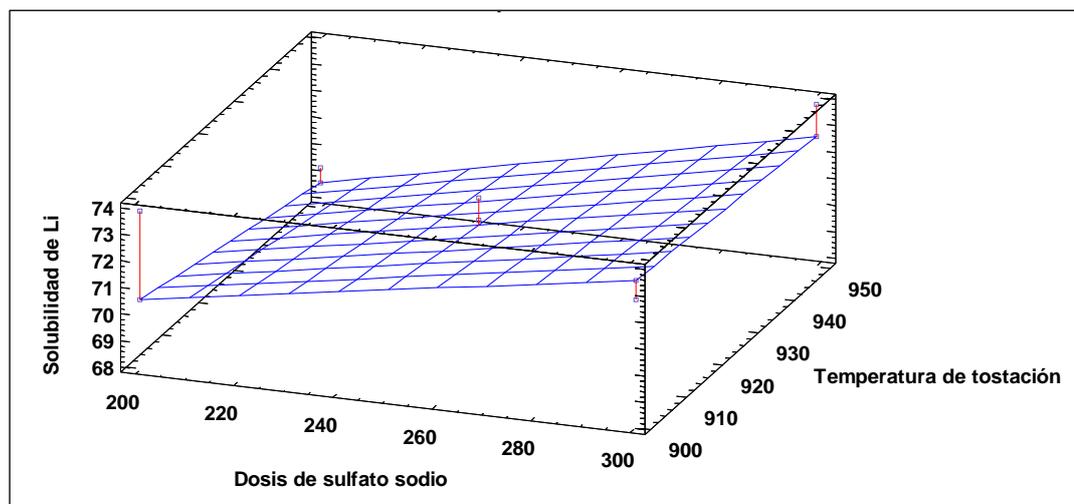


Figura 26. Superficie de respuesta estimada por Statgraphics con tiempo de tostación de 60 minutos.

El gráfico de superficie de la Figura 26 fue creado por Statgraphics para identificar los mejores parámetros operativos, y se considera como una constante el factor tiempo de tostación en su nivel mínimo (60 minutos), por lo cual, la tendencia de la superficie muestra las mejores solubilidades de litio alrededor de 300 kg/t de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  en 900°C de temperatura de tostación.

#### 4.2.5.5. Camino de máximo ascenso para solubilidad de litio.

Desde el centro de la región experimental se despliega el trayecto de máximo ascenso, a través del cual la respuesta estimada cambia más rápidamente con un cambio menor en los factores experimentales. Se han generado 9 puntos de simulación cambiando la dosis de sulfato sodio en incrementos de 10 kg/t y Statgraphics determinó los valores de las otras dos variables (temperatura y tiempo de tostación) que deberán cambiar para mantenerse en el trayecto del máximo ascenso. El programa también calcula la solubilidad de litio estimada, en cada uno de los puntos del trayecto y los valores se presentan en la Tabla 21, en el cual se identifican buenas características para ejecutar experimentos adicionales con el objetivo de incrementar la solubilidad de litio para lograr un máximo de 74 %.

Tabla 21. Simulación del máximo ascenso para solubilidad de litio

Simulación Item	Dosis de sulfato sodio (kg/t)	Temperatura de tostación (°C)	Tiempo de tostación (min)	Predicción para solubilidad de Li (%)
1	250	925.0	75.0	71.86
2	260	922.5	76.2	72.20
3	270	920.7	77.3	72.49
4	280	919.6	78.2	72.72
5	290	919.5	78.7	72.92
6	300	920.5	79.0	73.12
7	310	922.4	79.0	73.36
8	320	925.0	78.9	73.65
9	330	928.1	78.8	73.99

Valores de temperatura y tiempo de tostación propuestos automáticamente por Statgraphics.

También se puede estimar gráficamente los valores de solubilidad de litio y se presenta en la Figura 27, que considera al tiempo de tostación en su nivel inferior equivalente a 60 minutos, donde se logra identificar diferentes regiones con rangos de solubilidad del litio para encontrar la máxima extracción de la misma.

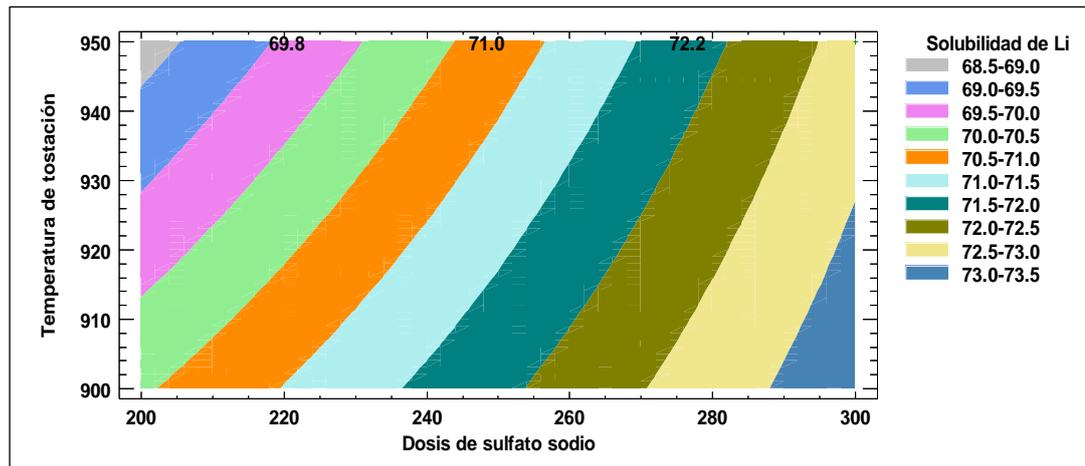


Figura 27. Contornos de la superficie de respuesta estimada por Statgraphics con tiempo de tostación de 60 minutos.

Al igual que las gráficas de interacciones, nótese que para una mayor dosis de sulfato de sodio se requiere mayor temperatura de tostación, en consecuencia, será recomendable experimentar en estudios posteriores a temperaturas dentro del rango del nivel más bajo (900°C) para reducir la dosis de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

#### 4.2.5.6. Optimizar respuesta en base al mejor punto del diseño.

Statgraphics selecciona los valores más óptimos de cada factor propuesto en su nivel mínimo y máximo, del cual se basa en la mayor extracción encontrada experimentalmente. En estas pruebas se ha logrado 73.92 % de solubilidad en litio con los parámetros óptimos que surge del mejor punto del diseño como se resume en la Tabla 22, y además se muestra los valores en el nivel inferior y superior de cada factor evaluado.

Tabla 22. Valores óptimos de las variables propuestas

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Dosis de sulfato sodio	200.0	300.0	300.0
Temperatura de tostación	900.0	950.0	950.0
Tiempo de tostación	60.0	90.0	90.0

Valores óptimos seleccionado automáticamente por Statgraphics.

Para casos prácticos de escalamiento industrial el valor óptimo observado sería 300 kg/t de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a 900°C temperatura y 60 minutos de tostación que logra un 73.35 % de solubilidad de litio, además se obtiene las mayores solubilidades en cesio y rubidio con 5.77 y 11.83 %, sin embargo, sería recomendable realizar unas pruebas experimentales de optimización con un diseño compuesto central (DCC).

#### 4.2.6. Descripción conceptual para el tratamiento de tobas litíferas.

La descripción de un proceso metalúrgico para las tobas litíferas hasta la obtención de solución PLS por el método de intercambio iónico con sulfato de sodio a un nivel conceptual se divide en las siguientes secciones.

- *Sección Chancado:* Las tobas litíferas de mina ingresaran a una chancadora giratoria para la primera reducción de tamaño hasta las 8 pulgadas, el producto del chancado primario alimentara a una chancadora secundaria para reducir el tamaño de partícula de 2 pulgadas y finalmente en un tercer chancado se deberá lograr un producto de 1/8 de pulgada.
- *Sección Molienda:* El producto del chancado será secado (en un equipo que aproveche por convección el calor del horno de tostación) y luego será mezclado con el sulfato de sodio en un equipo homogenizador, esta mezcla será alimentado al molino de rodillos vertical, calibrada para lograr un P80 de 150 micrones.
- *Sección Tostación:* El producto de la molienda será alimento del horno de tostación a una temperatura de 900°C durante una hora. El material de descarga del horno rotatorio previamente enfriado será enviado a un chancado simple para desintegrar la conglomeración del producto de tostación.
- *Sección Lixiviación:* El producto de tostación será mezclado con agua en una serie de tanques agitadores para disolver los sulfatos y lograr la solubilidad de litio en 60 minutos como tiempo máximo de residencia. Finalmente, la obtención de la solución PLS se logrará con la separación solido líquido en los filtros de banda de alta capacidad.

La descripción de las diferentes secciones se representa en un diagrama de bloques conceptual mostrado en la Figura 28 donde se muestran los equipos más relevantes para el tratamiento de tobas litíferas hasta la etapa de lixiviación.

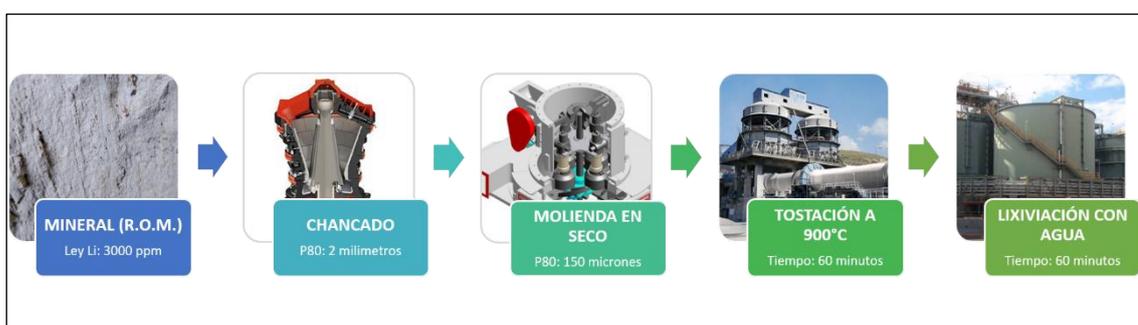


Figura 28. Diagrama de bloques conceptual por el método de intercambio iónico con sulfato de sodio para el tratamiento de tobas litíferas hasta el proceso de lixiviación.

### 4.3. MÉTODO DE LIXIVIACIÓN DIRECTA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO

El método de lixiviación con ácido clorhídrico (HCl) a temperaturas cercanas a la evaporación del agua fue investigado por Nogueira (2014), donde logró extracciones de litio por encima del 80% a partir de un mineral previamente calcinado a 800°C. Sin embargo, en pruebas preliminares internas del Proyecto Falchani se determinó innecesaria la etapa de calcinación para las tobas litíferas, porque los resultados con o sin calcinación respondieron a los mismos valores de extracción de litio y subproductos.

#### 4.3.1. Efecto de la temperatura y concentración de ácido.

La temperatura en la lixiviación es absolutamente indispensable, porque pruebas preliminares internas de lixiviación por agitación a temperatura ambiente respondieron con solubilidades casi nulas de litio y subproductos, lo mismo ocurre cuando se lixivía a bajas concentraciones de ácido; cabe aclarar que estas pruebas internas fueron evaluadas fuera del presente estudio. Por tanto, para esta batería de pruebas de lixiviación a diferentes temperaturas y concentraciones de HCl durante seis horas de lixiviación a una dilución de dos, respondió con valores diferentes de solubilidades en Li, Cs y Rb como se muestran gráficamente en la Figura 29, además se exhibe el comportamiento de los contaminantes (Fe y Al) más relevantes que incrementan sus valores a mayores extracciones de los metales alcalinos.

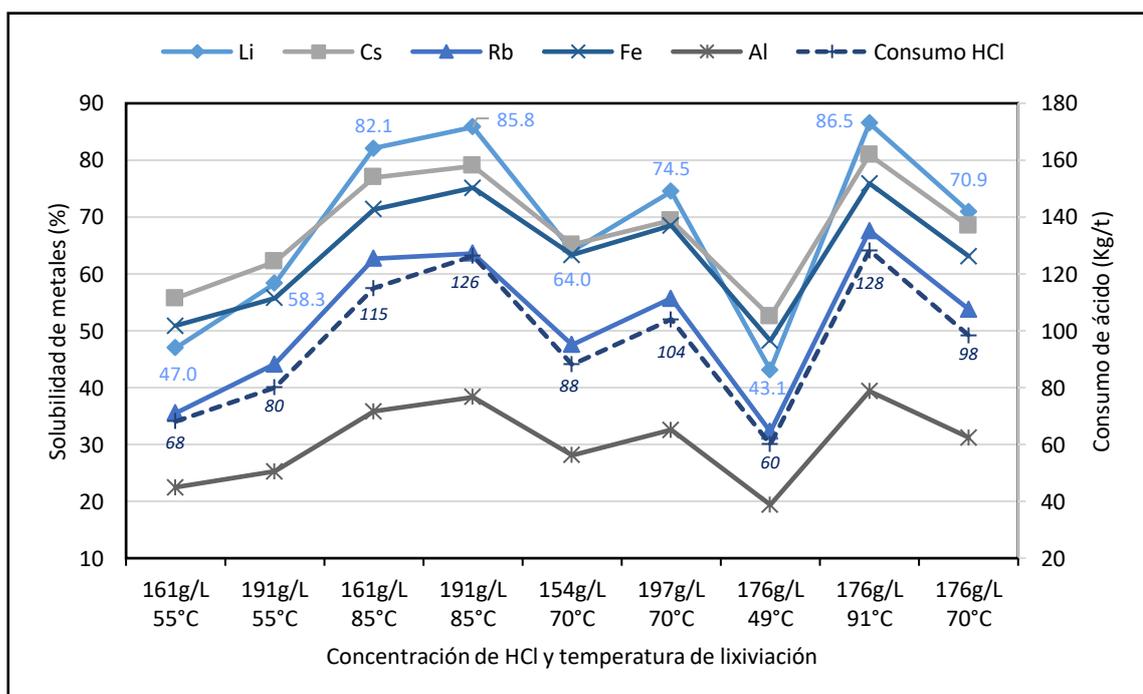


Figura 29. Solubilidad de Li, Cs, Rb y contaminantes como Fe y Al en una lixiviación con HCl a diferente concentración y temperatura.



Los resultados de lixiviación con HCl mostrado gráficamente en la Figura 29 corrobora las pruebas preliminares internas (mencionadas en este estudio), lo que indica claramente la importancia de la temperatura de lixiviación durante el proceso de disolución de los metales alcalinos, específicamente en la extracción de litio se puede comparar entre las tres pruebas a 176 g/L de [HCl] con temperaturas en lixiviación de 49, 70 y 91°C y se obtienen valores de solubilidad de litio en 43.1, 70.9 y 86.5 % respectivamente, por lo cual las extracciones de litio se ha duplicado entre la temperatura más baja y la más alta, como también los demás elementos (Cs, Rb, Fe y Al) muestran similares incrementos a la del litio. Por otro lado, si se compara la solubilidad de litio a una misma temperatura de lixiviación (70 °C) de dos pruebas a diferente concentración de HCl en 154 y 197g/L se ha logrado solubilidades de litio de 64 % y 74.5 % respectivamente, lo que representaría un incremento de disolución en 10.4 % entre la concentración de ácido más alta respecto a la más baja, por tanto, las extracciones de los metales alcalinos se reducen considerablemente a concentraciones más bajas.

El consumo de ácido por la reacción de disolución de los metales, muestra la misma tendencia respecto a las solubilidades de los metales y es lógico que a menores tasas de extracción menores consumos de ácido y viceversa. En las solubilidades más altas, los consumos de HCl fueron determinados en valores de 126 a 128 kg/t, lo que permitirá recuperar por tecnologías existentes ácido libre residual de las soluciones PLS.

El balance metalúrgico de esta batería de pruebas se presenta en la Tabla A-3 del Anexo A, donde se detalla los valores de cada dato necesario para los cálculos de solubilidad de litio y además valores de pH y mV. Los resultados del análisis multielemental por ICP-MS/OES para soluciones PLS y residuos sólidos de cada prueba son presentados en la Tabla B-5 y Tabla B-6 respectivamente del Anexo B, en el cual se ha seleccionado solo 19 elementos de un paquete más amplio del reporte de CERTIMIN.

#### **4.3.2. Efecto del tiempo de lixiviación.**

Los resultados de la cinética de lixiviación para conocer el comportamiento de disolución de los metales alcalinos respecto al tiempo y además de conocer la máxima solubilidad de los mismos, serán datos determinantes para el diseño de reactores de lixiviación. Es así que se ha propuesto cuatro pruebas metalúrgicas a las mismas condiciones de trabajo experimentadas a tiempos de 3, 6, 9 y 12 horas; es en este punto que las pruebas de cinética convencional se efectúan con tomas de alícuotas a diferentes

tiempos durante el periodo de una prueba, esto es válido cuando la lixiviación se realiza a temperatura ambiente, sin embargo, para pruebas a 92°C de temperatura en pulpa, las tomas de alícuotas generarían errores en el análisis multielemental del PLS, por la diferencia de volumen de una temperatura alta (92°C) a una temperatura ambiente y se ha preferido experimentar por partes, lo que significa cuatro pruebas independientes sin tomas de alícuotas durante el periodo de lixiviación y los resultados obtenidos a diferente tiempo de lixiviación se muestran en la Figura 30, en el cual se visualiza gráficamente la máxima solubilidad de litio y se demuestra que la cinética de lixiviación es relativamente rápida en comparación de una lixiviación convencional por agitación.

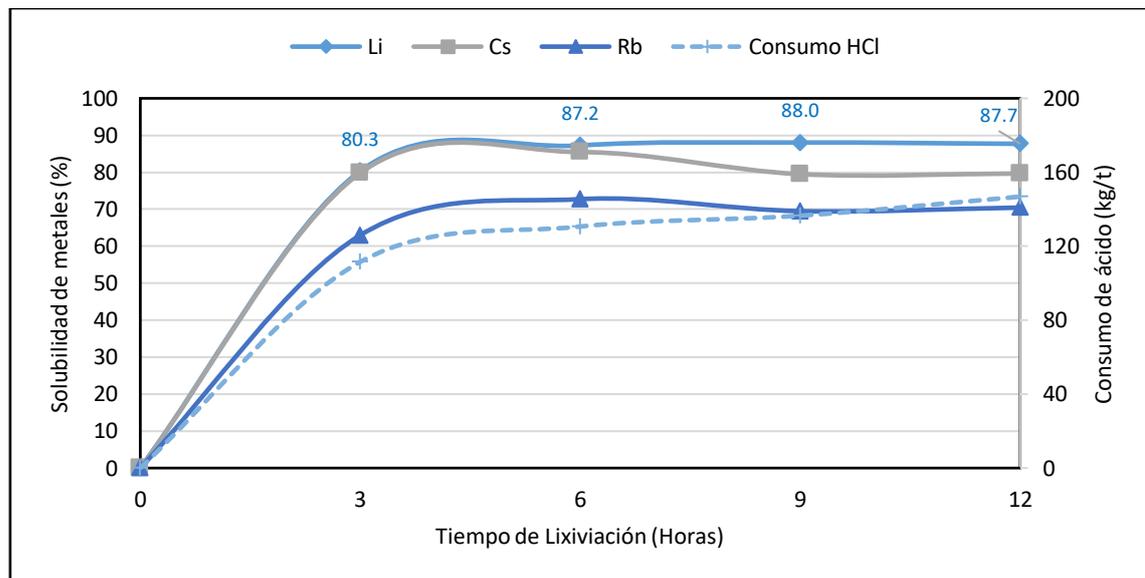


Figura 30. Cinética de lixiviación de Li, Cs y Rb a 92°C con dilución 2 y 191g/L de [HCl].

Los gráficos de la cinética de extracción de los metales alcalinos de la Figura 30 muestra la extracción máxima de litio y se observa un 80.3 % de solubilidad en la tercera hora logrando un incremento de 6.9 % para la sexta hora y entre las 6 y 12 horas se visualiza claramente la marcación de la asíntota con un promedio de 87.66 % de extracción en litio; lo mismo ocurre para extracciones de Cs y Rb con valores alrededor de 80 y 70 % respectivamente. El balance metalúrgico para la solubilidad del litio y análisis multielemental ICP-MS/OES de las soluciones y residuos se presentan en el Anexo A (Tabla A-4) y Anexo B (Tabla B-7 y Tabla B-8) respectivamente.

Respecto al consumo de ácido, se observa una pendiente continúa de crecimiento, porque el HCl continúa disolviendo algunos elementos contaminantes como por ejemplo aluminio presente en las soluciones PLS, por tanto, será determinante optimizar el tiempo más adecuado para evitar mayor contaminación en los licores de lixiviación.

Ante los resultados favorables de la lixiviación con ácido clorhídrico a temperaturas alrededor de la ebullición del agua, se ha propuesto y experimentado pruebas de optimización con el apoyo del software Statgraphics, los resultados del diseño propuesto se evalúan estadísticamente e interpretan metalúrgicamente a continuación.

#### 4.3.3. Análisis estadístico con Diseño Compuesto Central (DCC).

La aplicación del diseño compuesto central con la metodología de superficie de respuesta (MSR) para fijar las variables que maximizan una respuesta sobre cierta región de interés, es apropiada, puesto que proporciona una distribución razonable de los puntos de los datos en toda la región de interés y proporciona estimaciones precisas de los coeficientes del modelo y además proporciona una robustez razonable contra los puntos atípicos o los valores faltantes.

Con los datos obtenidos de las pruebas que anteceden, se toma los efectos más relevantes para evaluar si existe un mayor incremento en la extracción de litio al agregar una mayor concentración de ácido y evaluar la interacción con el factor tiempo. Se empleó una estrategia estadística a fin de correlacionar los datos y obtener un modelo matemático que nos indique las variables a las cuales está sujeto el proceso, para tal caso se aplicó el modelo de regresión cuadrática, donde los datos y resultados experimentales fueron analizados por Statgraphics. En la tabla 23 se presenta la solubilidad experimental de litio a las diferentes combinaciones propuestas por el software estadístico.

Tabla 23. *Extracción de litio a diferentes combinaciones de los niveles de cada factor del DCC*

Item N°	Test Código	A: Concentración	B: Tiempo de	Solubilidad de litio %
		inicial de HCl g/L	lixiviación hr	
1	TFAL-01	180	6	87.04
2	TFAL-02	220	6	89.49
3	TFAL-03	180	8	88.46
4	TFAL-04	220	8	88.05
5	TFAL-05	171.71	7	87.15
6	TFAL-06	228.28	7	88.64
7	TFAL-07	200	5.58	88.65
8	TFAL-08	200	8.41	88.47
9	TFAL-09	200	7	88.49
10	TFAL-10	200	7	88.38

Solubilidad de litio en base a resultados experimentales del diseño compuesto central más dos puntos centrales ( $2^2$ +estrella).

#### 4.3.3.1. Efectos estimados para solubilidad de litio.

La Tabla 24 muestra las estimaciones para cada factor, más interacciones de las mismas y también se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo. Nótese también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1.2249. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1.

Tabla 24. Efectos estimados para solubilidad de litio

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	88.435	0.0441656	
A: Concentración de HCl	1.0368	0.0441658	1.0000
B: Tiempo de lixiviación	-0.0686396	0.0441656	1.0000
AA	-0.523757	0.0584264	1.2249
AB	-1.43	0.0624596	1.0000
BB	0.141253	0.0584257	1.2249

Errores estándar basados en el error total con 4 g.l.

En la Figura 31 se revelan las estimaciones de los efectos con las variables experimentadas más las interacciones que se visualiza en orden decreciente de importancia mostrada por el diagrama de Pareto y gráficamente se prueba la significancia estadística de los efectos de cada variable e interacciones de las mismas.

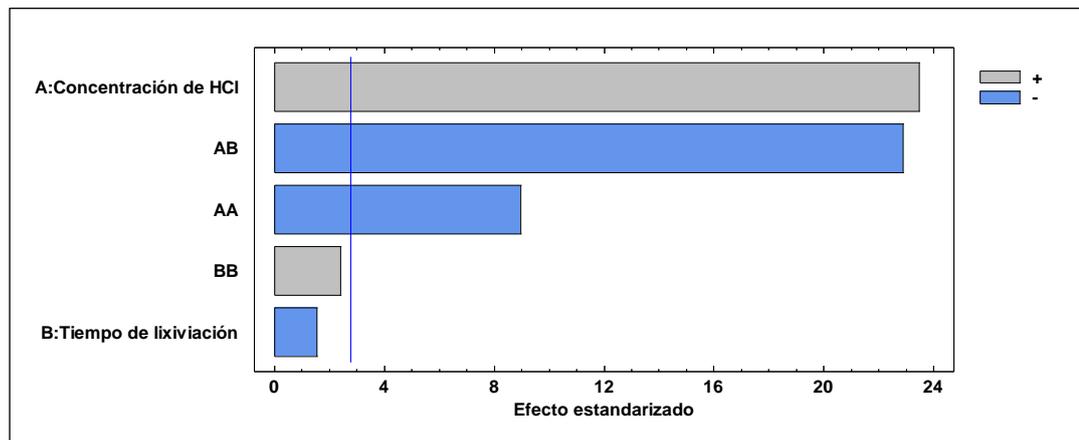


Figura 31. Diagrama de Pareto estandarizada para la solubilidad de litio.

El diagrama de Pareto de la Figura 31 muestra que el factor concentración de HCl y la interacción con el tiempo de lixiviación fueron la más significativas en el proceso de solubilidad del litio, que reafirma los resultados anteriores, en donde se había identificado a la concentración de ácido como uno de los factores determinantes para la extracción de litio, mientras que el factor solamente tiempo de lixiviación no es

significativo entre los rangos de los niveles experimentados, detalles de la misma se presentan en el gráfico de efectos principales de la Figura 32.

#### 4.3.3.2. Análisis de Varianza (ANOVA) para solubilidad de litio.

La Tabla 25 muestra el análisis de varianza, en el cual se particiona la variabilidad de solubilidad de litio en fracciones separadas para cada uno de los efectos, entonces prueba la significancia estadística de cada efecto comparando su cuadrado medio contra un estimado del error experimental. En este caso, tres efectos tienen un valor-P menor que 0.05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95.0%.

Tabla 25. Análisis de varianza para solubilidad de litio

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Concentración de HCl	2.14989	1	2.14989	551.08	0.0000
B: Tiempo de lixiviación	0.00942	1	0.00942	2.42	0.1951
AA	0.31350	1	0.31350	80.36	0.0009
AB	2.04490	1	2.04490	524.17	0.0000
BB	0.02280	1	0.02280	5.85	0.0729
Error total	0.01560	4	0.00390		
Total (corr.)	4.72056	9			

R-cuadrada = 99.6694 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 99.2562 por ciento

Error estándar del est. = 0.0624596

Error absoluto medio = 0.0342713

Estadístico Durbin-Watson = 2.79673 (P=0.9193)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.495985

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 99.6 % de la variabilidad en solubilidad de litio. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 99.2 %. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.0624596. El error medio absoluto (MAE) de 0.0342713 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si existe alguna correlación significativa basada en el orden en que se presentan los datos en el archivo. 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 %. La Figura 32 ilustra gráficamente los efectos en la solubilidad de litio respecto a los niveles de las dos variables experimentadas.

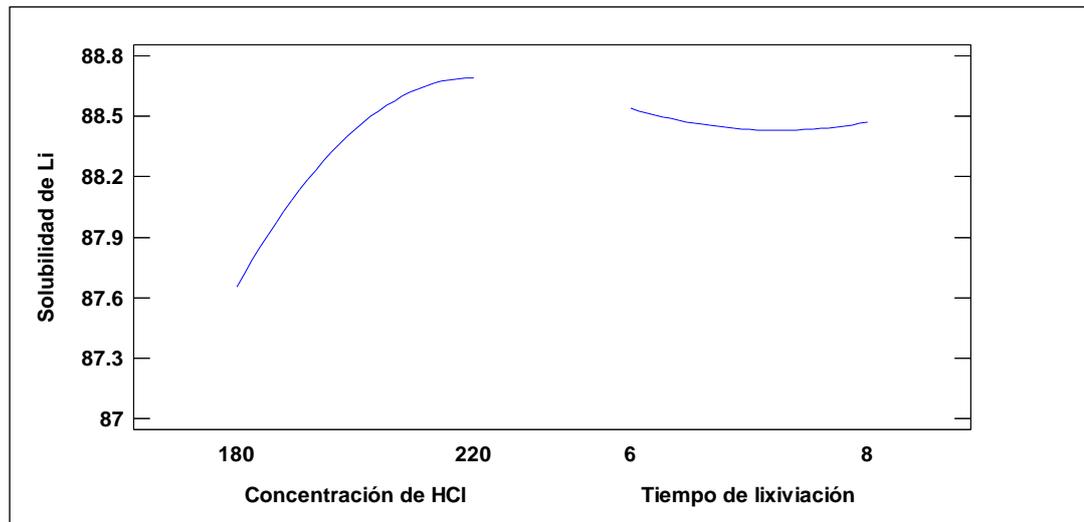


Figura 32. Gráfica de efectos principales para la solubilidad de litio.

El gráfico sobre el efecto de la concentración de HCl entre el nivel mínimo (180 g/L) y máximo (220 g/L) de la Figura 32, presenta un efecto positivo con una curva ascendente que incrementa aproximadamente en 1% la solubilidad de litio y se observa la tendencia lineal alrededor de 220 g/L de [HCl], lo que significaría concentraciones mayores al del nivel máximo presentaría leves incrementos de solubilidad en litio. Por otro lado, el gráfico siguiente muestra el efecto del tiempo de lixiviación entre el nivel mínimo (6 horas) y el nivel máximo (8 horas), donde el análisis estadístico nos indica una mínima tendencia descendente (decrece la solubilidad de litio), interpretación que corrobora a los resultados de cinética de lixiviación, por tanto, será preferible lixiviar a tiempos por debajo de 6 horas.

Técnicamente se puede elegir para un proceso metalúrgico industrial a la concentración de HCl como parámetro permanente en 220 g/L, por la máxima solubilidad que representa gráficamente, sin embargo, dependerá de la evaluación del costo de operación y si realmente el incremento del 1% en la solubilidad de litio justifica una mejor rentabilidad del Proceso.

#### 4.3.3.3. Coeficiente de regresión para solubilidad de litio.

Al igual que en el ANOVA, la Tabla 26 considera a todos los factores e interacciones existentes para encontrar un modelo matemático cuadrático ajustado a los resultados de las diez pruebas experimentales, del cual se ha obtenido seis valores estimados para los coeficientes de la ecuación cuadrática en la solubilidad del litio por el método de lixiviación directa con ácido clorhídrico.

Tabla 26. Coeficiente de la ecuación cuadrática del DCC

Coeficiente	Estimado
constante	10.7141
A: Concentración de HCl	0.538049
B: Tiempo de lixiviación	6.12691
AA	-0.000654696
AB	-0.03575
BB	0.0706267

Datos tomados del análisis estadístico con Statgraphics.

La ecuación de regresión que se ha ajustado a los datos se presenta con la siguiente ecuación del modelo cuadrático:

$$\text{Solubilidad de Li} = 10.7141 + 0.538049*A + 6.12691*B - 0.000654696*A^2 - 0.03575*A*B + 0.0706267*B^2$$

En donde, los valores de las variables están especificados en sus unidades codificadas.

Seguidamente, en la Figura 33 se presenta los gráficos de interacciones entre los dos factores experimentados además de las tendencias en la solubilidad del litio en base al modelo matemático ajustado por el software Statgraphics.

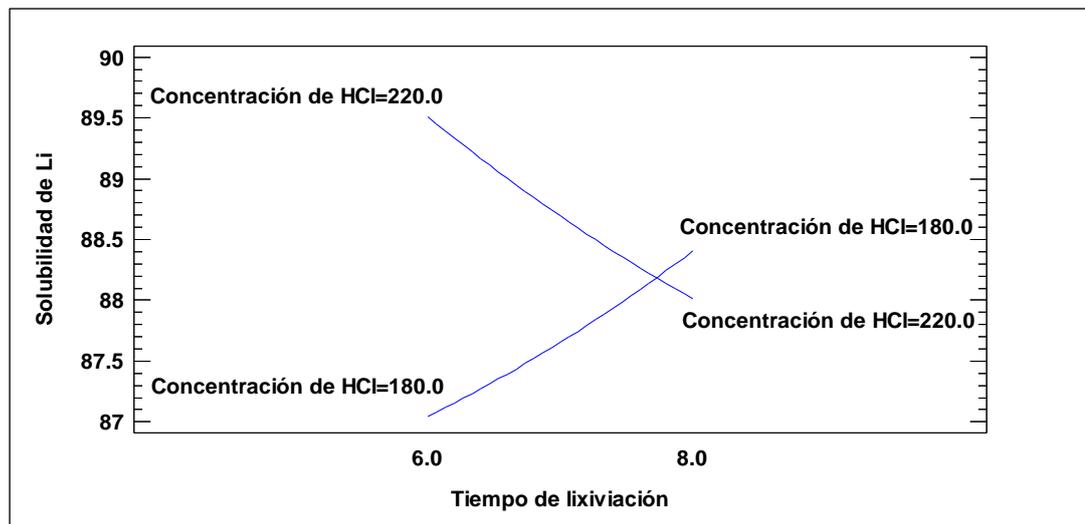


Figura 33. Gráfica de interacción para solubilidad de litio determinado por Statgraphics.

La interacción entre la concentración de HCl y tiempo de lixiviación es muy significativa, porque se logra incrementar ó reducir la solubilidad de litio de acuerdo al parámetro experimentando como se muestra en los gráficos de la Figura 33, donde

se visualiza que concentraciones de HCl de 220 g/L al nivel máximo (8 horas) del tiempo de lixiviación decrece la solubilidad del litio alrededor de 1.5 % respecto a un tiempo de lixiviación de 6 horas. En cambio, para una concentración de 180 g/L de HCl sucede lo contrario, entre las 6 a 8 horas se incrementa la solubilidad de litio aproximadamente en 1.5 %, data muy importante a la hora de tomar decisiones en futuras pruebas exhaustivas para un escalamiento industrial.

#### 4.3.3.4. Resultados estimados para solubilidad de litio.

La Tabla 27 presenta información acerca de los valores observados y estimados de las solubilidades de litio y también incluye los valores de los residuos (valor observado menos valor estimado), además se presentan los valores de los intervalos de confianza del 95.0% para la respuesta media.

Tabla 27. Resultados estimados para las 10 pruebas experimentales

Test Item	Valores porcentuales			Inferior 95.0% para Media	Superior 95.0% para Media
	Observado	Estimado	Residuo		
1	87.04	87.0447	-0.0046	86.9076	87.1818
2	89.49	89.5115	-0.0214	89.3744	89.6486
3	88.46	88.4060	0.0539	88.2689	88.5431
4	88.05	88.0128	0.0371	87.8757	88.1499
5	87.15	87.1781	-0.0281	87.0410	87.3152
6	88.64	88.6444	-0.0043	88.5073	88.7815
7	88.65	88.6248	0.0252	88.4877	88.7619
8	88.47	88.5277	-0.0577	88.3906	88.6648
9	88.49	88.4350	0.0550	88.3124	88.5576
10	88.38	88.4350	-0.0549	88.3124	88.5576

Valores estimados por Statgraphics respecto a los valores experimentados (observados).

Cada item corresponde a las 10 pruebas experimentales, donde los valores observados son los resultados de las solubilidades de litio calculado con balances metalúrgicos presentado en el Anexo A con Tabla A-5 y los valores estimados se determina con el modelo matemático cuadrático ajustado. El análisis estadístico también muestra los valores del residuo que son muy cercano al número cero lo que significa una desviación estándar con un valor de 0.041 y los valores mostrados en las dos últimas columnas son los rangos equidistantes (valores mínimos y máximos) al valor estimado de cada prueba. Además, Statgraphics representa gráficamente seis regiones estimadas para las solubilidades de litio dentro del área experimental como se muestra en la Figura 34.

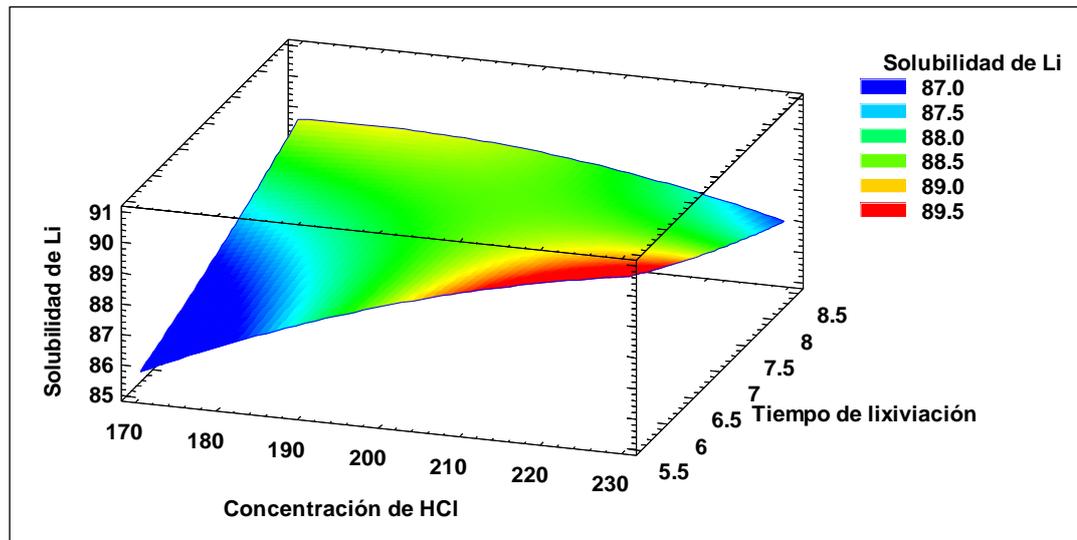


Figura 34. Superficie de respuesta estimada para la solubilidad de litio.

Los valores estimados que expresaron un alto grado de confianza, nos muestra claramente las regiones de menor y mayor solubilidad de litio que se puede interpretar de la siguiente manera: para mayores concentraciones de HCl será necesaria un tiempo de lixiviación por debajo del nivel mínimo propuesto y alcanzar la mayor solubilidad de litio por encima del 89 %, porque mayores tiempos de lixiviación reduce la solubilidad del litio, sin embargo, para concentraciones de HCl mucho menores, se requiere de mayores tiempos de lixiviación para incrementar ligeramente la solubilidad de litio. Finalmente se puede notar en el gráfico que la solubilidad de litio se encuentra muy cercano a la máxima extracción de litio porque las diferencias entre el valor mínimo y máximo de solubilidades solo difiere aproximadamente en 2.5 %, futuras pruebas para incrementar y alcanzar un nivel mucho más óptimo de procesamiento metalúrgico se recomendaría proponer rangos alrededor de 230 g/L de HCl con tiempos de lixiviación por debajo de 5.5 horas.

#### 4.3.3.5. Camino de máximo ascenso para solubilidad de litio.

El objetivo del camino de máximo ascenso es la de predecir solubilidades de litio en base al modelo matemático cuadrático, si éste es aceptado con un alto grado de confianza permitirá testear pruebas de simulación a diferentes valores de las dos variables propuestas y si buscamos una predicción para lograr incrementar la extracción de litio se puede analizar automáticamente con el control de una sola variable, en este caso fue la concentración de HCl y Statgraphics determinó cuanto tendrá que cambiar el factor tiempo de lixiviación para mantenerse en el trayecto del

máximo ascenso. El Software también calcula la solubilidad estimada de litio en cada uno de los puntos del trayecto y como resultado se logra superar el 90% de solubilidad de litio como se muestra en la Tabla 28, donde los valores estimados con mayor solubilidad de litio podrían corroborarse con pruebas experimentales puntuales manteniendo las variables de operación de la simulación.

Tabla 28. *Camino hacia la máxima solubilidad de litio*

Test Simulación	Concentración de HCl (g/L)	Tiempo de lixiviación (hr)	Predicción Solubilidad de Li (%)
1	200.0	7.000	88.43
2	205.0	6.931	88.56
3	210.0	6.743	88.73
4	215.0	6.460	89.00
5	220.0	6.124	89.40
6	225.0	5.762	89.93
7	230.0	5.389	90.58

Resultados estimados por Statgraphics.

La Tabla 28 despliega el trayecto de máximo ascenso para la solubilidad de litio y se ha generado siete puntos variando la concentración de HCl en incrementos de 5 g/L y los valores del factor tiempo de lixiviación (propuesto automáticamente por Statgraphics) decrece a mayores incrementos; la primera simulación inicia del centro de la región experimental y consecuentemente se presentan seis simulaciones para lograr incrementar la respuesta estimada de disolución del litio desde 88.43 % hasta un máximo de 90.58 %, en la Figura 35 gráficamente se muestra las diferentes regiones entre rangos de solubilidad del litio dentro de los valores simulados.

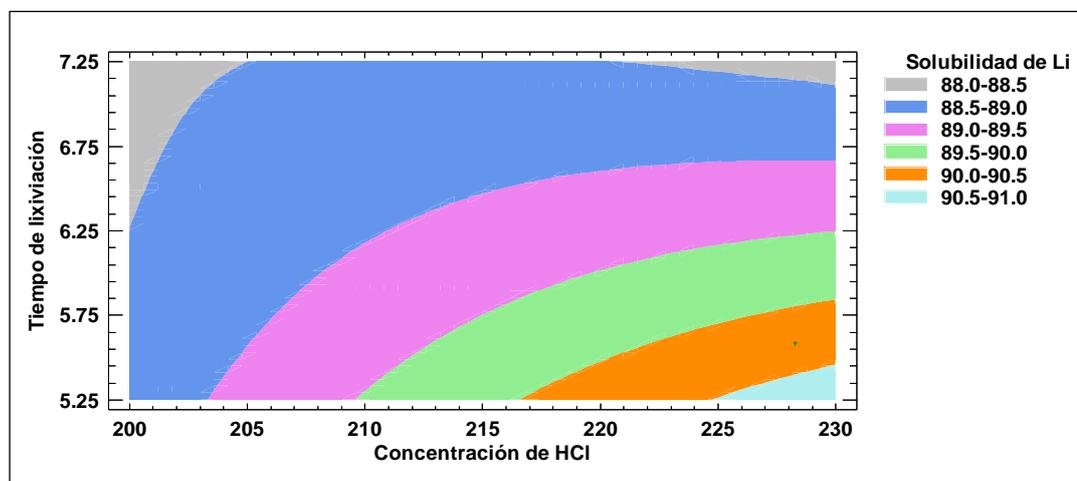


Figura 35. Contornos de superficie de respuesta estimada para la solubilidad de litio.

Una vez más, el gráfico de la Figura 35 muestra la incidencia directa del tiempo de lixiviación sobre la concentración de HCl separada por diferentes regiones de solubilidades de litio, donde una concentración más elevada requiere un menor tiempo de lixiviación, lo que hace aún más interesante al método de lixiviación directa con ácido clorhídrico porque tiempos relativamente cortos de lixiviación incrementan la capacidad de tratamiento industrial o reducen el número de reactores de lixiviación, lo que significa menores costos de capital y de operación, que se podría definir en un estudio preliminar económico (PEA).

#### 4.3.3.6. Optimizar respuesta para maximizar la solubilidad de litio

Statgraphics determinó el valor más óptimo en el diseño compuesto central como se ilustra en la Tabla 29, en donde se ha logrado una máxima extracción de litio estimado en 90.26 % sobre la región experimental, con los valores más óptimos dentro del rango de cada factor propuesto.

Tabla 29. Optimización de los factores propuestos

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Concentración de HCl	171.71	228.28	228.28
Tiempo de lixiviación	5.58	8.41	5.58

Valores óptimos del mejor punto del diseño por Statgraphics.

Experimentalmente no se han realizado éstas pruebas, es aquí la importancia del DCC que puede predecir con bastante exactitud solubilidades de litio dentro de la región experimentada, del cual Statgraphics define como valores óptimos de [HCl] a 228.28 g/L con 5.58 horas de lixiviación para obtener una máxima solubilidad de litio superando el 90 %, este valor podría ser comparado al 89.49% de solubilidad de litio encontrada experimentalmente a concentraciones de 220 g/L [HCl] con 6 horas de lixiviación, lo que reafirma la interacción directa del tiempo respecto a la concentración de ácido.

Definitivamente, el uso de programas estadísticos es muy importante sobre todo el MSR que refuerza resultados previos y define los valores de las variables operativas en una investigación metalúrgica, donde el metalurgista deberá conocer, analizar e interpretar datos estadísticos y usarlo adecuadamente dentro del entorno de su investigación para lograr el desarrollo de un proceso de tratamiento metalúrgico, como podría ser una planta piloto y finalmente escalar a una planta industrial.

#### 4.4. MÉTODO DE LIXIVIACIÓN DIRECTA CON ÁCIDO SULFÚRICO

Ante los resultados de numerosas pruebas metalúrgicas internas del proyecto Falchani y con diferentes muestras del depósito Falchani, se logró identificar tres variables muy importantes para lograr una máxima extracción de litio alrededor de 90 %, estas variables influyentes al igual que el método de lixiviación con HCl fueron: la concentración, temperatura y tiempo de lixiviación.

Es así que la muestra preparada del presente estudio, fue experimentado con dos pruebas puntuales a diferente concentración de ácido sulfúrico y manteniendo como constantes los demás parámetros de operación, los resultados se revelan en la Tabla 30.

Tabla 30. *Lixiviación directa con ácido sulfúrico a diferente concentración*

Test Código	Concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/L)	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (kg/t)	Solubilidad de metales (%)				
			Li	Cs	Rb	Fe	Al
TS-01	300	162	88.0	81.0	68.1	86.9	38.2
TS-02	240	149	83.5	76.3	64.1	79.9	32.3

Solubilidad de metales a 92°C durante 12 horas de lixiviación y dilución en 2.

Los resultados de lixiviación con ácido sulfúrico a una concentración inicial de 300 g/L responde con una extracción en litio de 88.0 % muy cercano a las extracciones logrado con HCl y también se ha logrado similares extracciones en cuanto al cesio y rubidio con solubilidades de 81.0 % y 68.1 % respectivamente. Sin embargo, el resultado para una menor concentración de ácido sulfúrico de 240 g/L, responde con un descenso en la solubilidad de todos los metales, comportamiento equivalente a las pruebas con HCl, donde el proceso requiere un medio ácido relativamente fuerte para lograr buenas extracciones de los metales alcalinos.

Los elementos contaminantes (Fe y Al) de la solución preñada de lixiviación, también son muy similares a las encontradas en la Lixiviación con HCl, como se podrá observar y comparar en los resultados del ensayo multielemental de soluciones y residuos sólidos en el Anexo B; la Tabla B-9 con Tabla B-11 y Tabla B-10 con Tabla B-12 respectivamente. Además, se presenta el balance metalúrgico de la lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el Tabla A-6 del Anexo A, del cual es importante identificar la reducción de peso final de la muestra sólida respecto al inicial que son equivalentes a las de lixiviación con HCl y en efecto significaría que ambos ácidos disuelven los mismos tipos de minerales dejando a la ganga (feldespatos, cuarzo y otros insolubles) inertes durante la lixiviación.

#### 4.4.1. Descripción conceptual para el tratamiento de tobas litíferas.

La lixiviación ácida en caliente con HCl ó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> son alternativas con mayor extracción de Li, Cs y Rb; entonces se presenta un concepto de tratamiento metalúrgico para las tobas litíferas con una breve descripción de la secuencia de procesamiento para una planta de beneficio, de modo que se presentan las siguientes secciones.

- *Sección Chancado:* Las tobas litíferas de mina ingresarán a la chancadora giratoria para reducir los tamaños de partícula a un tamaño máximo de hasta 8 pulgadas.
- *Sección Molienda:* El producto del chancado más agua será alimento de un molino SAG y molienda secundaria con molino de bolas para lograr un producto de 80% <150 micrones de tamaño de partícula con un equipo de ciclones.
- *Sección Lixiviación:* La pulpa de molienda (Overflow del nido de ciclones) será mezclado con ácido (HCl ó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) que ingresará a una serie de tanques agitadores anticorrosivos con temperatura entre 90 a 95°C para disolver los aluminosilicatos de litio y lograr la solubilidad de litio en 6 horas de lixiviación con HCl ó 12 horas de lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; finalizada la lixiviación existirán reactores para enfriar la pulpa hasta temperatura cercana al ambiente.
- *Sección separación Sólido - Líquido:* La pulpa después del tiempo de residencia en la etapa de lixiviación será alimentado a los filtros de banda de alta capacidad para la separación de sólido líquido y la obtención de solución pregnant, este producto será tratado en un estudio posterior de purificación, concentración y precipitación de carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) grado batería.

La descripción de las diferentes secciones se representa en la Figura 36 con un diagrama de bloques conceptual, donde se muestran los equipos más relevantes para el tratamiento de tobas litíferas por el método de lixiviación ácida en caliente.

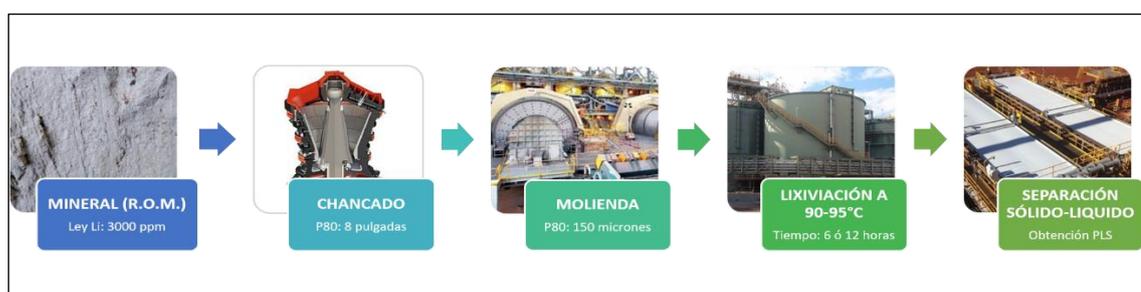


Figura 36. Diagrama de bloques conceptual por el método de lixiviación directa con HCl o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para el tratamiento de tobas litíferas.

#### 4.5. COMPARACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los métodos de lixiviación para la extracción de litio como producto principal, además de cesio y rubidio como subproductos respondieron mejor por los métodos de lixiviación ácida con HCl ó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sin embargo el método de intercambio iónico por tostación podría considerarse atractivo por las bajas impurezas en las soluciones pregnant, en cambio, se descarta completamente el método de yeso y caliza por la respuesta casi nula en la extracción de los metales alcalinos de interés, notándose claramente necesaria la presencia del Na<sup>+</sup> como se demostró en el resultado de la mezcla de carbonato sódico con yeso. Por tanto, los mejores resultados de lixiviación de los metales alcalinos de interés del presente estudio se comparan en la Tabla 31, dónde se muestra las máximas solubilidades alcanzadas por cada método investigado consideradas a una misma granulometría P80 150 micrones.

Tabla 31. *Comparación de las tasas máximas de extracción de Li, Cs y Rb por los métodos propuestos*

Extracción de Metales	Tostación y Lixiviación con agua		Lixiviación en caliente	
	Yeso y Caliza	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Litio	2.9	73.3	89.5	88.0
Cesio	6.9	5.7	85.5	81.0
Rubidio	1.8	11.8	72.7	68.1

Solubilidades de Li, Cs y Rb a granulometría de 80%<150 micrones.

Los resultados comparativos de la Tabla 31 muestra que el método de lixiviación con HCl es levemente superior al método de lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, además requiere de la mitad del tiempo de lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, esta cinética de lixiviación experimentalmente rápida puede ser relevante a escala industrial porque el tiempo de reacción es directamente proporcional al consumo de energía, por lo que un análisis cuidadoso con datos adicionales debe ser determinante para seleccionar la mejor alternativa de procesamiento, además se deberá evaluar los costos de reactivos, el abastecimiento, los riesgos y entre otros aspectos, como también se deberá seleccionar el método más amigable con el medio ambiente.

Sin embargo, en el presente estudio enfocándonos en la eficiencia de extracción de litio se elige al método de lixiviación directa con HCl para crear un diagrama de flujo conceptual sobre el procesamiento metalúrgico de tobas litíferas del depósito Falchani

que se presenta en la Figura 37, dónde finalmente podemos visualizar una ruta de tratamiento hasta la obtención del carbonato de litio.

La ruta de tratamiento de tobas litíferas se simplifica en una lixiviación con ácido clorhídrico en rango de temperaturas de 90 a 95°C, seguida de una filtración para la separación de la solución preñada (PLS), que sería alimento de una extracción por solventes o intercambio iónico para la extracción de del catión litio y en una re-extracción con ácido sulfúrico se obtendría una solución concentrada y purificada de sulfato de litio, a esta solución se agregaría carbonato de sodio a temperaturas de PLS entre 95 a 100°C por su la baja solubilidad del carbonato de litio y este producto sólido obtenido dependiendo de su pureza podría ser refinado para lograr un producto comercial grado batería con una pureza superior al 99.5 %.

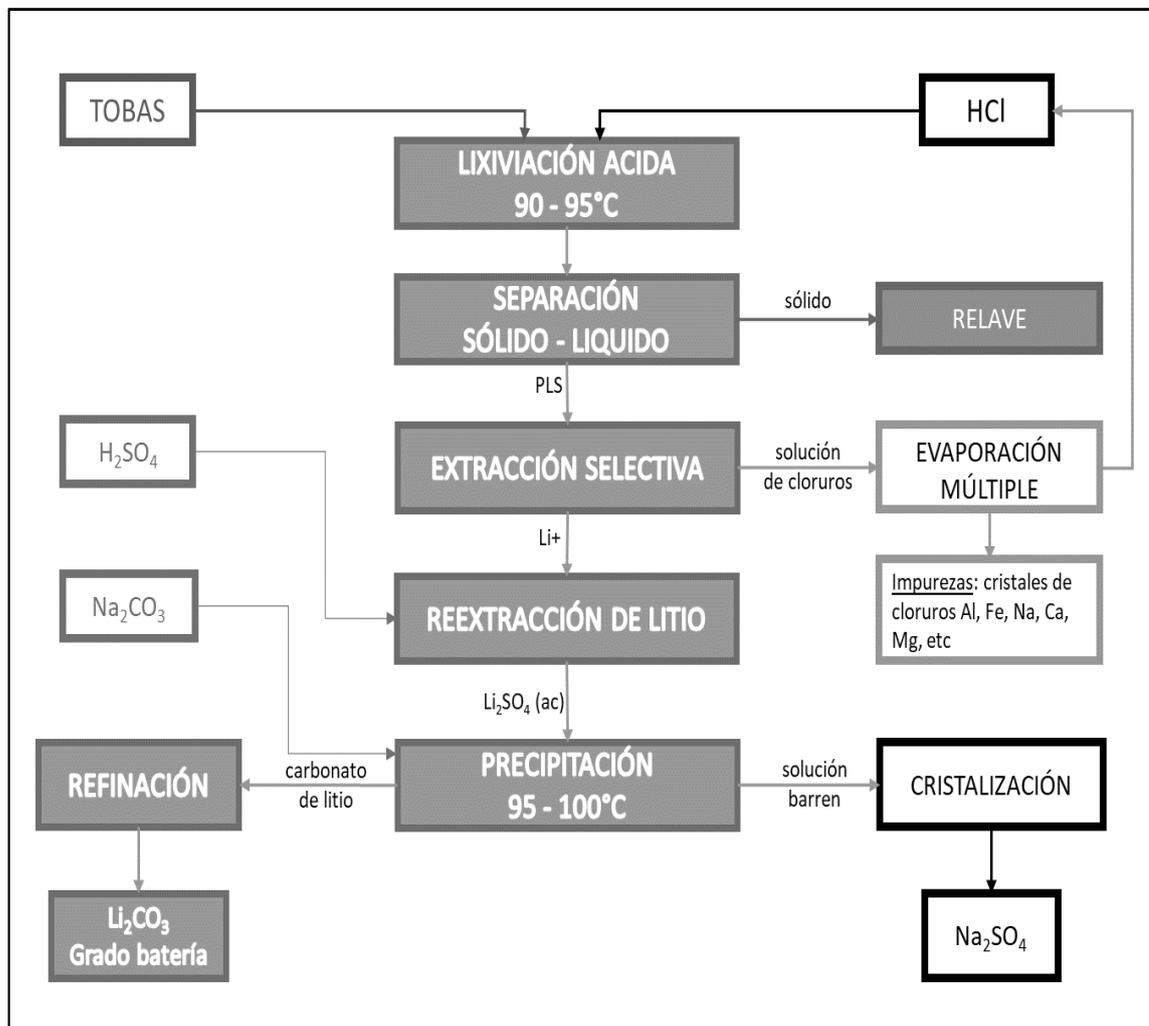


Figura 37. Diagrama de flujo conceptual para el tratamiento de tobas litíferas mediante lixiviación con ácido clorhídrico.



## V. CONCLUSIONES

El estudio de investigación ha conseguido altas y bajas tasas de extracción de litio por los métodos de lixiviación propuestos, siendo la tostación con yeso y caliza el método menos adecuado para el proceso de lixiviación de tobas litíferas, en donde sólo se extrae 3 % de litio, en cambio, el método de intercambio iónico con sulfato de sodio ha alcanzado extracciones de litio considerables cerca del 75 %, sin embargo, las mejores tasas de extracción de litio se ha logrado con el método de lixiviación directa con ácido clorhídrico y lixiviación directa con ácido sulfúrico, estas lixivitaciones ácidas respondieron con extracciones de litio alrededor del 90 %.

El sulfato de sodio fue el aditivo más eficiente en la tostación para la conversión de silicatos de litio a un compuesto soluble en agua y con diferentes baterías de pruebas metalúrgicas, se evaluó los efectos de cada variable, donde se logró definir los parámetros operativos para este proceso, como son: tamaño de partícula con P80 de 150 micrones, 300 kg/t de dosis de sulfato, 60 minutos de tostación a 900°C y lixiviación con agua a temperatura ambiente durante 60 minutos.

Los parámetros de operación en una lixiviación ácida para una máxima extracción de litio por el método de lixiviación directa con ácido clorhídrico o sulfúrico fueron determinadas a una concentración inicial de 220 y 300 g/L respectivamente y una cinética de lixiviación máxima de 6 horas para una lixiviación con ácido clorhídrico, en caso de una lixiviación con ácido sulfúrico requiere el doble del tiempo al del HCl y la temperatura de lixiviación para ambos métodos oscila alrededor del punto de ebullición del agua. Los consumos de ácido equivalente para una lixiviación con ácido clorhídrico o sulfúrico respondieron con 150 y 165 kg/t respectivamente, que son consumos relativamente altos por la variedad de cationes disueltos que podrían ser tratados por métodos convencionales en una siguiente etapa de purificación, concentración y precipitación.

La extracción de los subproductos de cesio y rubidio respondieron con solubilidades máximas al alrededor de 80 y 70 % respectivamente y el comportamiento de estos metales alcalinos responden simultáneamente a las respuestas de litio con los diferentes parámetros experimentados. Por otra parte, los contaminantes presentes en las soluciones PLS fueron muy similares en la lixiviación con ácido clorhídrico y sulfúrico,



deduciendo que ambos ácidos disuelven al mismo compuesto de litio, cesio y rubidio, sin embargo para una lixiviación con agua previa tostación con sulfato de sodio se identifica claramente los pocos cationes contaminantes en la solución pregnant.

Con el uso de Statgraphics se ha analizado estadísticamente algunos parámetros operativos del método de intercambio iónico con sulfato de sodio y también del método de lixiviación directa con ácido sulfúrico, del cual se logró identificar interacciones entre dosis de sulfato de sodio con temperatura de tostación y concentración inicial de HCl con el tiempo de lixiviación respectivamente. Además, los resultados corroboraron y reforzaron las pruebas que antecedian con pequeños incrementos en las proyecciones para la solubilidad de litio. Adicionalmente, se ha logrado crear diagramas de bloques conceptuales con dos rutas de tratamiento metalúrgico de tobas litíferas tanto para una lixiviación ácida directa o una lixiviación con agua previa tostación con sulfato de sodio, También se ha conseguido proponer un diagrama de flujo conceptual para el tratamiento de tobas volcánicas hasta la obtención del carbonato de litio como producto comercial. En definitiva, las pruebas metalúrgicas del presente estudio demostraron que es posible la extracción de litio alojado en rocas de tobas volcánicas y además las extracciones de cesio y rubidio hacen más atractivo el desarrollo del Proyecto Falchani.



## VI. RECOMENDACIONES

1. Corroborar las buenas extracciones de litio por los métodos más efectivos con una batería de pruebas de lixiviación a diferentes muestras de tobas litíferas del depósito Falchani y evaluar si existe algún comportamiento diferente a los resultados del presente estudio.
2. Completar pruebas exhaustivas de lixiviación ácida con HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y lograr un factor de escalamiento para una planta piloto o industrial con el uso de software estadístico y además éstas pruebas serian consideradas para desarrollar el estudio económico preliminar del tratamiento de tobas litíferas del proyecto Falchani.
3. Complementar estudios por el método de lixiviación a presión con diferentes agentes lixiviantes (ácido diluido, soda caústica, carbonato de sodio, acetato de sodio, etc) pero será muy importante considerar parámetros de operación a nivel de escalamiento industrial en base a tecnologías existentes del mercado actual.
4. Realizar estudios de pre-concentración con tecnologías adecuadas para el tipo de mineral de grano fino y lograr incrementar las leyes de litio, cesio y rubidio con el objetivo de reducir los costos de operación del proceso de lixiviación y además probablemente se lograría reducir los contaminantes de la solución PLS.
5. Continuar con la segunda etapa de purificación, concentración y precipitación de litio a partir de las soluciones PLS obtenidas; se propone para una fase de extracción de litio el uso de membranas, intercambio iónico o extracción por solventes y una fase de re-extracción con ácido sulfúrico para facilitar la precipitación de litio grado batería como producto comercial.



## VII. REFERENCIAS

- Amer, A. M. (2008). The hydrometallurgical extraction of lithium from Egyptian Montmorillonite-type clay. *Journal of Minerals*, 60(10), 55-57.
- Anovitz, L. M., Blencoe, J. G., & Palmer, D. A. (2006). *US Patent No. 0171869 A1*.
- Anovitz, L. M., Blencoe, J. G., & Palmer, D. A. (2007, September 13). *US Patent No. 103083*.
- Averill, A., & Olson, D. (1977). A review of extractive process for lithium from ores and brines. *Energy*, 3(3), 305-313.
- Brandt, F., & Haus, R. (2010). New concepts for lithium minerals processing. *Minerals Engineering*, 23(8), 659-661.
- Burkert, G. M., & Ellestad, R. B. (1970). *US Patent No. 3523751*.
- Buyukburc, A., Maraslioglu, D., Bilici, M. S., & Koksall, G. (2006). Extraction of lithium boron clays by using natural and waste materials and statistical modelling to achieve cost reduction. *Minerals Engineering*, 19(5), 515-517.
- Casarett, L. J., & Doull, J. (1987). *Toxicology The Basic Science of Poisons* (Sixth ed.). New York: McGraw-Hill.
- Chiranjib, K. G. (2003). *Chemical Metallurgy: Principles and Practice*. India: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA.
- Chmielnicka, J., & Nasiadek, M. (2003). The trace elements in response to lithium intoxication in renal failure. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55(2), 178-183.
- COCHILCO. (2017). *Mercado internacional del litio y su potencial en Chile*. Chile: Comisión Chilena del Cobre.
- Comer, E. P. (1978). The lithium industry today. *Energy*, 3(3), 237-240.
- Conde, M. R. (2004). Properties of aqueous solutions of lithium and calcium chlorides: formulations for use in air conditioning equipment design. *International Journal of Thermal Sciences*, 43(1), 367-382.



- Coulson, J. M., & Richardson, J. F. (1996). *Chemical Engineering-Particle Technology and Separation Process*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Distin, P. A., & Philips, C. V. (1982). The acid extraction of lithium from the granites of South West England. *Hydrometallurgy*, 9(1), 1-14.
- Ebensperger, A., Maxwell, P., & Moscoso, C. (2005). The lithium industry: Its recent evolution and future prospects. *Resource Policy*, 30(3), 218-231.
- Ellenhorn, M. J., & Barceloux, D. G. (1988). *Medical Toxicology: Diagnosis and Treatment of Human Poisoning*. New York: Elsevier.
- Epstein, J. A., Feist, E. M., Zmora, J., & Marcus, Y. (1981). Extraction of lithium from the Dead Sea. *Hydrometallurgy*, 6(3-4), 269-275.
- Freeman, M. P., & Freeman, S. A. (2006). Lithium: clinical considerations in internal medicine. *American journal of medicine*, 119, 478-481.
- Garrett, D. E. (2004). *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*. Oxford: Elsevier.
- Grady, H. R. (1980). Lithium metal for the battery industry. *Journal of Power Sources*, 5(1), 127-135.
- Gruber, P., & Medina, P. (2010). Global Lithium Availability: a Constraint for Electric Vehicles. *Natural Resources and Environment*.
- Habashi, F. (1997). *Handbook of extractive metallurgy* (Vol. IV). New York: Wiley-VCH.
- Jackson, E. (1986). *Hydrometallurgical Extraction and Reclamation*. Chichester: Ellis Horwood Ltd.
- Jandová, J., Dvorák, P., & Vu, H. N. (2010). Processing of zinnwaldite waste to obtain  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . *Hydrometallurgy*, 103(1), 12-18.
- Jandová, J., Vu, H. N., Belková, T., & Dvorák, P. (2008). Lithium extraction from zinnwaldite wastes using the gypsum method. *Acta Metallurgica Slovaca*, 14(1), 101-105.



- Kamiensiki, C. W., McDonald, D. P., Stark, M. W., & Papcun, J. R. (2005). *Lithium and lithium compounds* (Vol. 15). (J. W. Sons, Ed.) New Jersey: Encyclopedia of Chemical Technology.
- Karavaiko, G. I., Krutsko, V. S., Mel'nikova, E. O., Avakyan, Z. A., & Ostroushko, Y. I. (1980). Role of microorganisms in spodumene degradation. *Mikrobiologiya*, 49, 547-551.
- Karell, E. J., Grourishankar, K. V., Smith, J. L., Chow, L. S., & Redey, L. (2001). Separation of actinides from LWR spent fuel using molten-salt-based electrochemical processes. *Nuclear Technology*, 136(3), 342-352.
- Kjølholt, J., Stuer-Lauridsen, F., Skibsted Mogensen, A., & Havelund, S. (2003). *The Elements in the Second Rank - Lithium*. Copenhagen, Denmark: Miljoministeriet.
- Kondás, J., & Jandová, J. (2006). Lithium extraction from zinnwldite waste after gravity dressing of Sn-W ores. *Acta Metallurgica Slovaca*, 12(1), 197-202.
- Lagos, S., & Becerra, R. (2005). Methodology for the recovery of lithium from lithium titanate. *Journal of Nuclear Materials*, 347(1-2), 134-139.
- Léonard, A., Hantson, P., & Gerber, G. B. (1995). Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of lithium compounds. *Mutation Research*, 131-137.
- Levenspiel, O. (1972). *Chemical Reaction Engineering*. New York: Wiley-VCH.
- Litovitz, T. L., Clark, L. R., & Soloway, R. A. (1994). 1993 Annual report of the American Association of Poison Control Centers Toxic Exposure Surveillance System. *The American Journal of Emergency Medicine*, 12(5), 546-548.
- Mcketta, J. J. (1988). *Lithium and lithium compounds* (Vol. 28). New York: Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Marcel Dekker.
- Mohammad, R. B., Gholamhossein, G., Hasan, S., & Habibollah, T. (2016). *Selective Extraction of lithium from low-grade Gypsiferous Clays by reduction of Calcium and Magnesium content in the pregnant leach solution (PLS)*. Yamunanagar, Haryana, India.: International Academic Institute for Science and Technology.



- Nogueira, C. A. (2014). Comparison of Processes for Lithium Recovery from Lepidolite by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Digestion or HCl Leaching. *Proceedings of the International Conference on Mining, Material and Metallurgical Engineering Prague, Czech Republic*. 72, pp. 1-4. Lisboa, Portugal: Laboratório Nacional de Energia e Geologia IP (LNEG).
- Nogueira, C. A. (2014). *Processos minero-metalúrgicos para a recuperação de lítio de minérios pegmatíticos*. Estrada do Paço do Lumiar, Lisboa, Portugal: Laboratório Nacional de Energia e Geologia IP (LNEG).
- Ober, J. A. (2007). Lithium, Minerals Yearbook-2006. *U.S. Geological Survey*, 44.1-44.7.
- Plateau Energy Metals. (2019). *Plateau Energy Metals Inc.* Retrieved from <http://plateauenergymetals.com>
- Price, L. H., & Heninger, G. R. (1964). Lithium in the treatment of mood disorders. *Drug Ther*, 331, 591-598.
- Rezza, I., Salinas, E., Calvente, V., Benuzzi, D., & Sanz de Tosetti, M. I. (1997). Extraction of lithium from spodumene by bioleaching. *The Society for Applied Bacteriology*, 25, 172-176.
- Roering, C., & Gevers, T. W. (1964). Lithium and Beryllium-bearing pegmatite in Karibib district. *Geology Society of South Africa*, 2, 463-495.
- Rossi, G., & Ehrlich, H. (1990). Other bioleaching processes. In E. E. C.L., *In Microbial Mineral Recovery* (pp. 158-159). USA: McGraw-Hill Inc.
- Sarraf-Mamoory, R., Nadery, S., & Riahi-Noori, N. (2007). The effect of precipitation of lithium fluoride (LiF) nano-powder. *Chemical Engineering communications*, 198(8), 1022-1028.
- Schrauzer, G. N. (2002). Lithium: Occurrence, Dietary Intakes, Nutritional Essentiality. *Journal of the American College of Nutrition*, 21(1), 14-21.
- Siame, E. (2011). *Recovery of lithium from china clay waste using a combination of froth flotation, magnetic separation, roasting and leaching*. University of Exeter UK: (Thesis).



- Sitando, O. (2012). *Beneficiation of zimbabwean petalite: extraction, purification and compound synthesis*. University of Pretoria, South Africa: (Thesis).
- Stern, R. (1995). Lithium in the treatment of mood disorders. *New England Journal of Medicine*, 332, 127-128.
- Takeno, N. (2005). *Atlas of Eh-pH diagrams: Intercomparison of thermodynamic databases*. Geological Survey of Japan Open File Report No.419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments, Japan.
- USGS. (2018). Mineral Commodity Summaries: Lithium. *U. S. Geological Survey*, 98-99.
- USGS. (2020). Mineral Commodity Summaries: Lithium. *U. S. Geological Survey*, 98-99.
- Vandevivere, P., Welch, S. A., Ullman, W. J., & Kirchman, D. L. (1994). Enhanced dissolution of silicate minerals by bacterial at near-neutral pH. *Microbial Ecology*, 27, 241-251.
- Weiner, M. L. (1991). *Overview of lithium toxicology In: Schrauzer, G.N., Klippel, K.F.(Eds.), Lithium in Biology and Medicine. Hydrogen Substitution in Lithium-Aluminosilicates*. Weinheim: VCH Verlag.
- Wietelmann, U., & Bauer, R. J. (2003). *Lithium and lithium compounds* (Vol. 20). Weinheim, Germany: WILEY-VCH.
- Zhang, P., Yokoyama, T., Itabashi, O., Suzuki, T. M., & Inoue, K. (1998). Hydrometallurgical process for the recovery of metal values from spent lithium-ion secondary batteries. *Hydrometallurgy*, 47(2-3), 259-271.



1

## **ANEXOS**



## **ANEXO A: BALANCE METALÚRGICO**

En el siguiente anexo se considera los balances metalúrgicos de los resultados experimentales más relevantes en la extracción del litio, medida por el porcentaje de solubilidad de litio; lo mismo aplicaría para los subproductos cesio y rubidio como también para los contaminantes, solamente remplazando las leyes (soluciones y residuos) de cada elemento a evaluar, resaltando que el aluminio y hierro se encuentran en mayor proporción en las soluciones PLS obtenidas por el método de lixiviación ácida en caliente con HCl ó  $H_2SO_4$ .

Tabla A-1. Balance metalúrgico de Pruebas a diferente temperatura de tostación de la mezcla (tobas y sulfato de sodio)

Test	Temperatura de Tostación °C	Peso de sólidos en Lixiviación		Solución Pregnant (PLS)			Leyes de Lito		Ley cabeza		Solubilidad de Lito	
		Inicial g	Final g	mL	pH	mV	Solución mg/L	Residuo ppm	Calculada ppm	Calculada ppm	Lito %	%
TOS-21	400	50	41.45	150	7.11	-31.8	2	3658	3040			0.23
TOS-22	600	50	41.50	150	5.66	50.0	23	3465	2945			2.36
TOS-23	800	50	41.62	150	4.64	107.8	432	2469	3351			38.67
TOS-24	850	50	41.79	150	4.16	130.2	580	1492	2987			58.25
TOS-25	875	50	41.91	150	3.78	152.0	684	1032	2917			70.35
TOS-26	925	50	42.26	150	3.93	143.2	705	1038	2992			70.68
TOS-27	1000	50	42.93	150	5.01	89.1	758	1246	3344			68.01

Parámetros permanentes: Dosis de  $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 200 \text{ kg/t}$ ; Tamaño de partícula antes de calcinación P80 = 150 micrones; Lixiviación con agua a temperatura ambiente.

Tabla A-2. Balance metalúrgico de pruebas con diseño factorial  $2^2+2P$  aplicado al método de intercambio iónico por tostación con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Test	Dosis de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ kg/t	Temperatura de tostación °C	Tiempo de tostación min	Peso de sólidos en Lixiviación		Solución Pregnant (PLS)			Leyes de Lito		Ley cabeza		Solubilidad de Lito	
				Inicial g	Final g	mL	pH	mV	Solución mg/L	Residuo ppm	Calculada ppm	Calculada ppm	Lito %	%
DF-01	200	900	60	50	41.96	150	4.02	145.5	704	1057	2999			70.42
DF-02	300	900	60	50	38.62	150	3.72	163.3	658	929	2692			73.34
DF-03	200	950	60	50	41.94	150	4.15	138.4	716	1163	3124			68.77
DF-04	300	950	60	50	38.74	150	3.75	161.8	684	995	2823			72.69
DF-05	200	900	90	50	42.14	150	3.95	150.0	733	929	2982			73.74
DF-06	300	900	90	50	38.86	150	3.70	164.2	664	967	2744			72.61
DF-07	200	950	90	50	42.53	150	4.28	131.0	710	1108	3072			69.33
DF-08	300	950	90	50	39.10	150	3.83	156.6	669	906	2715			73.91
DF-09	250	925	75	50	40.36	150	3.74	162.1	686	976	2846			72.32
DF-10	250	925	75	50	40.35	150	3.75	161.5	680	1008	2853			71.49

Parámetros permanentes: Tiempo de lixiviación con agua = 1 hr; Tamaño de partícula antes de calcinación P80 = 150 micrones.

Tabla A-3. Balance metalúrgico de pruebas a diferente concentración de HCl y diferente temperatura de lixiviación con ácido clorhídrico

Test	Concentración de HCl	Temperatura de Lixiviación	Peso de sólidos en Lixiviación		Solución Pregnant (PLS)			[HCl]		Leyes de Lito		Ley cabeza Calculada	Solubilidad de Lito
			Inicial	Final	mL	pH	mV	Final	g/L	Solución	Residuo		
ORT-01	161	55	100	93.58	201	-0.21	375.5	127	763	1843	3254	47.01	
ORT-02	191	55	100	92.93	200	-0.24	377.3	151	946	1455	3245	58.34	
ORT-03	161	85	100	90.05	202	-0.21	375.5	104	1330	650	3269	82.09	
ORT-04	191	85	100	89.46	200	-0.23	386.3	128	1400	518	3270	85.83	
ORT-05	154	70	100	92.11	200	-0.21	369.2	110	1060	1294	3315	64.04	
ORT-06	197	70	100	90.97	200	-0.23	386.2	145	1230	924	3299	74.52	
ORT-07	176	49	100	94.04	200	-0.22	376.1	146	709	1992	3293	43.12	
ORT-08	176	91	100	89.50	200	-0.2	384.4	112	1410	493	3268	86.50	
ORT-09	176	70	100	91.24	201	-0.21	370.1	127	1160	1045	3281	70.94	

Parámetros permanentes: Tiempo de Lixiviación = 6 hr; Tamaño de partícula P80 = 150 micrones.

Tabla A-4. Balance metalúrgico de pruebas de cinética de lixiviación de lito con ácido clorhídrico (HCl)

Test	Tiempo de Lixiviación	Peso de sólidos en Lixiviación		Solución Pregnant (PLS)			Concentración de HCl		Consumo de HCl		Leyes de Lito		Ley cabeza Calculada	Solubilidad de Lito
		Inicial	Final	mL	pH	mV	Inicial	Final	Final	g/L	Solución	Residuo		
CLOS-03	3	200	180.58	400	-0.23	386.3	191	135	112	1310	712	3263	80.30	
CLOS-06	6	200	178.93	400	-0.21	384.8	191	126	131	1420	464	3255	87.25	
CLOS-09	9	200	178.40	400	-0.20	384.4	191	123	137	1500	457	3408	88.04	
CLOS-12	12	200	176.95	400	-0.20	384.2	191	118	147	1450	460	3307	87.69	

Parámetros permanentes: Temperatura de Lixiviación = 92 °C; Tamaño de partícula P80 = 150 micrones.

Tabla A-5. Balance metalúrgico de pruebas de optimización con diseño compuesto central 2<sup>2</sup>+ estrella para lixiviación con HCl

Test	Concentración inicial de HCl g/L	Tiempo de Lixiviación hr	Peso de sólidos en Lixiviación		Solución Pregnant (PLS)			[HCl] Final g/L	Consumo de HCl kg/t	Leyes de Litio		Ley cabeza Calculada ppm	Solubilidad de Litio %
			Inicial g	Final g	mL	pH	mV			Solución mg/L	Residuo ppm		
TFAL-01	180	6	100	88.81	201	-0.19	376.5	116	129	1460	492	3372	87.04
TFAL-02	220	6	100	88.4	201	-0.32	378.5	146	149	1550	414	3481	89.49
TFAL-03	180	8	100	88.76	201	-0.22	372.7	113	135	1550	458	3522	88.46
TFAL-04	220	8	100	87.94	201	-0.33	384.8	143	155	1490	462	3401	88.05
TFAL-05	171.72	7	100	89.17	201	-0.13	367.6	108	128	1450	482	3344	87.15
TFAL-06	228.28	7	100	87.73	201	-0.31	377.7	152	153	1560	458	3537	88.64
TFAL-07	200	5.58	100	88.90	201	-0.19	371.0	134	133	1510	437	3424	88.65
TFAL-08	200	8.41	100	88.08	201	-0.24	374.0	126	149	1500	446	3408	88.47
TFAL-09	200	7	100	88.48	201	-0.13	367.3	129	143	1510	446	3430	88.49
TFAL-10	200	7	100	88.51	201	-0.15	368.5	128	145	1480	442	3366	88.38

Parámetros permanentes: Temperatura de Lixiviación = 92 °C; Tamaño de partícula P80 = 150 micrones.

Tabla A-6. Balance metalúrgico de pruebas puntuales a diferente concentración de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

Test	Concentración inicial de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> g/L	Peso de sólidos en Lixiviación Inicial g	Tiempo de Lixiviación hr	Peso de sólidos en Lixiviación		Solución Pregnant (PLS)			[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] Final g/L	Consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> kg/t	Leyes de Litio		Ley cabeza Calculada ppm	Solubilidad de Litio %
				Final g	Final g	mL	pH	mV			Solución mg/L	Residuo ppm		
TS-01	300	100	100	89.77	210	0.34	352.8	223	162	1390	443	3317	88.01	
TS-02	240	100	100	90.29	201	0.55	332.5	166	149	1366	600	3287	83.53	

Parámetros permanentes: Temperatura de Lixiviación = 92 °C; Tiempo de Lixiviación = 12 hr; Tamaño de partícula P80 = 150 micrones.



## **ANEXO B: RESULTADOS DEL ANÁLISIS MULTIELEMENTAL DE SOLUCIONES Y SÓLIDOS**

En éste anexo se anuncia 19 elementos más importantes de un paquete mucho más amplio del análisis multielemental ICP-OES/ICP-MS, tanto para alícuotas de soluciones PLS y residuos sólidos de cada prueba metalúrgica.

Las muestras de soluciones ácidas (HCl y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de lixiviación fueron diluidas a 10 antes del análisis multielemental, considerar esta información para los cálculos de balance metalúrgicos de otros elementos no mencionados en el presente estudio. Para el caso de las soluciones PLS obtenidas por el método de intercambio iónico con sulfato de sodio, no fueron necesarias diluir las muestras para el análisis multielemental.

Tabla B-1. Resultado del Análisis multielemental de soluciones PLS de pruebas a diferente temperatura de tostación con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

SAMPLE	Al	Be	Ca	Cs	Fe	K	Li	Mg	Min	Na	P	Rb	S	SiO <sub>2</sub>	Sn	Ti	U	W	Zn	
DESCRIPTION	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
MIN DETECTION	0.001	0.0003	0.05	0.0003	0.01	0.01	0.004	0.02	0.00005	0.01	0.06	0.0004	1	0.02	0.0001	0.01	0.00001	0.0004	0.001	
MAX DETECTION	5000	100	6300	100	2250	6300	10000	6300	500	2250	900	10000	10000	900	600	900	10000	10000	500	
TOS-21	<0.001	0.064	73	5.701	1.0	49	2.35	6.00	1.579	>2250	<0.06	2.8832	9670	16.09	0.020	<0.01	0.027	0.138	0.198	
TOS-22	6	0.463	85	4.350	2.0	72	23.18	7.00	5.116	>2250	<0.06	3.559	>10000	22.07	0.017	<0.01	0.054	0.133	1.110	
TOS-23	257	19.682	110	5.923	22.3	768	432.00	17.50	39.844	>2250	0.20	20.228	>10000	23.99	0.025	<0.01	1.546	0.113	9.396	
TOS-24	538	19.404	102	6.637	30.1	1069	580.00	24.00	60.895	>2250	0.50	34.227	>10000	19.22	0.014	<0.01	2.165	0.085	12.857	
TOS-25	596	20.699	110	4.395	39.0	1058	684.00	33.20	97.039	>2250	0.10	26.519	>10000	18.73	0.015	0.40	2.336	0.177	15.956	
TOS-26	390	21.075	122	3.492	32.7	1023	705.00	43.60	129.000	>2250	0.10	19.953	>10000	17.77	0.011	0.10	2.527	0.089	19.167	
TOS-27	208	20.518	177	2.997	33.7	945	758.00	50.60	149.000	>2250	0.10	16.354	>10000	23.37	0.030	<0.01	1.836	0.012	19.651	
CMF-01	229	34.569	208	3.167	26.3	939	735.00	58.10	135.000	>2250	0.20	17.888	>10000	15.87	0.033	<0.01	2.843	0.184	25.000	
Dup CMF-01	232	34.543	208	3.178	26.4	939	733.00	58.40	135.000	>2250	0.20	17.876	>10000	15.86	0.033	<0.01	2.838	0.1837	25.054	
Blank	<0.001	<0.0003	<0.05	<0.0003	<0.01	<0.01	<0.004	<0.02	<0.00005	<0.01	<0.06	<0.0004	<1	<0.02	<0.0001	<0.01	<0.00001	<0.0004	<0.001	
Std CONTROLBAJO	2.01	1.917	2.02	-	2.01	10.2	1.92	2.02	1.981	1.98	10.20	-	2	10.1	1.967	2.02	1.979	1.917	2.016	

<sup>1</sup> CMF-01

Tabla B-2. Resultados del análisis multielemental de las muestras de residuo sólido de pruebas a diferente temperatura de tostación con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

SAMPLE	Al	Be	Ca	Cr	Cs	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	Sn	Ti	U	W	Zn
DESCRIPTION	%	ppm	%	ppm	ppm	%	%	ppm	%	ppm	%	%	ppm	%	ppm	%	ppm	ppm	ppm
MIN DETECTION	0.01	0.5	0.01	1	0.08	0.01	0.01	0.1	0.01	2	0.01	0.01	0.1	0.01	0.3	0.01	0.05	0.1	0.5
MAX DETECTION	15	10000	15	10000	1000	15	15	10000	15	10000	15	15	10000	10	1000	15	10000	10000	10000
RTOS-21	8.03	105.0	0.11	89	382	0.48	3.11	3658	0.02	576	2.35	0.24	1432	0.02	77.4	0.03	10.90	83.5	143.0
RTOS-22	8.10	100.0	0.11	113	378	0.48	3.05	3465	0.02	535	2.37	0.23	1365	0.02	74.5	0.03	10.43	79.2	122.0
RTOS-23	8.06	54.0	0.09	140	387	0.50	2.79	2469	0.02	450	3.17	0.23	1370	0.08	73.7	0.03	6.07	83.1	122.0
RTOS-24	7.02	33.9	0.07	72	304	0.41	2.57	1492	<0.01	271	3.23	0.23	1280	0.14	72.8	0.03	5.15	104.0	79.0
RTOS-25	6.89	26.1	0.06	57	315	0.39	2.47	1032	<0.01	111	3.35	0.23	1280	0.18	75.5	0.03	4.72	94.7	58.4
RTOS-26	6.32	28.2	0.05	48	323	0.35	2.44	1038	<0.01	60	3.36	0.22	1247	0.25	72.4	0.03	4.57	102.0	50.7
RTOS-27	8.02	34.8	0.07	213	338	0.53	2.67	1246	<0.01	81	4.30	0.24	1292	0.34	101.0	0.03	4.93	79.9	67.1
Dup RTOS-21	7.95	104	0.11	84	382	0.47	3.07	3657	0.02	570	2.36	0.23	1431	0.02	77.0	0.03	10.88	83.2	139.0
Blank	<0.01	<0.5	<0.01	<1	<0.08	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<2	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<0.3	<0.01	<0.05	<0.1	<0.5
Std STD41-MA-ICPOESMS	8.11	-	1.20	76	18	5.08	3.21	-	0.60	1203	1.2	0.08	161	0.3	43.0	0.39	2.83	85.7	381.0

<sup>2</sup> Dup, Blank y Std

<sup>1</sup> CMF-01 es el código asignado a una muestra diferente de las alícuotas de la batería de pruebas para control interno de las pruebas.

<sup>2</sup> Para las tres últimas filas son los controles internos del laboratorio para garantizar los resultados de análisis multielemental que aplicará en todas las tablas de los reportes de CERTIMIN presentados en éstos anexos, donde para este caso; "Dup RTOS-21" es el ensayo por duplicado a la muestra RTOS-01, "Blank" son muestras sin contenidos metálicos (conocidas también como blancos) y "Std STD41-MA-ICPOESMS" son muestras con leyes conocidas por el laboratorio (denominado muestras estándares).

Tabla B-3. Resultado del análisis multielemental de soluciones PLS de pruebas con diseño factorial 2<sup>2</sup>+2P

SAMPLE DESCRIPTION	Al mg/L	Be mg/L	Ca mg/L	Cs mg/L	Fe mg/L	K mg/L	Li mg/L	Mg mg/L	Mn mg/L	Na mg/L	P mg/L	Rb mg/L	S mg/L	SiO <sub>2</sub> mg/L	Sn mg/L	Ti mg/L	U mg/L	W mg/L	Zn mg/L
MIN DETECTION	0.001	0.0003	0.05	0.0003	0.01	0.01	0.004	0.02	0.00005	0.01	0.06	0.0004	1	0.02	0.0001	0.01	0.00001	0.0004	0.001
MAX DETECTION	5000	100	6300	100	2250	6300	10000	6300	500	2250	900	10000	10000	900	600	900	10000	10000	500
DF-01	494	17.958	210	5.546	53.9	1206	704	76.4	96	>2250	<0.06	28.915	>10000	16.87	0.112	0.50	2.002	0.499	14.707
DF-02	529	17.688	167	4.633	70.2	1400	658	59.3	96	>2250	<0.06	37.427	>10000	18.96	0.043	0.40	1.875	0.423	14.240
DF-03	502	20.210	161	6.199	40.7	1200	716	53.9	106	>2250	<0.06	32.831	>10000	22.22	0.025	<0.01	1.959	0.199	15.950
DF-04	496	19.476	150	4.369	95.9	1459	684	51.6	112	>2250	<0.06	25.807	>10000	21.42	0.017	1.30	2.012	0.304	16.196
DF-05	489	20.660	158	5.017	39.2	1206	733	52.4	119	>2250	<0.06	28.254	>10000	20.44	0.009	<0.01	2.045	0.157	17.482
DF-06	466	19.350	150	4.338	63.6	1477	664	49.0	115	>2250	<0.06	25.183	>10000	22.56	0.010	0.30	2.017	0.705	16.631
DF-07	273	20.270	179	3.573	33.7	1088	710	52.3	128	>2250	<0.06	20.089	>10000	18.46	<0.0001	<0.01	2.048	0.143	17.435
DF-08	331	19.341	153	3.573	61.6	1486	669	49.3	117	>2250	<0.06	20.750	>10000	19.69	0.001	0.30	2.023	0.221	16.790
DF-09	564	20.991	489	5.056	52.6	1295	686	50.2	116	>2250	<0.06	27.702	>10000	22.91	0.001	0.30	2.098	0.234	16.980
DF-10	545	22.974	139	5.363	55.0	1276	680	41.9	130	>2250	<0.06	30.357	>10000	27.21	0.004	0.60	2.309	0.445	18.373
Dup DF-04	499	19.449	153	4.368	95.3	1458	687	51.9	111.0	>2250	<0.06	25.816	>10000	21.12	0.0171	1.10	2.015	0.306	16.163
Blank	<0.001	<0.0003	<0.05	<0.0003	<0.01	<0.01	<0.004	<0.02	<0.00005	<0.01	<0.06	<0.0004	<1	<0.02	<0.0001	<0.01	<0.00001	0.0008	<0.001
Std CONTROL BAJO	2.08	1.962	2.02	-	2.09	10.8	2.453	2.02	1.975	2.03	9.8	-	2	10.12	1.989	2	1.985	1.984	1.987

Tabla B-4. Resultado del análisis multielemental de los residuos sólidos de las pruebas con diseño factorial 2<sup>2</sup>+2P

SAMPLE DESCRIPTION	Al %	Be ppm	Ca %	Cr ppm	Cs ppm	Fe %	K %	Li ppm	Mg %	Mn ppm	Na %	P %	Rb ppm	S %	Sn ppm	Ti %	U ppm	W ppm	Zn ppm
MIN DETECTION	0.01	0.5	0.01	1	0.08	0.01	0.01	0.1	0.01	2	0.01	0.01	0.1	0.01	0.3	0.01	0.05	0.1	0.5
MAX DETECTION	15	10000	15	10000	1000	15	15	10000	15	10000	15	15	10000	10	1000	15	10000	10000	10000
RDF-01	7.47	33.6	0.07	133	348	0.50	2.57	1057	<0.01	125	3.85	0.23	1163	0.20	57.1	0.03	4.47	80.3	72.7
RDF-02	6.95	26.4	0.06	96	294	0.44	1.90	929	<0.01	90	3.89	0.22	794	0.18	49.5	0.03	3.94	68.7	52.0
RDF-03	7.67	35.6	0.07	107	364	0.48	2.33	1163	<0.01	145	3.93	0.22	1127	0.19	56.5	0.03	4.78	81.2	67.0
RDF-04	7.69	29.0	0.07	100	342	0.45	2.15	995	<0.01	84	4.06	0.22	1064	0.20	54.2	0.03	3.99	73.7	49.4
RDF-05	7.24	29.4	0.05	91	317	0.46	2.39	929	<0.01	77	2.99	0.22	1081	0.23	50.6	0.03	4.23	72.1	39.4
RDF-06	7.43	28.5	0.06	98	337	0.43	2.38	967	<0.01	62	3.81	0.22	1157	0.21	52.7	0.03	4.13	73.0	40.3
RDF-07	7.76	34.2	0.07	89	368	0.46	2.48	1108	<0.01	71	4.16	0.22	1240	0.27	59.5	0.03	4.76	76.8	41.7
RDF-08	7.67	27.6	0.06	94	329	0.44	2.13	906	<0.01	54	4.13	0.22	1014	0.23	50.6	0.03	4.24	68.1	57.0
RDF-09	7.58	28.8	0.07	89	337	0.45	1.80	976	<0.01	94	3.99	0.22	887	0.20	53.9	0.03	4.23	71.2	49.3
RDF-10	7.10	29.5	0.06	94	338	0.42	2.10	1008	<0.01	95	3.80	0.21	1064	0.19	52.9	0.03	4.36	72.4	45.9
Dup RDF-01	7.47	33.3	0.07	132	344	0.49	2.55	1049	<0.01	125	3.82	0.22	1155	0.19	56.4	0.03	4.42	79.8	72.2
Blank	<0.01	<0.5	<0.01	<1	<0.08	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<2	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<0.3	<0.01	<0.05	<0.1	<0.5
Std STD41-IMA-ICPOESMS	7.66	-	1.13	68	15.05	4.81	3.35	-	0.58	1031	1.28	0.07	125	0.25	31	0.35	2.33	70.4	361

Tabla B-5. Resultado del análisis multielemental de soluciones PLS de pruebas a diferente temperatura y concentración de HCl

SAMPLE DESCRIPTION	Al	Be	Ca	Cs	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	SiO2	Sn	Ti	U	W	Zn
MIN DETECTION	0.001	0.0003	0.05	0.0003	0.01	0.01	0.004	0.02	0.00005	0.01	0.06	0.0004	1	0.02	0.0001	0.01	0.00001	0.0004	0.001
MAX DETECTION	5000	100	6300	100	2250	6300	10000	6300	500	2250	900	10000	10000	900	600	900	10000	10000	500
ORT-01	783	11.353	96.0	15.289	140	297	76.275	7.4	18.945	76.2	102	23.186	24.9	9.62	1.575	3.2	0.165	0.855	3.308
ORT-02	877	11.666	94.9	17.303	152	348	94.636	7.4	21.927	87.7	103	28.567	13.0	9.25	1.849	3.9	0.176	1.115	3.753
ORT-03	1284	11.833	95.9	21.641	200	494	133.000	10.6	30.983	103.0	107	41.331	3.8	7.30	2.423	6.2	0.178	1.232	5.025
ORT-04	1339	11.906	95.4	21.668	202	549	140.000	10.8	32.038	134.0	111	43.963	7.6	6.49	2.578	6.6	0.193	1.560	5.038
ORT-05	1019	11.873	98.5	18.474	167	383	106.000	8.9	24.969	85.3	105	31.922	8.2	8.80	2.090	4.4	0.180	1.121	4.192
ORT-06	1144	11.892	97.2	19.427	188	456	123.000	9.4	28.071	106.0	107	37.590	5.1	7.77	2.336	5.3	0.183	1.536	4.693
ORT-07	685	11.727	92.7	14.637	127	267	70.944	6.5	16.904	75.1	100	21.247	6.0	9.68	1.480	2.9	0.165	0.861	2.997
ORT-08	1392	12.155	102.0	22.918	211	565	141.000	11.5	33.826	138.0	114	44.781	5.9	6.89	2.608	6.9	0.195	1.496	5.347
ORT-09	1084	11.907	98.3	18.944	179	428	116.000	9.2	27.685	95.0	105	35.521	5.2	8.46	2.220	5	0.186	1.239	4.476
Dup RORT-03	1282	11.827	96.1	21.662	200	495	133.000	10.6	31.040	104.0	108	41.304	3.9	7.30	2.426	6.2	0.178	1.231	5.026
Blank	<0.001	<0.0003	<0.05	<0.0003	<0.01	<0.01	<0.004	<0.02	<0.00005	<0.01	<0.06	<0.0004	<1.00	<0.02	<0.0001	<0.01	<0.00001	<0.0004	<0.001
Std CONTROLBAJO	2.018	1.996	1.99	-	2.02	10.33	2.014	2.01	1.960	1.98	10.01	-	1.98	10.14	1.994	2.01	1.979	1.989	1.976

Tabla B-6. Resultado del análisis multielemental de los residuos sólidos de pruebas a diferente temperatura y concentración de HCl

SAMPLE DESCRIPTION	Al	Be	Ca	Cr	Cs	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	Sn	Ti	U	W	Zn
MIN DETECTION	0.01	0.5	0.01	1	0.08	0.01	0.01	0.1	0.01	2	0.01	0.01	0.1	0.01	0.3	0.01	0.05	0.1	0.5
MAX DETECTION	15	10000	15	10000	1000	15	15	10000	15	10000	15	15	10000	10	1000	15	10000	10000	10000
RORT-01	5.79	24.7	0.1	143	261	0.29	2.45	1843	0.02	309	2.31	0.21	902	<0.01	102.0	0.02	2.54	51.7	80.5
RORT-02	5.59	22.5	0.09	135	227	0.26	2.41	1455	<0.01	214	2.28	0.21	779	0.01	92.6	0.02	2.49	44.3	46.7
RORT-03	5.15	18.2	0.07	165	145	0.18	2.13	650	<0.01	61	2.35	0.20	551	<0.01	70.7	0.02	2.27	36.0	27.8
RORT-04	4.83	17.4	0.07	145	129	0.15	1.98	518	<0.01	39	2.28	0.19	564	<0.01	78.7	0.02	2.45	30.2	17.2
RORT-05	5.66	22.2	0.08	116	215	0.21	2.34	1294	0.01	191	2.33	0.21	766	<0.01	87.9	0.02	2.59	45.5	54.4
RORT-06	5.20	21.2	0.09	139	188	0.19	2.19	924	<0.01	116	2.32	0.20	657	<0.01	82.0	0.02	2.50	36.6	35.6
RORT-07	6.06	27.1	0.08	115	282	0.29	2.49	1992	0.01	340	2.28	0.21	950	<0.01	92.0	0.02	2.64	53.2	68.9
RORT-08	4.80	16.8	0.06	155	121	0.15	1.95	493	<0.01	31	2.24	0.19	481	<0.01	71.3	0.01	2.22	30.4	13.7
RORT-09	5.25	21.1	0.08	165	192	0.23	2.19	1045	<0.01	141	2.29	0.20	671	<0.01	79.3	0.02	2.45	40.5	31.9
Dup RORT-03	5.13	18.6	0.07	165	145	0.17	2.13	650	<0.01	60	2.30	0.20	564	<0.01	70.6	0.02	2.38	36.4	27.7
Blank	<0.01	<0.5	<0.01	<1	<0.08	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<2	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<0.3	<0.01	<0.05	<0.1	<0.5
Std STD41-MA-ICPOESMS	7.77	-	1.2	80	16.2	4.87	3.11	-	0.57	1182	1.40	0.07	156	0.24	39.2	0.38	3.46	83.4	375

Tabla B-7. Resultado del análisis multielemental de soluciones PLS de cinética de Lixiviación con HCl

SAMPLE	Al	Be	Ca	Cs	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	SiO2	Sn	Ti	U	W	Zn
DESCRIPTION	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
MIN DETECTION	0.001	0.0003	0.05	0.0003	0.01	0.01	0.004	0.02	0.00005	0.01	0.06	0.0004	1	0.02	0.0001	0.01	0.00001	0.0004	0.001
MAX DETECTION	5000	100	6300	100	2250	6300	10000	6300	500	2250	900	10000	10000	900	600	900	10000	10000	500
CLOS-03	1286	10.478	99	19.612	200	508	131	11	28.025	99	113	37.459	5.70	7.09	2.366	6	0.178	1.475	4.603
CLOS-06	1399	10.669	96	20.719	206	587	142	11	30.287	153	114	42.695	<1.00	6.34	2.538	7	0.186	1.548	4.949
CLOS-09	1447	11.182	95	21.438	206	595	150	11	31.928	199	114	45.179	<1.00	5.81	2.778	7	0.200	1.522	5.379
CLOS-12	1503	10.689	96	21.317	205	622	145	11	31.079	228	115	46.190	2.00	5.26	2.825	7	0.196	1.515	5.148
Dup CLOS-12	1504	11.517	95	21.074	204	620	151	11	31.269	224	116	45.248	2.00	5.28	2.812	7	0.193	1.543	5.233
Blank	<0.001	<0.0003	<0.05	<0.0003	<0.01	<0.01	<0.004	<0.02	<0.00005	<0.01	<0.06	<0.0004	<1.00	<0.02	<0.0001	<0.01	<0.00001	<0.0004	<0.001
Std CONTROL BAJO	2.04	1.980	2.07	2.001	2.04	10.8	1.912	2.01	1.951	2.03	10.3	-	2.01	10.17	1.982	2.01	1.981	1.960	2.08

Tabla B-8. Resultado del análisis multielemental de los residuos sólidos de cinética de Lixiviación con HCl

SAMPLE	Al	Be	Ca	Cr	Cs	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	Sn	Ti	U	W	Zn
DESCRIPTION	%	ppm	%	ppm	ppm	%	%	ppm	%	ppm	%	%	ppm	%	ppm	%	ppm	ppm	ppm
MIN DETECTION	0.01	0.5	0.01	1	0.08	0.01	0.01	0.1	0.01	2	0.01	0.01	0.1	0.01	0.3	0.01	0.05	0.1	0.5
MAX DETECTION	15	10000	15	10000	1000	15	15	10000	15	10000	15	15	10000	10	1000	15	10000	10000	10000
RCL0S-03	3.23	14.6	0.06	57	110	0.08	2.02	712	<0.01	50	2.22	0.18	488	0.01	47.7	0.02	1.51	26.3	33.1
RCL0S-06	3.22	14.7	0.05	76	79	0.07	1.85	464	<0.01	23	2.07	0.18	358	0.02	43.1	0.01	1.68	26.7	26.9
RCL0S-09	4.25	17.8	0.07	159	124	0.16	1.85	457	<0.01	27	2.24	0.17	445	<0.01	43.8	0.01	1.93	28.3	43.5
RCL0S-12	4.06	18.5	0.06	92	123	0.09	1.80	460	<0.01	20	2.13	0.16	438	<0.01	45.1	0.01	1.92	31.5	40.9
Dup RCL0S-09	4.36	18.6	0.07	167	128	0.16	1.83	457	<0.01	29	2.16	0.16	452	<0.01	44.1	0.01	2.09	30.2	39.8
Blank	<0.01	<0.5	<0.01	<1	<0.08	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<2	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<0.3	<0.01	<0.05	<0.1	<0.5
Std STD41-MA-ICPOESMS	7.35	-	1.17	79	15.5	4.82	3.09	-	0.56	1182	1.3	0.07	129	0.24	34.1	0.37	3.53	72.2	376

Tabla B-9. Resultado del análisis multielemental de soluciones PLS de pruebas con diseño compuesto central 2<sup>2</sup>+estrella

SAMPLE	Al	Be	Ca	Cs	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	SiO2	Sn	Ti	U	W	Zn	
DESCRIPTION	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
MIN DETECTION	0.001	0.0003	0.05	0.0003	0.01	0.01	0.004	0.02	0.00005	0.01	0.06	0.0004	1	0.02	0.0001	0.01	0.00001	0.0004	0.001	
MAX DETECTION	5000	100	6300	100	2250	6300	10000	6300	500	2250	900	10000	10000	900	600	900	10000	10000	500	
TFAL-01	1361	11.868	104	21.556	192	564	146	12	31.491	131	125	43.981	28	6.53	2.669	7	0.194	1.221	4.996	
TFAL-02	1525	12.165	104	23.755	198	655	155	12	32.806	200	133	49.063	2	4.66	2.976	7	0.194	1.775	5.177	
TFAL-03	1468	12.066	106	22.339	199	623	155	12	32.267	176	131	46.962	7	5.70	2.890	7	0.194	1.464	5.932	
TFAL-04	1615	12.146	105	22.807	198	695	149	12	32.922	253	138	49.272	6	4.68	2.921	7	0.203	1.520	5.206	
TFAL-05	1390	11.408	101	21.941	197	571	145	12	29.836	133	126	43.619	4	5.62	2.700	7	0.185	1.378	5.102	
TFAL-06	1589	12.200	100	23.948	197	690	156	12	33.236	239	135	49.565	<1	4.01	3.077	7	0.207	1.839	5.222	
TFAL-07	1403	11.976	100	22.919	191	590	151	11	33.105	151	126	46.182	<1	5.48	2.950	7	0.202	1.606	5.432	
TFAL-08	1565	12.074	104	23.074	197	674	150	12	32.895	223	134	48.361	5	4.55	3.033	7	0.210	1.659	5.622	
TFAL-09	1455	11.917	97	23.529	190	611	151	11	32.549	178	127	48.703	5	5.00	2.975	7	0.203	1.581	5.118	
TFAL-10	1516	11.707	102	23.467	196	642	148	12	32.443	195	131	48.050	3	4.91	2.939	7	0.208	1.679	5.242	
Dup TFAL-02	1525	12.166	105	23.751	197	654	155	12	32.794	200	133	49.065	2	4.64	2.982	7	0.205	1.776	5.199	
Blank	<0.001	<0.0003	<0.05	<0.0003	<0.01	<0.01	<0.004	<0.02	<0.00005	<0.01	<0.06	<0.0004	<1	<0.02	<0.0001	<0.01	<0.00001	<0.0004	<0.001	
Std CONTROL BAJO	2	1.981	2.02	-	2.01	10	1.984	2	1.953	2	11	-	2	11.68	2	2	1.989	1.842	2.045	

Tabla B-10. Resultado del análisis multielemental de los residuos sólidos de pruebas con diseño compuesto central 2<sup>2</sup>+estrella

SAMPLE	Al	Be	Ca	Cr	Cs	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	Sn	Ti	U	W	Zr
DESCRIPTION	%	ppm	%	ppm	ppm	%	%	ppm	%	ppm	%	%	ppm	%	ppm	%	ppm	ppm	ppm
MIN DETECTION	0.01	0.5	0.01	1	0.08	0.01	0.01	0.1	0.01	2	0.01	0.01	0.1	0.01	0.3	0.01	0.05	0.1	0.5
MAX DETECTION	15	10000	15	10000	1000	15	15	10000	15	10000	15	15	10000	10	1000	15	10000	10000	10000
RTFAL-01	5.06	18.1	0.11	224	123	0.23	2.00	492	<0.01	37	2.40	0.23	446	0.02	52.9	0.02	2.03	29.8	11.7
RTFAL-02	4.78	15.7	0.08	179	107	0.18	1.85	414	<0.01	26	2.24	0.20	357	0.02	44.5	0.02	1.63	17.3	6.7
RTFAL-03	4.86	17.6	0.09	199	115	0.17	1.90	458	<0.01	28	2.30	0.21	410	0.02	50.2	0.01	1.88	25.9	11.3
RTFAL-04	4.59	17.5	0.07	203	117	0.18	1.76	462	<0.01	29	2.18	0.20	382	0.01	53.1	0.02	1.79	20.3	11.1
RTFAL-05	5.09	18.3	0.07	210	120	0.19	2.00	482	<0.01	34	2.40	0.22	442	0.02	49.2	0.02	2.01	27.7	11.6
RTFAL-06	4.66	17.6	0.07	227	118	0.20	1.76	458	<0.01	30	2.19	0.20	383	0.01	49.9	0.01	1.75	18.4	9.1
RTFAL-07	4.95	17.2	0.07	189	118	0.18	1.95	437	<0.01	31	2.37	0.22	397	0.01	42.9	0.01	1.81	20.8	8.5
RTFAL-08	4.7	17.1	0.08	224	117	0.19	1.80	446	<0.01	30	2.20	0.20	391	0.02	45.7	0.01	1.71	24.0	11.2
RTFAL-09	4.88	17.2	0.06	195	117	0.18	1.90	446	<0.01	29	2.31	0.21	398	0.01	50.9	0.01	1.84	23.0	10.7
RTFAL-10	4.78	17.2	0.07	216	114	0.19	1.86	442	<0.01	29	2.28	0.21	401	0.02	51.0	0.02	1.86	22.6	10.4
TFAL-C	7.13	236.0	0.25	189	497	0.55	2.87	3171	0.02	605	2.33	0.44	1147	0.02	97.2	0.03	5.27	58.2	17.4
Dup TFAL-C	7.13	237	0.25	186	498	0.54	2.90	3179	0.02	607	2.33	0.44	1150	0.02	97.4	0.03	5.3	58.3	17.4
Blank	<0.01	<0.5	<0.01	<1	<0.08	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<2	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<0.3	<0.01	<0.05	<0.1	<0.5
Std STD41-MA-ICPOESMS	8.12	-	1.26	79	16.22	4.64	3.15	-	0.57	1197	1.31	0.08	149	0.24	34.8	0.39	2.57	76.3	61.4

<sup>3</sup>TFAL-C

<sup>3</sup> TFAL-C es el código asignado a la muestra de cabeza ensayada de las tobas litíferas.

Tabla B-11. Resultado del análisis multielemental de soluciones PLS de pruebas puntuales de lixiviación a diferente concentración de  $H_2SO_4$

SAMPLE	Al	Be	Ca	Cs	Fe	K	Li	Mg	Min	Na	P	Rb	S	SiO2	Sn	Ti	U	W	Zn
DESCRIPTION	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
MIN DETECTION	0.001	0.0003	0.05	0.0003	0.01	0.01	0.004	0.02	0.00005	0.01	0.06	0.0004	1	0.02	0.0001	0.01	0.00001	0.0004	0.001
MAX DETECTION	5000	100	6300	100	2250	6300	10000	6300	500	2250	900	10000	10000	900	600	900	10000	10000	500
TS-01	1293	11.667	83.8	22.750	198	530	139.0	11.30	31.718	118.0	103.0	43.213	>10000	7.90	2.171	6.5	0.182	1.686	5.332
TS-02	1163	11.419	101.1	19.040	196	498	136.6	11.61	29.873	95.6	104.9	38.946	8320	10.49	1.710	5.5	0.168	1.226	5.209
CMF-02	1310	2.084	21.1	7.913	145	425	138.0	7.90	23.562	83.1	17.9	18.742	>10000	5.86	1.330	6.6	0.160	1.692	3.423
Dup CMF-02	1311	2.068	21.0	7.910	145	426	138.0	7.90	23.573	83.1	18.0	18.739	>10000	5.85	1.331	6.7	0.160	1.690	3.420
Blank	<0.001	<0.0003	<0.05	<0.0003	<0.01	<0.01	<0.004	<0.02	<0.00005	<0.01	<0.06	<0.0004	<1	<0.02	<0.0001	<0.01	<0.00001	<0.0004	<0.001
Std CONTROLBAJO	2.002	2.005	2.01	-	2.05	9.94	2.045	2.05	2.019	1.99	9.92	-	2.01	10.37	2.088	1.98	1.967	2.026	2.018

<sup>4</sup> CMF-02

Tabla B-12. Resultado del análisis multielemental de los residuos sólidos de pruebas puntuales de lixiviación a diferente concentración de  $H_2SO_4$

SAMPLE	Al	Be	Ca	Cr	Cs	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	P	Rb	S	Sn	Ti	U	W	Zn
DESCRIPTION	%	ppm	%	ppm	ppm	%	%	ppm	%	ppm	%	%	ppm	%	ppm	%	ppm	ppm	ppm
MIN DETECTION	0.01	0.5	0.01	1	0.08	0.01	0.01	0.1	0.01	2	0.01	0.01	0.1	0.01	0.3	0.01	0.05	0.1	0.5
MAX DETECTION	15	10000	15	10000	1000	15	15	10000	15	10000	15	15	10000	10	1000	15	10000	10000	10000
RTS-01	4.9	16.8	0.08	64	125	0.07	1.99	443.0	<0.01	26	2.17	0.18	475	0.09	65.9	0.02	2.18	35.4	95.6
RTS-02	5.43	18.7	0.07	88	131.71	0.11	2.09	599.5	<0.01	46	2.44	0.21	485	0.07	61.3	0.02	2.38	38.1	77.8
RCMF-01	9.38	3.7	0.09	108	92.41	5.90	5.18	2232.0	0.99	873	0.89	0.04	1203	0.15	70.3	0.72	9.64	44.8	586
Dup RCMF-01	9.36	3.6	0.09	104	92.29	5.88	5.18	2231.0	0.98	874	0.88	0.04	1202	0.15	70.3	0.69	9.67	44.8	585
Blank	<0.01	<0.5	<0.01	<1	<0.08	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<2	<0.01	<0.01	<0.1	<0.01	<0.3	<0.01	<0.05	<0.1	<0.5
Std STD41-MA-ICPOESMS	7.92	-	1.23	72	16.81	4.89	3.13	-	0.59	1157	1.3	0.07	157	0.25	39.3	0.36	2.89	84.6	383

<sup>5</sup> RCMF-01

<sup>4</sup> CMF-02 es el código asignado a una muestra de solución diferente de las 2 alícuotas tomadas de la prueba para control interno de la investigación metalúrgica.

<sup>5</sup> RCMF-01 es el código asignado a una muestra sólida diferente de las 2 muestras de residuo sólido, también para control interno de la investigación.