



# UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

## FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

### ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



## PROCESO HIDROMETALÚRGICO DE PURIFICACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE LITIO A PARTIR DE SOLUCIONES LIXIVIADOS PROVENIENTES DEL YACIMIENTO MACUSANI PUNO

### TESIS

#### PRESENTADA POR:

**Bach. ZENAIDA ALVAREZ JUAREZ**

**PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PUNO – PERÚ**

**2022**



## DEDICATORIA

*Este trabajo está dedicado a mi abuelo Quintín Alvarez que desde el cielo me guía y me protege, a mis distinguidos padres, Nicasio Alvarez y Julia Juarez, por su apoyo incondicional hacia mi persona para culminar mis estudios universitarios y lograr mi anhelo de ser Ingeniero químico. Este trabajo también está dedicado a mis hermanos, por su apoyo y aliento en cada etapa de mi vida estudiantil.*

***Zenaida Alvarez Juarez.***



## AGRADECIMIENTOS

*En primer lugar, agradezco a Dios creador del universo y la vida, por concederme salud para realizar mis estudios universitarios.*

*A la Facultad de Ingeniería Química, al personal docente y administrativo por haber transmitido los conocimientos, experiencias y orientación vocacional para mi formación profesional.*

*Finalmente, mi especial agradecimiento a la Ing. Lidia Ensueño Romero Iruri, al Ing. German Quille Calizaya por su constante apoyo para la ejecución de mi proyecto de investigación.*

***Zenaida Alvarez Juarez.***



# ÍNDICE GENERAL

**DEDICATORIA**

**AGRADECIMIENTOS**

**ÍNDICE GENERAL**

**ÍNDICE DE FIGURAS**

**ÍNDICE DE TABLAS**

**ÍNDICE DE ACRÓNIMOS**

**RESUMEN ..... 10**

**ABSTRACT..... 11**

## **CAPÍTULO I**

### **INTRODUCCIÓN**

**1.1. OBJETIVO GENERAL ..... 14**

**1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS ..... 14**

## **CAPÍTULO II**

### **REVISIÓN DE LITERATURA**

**2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN ..... 15**

**2.2. MARCO TEÓRICO ..... 20**

2.2.1. Litio..... 20

2.2.2. Usos y aplicaciones de litio ..... 22

2.2.3. Lixiviación de mineral espodumeno..... 22

2.2.4. Lixiviación en autoclave..... 28

2.2.5. Tostación de mineral espodumeno con NaF y lixiviación con HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>..... 29

2.2.6. Lixiviación con sulfato de sodio ..... 30

2.2.7. Proceso de electrólisis para concentración y precipitación ..... 31

2.2.8. Cristalización de carbonato de litio ..... 31

2.2.9. Obtención de carbonato de litio de salmuera purificada..... 32

2.2.10. Proceso de extracción por solvente e intercambio iónico..... 34

2.2.11. Otros procesos tecnológicos para recuperación de litio..... 36

2.2.12. Purificación de soluciones lixiviadas..... 41

2.2.13. Purificación con cal y carbonato de sodio ..... 42

2.2.14. Precipitación de soluciones purificadas ..... 43

2.2.15. Depósitos de salmuera ..... 44

2.2.16. Depósitos de minerales ..... 46



### CAPÍTULO III

#### MATERIALES Y MÉTODOS

<b>3.1. REACTIVOS Y EQUIPOS .....</b>	<b>47</b>
<b>3.2. POBLACIÓN.....</b>	<b>49</b>
<b>3.3. DESCRIPCIÓN DEL MUESTREO.....</b>	<b>49</b>
<b>3.4. PREPARACIÓN FÍSICA DEL MINERAL .....</b>	<b>49</b>
<b>3.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE PLASMA ACOPLADA INDUCTIVAMENTE (ICP-MS).....</b>	<b>49</b>
<b>3.6. DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE SILICIO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA.....</b>	<b>50</b>
<b>3.7. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES) .....</b>	<b>51</b>
<b>3.8. TOSTACIÓN DE MINERAL DE LITIO Y LIXIVIACIÓN .....</b>	<b>52</b>
<b>3.9. METODOLOGÍA PARA CUANTIFICAR EL PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN DE IMPUREZAS POR PRECIPITACIÓN A PARTIR DE LIXIVIADOS DE LITIO .....</b>	<b>53</b>
<b>3.9.1. reacciones de neutralización y precipitación: .....</b>	<b>53</b>
<b>3.9.2. eliminación de <math>Ca^{2+}</math> por precipitación: .....</b>	<b>54</b>
<b>3.10. METODOLOGÍA PARA LA CONCENTRACIÓN DE LIXIVIADOS DE LITIO PURIFICADOS POR EVAPORACIÓN.....</b>	<b>55</b>
<b>3.11. METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN Y LA CONCENTRACIÓN DE IMPUREZAS DE LA SOLUCIÓN PURIFICADA POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA (ICP-OES) Y (ICP- MS). .....</b>	<b>55</b>

### CAPÍTULO IV

#### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

<b>4.1. RESULTADOS DE LA CUANTIFICACIÓN DEL PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN DE IMPUREZAS POR PRECIPITACIÓN A PARTIR DE LIXIVIADOS DE LITIO. ....</b>	<b>58</b>
<b>4.1.1. Remoción de aluminio.....</b>	<b>58</b>
<b>4.1.2. Análisis de varianza para remoción de aluminio.....</b>	<b>59</b>
<b>4.1.3. Modelo matemático para remoción de aluminio .....</b>	<b>60</b>
<b>4.1.4. Valores óptimos para remoción de aluminio.....</b>	<b>60</b>
<b>4.1.5. Remoción de hierro .....</b>	<b>63</b>
<b>4.1.6. Análisis de varianza para remoción de hierro .....</b>	<b>64</b>
<b>4.1.7. Modelo matemático para remoción de hierro.....</b>	<b>65</b>



4.1.8. Valores óptimos para remoción de hierro .....	65
4.1.9. Remoción de magnesio.....	68
4.1.10. Análisis de varianza para remoción de magnesio.....	69
4.1.11. Modelo matemático para remoción de magnesio .....	70
4.1.12. Valores óptimos para remoción de magnesio.....	70
4.1.13. Remoción de manganeso .....	73
4.1.14. Análisis de varianza para remoción de manganeso .....	74
4.1.15. Modelo matemático para remoción de manganeso .....	75
4.1.16. Valores óptimos para la remoción de manganeso .....	75
4.1.17. Remoción de uranio.....	78
4.1.18. Análisis de varianza para remoción de uranio.....	78
4.1.19. Modelo matemático para remoción de uranio .....	80
4.1.20. Valores óptimos para remoción de uranio .....	80
4.1.21. Remoción de dióxido de silicio .....	82
4.1.22. Análisis de varianza para remoción de dióxido de silicio .....	83
4.1.23. Modelo matemático para remoción de dióxido de silicio .....	84
4.1.24. Valores óptimos para remoción de dióxido de silicio .....	85
<b>4.2. RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN DE LIXIVIADOS DE LITIO PURIFICADOS POR EVAPORACIÓN. ....</b>	<b>88</b>
<b>4.3. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE IMPUREZAS DE LA SOLUCIÓN PURIFICADA. ....</b>	<b>88</b>
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>89</b>
<b>VI. RECOMENDACIONES .....</b>	<b>90</b>
<b>VII. REFERENCIAS.....</b>	<b>91</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>94</b>

\_Toc95299274

**Área:** Ciencias de la Ingeniería.

**Línea:** Ingeniería de Procesos.

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



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Porcentajes de aplicaciones del litio .....	22
<b>Figura 2:</b> Diagrama de flujo del proceso industrial actual para la extracción de litio... ..	25
<b>Figura 3:</b> Un proceso de procesamiento de concentrado de $\beta$ -espodumeno .....	27
<b>Figura 4:</b> Diagrama de flujo para producción de compuestos de litio .....	46
<b>Figura 5:</b> Predicciones teóricas de iones metálicos en equilibrio en solución .....	54
<b>Figura 6:</b> Diagrama de flujo para purificación y concentración de lixiviados de litio ... ..	57
<b>Figura 7:</b> Diagrama de Pareto para remoción de aluminio .....	61
<b>Figura 8:</b> Efectos principales para remoción de aluminio .....	62
<b>Figura 9:</b> Superficie de respuesta para remoción de aluminio .....	62
<b>Figura 10:</b> Diagrama de Pareto para remoción de hierro .....	66
<b>Figura 11:</b> Efectos principales para remoción de hierro.....	67
<b>Figura 12:</b> Superficie de respuesta para remoción de hierro .....	67
<b>Figura 13:</b> Diagrama de Pareto para remoción de magnesio.....	71
<b>Figura 14:</b> Efectos principales para remoción de magnesio .....	72
<b>Figura 15:</b> Superficie de respuesta para remoción de magnesio .....	72
<b>Figura 16:</b> Diagrama de Pareto para remoción de manganeso .....	76
<b>Figura 17:</b> Efectos principales para remoción de manganeso .....	77
<b>Figura 18:</b> Superficie de respuesta para remoción de manganeso.....	77
<b>Figura 19:</b> Diagrama de Pareto para remoción de uranio .....	81
<b>Figura 20:</b> Efectos principales para remoción de uranio .....	81
<b>Figura 21:</b> superficie de respuesta para remoción de uranio .....	82
<b>Figura 22:</b> Diagrama de Pareto para remoción de dióxido de silicio .....	86
<b>Figura 23:</b> Efectos principales para remoción de dióxido de silicio .....	86
<b>Figura 24:</b> Superficie de respuesta para remoción de dióxido de silicio.....	87



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1:</b> Propiedades de litio.....	21
<b>Tabla 2:</b> Minerales de litio para producir productos de litio.....	23
<b>Tabla 3:</b> remoción de aluminio en ppm .....	58
<b>Tabla 4:</b> Porcentaje de remoción de aluminio.....	58
<b>Tabla 5:</b> Porcentaje de remoción de aluminio.....	59
<b>Tabla 6:</b> Coeficiente de regresión para remoción de aluminio .....	60
<b>Tabla 7:</b> Valores óptimos para remoción de aluminio .....	61
<b>Tabla 8:</b> Remoción de hierro en ppm.....	63
<b>Tabla 9:</b> Porcentaje de remoción de hierro .....	63
<b>Tabla 10:</b> Análisis de varianza para remoción de hierro.....	64
<b>Tabla 11:</b> Coeficiente de regresión para remoción de hierro .....	65
<b>Tabla 12:</b> Valores óptimos para remoción de hierro.....	66
<b>Tabla 13:</b> Remoción de magnesio .....	68
<b>Tabla 14:</b> Porcentaje de remoción de magnesio .....	68
<b>Tabla 15:</b> Análisis de varianza para remoción de magnesio.....	69
<b>Tabla 16:</b> Coeficiente de regresión para remoción de magnesio .....	70
<b>Tabla 17:</b> valores óptimos para remoción de magnesio.....	71
<b>Tabla 18:</b> Remoción de manganeso en mg/L.....	73
<b>Tabla 19:</b> Porcentaje de remoción de manganeso.....	73
<b>Tabla 20:</b> Análisis de varianza para remoción de manganeso .....	74
<b>Tabla 21:</b> Coeficiente de regresión para remoción de manganeso .....	75
<b>Tabla 22:</b> Valores óptimos para remoción de manganeso .....	76
<b>Tabla 23:</b> Remoción de uranio en mg/L .....	78
<b>Tabla 24:</b> Porcentaje de remoción de uranio.....	78
<b>Tabla 25:</b> Análisis de varianza para remoción de uranio .....	79
<b>Tabla 26:</b> Coeficiente de regresión para remoción de uranio .....	80
<b>Tabla 27:</b> Valores óptimos para remoción de uranio .....	80
<b>Tabla 28:</b> Remoción de dióxido de silicio .....	82
<b>Tabla 29:</b> Porcentaje de remoción de dióxido de silicio .....	83
<b>Tabla 30:</b> Análisis de varianza para remoción de dióxido de silicio .....	83
<b>Tabla 31:</b> Coeficiente de regresión para remoción de dióxido de silicio.....	84
<b>Tabla 32:</b> Valores óptimos para remoción de dióxido de silicio .....	85
<b>Tabla 33:</b> Eficiencia de remoción antes y después de purificación .....	87
<b>Tabla 34:</b> Eficiencia de remoción antes y después de purificación .....	87
<b>Tabla 35:</b> Contenido de impurezas mayores .....	88





## ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

<b>pH</b>	: Potencial del hidrogeno
<b>Rpm</b>	: Revoluciones por minuto
<b>mg/L</b>	: Miligramos por litro
<b>mg</b>	: Miligramos
<b>Ci</b>	: Concentración inicial
<b>Cf</b>	: Concentración final
<b>L</b>	: Litro
<b>%</b>	: Porcentaje.
<b>ICP-OES</b>	: Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.
<b>ICP-MS</b>	: Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
<b>DRX</b>	: Difracción de rayos X
<b>Ppm</b>	: Partes por millón.
<b>Ca(OH)<sub>2</sub></b>	: Hidróxido de calcio.
<b>[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]</b>	: Concentración de ácido sulfúrico.
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	: Carbonato de calcio.
<b>CaSO<sub>4</sub></b>	: Sulfato de calcio.
<b>Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	: Sulfato de litio.
<b>Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	: Carbonato de litio.
<b>H<sub>2</sub>O</b>	: Agua.
<b>Li</b>	: Litio.
<b>Al</b>	: Aluminio.
<b>Fe</b>	: Hierro.
<b>OH</b>	: Hidróxido.
<b>K</b>	: Potasio.
<b>Na</b>	: Sodio.



## RESUMEN

La extracción de litio de minerales de roca dura ha tomado mayor importancia debido a la creciente demanda de este metal preciado para abastecer la producción de compuestos de litio principalmente el carbonato de litio. Las pruebas de purificación y concentración de litio se realizaron, a partir del 04 de agosto al 09 de diciembre del 2021 en el laboratorio de control de calidad de la Facultad de Ingeniería Química de la UNA Puno. Los objetivos son cuantificar el porcentaje de eliminación de impurezas por precipitación, a partir de lixiviados de litio, concentrar lixiviados y determinar las concentraciones de impurezas de la solución purificada. En el proceso de lixiviación, se ha obtenido lixiviados de sulfato de litio por digestión con ácido sulfúrico concentrado a la temperatura de 250°C, seguido de lixiviación con agua a temperatura de 60°C. Estos lixiviados de litio contienen como impurezas Fe, Al, Mn, Mg, Ca, SiO<sub>2</sub>, Na y K, los cuales han sido removidos por procesos de precipitación. Se realizaron precipitaciones a pH 5, 8 y 11 con lechada de cal, la mayoría de las impurezas fueron eliminados al 99% a pH 11. El incremento de calcio por adición de cal fue eliminado por precipitación con oxalato de amonio a temperatura de 70°C. El sodio y potasio no fueron removidos por precipitación. En la etapa de concentración por evaporación se logró cristalizar como cloruro de sodio y cloruro de potasio. El litio fue concentrado por evaporación en 4 horas de 545 mg/L hasta 15 g/L. Las variables de operación que se tomaron fueron tiempo y temperatura de evaporación, así como la velocidad de evaporación. La metodología utilizada fue purificación de lixiviados por evaporación, y análisis de solución purificada por espectroscopia de emisión atómica. En los resultados se obtuvo una solución purificada y concentrada de litio cuyas impurezas mayores son: Al 0.8 mg/L, Ca 0.05 mg/L, Mg 0.4 mg/L, Fe 0.01mg/L, Mn 0.01 mg/L, Na 0.06 mg/L, y K 0.04 mg/L. En la metodología estadística se utilizó el diseño experimental de dos factores con tres niveles. Concluimos que los lixiviados fueron purificado por precipitación con Ca(OH)<sub>2</sub> de concentración de 80g/L a pH 5, 8 y 11. El pH 11 ha permitido remover al 99,99% de impurezas, excepto sodio y potasio. Hubo incremento de calcio por la adición de cal, este elemento fue removido por precipitación con oxalato de amonio.

**Palabras Clave:** Litio, lixiviación, purificación, concentración y precipitación.



## ABSTRACT

The extraction of lithium from hard rock minerals has become more important due to the growing demand for this precious metal to supply the production of lithium compounds, mainly lithium carbonate. The lithium purification and concentration tests were carried out from August 04 to December 09, 2021 in the quality control laboratory of the Faculty of Chemical Engineering of UNA Puno. The objectives are to quantify the percentage of removal of impurities by precipitation, from lithium leachate, concentrate leachate and determine the impurity concentrations of the purified solution. In the leaching process, lithium sulfate leachates have been obtained by digestion with concentrated sulfuric acid at a temperature of 250°C, followed by leaching with water at a temperature of 60°C. These lithium leachates contain Fe, Al, Mn, Mg, Ca, SiO<sub>2</sub>, Na and K as impurities, which have been removed by precipitation processes. Precipitations were carried out at pH 5, 8 and 11 with milk of lime, most of the impurities were eliminated at 99% at pH 11. The increase in calcium due to the addition of lime was eliminated by precipitation with ammonium oxalate at a temperature of 70° C. Sodium and potassium were not removed by precipitation. In the concentration stage by evaporation, it was possible to crystallize as sodium chloride and potassium chloride. Lithium was concentrated by evaporation in 4 hours from 545 mg/L to 15 g/L. The operating variables that were taken were evaporation time and temperature, as well as the evaporation rate. The methodology used was purification of leachates by evaporation, and analysis of purified solution by atomic emission spectroscopy. In the results, a purified and concentrated solution of lithium was obtained whose major impurities are: Al 0.8 mg/L, Ca 0.05 mg/L, Mg 0.4 mg/L, Fe 0.01mg/L, Mn 0.01 mg/L, Na 0.06 mg /L, and K 0.04 mg/L. In the statistical methodology, the experimental design of two factors with three levels was used. We conclude that the leachates were purified by precipitation with Ca(OH)<sub>2</sub> with a concentration of 80g/L at pH 5, 8 and 11. pH 11 has allowed the removal of 99.99% of impurities, except sodium and potassium. There was an increase in calcium due to the addition of lime, this element was removed by precipitation with ammonium oxalate.

**Key Words:** Lithium, leaching, purification, concentration and precipitation.



# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

El yacimiento de litio encontrado en el Perú por el Proyecto Falchani, ubicado en la meseta Macusani de la región Puno, es distinto del mencionado “triángulo de litio” que conforman los países de Bolivia, Chile y Argentina. La ley de litio en Falchani es 6 a 7 veces mayor que en los salares de Atacama y Uyuni. Además, la recuperación metalúrgica del litio es distinta a la tecnología utilizada en los salares, para el caso de mineral en roca los procesos posibles serían flotación, la tostación y lixiviación en autoclave. Se viene desarrollando tecnologías emergentes para producir carbonato de litio, hidróxido de litio y la fabricación de las baterías de iones de litio, hasta la fabricación de carros eléctricos y comercialización. Según las proyecciones, la demanda de litio crece de 323 mil toneladas que fue en 2019, y se estima que la demanda será cerca de 800 mil toneladas en 2025, y 1.7 millones de toneladas en el 2030, conforme se incremente la demanda de carros eléctricos y los otros usos.

Hoy en día el litio se extrae a partir de minerales por procesos de tostación y sistema de autoclave. Existen una gama de agentes lixiviantes tales como, (ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, óxido de calcio, cloruro de calcio) tanto en medio ácido y alcalino que permite extraer litio en forma eficiente. El tipo de tecnología a utilizar depende de las características fisicoquímicas y mineralógicas. Antes de procesar se debe conocer las propiedades químicas del mineral de litio. 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 una ley promedio de 3500 ppm, pero sin embargo esta ley es inferior en comparación de otros minerales existentes en diferentes yacimientos del mundo. La empresa minera no cuenta con tecnología disponible para la explotación de litio en el Perú particularmente en la meseta Macusani de la región Puno. En el presente trabajo de investigación se ha logrado extraer, purificar y concentrar mediante operaciones unitarias de precipitación fraccionada y evaporación a una temperatura de 80°C. Nuestro recurso mineral representa la energía del futuro y con mayores reservas de litio en el mundo. Se viene desarrollando nuevas tecnologías emergentes para la producción de compuestos de litio. La extracción de litio a partir de mineral en roca implica altos costos de operación por el consumo de energía y reactivos en el procesamiento de minerales de litio. Actualmente, Australia es el primer productor de litio desde minerales y demuestra un proceso rentable abasteciendo la creciente demanda del litio. Las operaciones de extracción minera de espodumeno (litio en minerales) se están desarrollando en Australia, Canadá, China, Chequia, Finlandia, Malí, Portugal y España.

Los lixiviados de litio obtenidos como sulfato de litio por tostación con ácido sulfúrico y lixiviación con agua contienen impurezas con altas concentraciones en Al, Fe, Ca, Mn, Mg, SiO<sub>2</sub> y U. La eliminación de estas impurezas se realizó por precipitaciones sucesivas con lechada de cal a diferentes pH. El pH 11 permitió remover la mayoría de las impurezas. Las soluciones de lechada de cal fueron preparados a concentraciones de 40 g/L, 60 g/L y 80 g/L. Se utilizaron equipos de agitación magnética, balanza analítica, bureta automática, pH metro, equipo de filtración al vacío y vasos de precipitados. En la parte estadística se utilizó diseño experimental de dos factores con tres niveles.



## **1.1. OBJETIVO GENERAL**

Purificar y concentrar litio a partir de soluciones lixiviadas por precipitación y evaporación proveniente del Yacimiento Falchani Macusani Puno.

## **1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Cuantificar el porcentaje de eliminación de impurezas por precipitación a partir de lixiviados de litio
- Concentrar lixiviados de litio purificados por evaporación.
- Determinar la concentración de impurezas de la solución purificada.



## CAPÍTULO II

### REVISIÓN DE LITERATURA

#### 2.1. ANTECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Fu et al. (2019), el reciclaje de metales valiosos de las baterías de iones de litio usadas (LIB) es de gran importancia considerando la conservación de los recursos metálicos y el alivio de los posibles efectos peligrosos en el medio ambiente. En este estudio, el ácido bencenosulfónico ( $C_6H_5SO_3H$ ) con peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como agente reductor, el cual usaron como reactivos de lixiviación, y las variables operativas que optimizaron para obtener mayor eficiencia de lixiviación. Los resultados muestran que la recuperación de lixiviación optimizada de 99,58% de Li y 96,53% de Co se obtuvo en condiciones de ácido bencenosulfónico 0,75 M, 3 vol.% de peróxido de hidrógeno, una relación sólida a líquido (S/L) de 15 g/L, velocidad de agitación de 500 rpm y tiempo de lixiviación de 80 minutos a 90°C.

Rosales et al. (2019), en esta investigación describe el estudio de un nuevo proceso para la extracción de Li a partir de  $\beta$ -espodumeno mediante tostación directa con NaF y lixiviación. Estudiaron varios parámetros, incluida la temperatura de tostado, la relación molar de  $\beta$ -espodumeno/NaF y el tiempo de reacción. El comportamiento térmico de la mezcla  $\beta$ -espodumeno/NaF estudiaron mediante termo gravimetría simultánea y análisis térmico diferencial. Los resultados indican que la muestra comienza a reaccionar con NaF a aproximadamente 540°C. Se descubrió que las condiciones óptimas para la extracción de litio son 600°C, 1:2 de  $\beta$ -espodumeno: relación molar de NaF y 60 minutos de tostado. En estas condiciones, lograron alcanzar un grado de extracción de litio del 90%, aproximadamente.



Shih et al. (2019), las baterías gastadas de iones de litio (LIB) pueden ser una gran preocupación ambiental debido a la generación de contaminación por metales pesados en tales desechos en grandes cantidades. En esta investigación, la lixiviación ácida junto con el calentamiento por microondas y ultrasonidos se integra con la precipitación oxidativa y la extracción con solventes para recuperar y purificar los metales en el material del cátodo de las baterías. Para optimizar el proceso de lixiviación, los efectos de las concentraciones de ácidos y reductores ( $H_2O_2$ ), carga sólida y temperatura, así como el calentamiento con microondas y ultrasonido, en la disolución de Co, Li, Mn, Ni, Cu y Al son sistemáticamente probado  $KMnO_4$  se aplica primero para eliminar Mn como precipitado de  $MnO_2$  del lixiviado, y la mayor parte del Li se puede recoger selectivamente en la fase acuosa mediante extracción con solvente usando ácido di- (2-etilhexil) fosfórico. Al final del proceso, la mayoría de Co y cantidades menores de Ni, Cu y Al se extraen de forma inversa usando HCl. Se propusieron un proceso de purificación efectivo para obtener más del 90% de los metales valiosos en cada uno de los pasos de lixiviación, precipitación y extracción.

Song, He, Zhao, & Liu. (2019), hay una demanda dramáticamente creciente de carbonato de litio. A menudo se genera una solución con baja concentración de  $Li^+$  durante el proceso de producción de litio y sus compuestos. La recuperación de estos recursos a través de la precipitación con  $Li_3PO_4$  es un método prometedor, pero existen pocos métodos efectivos para el procesamiento posterior del  $Li_3PO_4$ . En este trabajo, aplicaron un nuevo método para tratar el fosfato de litio. Después de disolver  $Li_3PO_4$  con ácido, existía una alta concentración de Li y P en forma de cationes y aniones, respectivamente, en la solución. Utilizaron sistema saponificado de ácido di-2-





etilhexilfosfórico (D<sub>2</sub>EHPA) -keroseno para separar el Li y el P. La extracción fue un proceso de intercambio catiónico entre Li<sup>+</sup> y Na<sup>+</sup>. Bajo las condiciones optimizadas, las concentraciones de Li y P en lixiviados purificados fueron 18.1 g/L y 0.08 g/L. La relación de masa de P/Li de la solución de separación se redujo a 0.0044 (336 veces menor en comparación con la relación de P/Li de la solución de alimentación de 1,48). Las soluciones de separación precipitaron con carbonato de sodio, y la relación de precipitación de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> alcanzó el 90% a 80°C bajo la relación molar de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> / Li<sup>+</sup> de 1.23:2.

GUO et al. (2019), llevaron a cabo una lixiviación mejorada de Li a partir de α- espodumeno usando una mezcla de ácido fluorhídrico y sulfúrico (HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como medio. Sobre la base de las condiciones de lixiviación optimizadas, investigaron la cinética de lixiviación de Li en una relación mineral/HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1:3:2 g: ml: ml con una temperatura de lixiviación de 50 a 100°C. Los resultados indican que la cinética de lixiviación de Li encaja bien con un modelo basado en el modelo de núcleo reducido. Además, las velocidades de lixiviación de Li lograron controlar mediante reacciones químicas y difusión a través de las capas del producto. Calcularon la energía de activación aparente cuyo valor es 32,68 kJ/mol. Observaron la formación de películas sólidas debido a la generación de productos insolubles como el criolitionito (Na<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub>), criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>), criolita de potasio (K<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub>), fluoruro de aluminio (AlF<sub>3</sub>) y fluorosilicatos (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> o KNaSiF<sub>6</sub>). Además, investigaron los efectos de la relación mineral/HF y la temperatura de lixiviación sobre el comportamiento de lixiviación de Li, Al y Si. Los resultados indican que la relación mineral/HF y la temperatura de lixiviación podrían afectar claramente la distribución de las moléculas de HF en la lixiviación de Li, Al y Si, que son importantes para la



lixiviación selectiva de Li sobre Al y Si con este método químico a base de flúor.

Musariri et al. (2019), los procesos actuales de reciclaje de metales hidrometalúrgicos implican el desmantelamiento y la reducción de tamaño seguido de lixiviación con ácidos minerales. En este proyecto evaluaron la viabilidad técnica del uso de ácidos orgánicos, como lixiviantes para recuperar litio, cobalto y níquel de los LIB. Se realizaron pruebas de lixiviación atmosférica por lotes con ácido cítrico y ácido DL-málico para investigar el efecto de la concentración de ácido, la temperatura de lixiviación y la adición de  $H_2O_2$  en la lixiviación de metales. La lixiviación con ácido cítrico 1–1.5M y 2 vol%  $H_2O_2$  a  $95^\circ C$  lograron más del 95% de disolución de Co y Li; Estos resultados sugieren que los ácidos orgánicos posiblemente pueden sustituir a los ácidos inorgánicos como lixiviantes ecológicos.

Dang et al. (2019), el litio insoluble en la escoria simulada que se obtiene mediante el procesamiento pirometalúrgico de las baterías de iones de litio gastadas (LiB) lixiviaron de forma acuosa mediante la transformación de litio insoluble en litio soluble mediante tostación con cloruro de calcio ( $CaCl_2$ ). El cambio de la energía libre de Gibbs y el logaritmo de la constante de equilibrio, que se toman como funciones de temperatura para la reacción de cloración de la escoria simulada con  $CaCl_2$ , se predicen a través de la simulación con un programa de entalpía, entropía y capacidad de calor (HSC). La simulación indica que  $CaCl_2$  es un donante de cloro favorable y efectivo en esta reacción de cloración para producir cloruro de litio (LiCl) cuando la temperatura no es inferior a  $500^\circ C$ . Se puede obtener un máximo de 90,58% de recuperación de litio con las condiciones óptimas de tostado de una temperatura de  $800^\circ C$  durante 60 min y una relación molar de Cl/Li de 1.8:1, junto con las condiciones de lixiviación



posteriores de 60°C durante 30 min. con una relación de masa agua / calcinas de 30:1. Los resultados de difracción de rayos X (DRX) sugieren que la mayor parte de  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  en la escoria desaparece en las mejores condiciones de reacción y se transforma en  $\text{LiCl}$ .

Han, Gu, Lin, Cui, & Wang. (2018), es posible que SLR adsorba selectivamente  $\text{Li}^+$  de la salmuera debido al "efecto memoria". Estudiaron la isoterma de adsorción de iones de litio y la tasa de adsorción de SLR. Investigaron los efectos de la temperatura de adsorción y el pH inicial de la solución. Los resultados muestran que el componente principal de SLR es el aluminosilicato ( $\text{HAlSi}_2\text{O}_6$ ), cuya absorción teórica de adsorción de litio de  $\text{HAlSi}_2\text{O}_6$  es de 37 mg/g. La capacidad y la tasa de adsorción de SLR podrían mejorarse efectivamente con el aumento de la temperatura de adsorción, la concentración inicial de  $\text{Li}^+$  y el valor de pH. La absorción de litio de SLR en solución de  $\text{Li}^+$  ( $C_0 = 500$  mg/L,  $\text{pH} = 12,95$  a 90°C durante 36h) alcanzó 25,40 mg/g, que fue el 68,65% de su absorción teórica. SLR exhibe una excelente estabilidad de adsorción, cuya absorción permanece por encima de 17 mg/g en solución de 100 mg/L  $\text{Li}^+$  después de 5 ciclos.

Jiang et al. (2018), la recuperación de cobalto y litio de las baterías de iones de litio (LIB) usadas fueron estudiadas mediante lixiviación asistida por ultrasonido. El objetivo principal de este trabajo es investigar los efectos del ultrasonido en la eficacia de lixiviación de cobalto y litio, se utilizó ácido sulfúrico como agente de lixiviación en presencia de peróxido de hidrógeno. Los materiales activos del cátodo de la batería gastada lo caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM) antes y después de la lixiviación. Se han estudiado los efectos del



tiempo de lixiviación, la temperatura de lixiviación, la concentración de  $H_2SO_4$ , la concentración de  $H_2O_2$ , la relación sólida/líquido y la potencia ultrasónica. La eficiencia óptima de lixiviación de 94,63% para cobalto y 98,62% para litio respectivamente, mediante el uso de  $H_2SO_4$  2M con  $H_2O_2$  al 5% en una relación sólido/líquido de 100 g/L, y una potencia ultrasónica de 360 W, y el tiempo de lixiviación es de 30 minutos por debajo de  $30^\circ C$ .

Guo et al. (2016), los estudios se centran principalmente en el reciclaje de electrodos catódicos. En este trabajo, basado en el resultado del análisis de una gran cantidad de litio contenido en el electrodo anódico, lixiviaron en solución ácida para reciclar el litio de los electrodos anódicos de las LIB agotadas. Usaron el ácido clorhídrico como reactivo de lixiviación y el peróxido de hidrógeno como agente reductor. Dentro del rango del experimento realizado, determinaron que el peróxido de hidrógeno tiene poco efecto en el proceso de lixiviación de litio. El rendimiento de lixiviación más alta fue de 99,4% en peso de Li a una temperatura de lixiviación de  $80^\circ C$ , ácido clorhídrico 3M y una relación S/L de 1:50 g/ml durante 90 minutos.

## 2.2. MARCO TEÓRICO

### 2.2.1. Litio

El litio es el más ligero de todos los metales, tiene una densidad aproximada de la mitad del agua, además de un gran potencial electroquímico. Debido a estas características, el litio se ha convertido en un material estratégico para la nueva generación de baterías recargables (Ión-Li) para uso en dispositivos electrónicos o en herramientas eléctricas portátiles. El litio se ha destacado recientemente por su uso en la composición de acumuladores de energía con mayor potencia específica (W/kg) y



energía específica (Wh/kg), como las baterías de vehículos eléctricos (EVs), que requieren alta densidad energética y bajo peso. El litio también se utiliza en cerámica, energía nuclear, vidrio, grasas, producción de aluminio primario y polímeros. Se espera que el consumo de baterías de litio aumente para aplicaciones en vehículos eléctricos. Debido a la creciente demanda de litio, el precio del carbonato de litio aumentó entre un 40% y un 60% en todo el mundo. Normalmente, el litio se extrae de los depósitos de salmuera y de algunas fuentes comerciales de mineral. Respecto al mineral de litio en roca del Proyecto Falchani, ubicado en la meseta Macusani de la región Puno, según la empresa canadiense, las pruebas metalúrgicas realizadas en Australia han arrojado resultados positivos, la recuperación de carbonato de litio ha sido del 99%. Sin embargo, en el Perú no se realizaron pruebas de extracción y purificación de litio.

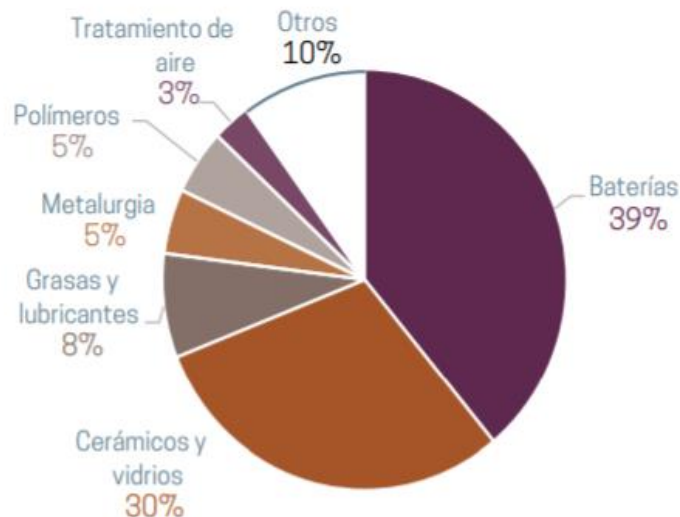
*Tabla 1: Propiedades de litio*

Propiedad física	Unidades
Número atómico	3
Peso atómico	6.941
Punto de fusión	180.5°C
Punto de ebullición	1342°C
Gravedad específica	0.534 a 20°C
Estado de oxidación	+1
Estructura cristalina	Cúbica centrada en el cuerpo
Calor específico	3582 J/K.kg
Conductividad eléctrica	10.8x10 <sup>6</sup> S/m
Conductividad térmica	84.7 W/K.m

**Fuente:** (Garrett, 2004).

### 2.2.2. Usos y aplicaciones de litio

El litio se utiliza en cerámica, tratamiento de aire, vidrio, grasas, producción de aluminio primario, lubricantes y grasas, metalurgia, polímeros y baterías.



*Figura 1: Porcentajes de aplicaciones del litio (Fuente: MINEM 2017b), en base a datos del USGS*

### 2.2.3. Lixiviación de mineral espodumeno

Song et al.(2019b), el litio en espodumeno está fuertemente unido por fuerzas coulombicas dentro de la estructura de poliedro de óxido de silicio y óxido de aluminio. Por lo tanto, la clave para la extracción de litio a partir de espodumeno es destruir la estructura de aluminosilicatos. Tradicionalmente, el  $\alpha$ -espodumeno natural se debe tostar a  $1000^{\circ}\text{C}$  para convertirse en  $\beta$ -espodumeno, y luego se descompone con ácido. Este método aumenta en gran medida el consumo de energía y la contaminación ambiental. Las estructuras principales de espodumeno e ilita contienen geometrías tetraédricas  $[\text{SiO}_4]$  y octaédricas  $[\text{AlO}_6]$ , en las que el  $\text{Si}^{4+}$  en  $[\text{SiO}_4]$  se reemplaza parcialmente por  $\text{Al}^{3+}$ , lo que hace que el catión  $\text{Li}^{+}$  o  $\text{K}^{+}$  ingrese a la

estructura mineral y mantenga la estructura general. Los resultados indican que el  $\alpha$ -espodumeno puede ser descompuesto directamente por un álcali. La adición de CaO, y una temperatura y alcalinidad más altas, tuvieron una influencia significativa en la reacción de descomposición. En condiciones optimizadas, la eficiencia de lixiviación de litio fue del 93%. Se usó fosfato de sodio para precipitar litio a partir de una solución de lixiviación alcalina considerando la baja solubilidad de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , y las aguas madres que contienen álcali se reutilizaron. Durante diez ciclos consecutivos en el diagrama de flujo propuesto, la descomposición de  $\alpha$ -espodumeno fue estable y dio como resultado una eficiencia de lixiviación de litio de aproximadamente 90%. El proceso de extracción de circuito cerrado puede reducir significativamente el consumo de energía y proporciona un nuevo proceso para el desarrollo sostenible de los recursos de litio. El mineral Espodumeno, es un alúmino-silicato anhidro de fórmula  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , se lo considera como una de las principales fuentes de litio debido a que posee un contenido de litio variable entre el 1% y el 8% expresado como  $\text{Li}_2\text{O}$ . Usualmente, el contenido es menor debido a que algunos de los cationes  $\text{Li}^{+1}$  son reemplazados por cationes alcalinos como  $\text{Na}^{+1}$  y  $\text{K}^{+1}$ .

**Tabla 2:** *Minerales de litio para producir productos de litio*

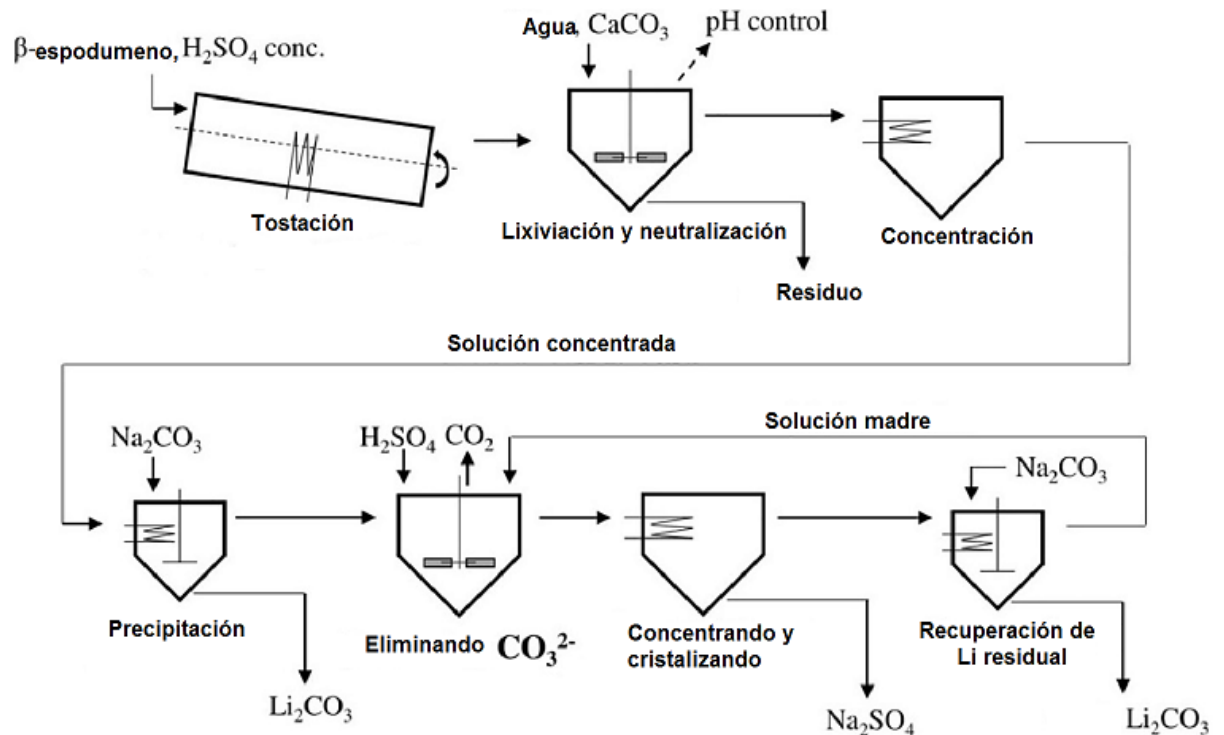
Mineral	Formula	Content % $\text{Li}_2\text{O}$		SG	Hardness
		Theoretical	Actual		
Spodumene	$\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$	8.1	4.5-8.0	3.1-3.2	6.5-7
Petalite	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	4.89	2-4	2.4-2.5	6-6.5
Lepidolite	$\text{KLiAl}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_3$	5.9	1.2-5.9	2.8-2.9	2-3
Amblygonite	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)(\text{F},\text{OH})$	10.1	4.5-10	3.0-3.2	5.5-6
Zinnwaldite	$\text{K}(\text{Li},\text{Al},\text{Fe})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$	4.13	3.3-7.7	2.9-3.2	2-3
Eucryptite	$\text{LiAlSiO}_4$	11.9	11.9	2.67	6.5

Fuente: (Tran and Luong, 2015)



Lajoie-Leroux et al. (2018), el tostado de mineral con  $H_2SO_4$  para la extracción de litio a partir de concentrado de  $\beta$ -espodumeno ha sido el proceso tradicional desde mediados del siglo XX (Ellestad y Leute, 1950) y es el preferido para los nuevos productores debido a su viabilidad económica y su producto de alta pureza para suministrar el creciente mercado de baterías de iones de litio. El tostado ácido de  $\beta$ -espodumeno se realizó en un horno de tubo rotatorio seguido de lixiviación de litio para completar un diseño factorial de experimentos que estudian el exceso estequiométrico de  $H_2SO_4$  (30% frente a 20%), temperatura de tostado ( $250^\circ C$  frente a  $225^\circ C$ ), tiempo de tostación (30min frente a 5min) y agitación mecánica. Los análisis estadísticos mostraron la dependencia e independencia respectivamente de la extracción de litio e impurezas en los parámetros operativos. Los porcentajes de extracción de impurezas (Al, Na, Fe, Ca, Mn y K) fueron bastante bajos y se lixivió un total del 0.5% del concentrado de espodumeno. El exceso de  $H_2SO_4$ , la temperatura, la duración y la agitación mecánica, respectivamente, mejoran la recuperación de litio en 0.8%, 0.0%, 1.0% y 0.3%. El exceso residual de  $H_2SO_4$  se estimó en 7-13%. Estas observaciones apuntan a negar, al menos para los concentrados de baja impureza, la hipótesis del consumo de ácido sulfúrico por las impurezas como una razón para la necesidad de un exceso estequiométrico de hasta el 30%.





**Figura 2:** Diagrama de flujo del proceso industrial actual para la extracción de litio a partir de  $\beta$ -espodumeno (Fuente: Kuang et al., 2018).

LIU et al. (2019). Tradicionalmente, el  $\alpha$ -espodumeno natural se debe tostar a  $1000^\circ\text{C}$  para convertirse en  $\beta$ -espodumeno, y luego se descompone con ácido. Los resultados indican que el  $\alpha$ -espodumeno puede ser descompuesto directamente por un

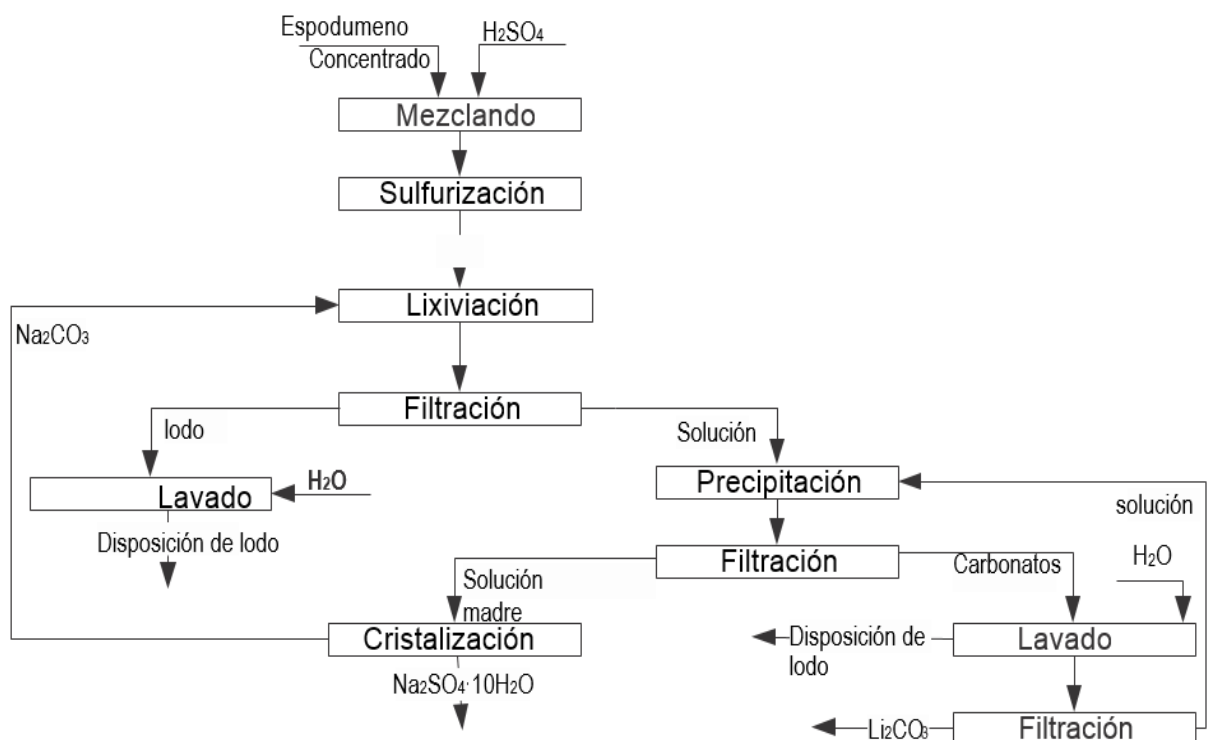
álcali. La adición de  $\text{CaO}$ , y una temperatura y alcalinidad más altas, tuvieron una influencia significativa en la reacción de descomposición. En condiciones optimizadas, la eficiencia de lixiviación de litio fue del 93%. Se usó fosfato de sodio para precipitar litio a partir de una solución de lixiviación alcalina considerando la baja solubilidad de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , y las aguas madres que contienen álcali se reutilizaron. Durante diez ciclos consecutivos en el diagrama de flujo propuesto, la descomposición de  $\alpha$ -espodumeno fue estable y dio como resultado una eficiencia de lixiviación de litio de aproximadamente 90%.



Meshram et al. (2014), se examinaron críticamente la extracción de litio de recursos primarios como minerales (espodumeno, petalita y lepidolita) mediante procesos de lixiviación ácida, alcalinos y de cloración, y las salmueras son tratadas mediante procesos de adsorción, precipitación e intercambio iónico.

Liu et al. (2019), se estudió el tratamiento de la lepidolita mediante un proceso de lixiviación en varias etapas para la extracción de metales alcalinos como alumbre alcalino y salmueras. También se investigaron las características de precipitación del aluminio y el flúor en la solución. La transformación de las especies mineralógicas en lepidolita en albita y dióxido de silicio se identificó provisionalmente mediante mediciones de difracción de rayos X. La cristalización tenía como objetivo la separación de rubidio y cesio de una solución ácida que contenía potasio como contaminante principal. La mezcla de alumbre contenía en promedio 7,5% de potasio, 1,3% de rubidio y 0,30% de cesio. Los principales componentes cristalinos fueron sulfato de aluminio y  $AlF(SO_4) \cdot 5H_2O$  después de la concentración. El aluminio en la solución se eliminó agregando sulfato de potasio con una relación molar K/Al de 2 a varios pH para producir una precipitación total de aluminio de 62,1-66,6%. En condiciones débilmente ácidas y neutras, el aluminio soluble puede transformarse en aluminio insoluble, como  $Al(OH)_3$ . Los contenidos residuales de aluminio y flúor fueron en promedio 0,0065g/L y 0,042g/L, respectivamente, en las aguas madres después de la neutralización a pH 9. La pérdida de litio aumentó de 1,1% a 5,4% a medida que el pH aumentó de 5 a 9. Estos hallazgos implican que el aluminio y el flúor pueden jugar un papel importante en la recuperación de metales alcalinos de la lepidolita, y la precipitación de aluminio de las soluciones de lixiviación como alumbre puede causar una pérdida de litio.

Fu et al.(2019). En este estudio, se utilizó ácido sulfúrico como agente de lixiviación en presencia de peróxido de hidrógeno. Los materiales activos del cátodo de la batería gastada se caracterizaron por difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM) antes y después de la lixiviación. Se han estudiado los efectos del tiempo de lixiviación, la temperatura de lixiviación, la concentración de  $H_2SO_4$ , la concentración de  $H_2O_2$ , la relación sólido/líquido y la potencia ultrasónica. La eficiencia óptima de lixiviación de 94,63% para cobalto y 98,62% para litio, respectivamente, se logró mediante el uso de  $H_2SO_4$  2M  $H_2O_2$  al 5% (v/v) en una relación sólido/líquido de 100g/L, y una potencia ultrasónica de 360 W, y el tiempo de lixiviación es de 30 minutos por debajo de  $30^\circ C$ .



**Figura 3:** Un proceso de procesamiento de concentrado de  $\beta$ -espodumeno por ácido sulfúrico (Fuente: Yelatontsev and Mukhachev, 2021).



#### 2.2.4. Lixiviación en autoclave

hen et al. (2011), la preparación de carbonato de litio a partir de concentrado de espodumeno se llevó a cabo mediante un proceso de autoclave de carbonato de sodio. Inicialmente se investigaron los efectos de diferentes condiciones de operación incluyendo la relación líquido a sólido, la relación Na/Li 1.25, la velocidad de agitación 300 rpm, la temperatura de reacción de 95°C y el tiempo de reacción de 60 min sobre las eficiencias de conversión de carbonato de litio. Los resultados muestran que la eficiencia de conversión no es inferior al 94% en condiciones óptimas. La pureza del carbonato de litio obtenido puede alcanzar hasta el 99,6%, que es mayor que la obtenida por el método del ácido sulfúrico.

Reichel et al. (2017), hay alrededor de 60,000 toneladas de mica de litio en la parte alemana del depósito en las montañas Erzgebirge. El litio se puede recuperar mediante lixiviación a alta presión y alta temperatura con ácido sulfúrico y posterior procesamiento hidrometalúrgico. Otra idea, desarrollada en el proyecto FAME de la UE, era utilizar microbios oxidantes de azufre para producir ácido sulfúrico y extraer litio a condiciones de temperatura y presión moderadas. Los experimentos se llevaron a cabo en reactores discontinuos de 2L y 4L a 30°C. Después de la transformación microbiana de azufre elemental en ácido sulfúrico, la mica de litio molida (<45 µm) se añadió a una densidad de pulpa del 5%. Hasta 26% de litio se extrajo biológicamente en comparación con 16% por lixiviación química. La solución de biolixiviación contenía aproximadamente 1g/L de aluminio, 0,8g/L de hierro y 0,2g/L de litio y podía procesarse adicionalmente hidro metalúrgicamente.



### 2.2.5. Tostación de mineral espodumeno con NaF y lixiviación con HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Jiang et al. (2018). En esta investigación describe el estudio de un nuevo proceso para la extracción de Li a partir de  $\beta$ -espodumeno mediante tostación directa con NaF y lixiviación. Se estudiaron varios parámetros, incluida la temperatura de tostado, la relación molar de  $\beta$ -espodumeno/NaF y el tiempo de reacción. El comportamiento térmico de la mezcla  $\beta$ -espodumeno/NaF se estudió mediante termogravimetría simultánea y análisis térmico diferencial. Los resultados indican que la muestra comienza a reaccionar con NaF a aproximadamente 540°C. Se descubrió que las condiciones óptimas para la extracción de litio son 600°C, 1:2 de  $\beta$ -espodumeno: relación molar de NaF y 60 minutos de tostado. En estas condiciones, se alcanza un grado de extracción de litio del 90%, aproximadamente.

Song et al. (2019a), llevó a cabo una lixiviación mejorada de Li a partir de  $\alpha$ -espodumeno usando una mezcla de ácido fluorhídrico y sulfúrico (HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) como medio. Sobre la base de las condiciones de lixiviación optimizadas, se investigó la cinética de lixiviación de Li en una relación mineral/HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1:3:2 g: ml: ml con una temperatura de lixiviación de 50 a 100°C. Los resultados indican que la cinética de lixiviación de Li encaja bien con un modelo basado en el modelo de núcleo reducido. Además, la velocidad de lixiviación de Li se controló mediante reacciones químicas y difusión a través de las capas del producto. La energía de activación aparente  $E_a$  se calculó en 32,68 kJ/mol. Se formaron películas sólidas debido a la generación de productos insolubles como el criolitionito (Na<sub>3</sub>Li<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>F<sub>12</sub>), criolita (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>), fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>), criolita de potasio (K<sub>2</sub>AlF<sub>5</sub>), fluoruro de aluminio (AlF<sub>3</sub>) y fluorosilicatos (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> o KNaSiF<sub>6</sub>). Además, se investigaron los efectos de la relación mineral/HF y la temperatura de lixiviación sobre el comportamiento de



lixiviación de Li, Al y Si. Los resultados indican que la relación mineral/HF y la temperatura de lixiviación podrían afectar claramente la distribución de las moléculas de HF en la lixiviación de Li, Al y Si, que son importantes para la lixiviación selectiva de Li sobre Al y Si con este método químico a base de flúor.

Guo et al. (2019), la lepidolita se ha valorado recientemente como un importante recurso de mineral de litio debido a la creciente demanda de litio (Li) para baterías de iones de litio (LIB). Aquí, se propuso un método químico a base de flúor para mejorar la extracción de litio y utilizar el 2–4% de F de la lepidolita. Además, se empleó una mezcla de ácido fluorhídrico y sulfúrico (HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para investigar teóricamente el mecanismo de reacción del método químico a base de flúor, ya que las moléculas de HF son las principales formas de reacción. Los resultados mostraron que la relación HF/mineral desempeñaba un papel dominante en el tratamiento con ácido, especialmente en la generación de fluoruros. El H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> agregado aceleró ligeramente la disolución y afectó el equilibrio de coordinación entre Al<sup>3+</sup> y F<sup>-</sup>. Las condiciones de disolución también se optimizaron para que el 98% de Li y el 90% de Rb y Cs se convirtieran eficientemente en lixiviados como sulfatos usando una relación mineral/HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 1: 2: 3.5 (g/mL/mL) a 85°C por 3h. La lepidolita se disolvió selectivamente sobre el cuarzo, dando como resultado la lixiviación relativamente selectiva de Li sobre Si y dejando capas amorfas ricas en SiO<sub>2</sub> y K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> en el residuo, lo que será beneficioso para los procesos posteriores de purificación y separa

### **2.2.6. Lixiviación con sulfato de sodio**

Kuang et al. (2018), se propuso un proceso de circuito cerrado para la extracción de litio a partir de β-espodumeno (β-LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) mediante lixiviación con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, el subproducto del proceso de precipitación de litio. Se emplearon dos tipos



de aditivos (CaO y NaOH) para mejorar el efecto de extracción, respectivamente. La conversión de  $\alpha$ -espodumeno en  $\beta$ -espodumeno se lleva a cabo calcinando a 1100 ° C durante 1 h en un horno rotatorio para que se transfiera a la fase  $\beta$  con una tasa de conversión del 97%. Las eficiencias de extracción de litio se registraron en 93,30% con adición de CaO y 90,70% con adición de NaOH, que tienen la capacidad latente más respetuosa con el medio ambiente y económicamente viable en comparación con el método de ácido sulfúrico industrializado actualmente. Mediante el análisis del residuo de lixiviación, se encontró que el mecanismo de extracción era un intercambio iónico altamente químico selectivo entre  $\text{Li}^+$  en  $\beta\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  y  $\text{Na}^+$  en solución de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

### **2.2.7. Proceso de electrólisis para concentración y precipitación**

Martin et al.(2017), basado en los estudios de descomposición de zinnwaldita en la Parte I, se desarrolló y optimizó un proceso para la producción de carbonato de litio mediante tratamiento con dióxido de carbono supercrítico (sc-CO<sub>2</sub>) para obtener altos rendimientos de litio. El concentrado de zinnwaldita sinterizado y molido se sometió a tratamiento con CO<sub>2</sub>/agua a presión elevada (100 bar) y calentamiento moderado (230°C). Se alcanzaron tasas de movilización de más del 70%. La solución que contiene bicarbonato de litio filtrada se concentró por electrodiálisis hasta un contenido de litio de 8,5 g/L. La precipitación de carbonato de litio se logró mediante la eliminación de CO<sub>2</sub> a 90-95°C. Una alta selectividad del tratamiento con CO<sub>2</sub> para metales alcalinos, específicamente para litio, permite obtener purezas de producto de carbonato de litio de  $\geq 99.0\%$  sin enjuague adicional.

### **2.2.8. Cristalización de carbonato de litio**

Taborga et al.(2017), el objetivo de este estudio fue investigar el efecto de diferentes aditivos en el tamaño y la morfología de los cristales de carbonato de litio



obtenidos por cristalización reactiva a partir de soluciones de  $\text{LiCl}$  y  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Los aditivos utilizados fueron: polietilenimina (PEI), polietilenglicol (PEG), poli (ácido 4-estirenosulfónico), (P4SA), ácido poliacrílico (PAA), dodecilsulfato de sodio (SDS) y dodecylbencenosulfonato de sodio (SDBS). Los cristales obtenidos se observaron usando microscopía electrónica de barrido, la distribución del tamaño del cristal se determinó mediante un analizador de imágenes de tamaño, y la estructura del cristal se analizó por difracción de rayos X. Los resultados mostraron que la presencia de PEI, PEG y P4SA aumentó la longitud de las partículas de carbonato de litio. La presencia de SDS disminuye el tamaño de los cristales. Usando SDBS como aditivo, los cristales tenían forma de aguja. Finalmente, el PAA permitió la producción de esferulitas de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . La estructura cristalina del carbonato de litio no cambió en presencia de los aditivos probados.

### **2.2.9. Obtención de carbonato de litio de salmuera purificada**

Tran and Luong (2015), cuando se utilizan salinas de lago salado o salar para recuperar litio, la evaporación solar se usa comúnmente para concentrar litio y precipitar sales de elementos principales como K, Na, Mg, Ca, etc. Los licores de lixiviación o salmueras concentradas se tratan adicionalmente mediante precipitación, intercambio iónico, etc., para eliminar contaminantes residuales. Se prefiere la carbonatación con carbonato de sodio o dióxido de carbono para precipitar carbonato de litio como producto final, mientras que el hidróxido de litio se recupera frecuentemente mediante electrodiálisis y cristalización. Estos productos generalmente son de grado batería (99.5% de pureza) y podrían procesarse para producir compuestos de alta pureza (>99.9%) mediante redisolución, intercambio iónico y pasos de precipitación. Las salmueras de Salar se usan actualmente como materia prima dominante para la producción de compuestos de litio en todo el mundo,





principalmente debido al bajo costo de operación y las altas reservas en comparación con las de fuentes minerales.

Zhu et al. (2014), se desarrolló un nuevo proceso para extraer litio de los lagos de sal del subtipo de carbonato y de tipo sulfato del Tíbet mediante el uso completo de los recursos locales y la energía. En esta investigación, extraemos litio del subtipo de carbonato y lagos de sal de tipo sulfato del Tíbet a través de los siguientes tres pasos: se preparó salmuera enriquecida con carbonato mediante congelación y evaporación de salmuera de tipo carbonato (el contenido de  $\text{CO}_3^{2-}$  es 60,76 g/L); se obtuvo salmuera enriquecida con litio mezclando salmuera de tipo sulfato y salmuera de tipo carbonato congelado (el contenido de  $\text{Li}^+$  es 12,56 g/L); y carbonato de litio con una pureza del 97,49% y un rendimiento de litio del 54,85% se precipitó mezclando la salmuera enriquecida con litio y la salmuera enriquecida con carbonato.

Zhao et al. (2019a), para obtener una alta tasa de recuperación de litio, se requiere una solución altamente concentrada que contenga litio, mientras que la pureza de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  puede ser baja, quedando una cantidad significativa de impurezas. Por lo general, no es posible obtener  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de alta pureza por precipitación en un solo paso con una tasa de recuperación de litio relativamente alta, especialmente a partir de una solución que contiene litio de baja concentración. En esta investigación, se introduce el ultrasonido para aumentar la tasa de recuperación de litio y preparar  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de grado industrial. La investigación encontró que el ultrasonido puede reducir significativamente la polimerización de las partículas de cristal de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y promover la disociación de los iones de impurezas. Al mismo tiempo, el ultrasonido acelera el proceso de nucleación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y aumenta la tasa de recuperación de litio debido a la cavitación. En condiciones optimizadas, la tasa de recuperación de litio se puede aumentar en un 12% con una tasa de recuperación de litio global del 97,4. Esto



demuestra una vía potencial para la recuperación efectiva de litio a partir de una solución de baja concentración de litio y la preparación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de grado industrial.

#### **2.2.10. Proceso de extracción por solvente e intercambio iónico**

Yang et al.(2019),la recuperación de litio a partir de salmuera alcalina se realizó mediante extracción con disolvente (SX) usando un líquido iónico funcionalizado con hidroxilo, 1-hidroxietil-3-metil imidazolio bis (trifluorometilsulfonyl) amida ([OHEMIM] [NTf<sub>2</sub>]) y un ligando neutro, trialquilfosfina. óxido (Cyanex923) como extractantes. Se ha estudiado el efecto de los parámetros de extracción, es decir, la concentración de líquido iónico, el tiempo de extracción, el valor de pH de la fase acuosa, la relación de fase y la relación molar de sodio a litio, sobre la eficiencia de extracción de litio. Bajo los parámetros óptimos, se extrajo más del 93% de litio en una sola ejecución. El mecanismo de extracción de litio se investigó mediante el método combinado de experimento y caracterización espectroscópica visible en UV, y se descubrió que el intercambio iónico predominaba durante el proceso de extracción.

Shi et al.(2019), en este trabajo, se ensambló una membrana de intercambio catiónico selectivo monovalente (CIMS) en el sistema MCDI (denominado MSCDI) para separar el litio del magnesio. Se investigaron sistemáticamente los efectos de la calidad del agua de alimentación y las condiciones de funcionamiento en la selectividad de eliminación de litio. Específicamente, en condiciones optimizadas, el coeficiente de selectividad de litio alcanzó 2,95. Además, se aplicó un módulo MSCDI grande hecho a medida para la eliminación selectiva de litio. Las tasas de eliminación de  $\text{Li}^+$  y  $\text{Mg}^{2+}$  en el módulo grande alcanzaron 38,4% y 19,2%, respectivamente. Vale la pena señalar que el consumo de energía específico fue de 0,0018kWh/mol, que es



mucho más bajo que el de la electrodiálisis (0,04–0,27kWh/mol). Por lo tanto, confiando en su bajo consumo de energía y respeto al medio ambiente, MSCDI que tiene considerables beneficios económicos para la extracción eficiente de litio.

Zhao et al. (2019b), la solución que contiene litio también es rica en litio después de la preparación de carbonato de litio. Con el agotamiento del recurso primario de litio, es necesario recuperar el litio de una solución con bajo contenido de litio que puede resolver la escasez de recursos de litio y evitar el desperdicio de litio. En este artículo, el fosfato de litio se recupera de una solución que contiene litio con una concentración de 2g/L después de la preparación de carbonato de litio. Los resultados muestran que, mediante la aplicación de ultrasonido, la tasa de recuperación de litio puede aumentarse. La concentración de litio es inferior a 0.3g/L después de la preparación de fosfato de litio. Para la recuperación de carbonato de litio por ultrasonido, consulte el artículo completo titulado "Recuperación de carbonato de litio de una solución que contiene litio por precipitación asistida por ultrasonido".

Sterba et al. (2019), en este artículo se centra en analizar los precios del litio y su evolución esperada. También estudia en cinco proyectos de inversión en minería de litio listos para usar en todo el mundo: Proyecto Whabouchi en Canadá, Proyecto Keliber en Finlandia, Proyecto Salars Cauchari-Olaroz en Argentina, Proyecto Sonora en México y Proyecto Pilgangoora en Australia. El objetivo principal es proporcionar un análisis exhaustivo de la inversión en minería de litio para facilitar el desarrollo de evaluaciones económicas preliminares de futuros proyectos mineros, luchar nuevamente contra la interrupción del suministro y acelerar la transición hacia la energía sostenible. Las conclusiones indican en primer lugar que se espera que los precios vuelvan a un comportamiento más estable, principalmente basado en un aumento de la producción por parte de los mineros, ya que hay suficientes recursos



recuperables de litio para garantizar la demanda de futuros vehículos eléctricos. Además, el reciclaje de baterías de litio representará un suministro significativo para el futuro. En segundo lugar, se da un orden de magnitud tanto técnico como económico de esta industria minera. Se pueden destacar dos aspectos: (1) fue posible establecer una correlación lineal entre el gasto de capital de los proyectos de inversión en minería de litio y su producción esperada de carbonato de litio; y (2) los depósitos continentales de salmuera, donde la extracción de litio se lleva a cabo mediante procesos de evaporación en estanques artificiales, no representará una salida del mercado para el litio extraído de rocas duras y arcillas utilizando métodos de extracción convencionales, ya que casi los mismos costos operativos.

En este estudio, el ácido bencenosulfónico ( $C_6H_5SO_3H$ ) con un agente reductor de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) se usó de manera innovadora como reactivos de lixiviación, y las variables operativas se optimizaron para obtener mayores eficiencias de lixiviación. Los resultados muestran que la recuperación de lixiviación optimizada de 99,58% de Li y 96,53% de Co se obtuvo en condiciones de ácido bencenosulfónico 0,75 M, 3vol%  $H_2O_2$ , una relación sólido a líquido (S/L) de 15 g/L, velocidad de agitación de 500 rpm, y tiempo de lixiviación de 80 minutos a 90°C.

### **2.2.11. Otros procesos tecnológicos para recuperación de litio**

Rosales, Resentera, Gonzalez, Wuilloud, & Rodriguez. (2019). En este trabajo, basado en el resultado del análisis de una gran cantidad de litio contenido en el electrodo anódico, se aplicó el proceso de lixiviación ácida para reciclar el litio de los electrodos anódicos de las LIB agotadas. El ácido clorhídrico se introdujo como reactivo de lixiviación y el peróxido de hidrógeno como agente reductor. Dentro del rango del experimento realizado, se encontró que el peróxido de hidrógeno tiene poco



efecto en el proceso de lixiviación de litio. La recuperación de lixiviación más alta de 99,4% en peso de Li se obtuvo a una temperatura de lixiviación de 80°C, ácido clorhídrico 3M y una relación S/L de 1:50g/ml durante 90 minutos.

Guo et al. (2016). En esta investigación, la lixiviación ácida junto con el calentamiento por microondas y ultrasonidos se integra con la precipitación oxidativa y la extracción con solventes para recuperar y purificar los metales en el material del cátodo de las baterías. Para optimizar el proceso de lixiviación, los efectos de las concentraciones de ácidos y reductores ( $H_2O_2$ ), carga sólida y temperatura, así como el calentamiento con microondas y ultrasonido, en la disolución de Co, Li, Mn, Ni, Cu y Al son sistemáticamente probado  $KMnO_4$  se aplica primero para eliminar Mn como precipitado de  $MnO_2$  del lixiviado, y la mayor parte del Li se puede recoger selectivamente en la fase acuosa mediante extracción con solvente usando ácido di-(2-etilhexil) fosfórico. Al final del proceso, la mayoría de Co y cantidades menores de Ni, Cu y Al se extraen de forma inversa usando HCl. Se propone un proceso de purificación efectivo para obtener más del 90% de los metales valiosos en cada uno de los pasos de lixiviación, precipitación y extracción.

Shih et al.(2019). Existen sitios de adsorción activos en el residuo de lixiviación de espodumeno (SLR), el desecho sólido de espodumeno después del tostado y lixiviación a alta temperatura. Es posible que SLR adsorba selectivamente  $Li^+$  de la salmuera debido al "efecto memoria". Se estudiaron la isoterma de adsorción de iones de litio y la tasa de adsorción de SLR. Se investigaron los efectos de la temperatura de adsorción y el pH inicial de la solución sobre el rendimiento de



adsorción de litio. Los resultados muestran que el componente principal de SLR es el aluminosilicato ( $\text{HAlSi}_2\text{O}_6$ ), cuya absorción teórica de adsorción de litio de  $\text{HAlSi}_2\text{O}_6$  es de 37mg/g. La capacidad de adsorción y la tasa de adsorción de SLR podrían mejorarse efectivamente con el aumento de la temperatura de adsorción, la concentración inicial de  $\text{Li}^+$  y el valor de pH. La absorción de litio de SLR en solución de  $\text{Li}^+$  ( $C_0 = 500 \text{ mg / L}$ ,  $\text{pH} = 12.95$ , a  $90^\circ\text{C}$  durante 36h) alcanzó 25.40 mg/g, que fue el 68.65% de su absorción teórica. SLR exhibe una excelente estabilidad de adsorción, cuya absorción permanece por encima de 17mg/g en solución de 100mg/L  $\text{Li}^+$  después de 5 ciclos.

Han et al. (2018). En este trabajo, se propone un nuevo método para tratar el fosfato de litio. Después de disolver  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  con ácido, existía una alta concentración de Li y P en forma de cationes y aniones, respectivamente, en la solución. Se usó el sistema saponificado de ácido di-2-etilhexilfosfórico ( $\text{D}_2\text{EHPA}$ ) -keroseno para separar el Li y el P. El Li se extrajo efectivamente, mientras que el P permaneció en el refinado. La extracción fue un proceso de intercambio catiónico entre  $\text{Li}^+$  y  $\text{Na}^+$ . Bajo las condiciones optimizadas, las concentraciones de Li y P arrastradas en la solución de extracción fueron 18.1g/L y 0.08g/L. La relación de masa de P/Li de la solución de separación se redujo a 0,0044 (336 veces menor en comparación con la relación de P/Li de la solución de alimentación de 1,48). La solución de separación se precipitó con carbonato de sodio, y la relación de precipitación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  alcanzó el 90% a  $80^\circ\text{C}$  bajo la relación molar de  $\text{CO}_3^{2-} / \text{Li}^+$  de 1.23:2. El producto final de carbonato de litio estaba de acuerdo con la especificación estándar ( $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-0}$ , GB / T 11075-2013).



GUO et al. (2019). El reciclaje de baterías de iones de litio (LIB) es importante desde una perspectiva de gestión ambiental y debido a los posibles beneficios económicos asociados con la recuperación de recursos escasos como el litio y el cobalto. Los procesos actuales de reciclaje de metales hidrometalúrgicos implican el desmantelamiento y la reducción de tamaño seguido de lixiviación con ácidos minerales; Estos lixiviantes presentan un desafío ambiental propio. Este proyecto evaluó la viabilidad técnica del uso de ácidos orgánicos, que potencialmente tienen un impacto ambiental menor que los ácidos minerales, como lixiviantes para recuperar litio, cobalto y níquel de los LIB. Se realizaron pruebas de lixiviación atmosférica por lotes con ácido cítrico y ácido DL-málico para investigar el efecto de la concentración de ácido, la temperatura de lixiviación y la adición de  $H_2O_2$  en la lixiviación de metales. La lixiviación con ácido cítrico 1–1.5M y 2vol%  $H_2O_2$  a  $95^\circ C$  logró más del 95% de disolución de Co y Li; Estos resultados sugieren que los ácidos orgánicos posiblemente pueden sustituir a los ácidos inorgánicos como lixiviantes ecológicos.

Musariri et al.(2019). En el presente estudio, el litio insoluble en la escoria simulada que se obtiene mediante el procesamiento pirometalúrgico de las baterías de iones de litio gastadas (LiB) se lixivia de forma acuosa mediante la transformación de litio insoluble en litio soluble mediante tostación con cloruro de calcio ( $CaCl_2$ ). El cambio de la energía libre de Gibbs y el logaritmo de la constante de equilibrio, que se toman como funciones de temperatura para la reacción de cloración de la escoria simulada con  $CaCl_2$ , se predicen a través de la simulación con un programa de entalpía, entropía y capacidad de calor (HSC). La simulación indica que  $CaCl_2$  es un donante de cloro favorable y efectivo en esta reacción de cloración para producir cloruro de litio (LiCl) cuando la temperatura no es inferior a  $500^\circ C$ . Estos resultados predichos



se prueban y confirman experimentalmente. Se puede obtener un máximo de 90.58% de recuperación de litio con las condiciones óptimas de tostado de una temperatura de 800°C durante 60 min y una relación molar de Cl/Li de 1.8:1, junto con las condiciones de lixiviación posteriores de 60°C durante 30 min. con una relación de masa agua / calcinas de 30:1. Los resultados de difracción de rayos X (DRX) sugieren que la mayor parte de  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$  en la escoria desaparece en las mejores condiciones de reacción y se transforma en LiCl.

Dang et al. (2019). La lepidolita ubicada en Yichun, provincia de Jiangxi, China, fue adoptada para investigar la recuperación de metales alcalinos y la cinética de lixiviación de litio con solución de ácido sulfúrico bajo presión atmosférica. Los resultados muestran que las recuperaciones de metales alcalinos se lograron en condiciones de lixiviación: relación de masa de lepidolita con un tamaño de partícula inferior a 180  $\mu\text{m}$  a ácido sulfúrico 1.2M, temperatura de lixiviación 411K, relación líquido-sólido 2,5:1 y tiempo de lixiviación 10h . Bajo las condiciones seleccionadas para el experimento de lixiviación, las tasas de lixiviación de litio, potasio, rubidio y cesio son 94,18%, 93,70%, 91,81% y 89,22%, respectivamente.

Song et al. (2019b). Este artículo describe las fuentes naturales y artificiales de litio, sus efectos en la salud de los humanos y otros organismos vivos, y los efectos de la contaminación minera y del consumidor en el medio ambiente acuático y terrestre. El litio se distribuye ampliamente en pequeñas cantidades en rocas y suelos, así como en aguas superficiales, subterráneas y marinas. Las concentraciones de litio en las aguas superficiales y subterráneas son a menudo más altas en las cercanías de salmueras ricas en litio y depósitos minerales que en el entorno general. La





contaminación por litio artificial a menudo se relaciona con su producción y consumo.

El litio metálico y sus compuestos se utilizan principalmente en la producción de baterías y lubricantes; en la fabricación de cerámica, vidrio, caucho sintético, plásticos, productos farmacéuticos y aleaciones metálicas de aluminio; como agente reductor en la síntesis de algunos reactivos orgánicos; como agente de secado; como capturador de neutrones en la industria nuclear; y en medicina para curar el trastorno bipolar. No se espera que el litio se bioacumule, y su toxicidad humana y ambiental es baja. El litio no es un mineral dietético para las plantas, pero estimula el crecimiento de las plantas. (Aral and Vecchio-Sadus, 2011).

#### **2.2.12. Purificación de soluciones lixiviadas**

Varios estudios se han centrado en la extracción de litio de minerales de roca dura, sin embargo, los pasos de lixiviación y purificación se estudian escasamente. En el paso de lixiviación con digestión de  $H_2SO_4$ , entre las variables estudiadas, solo una, la temperatura de lixiviación, mostró un efecto significativo en la extracción de litio, teniendo en cuenta el rango de valores probados. Por lo tanto, el valor operativo recomendado para el tiempo de lixiviación y la relación L/S es el mínimo, mientras que para la temperatura de lixiviación es de  $50^\circ C$ . Después de optimizar la operación de lixiviación, la purificación del lixiviado, mediante neutralización, se realizó a fondo mediante la eliminación eficiente de impurezas (Fe, Al, Mn y Ca), lo que permitió obtener carbonato de litio como producto final. La separación de Li de otras impurezas se lleva a cabo controlando el pH de los lixiviados. El licor de lixiviación, a pH 0,61, se neutralizó primero a pH 11 usando hidróxido de sodio en las condiciones optimizadas (2,95 mol / L de sulfato de litio,  $80^\circ C$  y 20 min). Se determinan las



concentraciones másicas de los elementos principales antes y después de la purificación. El magnesio, el calcio y el aluminio fueron los principales elementos contaminantes del lixiviado. Después de la purificación con NaOH, su grado de eliminación fue del 99,2%, 75,7% y 99,8%, respectivamente. Para cumplir con el requisito de calidad del producto, la mayoría de Al y Ca podrían eliminarse utilizando EDTA como agente complejante (Zhou et al., 2018). Para los experimentos de purificación, se añadieron 2,92 g de EDTA a 500 ml de lixiviado y la mezcla se agitó durante 30 min a 80°C. Posteriormente, la solución se calentó para concentrar y luego se introdujo carbonato de sodio estequiométrico para la precipitación de carbonato de litio. Según se determinó a partir del análisis de ICP, las purezas del producto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  con y sin la inclusión de la etapa de purificación de EDTA alcanzaron el 99,5% y el 97,8%, respectivamente. La pureza del producto  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  fue superior a la del estándar chino correspondiente (GB / T 11075-2013:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -0,  $\text{Li}_2\text{CO}_3 > 99,2\%$ ) en presencia de EDTA, pero inferior al 98% en ausencia de EDTA. Debido a su alta solubilidad, fue difícil de eliminar hidróxido de calcio de la solución sin la adición de EDTA (Vieceli et al., 2018).

### **2.2.13. Purificación con cal y carbonato de sodio**

Las pruebas de purificación se realizaron utilizando un lixiviado preparado a partir de una cantidad adecuada de lepidolita. Las operaciones de purificación por precipitación se realizaron en un reactor de vidrio de 1 L con temperatura controlada sistema y torn mecánico (impulsor de dos palas). Se utilizaron dos aditivos, una suspensión de cal apagada (200 g/L) para el primer paso (precipitación de hidróxidos) y una solución de carbonato de sodio (300 g/L) para el segundo paso (precipitación de carbonatos), ambos preparados a partir de reactivos pro-análisis. Después de cada operación, los precipitados formados se eliminaron de la solución mediante filtración



al vacío, los sólidos se lavaron con agua y la solución se devolvió al reactor para una nueva etapa de purificación. Después de realizar todos los pasos, finalmente se produjo el carbonato de litio calentando a unos 80°C. El carbonato de litio formado se lavó con una solución saturada caliente. solución de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , para evitar pérdidas por disolución. Los sólidos intermedios y el producto final se caracterizaron por difracción de rayos X en polvo (XRPD, difractómetro PANalytical X'PERT-PRO), bajo las siguientes condiciones: radiación  $\text{Cu K}\alpha$ , tamaño de paso de escaneo de  $0.050^\circ 2\theta$ , tiempo de paso 150 s, configuración del generador de 35 mA y 40 kV. La interpretación analítica se realizó utilizando el software X'PERT HIGHSCORE PLUS y la base de datos PDF4. Para evaluar la eficiencia del proceso de precipitación, es decir con respecto a Li, Rb, K, Ca, Fe, Mn y Al, Las soluciones acuosas se analizaron mediante espectrometría de absorción atómica (AAS, Thermo Elemental SOLAR 969 AA) y los cálculos se realizaron teniendo en cuenta todos los cambios de volumen y masa ocurridos en cada operación, es decir, los provocados por la adición de agentes precipitantes.

#### **2.2.14. Precipitación de soluciones purificadas**

Se investigó la preparación de carbonato de litio a partir de un electrolito rico en litio obtenido mediante lixiviación con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , seguido de la eliminación de impurezas y precipitación de litio con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Aproximadamente el 98% de eficiencia de lixiviación de Li se logró en 1h utilizando 6% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 80°C mientras se mantenía una relación líquida a sólido de 2:1. El  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  en la solución de lixiviación resultante se purificó secuencialmente mediante la adición de NaOH a un pH final de 11 y luego la adición de 3 g/L de ácido etilendiaminotetraacético. Luego se obtuvo  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de 99.5% de pureza por precipitación con la adición de 290 g/L de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 95°C durante 50 minutos (Wang et al., 2019).



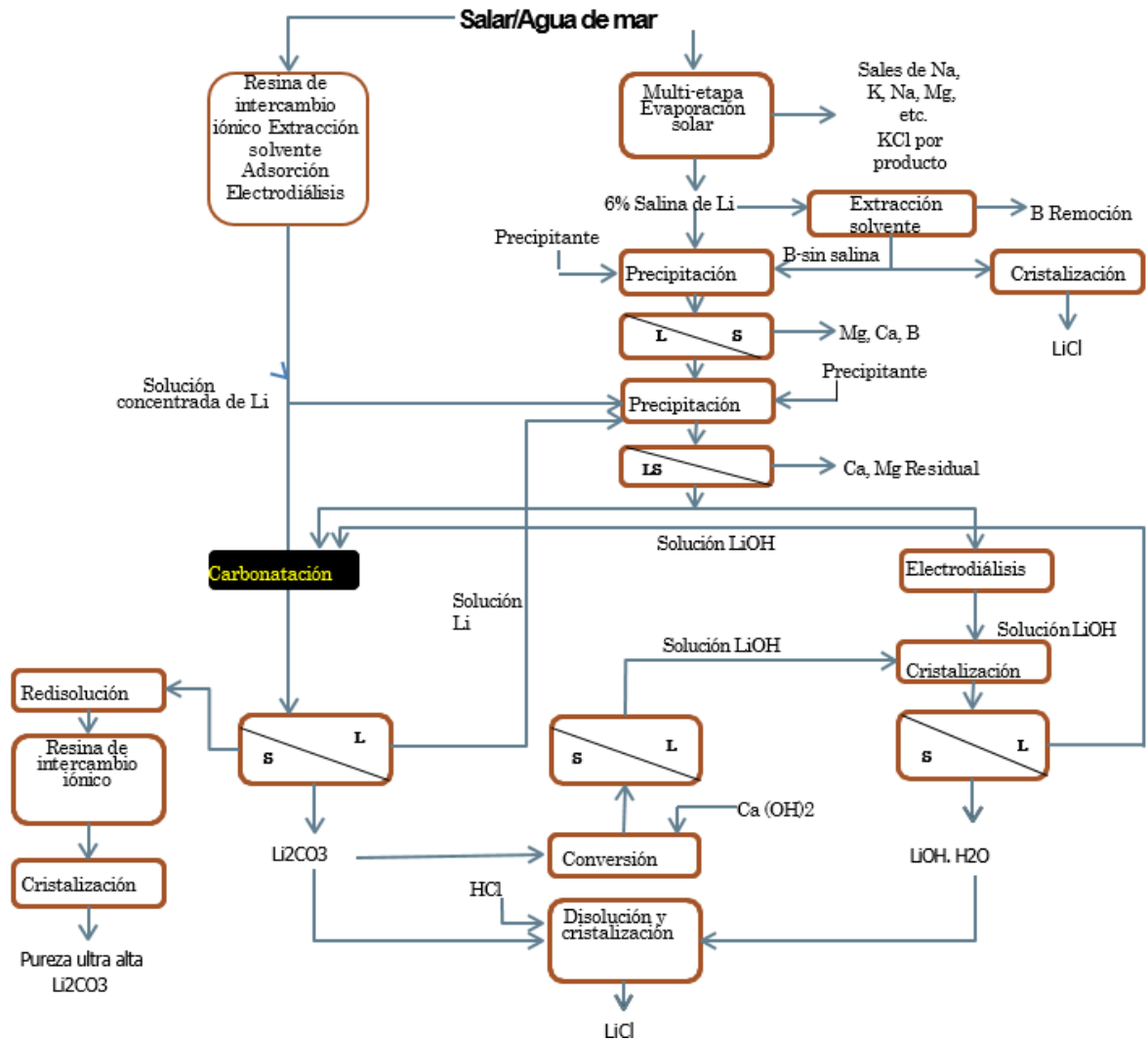
En el trabajo actual, el cloruro de litio de grado industrial se ha tratado con éxito con cuatro pasos simples de precipitación para obtener un carbonato de litio de grado de batería de alta pureza > 99.95%. Las soluciones iniciales de LiCl contenían contaminantes de cloruro de K, Na, Mg, Ca, Cu, Ni y Fe y se simularon soluciones de 2.5 a 10M. Los metales más pesados y la mayoría de Mg se eliminaron en un solo paso con un aumento del pH. La eliminación del Ca y el Mg restante se realizó mediante la adición de oxalato de sodio, donde los niveles de calcio del 10M pudieron reducirse a 5-6 ppm en solución. Parecía que la mayor molaridad y fuerza iónica de la solución de LiCl ayudaban a obtener mayores grados de eliminación de impurezas. Finalmente, se obtuvo  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  de alta pureza precipitando primero de la solución de salmuera, seguido de una segunda etapa de purificación con  $\text{CO}_2$  presurizado. El segundo paso permitió la eliminación de Na y K atrapados después de la primera precipitación, dando como resultado > 99.95% de pureza en peso de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Wang et al. 2019).

#### **2.2.15. Depósitos de salmuera**

Al igual que con los minerales, muchas salmueras y aguas contienen algo de litio, pero como se señaló anteriormente, generalmente se encuentra en concentraciones extremadamente bajas. Hay algunas excepciones, pero a partir de 2003 solo tres fuentes de salmuera se habían convertido en operaciones comerciales reales, y cada una tenía niveles comparativamente altos de litio (aunque solo una contenía 160 ppm de Li), reservas apreciables de litio y buenas condiciones de estanqueidad solar (el Salar de Atacama, Chile; Salar de Hombre Muerto, Argentina; y Clayton Valley, EE.UU). Sus salmueras se obtuvieron de los estratos porosos debajo de la superficie de las playas, y cada una parece tener fuentes termales que contienen litio como su principal fuente de litio. El litio como subproducto también se ha recuperado del lago Searles, pero su concentración en la salmuera del lago es sólo de



50 a 80 ppm de Li. Debido a la concentración de litio muy diluida incluso en los mejores depósitos de salmuera, todos deben su valor a la disponibilidad de estanques de evaporación solar para concentrar aún más el litio de forma económica. Nuevamente, como una excepción a esto, Searles Lake usó la evaporación de plantas, pero incluso con varios productos se volvió demasiado costoso, por lo que su recuperación de litio ha cesado. En el Salar de Hombre Muerto, la adsorción de alúmina puede usarse para separar primero de manera bastante selectiva el litio de las otras sales en la salmuera, pero luego aún sería necesaria la evaporación solar para concentrar la solución de litio diluida. Las reservas proyectadas de litio en los pocos depósitos de salmuera comercial reales o potenciales del mundo se han estimado aproximadamente en alrededor de 15 millones de toneladas métricas de litio (Garrett, 2004).



*Figura 4: Diagrama de flujo para producción de compuestos de litio a partir de salares y lagos*

## 2.2.16. Depósitos de minerales

Las ventajas de la extracción de litio a partir de minerales pegmatíticos respecto a la explotación de salares radican en la menor dependencia de los factores meteorológicos y climáticos, así como también en los tiempos más breves para la obtención inicial del recurso. En comparación con las técnicas de extracción utilizadas actualmente en salares, el proceso de reducción del mineral requiere realizar perforaciones, voladuras, trituración, calentamiento y separación física del recurso, es intensivo en el consumo de energía y hace uso de una mayor cantidad de reactivos.



## CAPÍTULO III

### MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. REACTIVOS Y EQUIPOS

- Carbonato de calcio SCHARLAU
- Mineral litio pulverizado
- Oxalato de amonio al 99% SCHARLAU
- Agua destilada ALKOFARMA
- Ácido sulfúrico concentrado 98 %
- Cal de pureza 71%
- Ácido clorhídrico 0.5 N
- Hidróxido de sodio 0.25 N
- Fenolftaleína
- Heliantina

#### Equipos de laboratorio

- Mufla 1400 FURNACE
- Balanza Analítica METLET TOLEDO
- Agitador magnético IKA C-MAG HS 10 con calefacción y placa calefactora de vitrocerámica
- Equipo filtración al vacío SARTORIUS
- PH-metro METROHM
- Embudo de vidrio t/corto EURO LAB x 75 mm de diámetro
- Papel filtro CIRCLES 110 mm WHATMAN
- Fiolas EURO LAB 50 y 100 ml



- Pipetas de PREMIERE USA 10 y 5 ml
- Matraz Erlenmeyer SCHOTT DURAN de 50, 100, y 250 ml
- Bureta EURO LAB de 50 ml
- Vasos de precipitación NORMAX PORTUGAL de 50,100, 250, 500 ml
- Espátula de metal estándar
- Soporte universal
- Recipiente de plástico de 1000 ml
- Probetas NORMAX PORTUGAL de 50 y 100 ml
- Crisol de platino
- Guantes desechables.
- Barra magnética poligonal BEL-ART p'agitación 8 x 50 mm
- Pro pipeta ISOLAB
- Frascos de vidrio Ámbar NACIONAL c/tapa x 250 ml
- Varilla agitadora de vidrio 5X200 mm
- Chancadora de quijada REXON
- Pulverizador de anillos VYMSA
- Tamiz STANDARD TEST SIEVE ASTM E-11 SPECIFICATION N° 200
- Horno de secado por bandejas

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

- Respirador para gases 3M
- Bata de laboratorio
- Guantes de nitrilo
- Lente de seguridad industrial 3M
- Tapón de oídos 3M





### **3.2. POBLACIÓN**

Según el reporte del 2018 del Ministerio de Energía y Minas indica que el yacimiento Falchani Macusani Puno cuenta con 2,5 millones de toneladas de carbonato de litio y una ley promedio de 3500 ppm de Litio

### **3.3. DESCRIPCIÓN DEL MUESTREO**

Las muestras de mineral de litio fueron tomadas del mineral extraído y acumulado sobre la superficie de la tierra, del yacimiento Falchani ubicado en la meseta Macusani de la región Puno. Aleatoriamente se tomaron de 10 puntos de muestreo, de cada punto se recogieron 1 Kg de mineral haciendo un total de 10 Kg de mineral de litio.

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

La preparación mecánica de mineral consistió en trituración, molienda y división en cuatro partes iguales para obtener una muestra representativa, en esta ocasión se trabajó con tres anillos para facilitar el tamizado. Se alimentaron el mineral crudo a la chancadora obteniendo un tamaño  $\frac{1}{2}$  y  $\frac{3}{8}$  de pulgadas. Se hizo los cuarteos sucesivos hasta obtener una muestra de 250 g. Luego se carga en equipo pulverizador durante 10 min. El material fino obtenido se sometió a la operación de tamizaje, obteniéndose una granulometría de 87% malla – 200 (74 micrones) (Tamiz malla Tyler)

### **3.5. ESPECTROMETRÍA DE MASAS DE PLASMA ACOPLADA INDUCTIVAMENTE (ICP-MS)**

La espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es altamente sensible y capaz de determinar de forma cuantitativa casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tengan un potencial de ionización menor que el potencial de ionización del argón a concentraciones muy bajas (nanogramo/litro



o parte por trillón, ppt). Se basa en el acoplamiento de un método para generar iones (plasma acoplado inductivamente) y un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas). La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados. Los iones pasan al interior del filtro cuadrupolar a través de una interfase de vacío creciente, allí son separados según su relación carga/masa. Cada una de las masas sintonizadas llegan al detector donde se evalúa su abundancia en la muestra. Primero se hace una digestión completa de las muestras en ácido concentrado (nítrico, sulfúrico, perclórico, clorhídrico y/o fluorhídrico) en placas calientes. La cuantificación de los elementos de las muestras se realiza mediante la correlación de los recuentos de isótopos de metal detectados por el instrumento con las concentraciones conocidas en una solución de calibración. Se aplica un factor de dilución que viene ser el volumen de aforo sobre el volumen de la alícuota, para convertir la concentración de muestra introducida en el equipo a la concentración de metal en la muestra original.

### **3.6. DETERMINACIÓN DE DIÓXIDO DE SILICIO POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE ENERGÍA DISPERSIVA**

La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) es una técnica de muestreo versátil, rápida y no destructiva (en algunos casos en los que la penetración de los rayos X no fuera suficiente se requerirían cortes o pulidos,



dependiendo también de la uniformidad de la muestra) relativamente nueva, que reconoce un gran número de elementos químicos (no compuestos químicos) y presenta los resultados en tiempo real, permitiendo decidir la necesidad de muestreo adicional ante resultados analíticos no concluyentes. Logra alcanzar unos límites de detección de hasta 0.002% (20 ppm). La técnica EDXRF utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Entonces, los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria. Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico. Por lo tanto, es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados (longitud de onda). La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones. Es decir, la salida de un análisis EDXRF es un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía (Chandrasekaran and Ravisankar,2019).

### **3.7. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA POR PLASMA ACOPLADO INDUCTIVAMENTE (ICP-OES)**

La espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se basa en un plasma altamente energético y eléctricamente neutro, el cual se encuentra compuesto por iones, electrones y partículas neutras, comúnmente de argón, y recibe la energía de un campo electromagnético de alta frecuencia o de una corriente continua, que puede llegar a alcanzar una temperatura de hasta 8,000 °K. Si la muestra es sólido mineral se disuelve 0.5 g con mezcla multiácida (HF, HNO<sub>3</sub>, HCl,



HClO<sub>4</sub>) en digestor de microonda. Si la muestra es líquida sólo se hace la digestión con ácido nítrico concentrado. El propósito de la digestión fue descomponer la matriz de la muestra y solubilizar los analitos de interés para la nebulización en el instrumento ICP. Inicialmente se utilizó un programa de microondas escalonado de 100°C y 190°C durante 10 minutos cada uno. Posteriormente se ajustó a 200°C (600 psi) durante 20 min, con ajustes en los tiempos de rampa y temperaturas de mantenimiento de acuerdo con las capacidades de microondas, para mejorar la consistencia de la digestión. Los digestatos se descargaron después de que las temperaturas internas disminuyeron a menos de 50°C, se diluyeron a 30 ml con agua y se almacenaron a temperatura ambiente hasta el momento del análisis. Cada lote de digestión contenía un reactivo en blanco para permitir la corrección de fondo. Se midieron las soluciones en blanco de calibración (ácido nítrico al 2% v/v) y el estándar de control de calidad (es decir, un estándar de calibración de concentración media) cada 20 y 15 muestras. Elementos presentes en concentraciones relativamente altas, incluyendo Ca, K, Mg, Mn y P, fueron convenientemente analizados por ICP-OES Kim-Yen Phan-Thien, Graeme C. Wright, (2012).

### **3.8. TOSTACIÓN DE MINERAL DE LITIO Y LIXIVIACIÓN**

Se ha pesado 40 g de mineral de litio en balanza analítica, luego se mezcla con 12mL de ácido sulfúrico concentrado en un crisol de platino. Se calienta el horno paulatinamente hasta temperatura de 100°C. Se coloca el crisol en la mufla usando una pinza metálica. Se lleva la temperatura del horno a 250°C durante 1 hora. Luego se enfría y se extrae el crisol. En este momento el mineral se encuentra como sulfato de litio en estado sólido. En seguida el mineral tostado se lixivia con agua a temperatura de 60°C durante 1 hora. Finalmente se filtra usando bomba al vacío, se toma la muestra

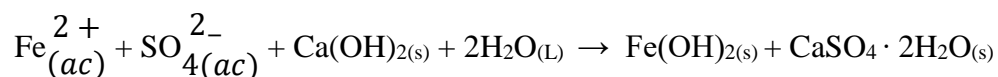
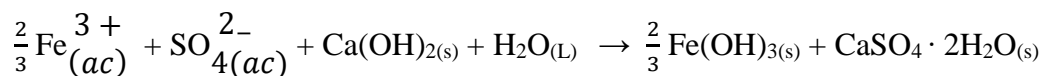
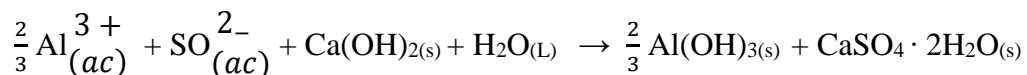
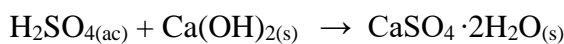


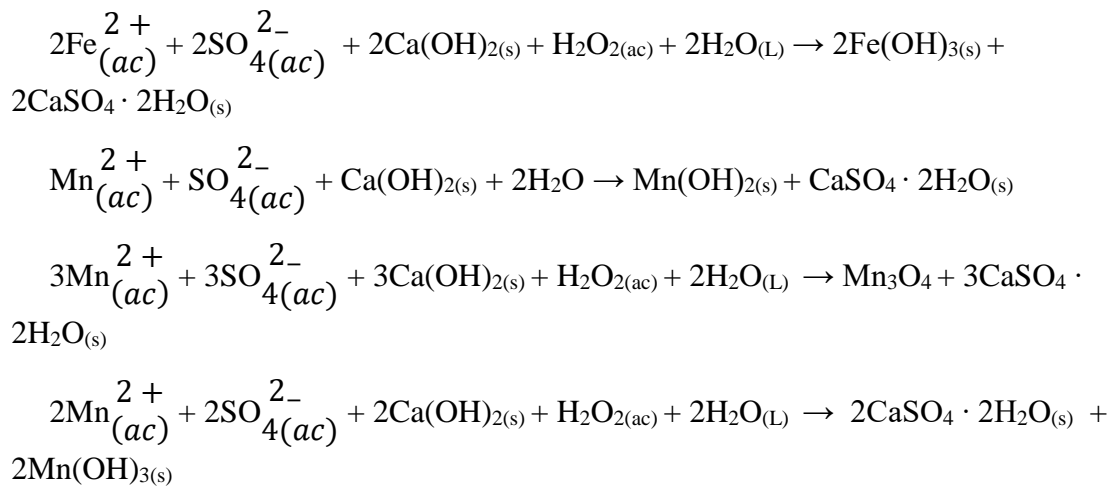
de lixiviado 50 ml para determinación de litio y otros elementos por el método de espectroscopia de emisión atómica acoplado con plasma inductivamente (ICP-OES).

### 3.9. METODOLOGÍA PARA CUANTIFICAR EL PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN DE IMPUREZAS POR PRECIPITACIÓN A PARTIR DE LIXIVIADOS DE LITIO

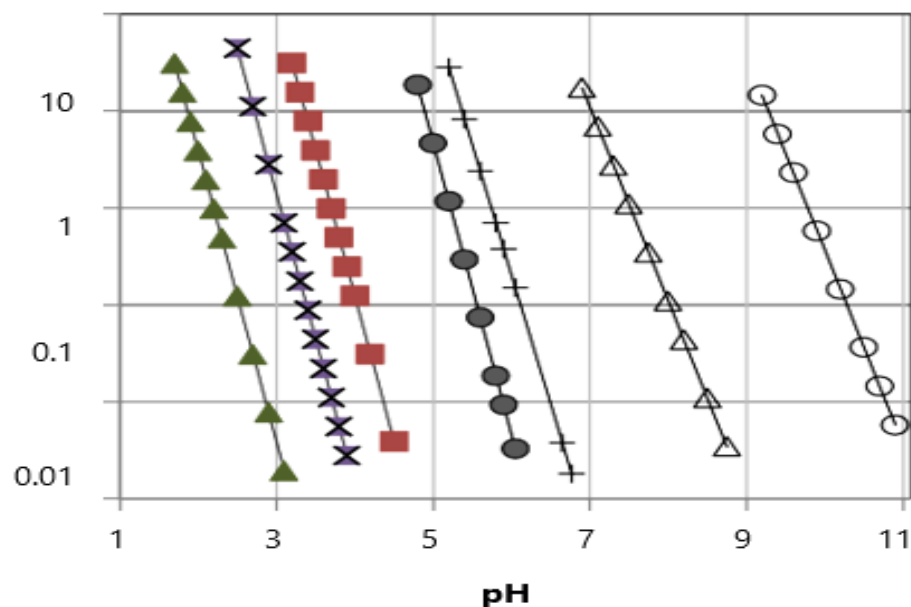
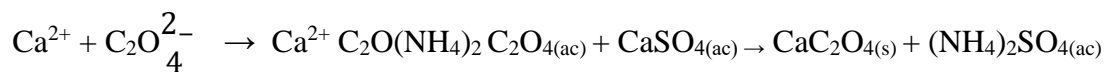
Después de la lixiviación en solución ácida, el litio se separó de otros elementos (Ca, Mg, Al, Fe, Mn, SiO<sub>2</sub>). Los lixiviados de litio con altas concentraciones de impurezas fueron separados por precipitaron a diferentes pH. Fueron ajustado de pH 5, pH 8 y pH 11, mediante la adición de lechada de cal, para eliminar los iones de magnesio y aluminio y eliminar parcialmente o totalmente otros iones metálicos. Se utilizó un pHmetro para medir y controlar el pH de la solución de lixiviación durante el proceso de purificación preliminar. La solución de lixiviación resultante fue purificada adicionalmente para eliminar los iones de calcio mediante la adición de oxalato de amonio. Posteriormente, los sólidos con impurezas se eliminaron de la solución utilizando una bomba de filtración por succión al vacío y el residuo se lavó con agua destilada y la solución se devolvió al reactor para una nueva etapa de precipitación. La solución purificada se analizó por espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

#### 3.9.1. Reacciones de neutralización y precipitación:





### 3.9.2. Eliminación de $\text{Ca}^{2+}$ por precipitación:



**Figura 5:** Predicciones teóricas de iones metálicos en equilibrio en solución considerando las diversas reacciones de precipitación para Al, Fe y Mn.

La figura 5, muestra la concentración en función de pH. Las impurezas Fe, Al, Mn, siendo este el orden como se muestra en la figura. Pueden ser separados por precipitados a diferentes pH y concentraciones. Esta figura proviene del diagrama de Pourbax.



### **3.10. METODOLOGÍA PARA LA CONCENTRACIÓN DE LIXIVIADOS DE LITIO PURIFICADOS POR EVAPORACIÓN.**

Una vez purificada o eliminada las impurezas de los lixiviados de litio se procedió a la concentración mediante la operación de evaporación a determinada temperatura, el cual consiste en la eliminación de solvente agua. Durante este proceso se controló la velocidad de evaporación hasta lograr la concentración deseada de litio. Se ha logrado concentrar de 594 mg/L de litio hasta 15 g/L de litio a temperatura de 80°C durante 4 horas. Se eliminó el 90% de agua de la solución purificada. Durante la operación se cristalizaron cristales de sales de sodio y potasio entre otros compuestos más. Por filtración al vacío se separó los cristales y quedando libre de impurezas la solución concentrada de litio. El sodio y potasio fue eliminado al 99%. La concentración de sodio y potasio fueron determinados por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.

### **3.11. METODOLOGÍA PARA LA DETERMINACIÓN Y LA CONCENTRACIÓN DE IMPUREZAS DE LA SOLUCIÓN PURIFICADA POR ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ATÓMICA (ICP-OES) Y (ICP-MS).**

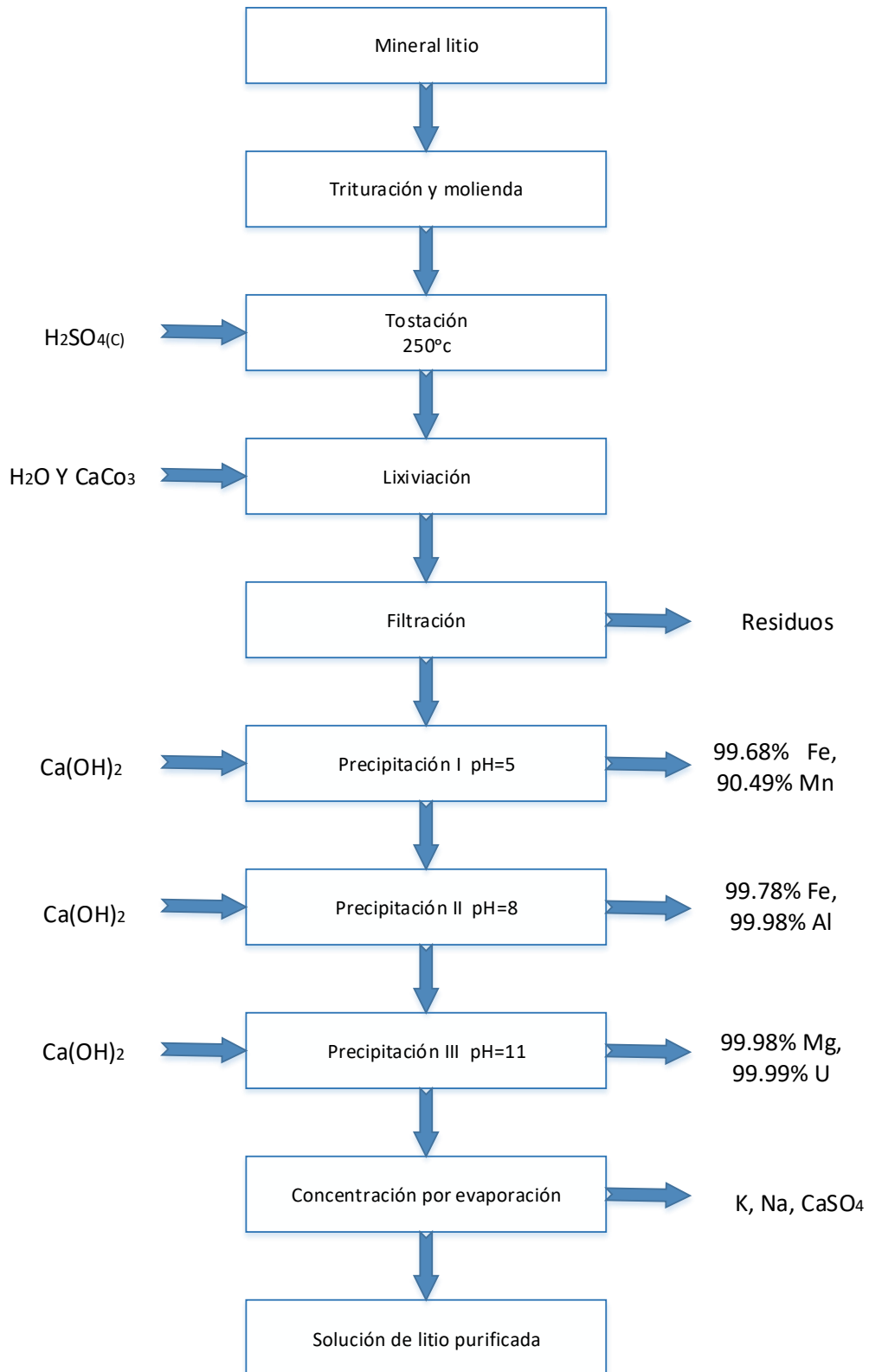
La muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una



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



### DIAGRAMA DE FLUJO PARA PURIFICACION Y CONCENTRACION



**Figura 6:** Diagrama de flujo para purificación y concentración de lixiviados de litio

(Fuente: Elaboración propia)

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. RESULTADOS DE LA CUANTIFICACIÓN DEL PORCENTAJE DE ELIMINACIÓN DE IMPUREZAS POR PRECIPITACIÓN A PARTIR DE LIXIVIADOS DE LITIO.

##### 4.1.1. Remoción de aluminio

*Tabla 3: remoción de aluminio en ppm*

40g/L	60g/L	80g/L
Lix. Ci: 2437 mg/l	Lix. Ci: 4502.5 mg/l	Lix. Ci: 6568 mg/l
pH=5 Cf: 56.100 mg/l	pH=5 Cf: 38.438 mg/l	pH=5 Cf: 20.776 mg/l
pH=8 Cf: 1.500 mg/l	pH=8 Cf: 1.583 mg/l	pH=8 Cf: 1.666 mg/l
pH=11 Cf: 0.800 mg/l	pH=11 Cf: 3.536 mg/l	pH=11 Cf: 6.272 mg/l

**Fuente:** (Elaboración propia).

La tabla 3, muestra resultados de remoción de aluminio a pH 5, 8 y 11, a diferentes concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (40, 60 y 80 g/L). Las concentraciones de aluminio están expresadas en mg/L. así mismo, muestra las concentraciones iniciales y concentraciones finales.

*Tabla 4: Porcentaje de remoción de aluminio*

solución $\text{Ca}(\text{OH})_2$	pH		
	5	8	11
40 g/l	97.70	99.94	99.97
	97.71	99.93	99.96
60 g/l	98.69	99.96	99.94
	98.70	99.95	99.93
80 g/l	99.68	99.97	99.90
	99.68	99.98	99.91

**Fuente:** (Elaboración propia).

La tabla 4, muestra un diseño experimental de dos factores con tres niveles. Los niveles de pH son: 5, 8 y 11; los niveles de solución de hidróxido de calcio a diferentes concentraciones son: (40, 60 y 80 g/L).

#### 4.1.2. Análisis de varianza para remoción de aluminio

*Tabla 5: Porcentaje de remoción de aluminio*

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	4,62521	1	4,62521	90,59	0,0000
B:Hidroxido de calcio	1,27401	1	1,27401	24,95	0,0004
AA	1,64267	1	1,64267	32,17	0,0001
AB	2,07061	1	2,07061	40,56	0,0001
BB	0,00000277	1	0,00000277	0,00	0,9942
Bloques	0,0	1	0,0	0,00	1,0000
Error total	0,56161	11	0,0510554		
Total (corr.)	10,1741	17			

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

R-cuadrada = 94,48 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 91,4691 porciento

Error estándar del est. = 0,225954

Error absoluto medio = 0,137593

Estadístico Durbin-Watson = 1,79117 (P=0,2736)

Auto correlación residual de Lag 1 = 0,0820301

La tabla 5, ANOVA particiona la variabilidad de Remoción de impurezas 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, 4 efectos tienen una valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 94,48% de la variabilidad en Remoción de impurezas. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 91,4691%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,225954. El error medio absoluto (MAE) de

0,137593 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya 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 auto correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

#### 4.1.3. Modelo matemático para remoción de aluminio

*Tabla 6: Coeficiente de regresión para remoción de aluminio*

Coeficiente	Estimado
Constante	88,688
A:pH	1,85495
B:Hidroxido de calcio	0,084375
AA	-0,0712037
AB	-0,00847917
BB	-0,00000208333

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Remoción de aluminio} = 88,688 + 1,85495 \cdot \text{pH} + 0,084375 \cdot \text{Hidróxido de calcio} - 0,0712037 \cdot \text{pH}^2 - 0,00847917 \cdot \text{pH} \cdot \text{Hidróxido de calcio} - 0,00000208333 \cdot \text{Hidróxido de calcio}^2$$

En donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales. Para hacer que STATGRAPHICS evalúe esta función, seleccione Predicciones de la lista de Opciones Tabulares. Para graficar la función, seleccione Gráficas de Respuesta de la lista de Opciones Gráficas.

#### 4.1.4. Valores óptimos para remoción de aluminio

##### **Optimizar Respuesta**

Meta: maximizar remoción de impurezas

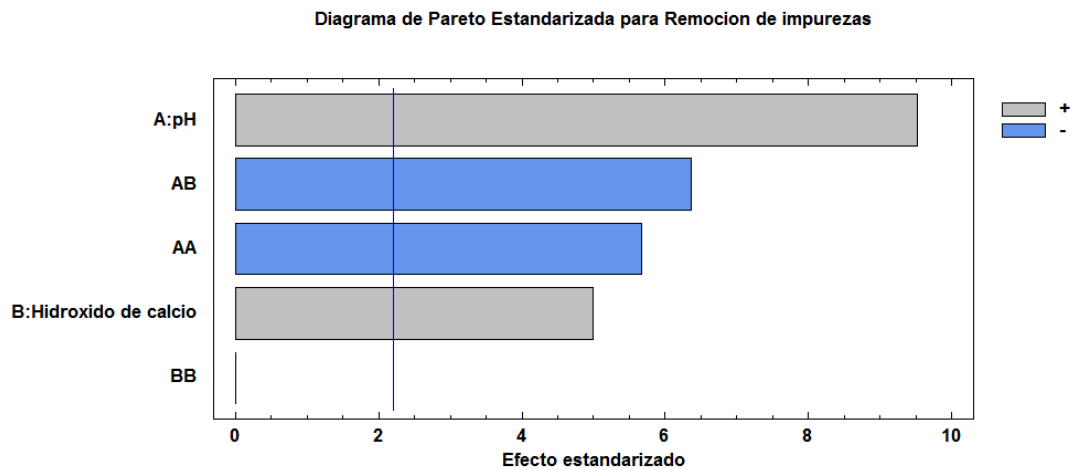
Valor óptimo = 99.97%

**Tabla 7:** Valores óptimos para remoción de aluminio

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	5,0	11,0	8,0
Hidróxido de calcio	40,0	80,0	80,0

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

Esta tabla 7, muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza remoción de aluminio sobre la región indicada. La remoción de aluminio alcanza al 99.97%, a pH 8 y concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de 80 g/L.



**Figura 7:** Diagrama de Pareto para remoción de aluminio

La figura 7, muestra diagrama de Pareto para la remoción de aluminio. El pH tiene barra más grande lo que indica que es más significativo seguido de interacciones AB y AA. El  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  también muestra nivel de significancia. Sólo la interacción BB no es significativo. La línea vertical indica que todos los parámetros son significativos.

Gráfica de Efectos Principales para Remocion de impurezas

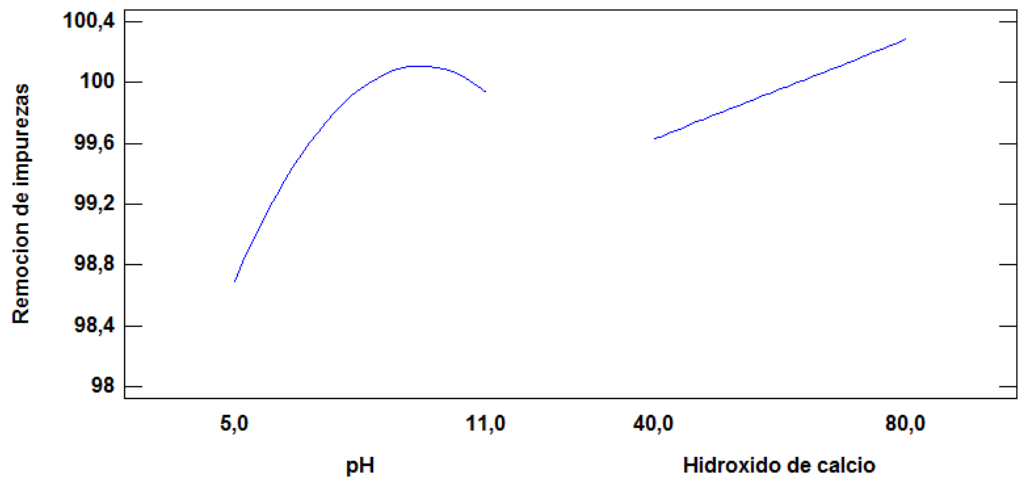


Figura 8: Efectos principales para remoción de aluminio

La figura 8, muestra efectos principales para la remoción de aluminio. El pH en el rango 5 a 11 inicialmente es lineal y finalmente disminuye y tiene un comportamiento parabólico. La concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en el rango de 40 a 80 g/L es lineal, es decir cuando aumenta la concentración también aumenta el porcentaje de remoción

Superficie de Respuesta Estimada

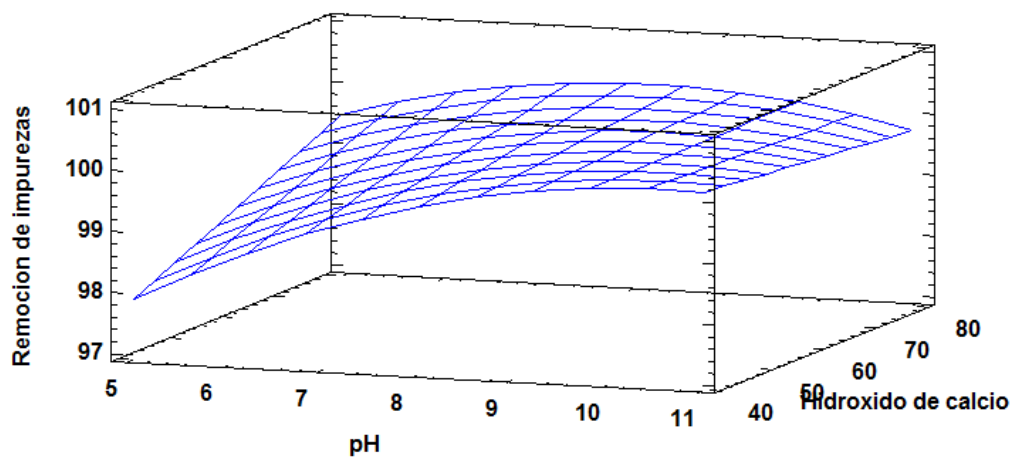


Figura 9: Superficie de respuesta para remoción de aluminio

La figura 9, muestra superficie de respuesta para la remoción de aluminio. Para pH 11 y concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de 80 g/L, el porcentaje de remoción de aluminio es de 99.97%.

#### 4.1.5. Remoción de hierro

**Tabla 8:** Remoción de hierro en ppm

40g/L	60g/L	80g/L
Lix. Ci: 90.80 mg/l	Lix. Ci: 185.9 mg/l	Lix. Ci: 281 mg/l
pH=5 Cf: 2.70 mg/l	pH=5 Cf: 2.05 mg/l	pH=5 Cf: 1.40 mg/l
pH=8 Cf: 0.80 mg/l	pH=8 Cf: 0.70 mg/l	pH=8 Cf: 0.60 mg/l
pH=11 Cf: 0.01 mg/l	pH=11 Cf: 0.055 mg/l	pH=11 Cf: 0.10 mg/l

**Fuente:** (Elaboración propia).

La tabla 8, muestra resultados de remoción de hierro a pH 5, 8 y 11, a diferentes concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (40, 60 y 80 g/L). Las concentraciones de hierro están expresadas en mg/L. así mismo, muestra las concentraciones iniciales y concentraciones finales.

**Tabla 9:** Porcentaje de remoción de hierro

solución $\text{Ca}(\text{OH})_2$	pH		
	5	8	11
40 g/l	97.03	99.12	99.99
	97.05	99.12	99.98
60 g/l	98.36	99.46	99.98
	98.37	99.48	99.96
80 g/l	99.68	99.79	99.96
	99.68	99.78	99.98

**Fuente:** (Elaboración propia).

La tabla 9, muestra un diseño experimental de dos factores con tres niveles. Los niveles de pH son: 5, 8 y 11; los niveles de solución de hidróxido de calcio a diferentes concentraciones son: (40, 60 y 80 g/L).

#### 4.1.6. Análisis de varianza para remoción de hierro

*Tabla 10: Análisis de varianza para remoción de hierro*

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Ph	7,79241	1	7,79241	322,08	0,0000
B:hidroxido de calcio	3,66308	1	3,66308	151,40	0,0000
AA	0,334469	1	0,334469	13,82	0,0034
AB	3,5378	1	3,5378	146,23	0,0000
BB	0,00006944	1	0,00006944	0,00	0,9582
Bloques	0,00008888	1	0,0000888	0,00	0,9528
Error total	0,266133	11	0,0241939		
Total (corr.)	15,594	17			

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

R-cuadrada = 98,2934 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 97,3625 por ciento

Error estándar del est. = 0,155544

Error absoluto medio = 0,0959877

Estadístico Durbin-Watson = 2,1045 (P=0,4750)

Auto correlación residual de Lag 1 = -0,0698422

La tabla 10, ANOVA particiona la variabilidad de remoción de impurezas 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, 4 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 98,2934% de la variabilidad en remoción de impurezas. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 97,3625%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,155544. El error medio absoluto (MAE) de 0,0959877 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson



(DW) prueba los residuos para determinar si haya 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 auto correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

#### 4.1.7. Modelo matemático para remoción de hierro

*Tabla 11: Coeficiente de regresión para remoción de hierro*

Coeficiente	Estimado
Constante	88,2409
A:Ph	1,44769
B:hidroxido de calcio	0,117542
AA	-0,0321296
AB	-0,0110833
BB	-0,0000104167

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Remoción de hierro} = 88,2409 + 1,44769 \cdot \text{pH} + 0,117542 \cdot \text{hidróxido de calcio} - 0,0321296 \cdot \text{pH}^2 - 0,0110833 \cdot \text{pH} \cdot \text{hidróxido de calcio} - 0,0000104167 \cdot \text{hidróxido de calcio}^2$$

En donde los valores de las variables están especificados en sus unidades originales. Para hacer que STATGRAPHICS evalúe esta función, seleccione Predicciones de la lista de Opciones Tabulares. Para graficar la función, seleccione Gráficas de Respuesta de la lista de Opciones Gráficas.

#### 4.1.8. Valores óptimos para remoción de hierro

##### **Optimizar Respuesta**

Meta: maximizar remoción de impurezas

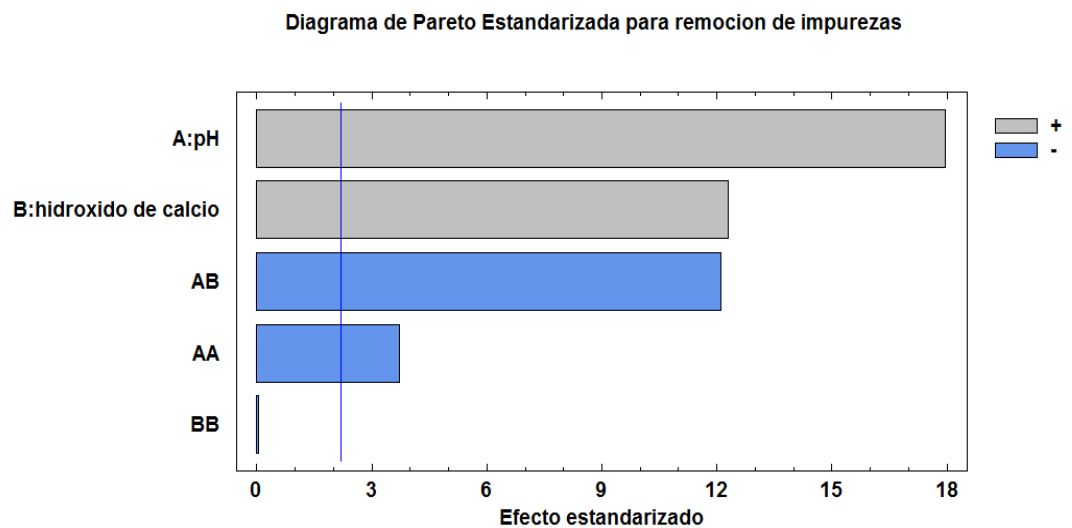
Valor óptimo = 99.99%

**Tabla 12:** Valores óptimos para remoción de hierro

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	5,0	11,0	11,0
hidróxido de calcio	40,0	80,0	40,0

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

Esta tabla 12, muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza remoción de hierro sobre la región indicada. Los valores óptimos fueron pH 11 y concentración de lechada de cal 40g/L, que llega alcanzar el porcentaje de remoción al 99.99%.



**Figura 10:**Diagrama de Pareto para remoción de hierro

La figura 10, representa diagrama de Pareto para la remoción de hierro. Son significativos estadísticamente el pH y concentración de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Las interacciones AB y AA también son significativos

Gráfica de Efectos Principales para remocion de impurezas

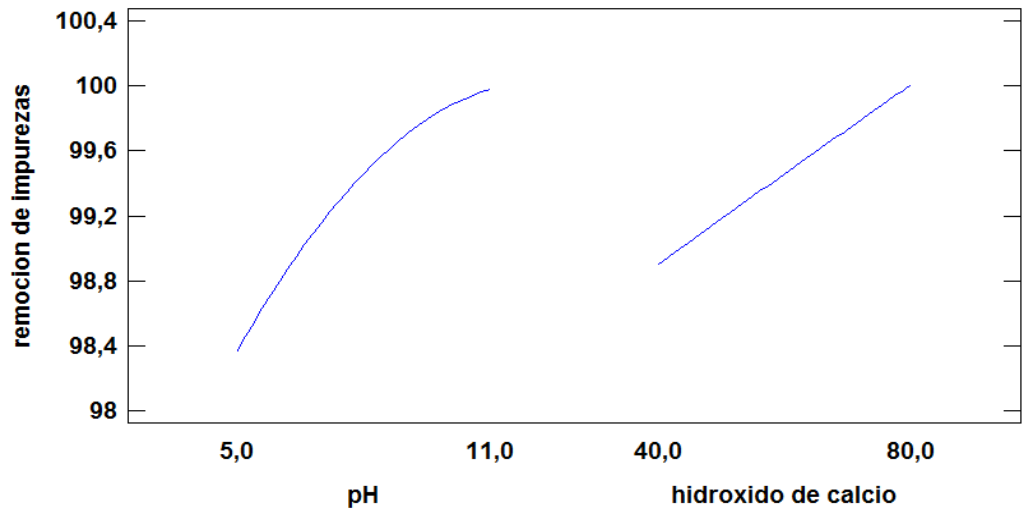


Figura 11: Efectos principales para remoción de hierro

La figura 11, muestra efectos principales para la remoción de hierro. Los rangos de pH y concentración son lineales, es decir son directamente proporcionales.

Superficie de Respuesta Estimada

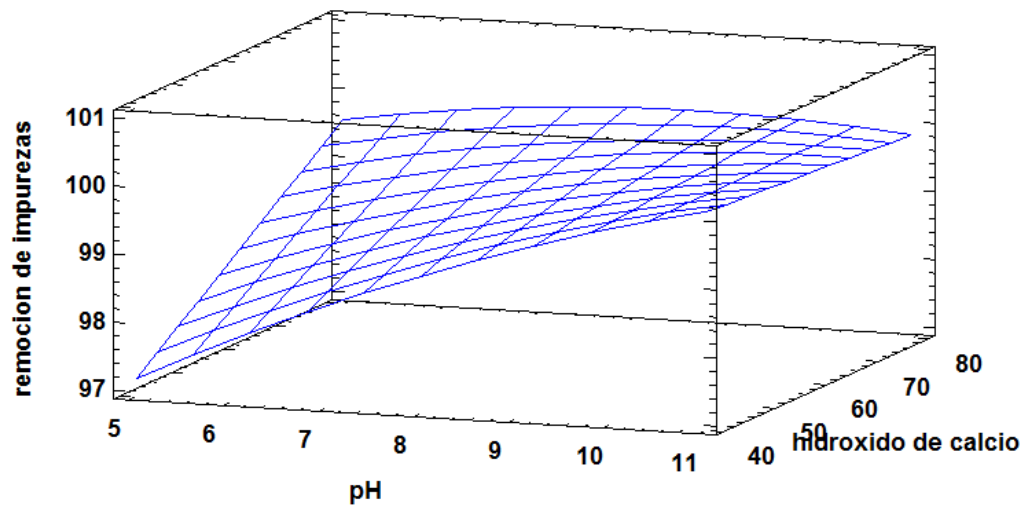


Figura 12: Superficie de respuesta para remoción de hierro

La figura 8, muestra superficie de respuesta para remoción de hierro. Para pH 11 y concentración de lechada de cal 40 g/L, el porcentaje de remoción alcanza al 99.99%.

#### 4.1.9. Remoción de magnesio

*Tabla 13: Remoción de magnesio*

40g/L	60g/L	80g/L
Lix. Ci: 79.70 mg/l	Lix. Ci: 72.45 mg/l	Lix. Ci: 65.20 mg/l
pH=5 Cf: 14.90 mg/l	pH=5 Cf: 10.85 mg/l	pH=5 Cf: 6.80 mg/l
pH=8 Cf: 15.40 mg/l	pH=8 Cf: 10.01 mg/l	pH=8 Cf: 4.80 mg/l
pH=11 Cf: 2.20 mg/l	pH=11 Cf: 1.03 mg/l	pH=11 Cf: 0.40 mg/l

**Fuente:** (Elaboración propia).

La tabla 13, muestra resultados de remoción de magnesio a pH 5, 8 y 11, a diferentes concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (40, 60 y 80 g/L). Las concentraciones de magnesio están expresadas en mg/L. así mismo, muestra las concentraciones iniciales y concentraciones finales.

*Tabla 14: Porcentaje de remoción de magnesio*

solución $\text{Ca}(\text{OH})_2$	pH		
	5	8	11
40 g/l	81.30	80.68	97.24
	81.34	80.92	97.27
60 g/l	85.44	86.66	98.32
	86.01	86.70	98.31
80 g/l	89.57	92.63	99.39
	89.56	92.66	99.21

**Fuente:** (Elaboración propia).

La tabla 14, muestra un diseño experimental de dos factores con tres niveles. Los niveles de pH son: 5, 8 y 11; los niveles de solución de hidróxido de calcio a diferentes concentraciones son: (40, 60 y 80 g/L).

#### 4.1.10. Análisis de varianza para remoción de magnesio

*Tabla 15: Análisis de varianza para remoción de magnesio*

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	487,943	1	487,943	177,83	0,0000
B:Hidroxido de calcio	163,319	1	163,319	59,52	0,0000
AA	108,368	1	108,368	39,50	0,0001
AB	19,22	1	19,22	7,00	0,0227
BB	0,034225	1	0,034225	0,01	0,9131
Bloques	0,03125	1	0,03125	0,01	0,9169
Error total	30,1819	11	2,74381		
Total (corr.)	809,097	17			

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

R-cuadrada = 96,2697 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 94,235 porciento

Error estándar del est. = 1,65645

Error absoluto medio = 1,03481

Estadístico Durbin-Watson = 2,06812 (P=0,4678)

Auto correlación residual de Lag 1 = -0,118051

La tabla 15, ANOVA particiona la variabilidad de remoción de impurezas 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, 4 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 96,2697% de la variabilidad en remoción de impurezas. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 94,235%. El error estándar del estimado muestra que la

desviación estándar de los residuos es 1,65645. El error medio absoluto (MAE) de 1,03481 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya 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%.

#### 4.1.11. Modelo matemático para remoción de magnesio

*Tabla 16: Coeficiente de regresión para remoción de magnesio*

Coeficiente	Estimado
Constante	82,4789
A:pH	-5,57778
B:Hidroxido de calcio	0,418875
AA	0,578333
AB	-0,0258333
BB	-0,00023125

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Remoción de magnesio} = 82,4789 - 5,57778 * \text{pH} + 0,418875 * \text{Hidróxido de calcio} + 0,578333 * \text{pH}^2 - 0,0258333 * \text{pH} * \text{Hidróxido de calcio} - 0,00023125 * \text{Hidróxido de calcio}^2$$

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

#### 4.1.12. Valores óptimos para remoción de magnesio

##### Optimizar Respuesta

Meta: maximizar remoción de impurezas

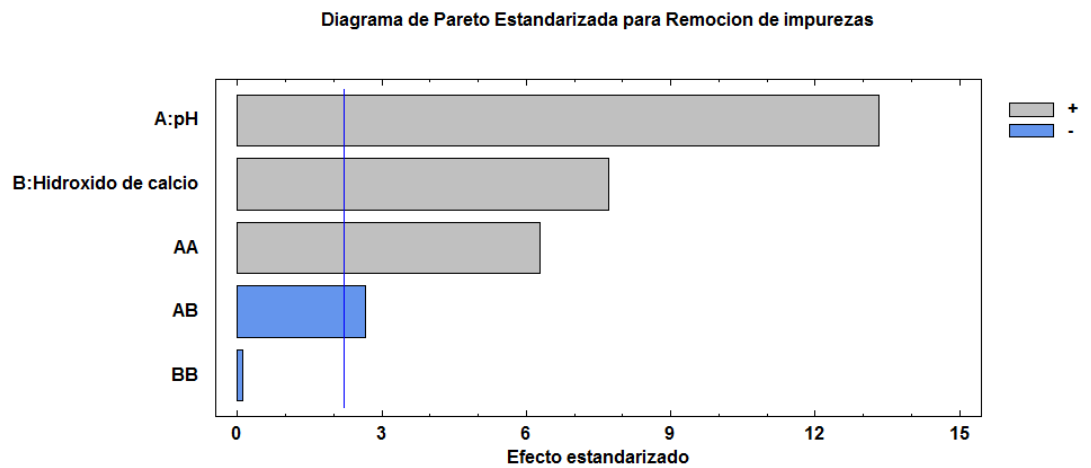
$$\text{Valor óptimo} = 99,39\%$$

**Tabla 17:** valores óptimos para remoción de magnesio

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	5,0	11,0	11,0
Hidróxido de calcio	40,0	80,0	80,0

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

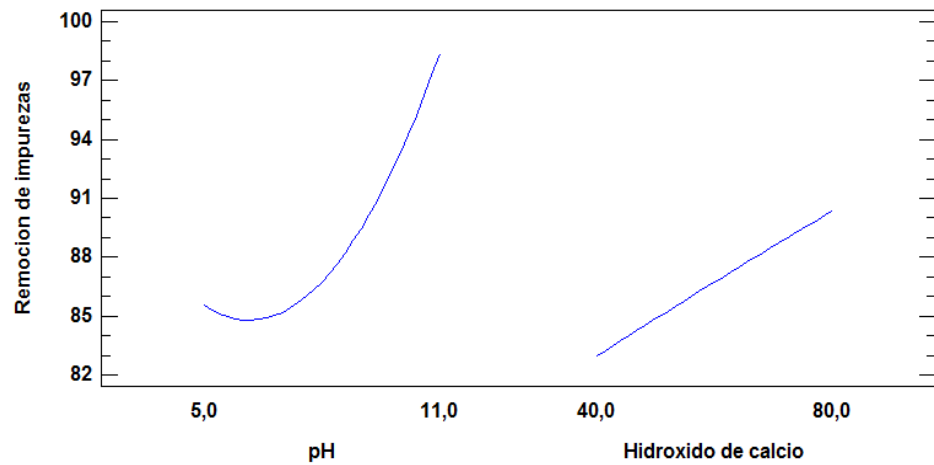
En tabla 17, muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza remoción de magnesio sobre la región indicada. Para los valores óptimos de pH 11 y concentración de lechada de cal 80g/L, alcanzó el porcentaje de remoción al 99.39%.



**Figura 13:**Diagrama de Pareto para remoción de magnesio

Figura 13, muestra diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de magnesio. El pH y concentración de lechada de cal son estadísticamente significativos.

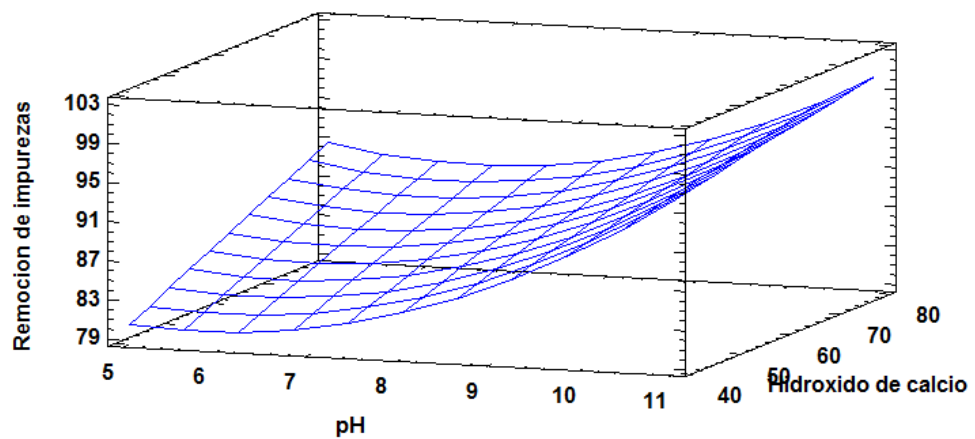
Gráfica de Efectos Principales para Remocion de impurezas



**Figura 14:** Efectos principales para remoción de magnesio.

La figura 14, muestra efectos principales para la remoción de magnesio. El rango de pH es casi lineal y el rango de concentración de hidróxido de calcio es totalmente lineal.

Superficie de Respuesta Estimada



**Figura 15:** Superficie de respuesta para remoción de magnesio

La figura 15, muestra superficie de respuesta para la remoción de magnesio. Para pH 11 y concentración de lechada de cal 80g/L, el porcentaje de remoción alcanza casi al 99,39%.



#### 4.1.13. Remoción de manganeso

*Tabla 18: Remoción de manganeso en mg/L*

40g/L	60g/L	80g/L
Lix. Ci: 86.20916 mg/l	Lix. Ci: 98.10458 mg/l	Lix. Ci: 110 mg/l
pH=5 Cf: 13.48104 mg/l	pH=5 Cf: 11.97166 mg/l	pH=5 Cf: 10.46228 mg/l
pH=8 Cf: 8.05752 mg/l	pH=8 Cf: 5.88576 mg/l	pH=8 Cf: 3.71400 mg/l
pH=11 Cf: 0.02535 mg/l	pH=11 Cf: 0.01796 mg/l	pH=11 Cf: 0.01057 mg/l

**Fuente:** (Elaboración propia).

La tabla 18, muestra resultados de remoción de manganeso a pH 5, 8 y 11, a diferentes concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (40, 60 y 80 g/L). Las concentraciones de manganeso están expresadas en mg/L. así mismo, muestra las concentraciones iniciales y concentraciones finales.

*Tabla 19: Porcentaje de remoción de manganeso*

solución $\text{Ca}(\text{OH})_2$	pH		
	5	8	11
40 g/l	84.36	90.66	99.97
	84.37	90.69	99.96
60 g/l	89.43	93.64	99.98
	89.41	93.65	99.98
80 g/l	90.49	96.62	99.99
	90.49	96.65	99.98

**Fuente:** (Elaboración propia).

La tabla 19, muestra un diseño experimental de dos factores con tres niveles. Los niveles de pH son: 5, 8 y 11; los niveles de solución de hidróxido de calcio a diferentes concentraciones son: (40, 60 y 80 g/L).

#### 4.1.14. Análisis de varianza para remoción de manganeso

*Tabla 20: Análisis de varianza para remoción de manganeso*

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	423,76	1	423,76	512,37	0,0000
B:Hidroxido de calcio	48,8437	1	48,8437	59,06	0,0000
AA	0,585225	1	0,585225	0,71	0,4182
AB	18,6355	1	18,6355	22,53	0,0006
BB	1,75563	1	1,75563	2,12	0,1731
Bloques	0,0000888889	1	0,0000888889	0,00	0,9919
Error total	9,0976	11	0,827054		
Total (corr.)	502,677	17			

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

R-cuadrada = 98,1902 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 97,203 porciento

Error estándar del est. = 0,909425

Error absoluto medio = 0,624815

Estadístico Durbin-Watson = 2,49336 (P=0,7964)

Auto correlación residual de Lag 1 = -0,304342

La tabla 20, ANOVA particiona la variabilidad de Remoción de impurezas 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 tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 98,1902% de la variabilidad en remoción de impurezas. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 97,203%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,909425. El error medio absoluto (MAE) de



0,624815 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya 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 auto correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

#### 4.1.15. Modelo matemático para remoción de manganeso

*Tabla 21: Coeficiente de regresión para remoción de manganeso*

Coeficiente	Estimado
Constante	56,7417
A:pH	2,82708
B:Hidroxido de calcio	0,503125
AA	0,0425
AB	-0,0254375
BB	-0,00165625

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Remoción de manganeso} = 56,7417 + 2,82708 * \text{pH} + 0,503125 * \text{Hidróxido de calcio} + 0,0425 * \text{pH}^2 - 0,0254375 * \text{pH} * \text{Hidróxido de calcio} - 0,00165625 * \text{Hidróxido de calcio}^2$$

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

#### 4.1.16. Valores óptimos para la remoción de manganeso

##### **Optimizar Respuesta**

Meta: maximizar Remoción de impurezas

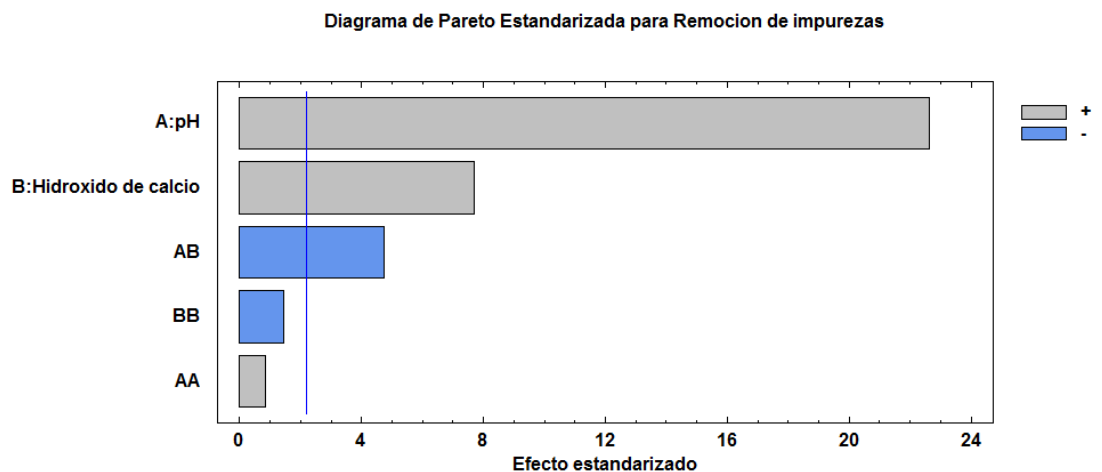
Valor óptimo = 99.99%

**Tabla 22:** Valores óptimos para remoción de manganeso

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	5,0	11,0	11,0
Hidróxido de calcio	40,0	80,0	67,43

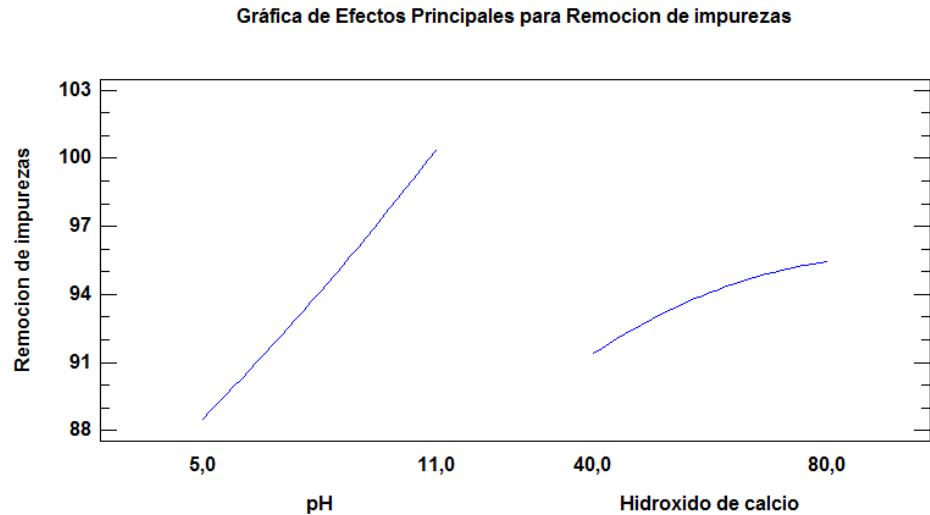
**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

En tabla 22, muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza remoción de manganeso sobre la región indicada. Los valores óptimos determinados son pH 11 y concentración de lechada de cal 67 g/L, cuyo valor de remoción representa al 99,99%.



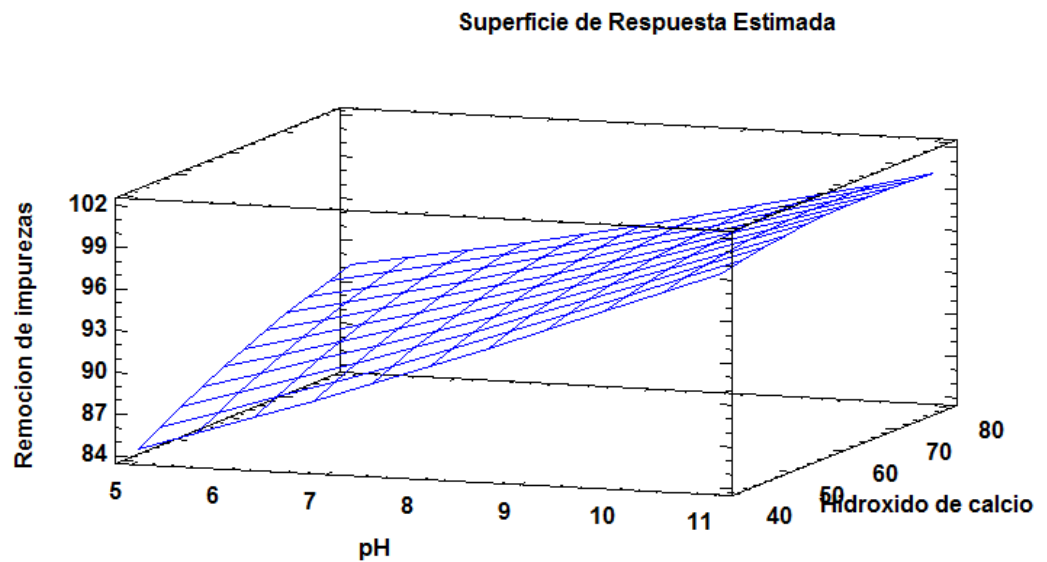
**Figura 16:** Diagrama de Pareto para remoción de manganeso

La figura 16, muestra diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de manganeso. El pH es significativo seguido de concentración de lechada de cal.



**Figura 17:** Efectos principales para remoción de manganeso

La figura 17, muestra efectos principales para remoción de manganeso. El rango de pH es lineal y el rango de concentración de lechada de cal es ligeramente lineal.



**Figura 18:** Superficie de respuesta para remoción de manganeso

La figura 18, muestra superficie de respuesta para remoción de manganeso. Para pH 11 y concentración de lechada de cal 67g/L, el porcentaje de remoción es de 99,99%.

#### 4.1.17. Remoción de uranio

*Tabla 23: Remoción de uranio en mg/L*

40 g/L	60 g/L	80 g/L
Lix. Ci: 0.48846 mg/l	Lix. Ci: 0.52396 mg/l	Lix. Ci: 0.55946 mg/l
pH=5 Cf: 0.04479 mg/l	pH=5 Cf: 0.02711 mg/l	pH=5 Cf: 0.00943 mg/l
pH=8 Cf: 0.00687 mg/l	pH=8 Cf: 0.003855 mg/l	pH=8 Cf: 0.00084 mg/l
pH=11 Cf: 0.00275 mg/l	pH=11 Cf: 0.0014 mg/l	pH=11 Cf: 0.00005 mg/l

**Fuente:** (Elaboración propia).

La tabla 23, muestra resultados de remoción de uranio a pH 5, 8 y 11, a diferentes concentraciones de  $\text{Ca(OH)}_2$  (40, 60 y 80 g/L). Las concentraciones de uranio están expresadas en mg/L. así mismo, muestra las concentraciones iniciales y concentraciones finales.

*Tabla 24: Porcentaje de remoción de uranio*

solución $\text{Ca(OH)}_2$	pH		
	5	8	11
40 g/l	90.83	98.59	99.44
	90.81	98.61	99.45
60 g/l	94.57	99.27	99.72
	94.60	99.26	99.71
80 g/l	98.31	99.95	99.99
	98.32	99.96	99.99

**Fuente:** (Elaboración propia).

La tabla 24, muestra un diseño experimental de dos factores con tres niveles. Los niveles de pH son: 5, 8 y 11; los niveles de solución de hidróxido de calcio a diferentes concentraciones son: (40, 60 y 80 g/L).

#### 4.1.18. Análisis de varianza para remoción de uranio



**Tabla 25:** Análisis de varianza para remoción de uranio

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Ph	79,3616	1	79,3616	184,31	0,0000
B:Hidroxido de calcio	29,422	1	29,422	68,33	0,0000
AA	18,1192	1	18,1192	42,08	0,0000
AB	24,1513	1	24,1513	56,09	0,0000
BB	0,00000277778	1	0,00000277778	0,00	0,9980
Bloques	0,0000888889	1	0,0000888889	0,00	0,9888
Error total	4,73645	11	0,430586		
Total (corr.)	155,791	17			

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

R-cuadrada = 96,9597 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 95,3014 por ciento

Error estándar del est. = 0,656191

Error absoluto medio = 0,398025

Estadístico Durbin-Watson = 2,30437 (P=0,5992)

Auto correlación residual de Lag 1 = -0,17242

La tabla 25, ANOVA particiona la variabilidad de remoción de impurezas 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, 4 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 96,9597% de la variabilidad en remoción de impurezas. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 95,3014%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,656191. El error medio absoluto (MAE) de 0,398025 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya 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 auto correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

#### 4.1.19. Modelo matemático para remoción de uranio

*Tabla 26: Coeficiente de regresión para remoción de uranio*

Coeficiente	Estimado
Constante	58,6763
A:pH	6,37843
B:Hidroxido de calcio	0,310208
AA	-0,236481
AB	-0,0289583
BB	-0,00000208333

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

La ecuación del modelo ajustado es:

$$\text{Remoción de uranio} = 58,6763 + 6,37843 \cdot \text{pH} + 0,310208 \cdot \text{Hidróxido de calcio} - 0,236481 \cdot \text{pH}^2 - 0,0289583 \cdot \text{pH} \cdot \text{Hidróxido de calcio} - 0,00000208333 \cdot \text{Hidróxido de calcio}^2$$

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

#### 4.1.20. Valores óptimos para remoción de uranio

##### Optimizar Respuesta

Meta: maximizar remoción de impurezas

$$\text{Valor óptimo} = 99,99\%$$

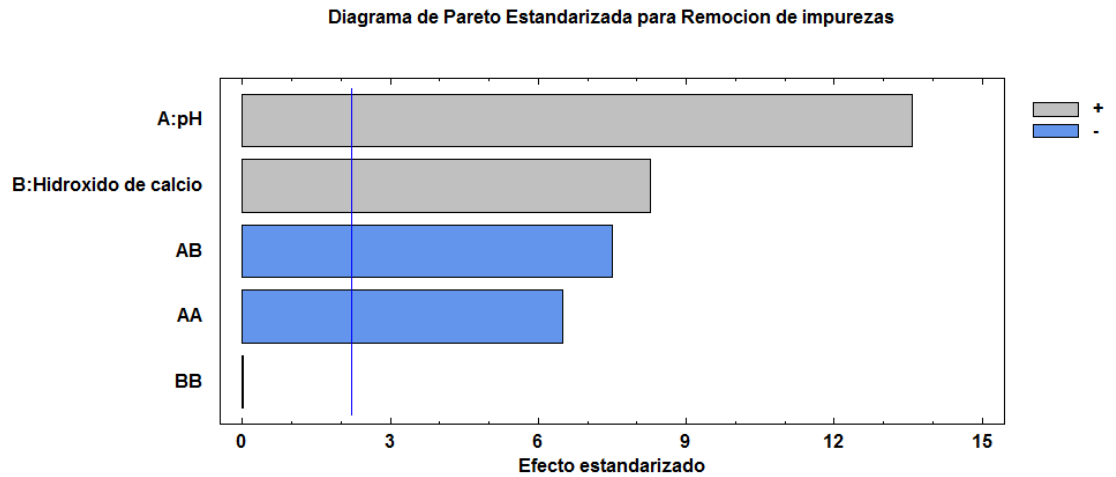
*Tabla 27: Valores óptimos para remoción de uranio*

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	5,0	11,0	8,5
Hidróxido de calcio	40,0	80,0	80,0

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

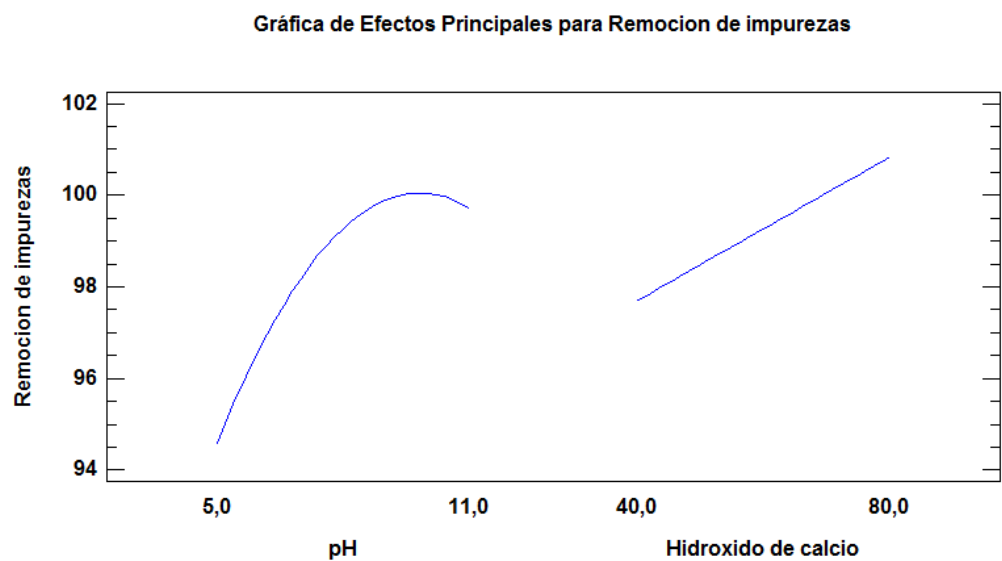


En tabla 27, muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza remoción de uranio sobre la región indicada. Para pH 8, 5 y concentración de lechada de cal 80g/L, el porcentaje de remoción alcanzó al 99,99%.



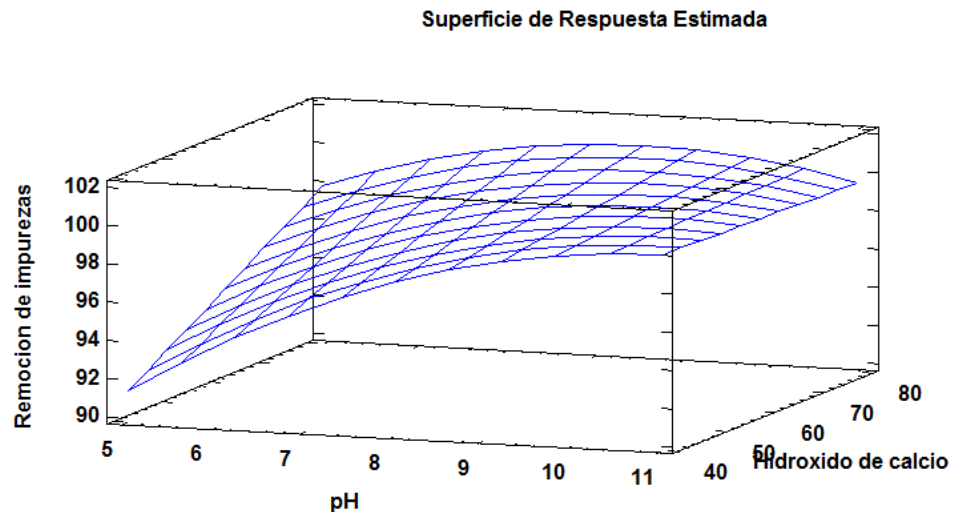
**Figura 19:**Diagrama de Pareto para remoción de uranio

La figura 19, muestra diagrama de Pareto estandarizado para la remoción de uranio. El pH y concentración de lechada de cal son estadísticamente significativos.



**Figura 20:**Efectos principales para remoción de uranio

La figura 20, muestra efectos principales para remoción de uranio. El rango de pH es parabólico y el rango de concentración de lechada de cal es totalmente lineal.



**Figura 21:** superficie de respuesta para remoción de uranio

La figura 21, muestra superficie de respuesta para la remoción de uranio. A pH 8,5 y concentración de lechada de cal 80g/L, el porcentaje de remoción alcanzó al 99,99%.

#### 4.1.21. Remoción de dióxido de silicio

**Tabla 28:** Remoción de dióxido de silicio

40g/L	60g/L	80g/L
Lix. Ci: 19.13 mg/l	Lix. Ci: 34.315 mg/l	Lix. Ci: 49.50 mg/l
pH=5 Cf: 2.56 mg/l	pH=5 Cf: 1.675 mg/l	pH=5 Cf: 0.79 mg/l
pH=8 Cf: 2.55 mg/l	pH=8 Cf: 2.045 mg/l	pH=8 Cf: 1.54 mg/l
pH=11 Cf: 0.48 mg/l	pH=11 Cf: 0.37 mg/l	pH=11 Cf: 0.26 mg/l

**Fuente:** (Elaboración propia).

La tabla 28, muestra resultados de remoción de dióxido de silicio a pH 5, 8 y 11, a diferentes concentraciones de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (40, 60 y 80 g/L). Las concentraciones de dióxido de silicio están expresadas en mg/L. así mismo, muestra las concentraciones iniciales y concentraciones finales.

**Tabla 29:** Porcentaje de remoción de dióxido de silicio

solución Ca(OH) <sub>2</sub>	pH		
	5	8	11
40 g/l	86.62	86.67	97.49
	86.61	86.72	97.50
60 g/l	92.51	91.78	98.48
	92.50	91.77	98.49
80 g/l	98.40	96.89	99.47
	98.40	96.90	99.48

**Fuente:** (Elaboración propia).

La tabla 29, muestra un diseño experimental de dos factores con tres niveles.

Los niveles de pH son: 5, 8 y 11; los niveles de solución de hidróxido de calcio a diferentes concentraciones son: (40, 60 y 80 g/L).

#### 4.1.22. Análisis de varianza para remoción de dióxido de silicio

**Tabla 30:** Análisis de varianza para remoción de dióxido de silicio

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH	107,221	1	107,221	160,71	0,0000
B:Hidroxido de calcio	191,44	1	191,44	286,94	0,0000
AA	54,9822	1	54,9822	82,41	0,0000
AB	48,069	1	48,069	72,05	0,0000
BB	0,000225	1	0,000225	0,00	0,9857
Bloques	0,0002	1	0,0002	0,00	0,9865
Error total	7,33892	11	0,667175		
Total (corr.)	409,052	17			

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

R-cuadrada = 98,2059 porciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 97,2273 porciento

Error estándar del est. = 0,816808

Error absoluto medio = 0,493889

Estadístico Durbin-Watson = 2,70068 (P=0,9094)

Auto correlación residual de Lag 1 = -0,371694

La tabla 30, ANOVA particiona la variabilidad de Remoción de impurezas 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, 4 efectos tienen un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

El estadístico R-Cuadrada indica que el modelo, así ajustado, explica 98,2059% de la variabilidad en remoción de impurezas. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 97,2273%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0,816808. El error medio absoluto (MAE) de 0,493889 es el valor promedio de los residuos. El estadístico de Durbin-Watson (DW) prueba los residuos para determinar si haya 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 auto correlación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5,0%.

#### 4.1.23. Modelo matemático para remoción de dióxido de silicio

*Tabla 31: Coeficiente de regresión para remoción de dióxido de silicio*

Coeficiente	Estimado
Constante	78,6517
A:Ph	-3,14347
B:Hidroxido de calcio	0,524292
AA	0,411944
AB	-0,0408542
BB	0,00001875

**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

La ecuación del modelo ajustado es:



$$\text{Remoción dióxido silicio} = 78,6517 - 3,14347 \cdot \text{pH} + 0,524292 \cdot \text{Hidróxido de calcio} + 0,411944 \cdot \text{pH}^2 - 0,0408542 \cdot \text{pH} \cdot \text{Hidróxido de calcio} + 0,00001875 \cdot \text{Hidróxido de calcio}^2$$

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

#### 4.1.24. Valores óptimos para remoción de dióxido de silicio

##### Optimizar respuesta

Meta: maximizar Remoción de impurezas

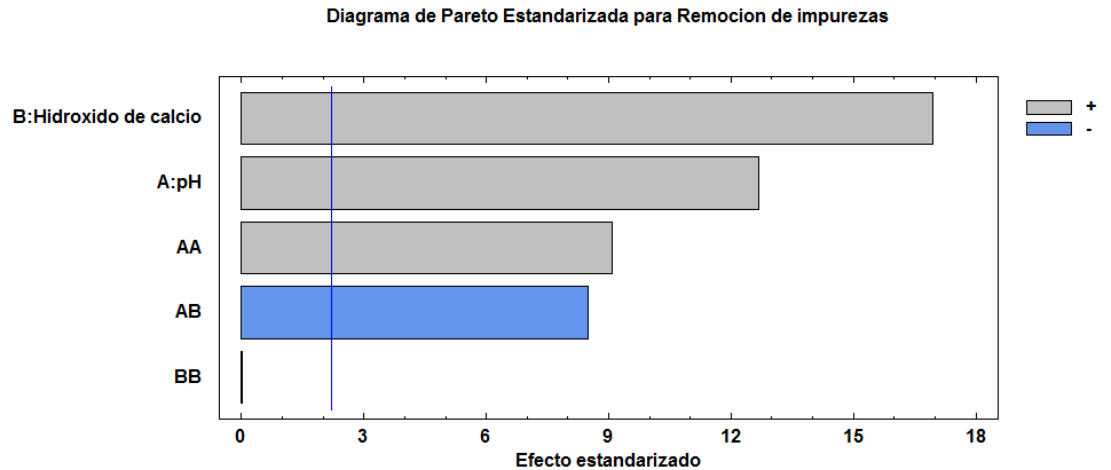
Valor óptimo = 99,47%

**Tabla 32:** Valores óptimos para remoción de dióxido de silicio

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
pH	5,0	11,0	11,0
Hidróxido de calcio	40,0	80,0	80,0

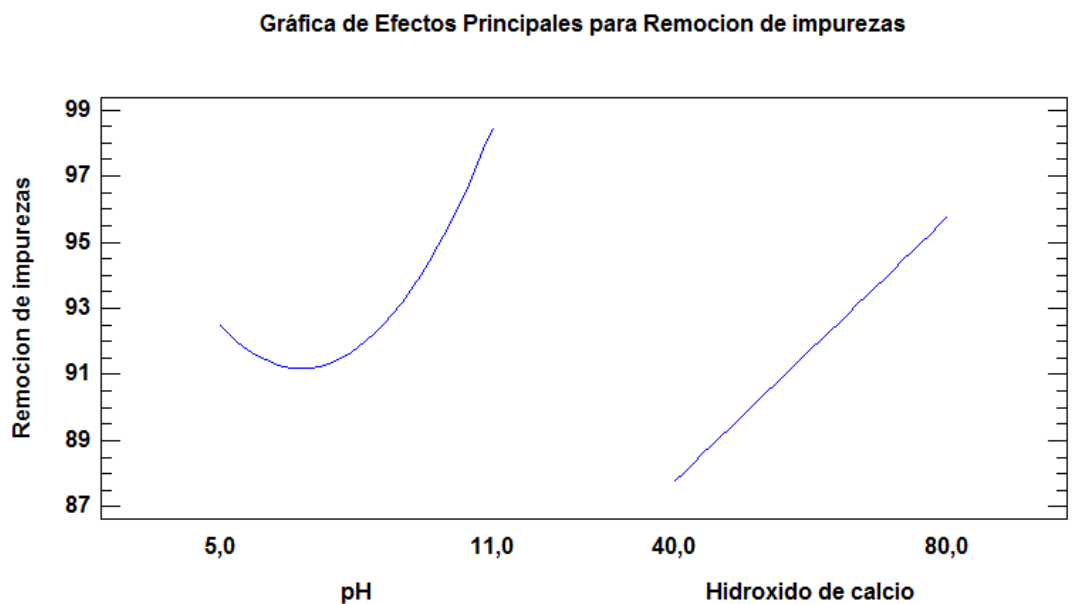
**Fuente:** (Statgraphics centurión versión 16).

En tabla 32, muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza remoción de dióxido de silicio sobre la región indicada. Los valores óptimos determinados son: pH 11 y concentración de lechada de cal 80 g/L, el valor de porcentaje de remoción alcanzó al 99,47%.



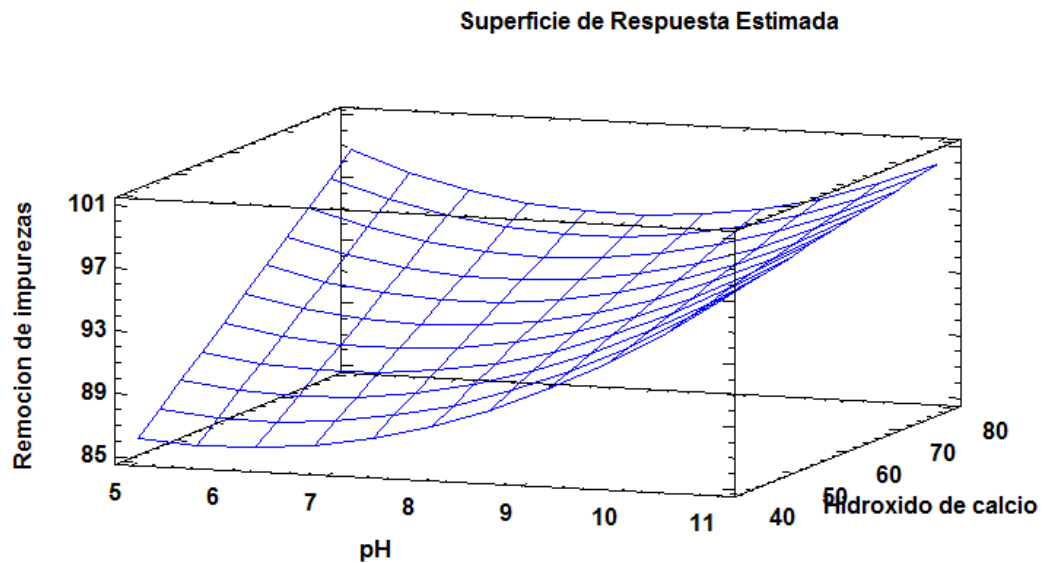
**Figura 22:** Diagrama de Pareto para remoción de dióxido de silicio

La figura 22, muestra diagrama de Pareto estandarizado. La concentración de lechada de cal y pH son estadísticamente significativos.



**Figura 23:** Efectos principales para remoción de dióxido de silicio

La figura 23, muestra efectos principales para la remoción de dióxido de silicio. El rango de pH tiene comportamiento parabólico y el rango de concentración de lechada de cal tiene comportamiento totalmente lineal.



**Figura 24:** Superficie de respuesta para remoción de dióxido de silicio

La figura 24, muestra superficie de respuesta para la remoción de dióxido de silicio. Para pH 11 y concentración de lechada de cal 80g/L, el valor de porcentaje de remoción representa al 99,47%.

### Comparaciones

**Tabla 33:** Eficiencia de remoción antes y después de purificación (Wang et al., 2019)

Elemento	Antes de remoción	Después de remoción	de	% Remoción
Li (g/L)	20,66	19,38		
Al (g/L)	18,46	0,04		99,80%
Ca (g/L)	0,37	0,09		75,70%
Mg (g/L)	0.26	0.002		99,20%

**Tabla 34:** Eficiencia de remoción antes y después de purificación (Álvarez, J. 2021)

Elemento	Antes de remoción	Después de remoción	de	% Remoción
Li (mg/L)	555	545		
Al (mg/L)	2437	0,8		99,97%
Ca (mg/L)	14,1	0,05		99,64%
Mg (mg/L)	65,20	0.4		99,39%

En las tablas 33 y 34 se compara que las remociones de impurezas son similares e incluso superiores con lo reportado por Wang et al., (2019). Se concluye que la remoción con lechada de cal fue eficiente.

**Tabla 35:** contenido de impurezas mayores

Pureza $\text{Li}_2\text{CO}_3$	Ca	Na	Mg	K	Al	Si	P
99.6%	0.03%	0.04%	0.007%	0.04%	0.002%	0.015%	0.05%

**Fuente:** (Chen et al., 2011)

#### **4.2. RESULTADOS DE LA CONCENTRACIÓN DE LIXIVIADOS DE LITIO PURIFICADOS POR EVAPORACIÓN.**

En el proceso de evaporación a partir de la solución purificada se logró concentrar litio de 545 mg/l hasta 15 g/l a temperatura de 80°C durante 4 horas. Durante este proceso se logró eliminar el 90% de agua de la solución purificada, además durante esta operación se logró cristalizar las impurezas de sodio y potasio, posteriormente se realizó la filtración al vacío para así quedar libre de las impurezas.

#### **4.3. RESULTADOS DE LA DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE IMPUREZAS DE LA SOLUCIÓN PURIFICADA.**

Las soluciones de lixiviado de litio fueron purificadas por precipitación con hidróxido de calcio a sí mismo se usó, oxalato de amonio para la remoción de calcio y finalmente el Na y K fueron removidos en la etapa de evaporación. Mediante los análisis por espectroscopia de emisión con plasma acoplada inductivamente se determinó las impurezas que contiene en mayor concentración cuyos valores reportados son: se obtuvo una solución purificada y concentrada de litio cuyas impurezas mayores son: Al 0.8 mg/L, Ca 0.05 mg/L, Mg 0.4 mg/L, Fe 0.01 mg/L, Mn 0.01 mg/L, Na 0.06 mg/L, y K 0.04 mg/L.





## V. CONCLUSIONES

Los lixiviados fueron purificado por precipitación con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de concentración de 80g/L. El pH 11 ha permitido remover al 99,99% de impurezas, excepto sodio y potasio. Hubo incremento de calcio por la adición de cal, este elemento fue removido por precipitación con oxalato de amonio.

La solución purificada fue concentrada de 594 ppm Li hasta 15 ppm de Li a temperatura de 80°C durante 4 horas. En esta operación se cristalizaron sales de sodio y potasio. Los mismos que fueron reparados por filtración.

Se obtuvo una solución purificada y concentrada de litio cuyas impurezas mayores son: Al 0.8 mg/L, Ca 0.05 mg/L, Mg 0.4 mg/L, Fe 0.01mg/L, Mn 0.01 mg/L, Na 0.06 mg/L, y K 0.04 mg/L.



## VI. RECOMENDACIONES

Purificar y concentrar lixiviados de litio por el método de extracción por solvente

Purificar y concentrar lixiviados de litio por el método de intercambio iónico de resinas

Purificar por el método de membranas



## VII. REFERENCIAS

- Aral, H., Vecchio-Sadus, A., (2011). Lithium: Environmental Pollution and Health Effects, in: Nriagu, J.B.T.-E. of E.H. (Second E. (Ed.), . Elsevier, Oxford, pp. 116–125. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63951-6.00531-3>
- Chandrasekaran, A., Ravisankar, R., (2019). Potential ecological risk assessment in soils of Yelagiri hill, Tamil Nadu using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) technique. *Appl. Radiat. Isot.* 147, 76–82. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.01.009>
- Chen, Y., Tian, Q., Chen, B., Shi, X., Liao, T., (2011). Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. *Hydrometallurgy* 109, 43–46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.05.006>
- Dang, H., Li, N., Chang, Z., Wang, B., Zhan, Y., Wu, X., Liu, W., Ali, S., Li, H., Guo, J., Li, W., Zhou, H., Sun, C., (2019). Lithium leaching via calcium chloride roasting from simulated pyrometallurgical slag of spent lithium ion battery. *Sep. Purif. Technol.* 116025. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116025>
- Garrett, D.E., (2004). Part 1 - Lithium, in: Garrett, D.E.B.T.-H. of L. and N.C.C. (Ed.), . Academic Press, Oxford, pp. 1–235. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-012276152-2/50037-2>
- Guo, H., Kuang, G., Wan, H., Yang, Y., Yu, H., Wang, H., (2019). Enhanced acid treatment to extract lithium from lepidolite with a fluorine-based chemical method. *Hydrometallurgy* 183, 9–19. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.10.020>
- GUO, H., YU, H., ZHOU, A., LÜ, M., WANG, Q., KUANG, G., WANG, H., (2019). Kinetics of leaching lithium from  $\alpha$ -spodumene in enhanced acid treatment using HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as medium. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 29, 407–415. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)64950-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)64950-2)
- Guo, Y., Li, F., Zhu, H., Li, G., Huang, J., He, W., (2016). Leaching lithium from the anode electrode materials of spent lithium-ion batteries by hydrochloric acid (HCl). *Waste Manag.* 51, 227–233. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.036>
- Han, G., Gu, D., Lin, G., Cui, Q., Wang, H., (2018). Recovery of lithium from a synthetic solution using spodumene leach residue. *Hydrometallurgy* 177, 109–115. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.004>
- Jiang, F., Chen, Y., Ju, S., Zhu, Q., Zhang, L., Peng, J., Wang, X., Miller, J.D., (2018). Ultrasound-assisted leaching of cobalt and lithium from spent lithium-ion batteries. *Ultrason. Sonochem.* 48, 88–95. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.019>
- Kim-Yen Phan-Thien a, Graeme C. Wright b, N.A.L. a,(2012). Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and -optical emission spectroscopy (ICP-OES) for determination of essential minerals in closed acid digestates of peanuts. *Food Chem.* 134, 453–460.
- Kuang, G., Liu, Y., Li, H., Xing, S., Li, F., Guo, H., (2018). Extraction of lithium from



- $\beta$ -spodumene using sodium sulfate solution. *Hydrometallurgy* 177, 49–56.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.015>
- Lajoie-Leroux, F., Dessemond, C., Soucy, G., Laroche, N., Magnan, J.-F., (2018). Impact of the impurities on lithium extraction from  $\beta$ -spodumene in the sulfuric acid process. *Miner. Eng.* 129, 1–8.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.09.011>
- Liu, J., Yin, Z., Li, X., Hu, Q., Liu, W., (2019). A novel process for the selective precipitation of valuable metals from lepidolite. *Miner. Eng.* 135, 29–36.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.046>
- LIU, J., YIN, Z., LI, X., HU, Q., LIU, W., (2019). Recovery of valuable metals from lepidolite by atmosphere leaching and kinetics on dissolution of lithium. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 29, 641–649.  
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(19\)64974-5](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)64974-5)
- Martin, G., Schneider, A., Voigt, W., Bertau, M., (2017). Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: Part II: Lithium carbonate recovery by direct carbonation of sintered zinnwaldite concentrate. *Miner. Eng.* 110, 75–81.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.009>
- Meshram, P., Pandey, B.D., Mankhand, T.R., (2014). Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy* 150, 192–208.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.10.012>
- Musariri, B., Akdogan, G., Dorfling, C., Bradshaw, S., (2019). Evaluating organic acids as alternative leaching reagents for metal recovery from lithium ion batteries. *Miner. Eng.* 137, 108–117. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.03.027>
- Reichel, S., Aubel, T., Patzig, A., Janneck, E., Martin, M., (2017). Lithium recovery from lithium-containing micas using sulfur oxidizing microorganisms. *Miner. Eng.* 106, 18–21. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.02.012>
- Rosales, G.D., Resentera, A.C.J., Gonzalez, J.A., Wuilloud, R.G., Rodriguez, M.H., (2019). Efficient extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by direct roasting with NaF and leaching. *Chem. Eng. Res. Des.* 150, 320–326.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.08.009>
- Shi, W., Liu, X., Ye, C., Cao, X., Gao, C., Shen, J., (2019). Efficient lithium extraction by membrane capacitive deionization incorporated with monovalent selective cation exchange membrane. *Sep. Purif. Technol.* 210, 885–890.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.006>
- Shih, Y.-J., Chien, S.-K., Jhang, S.-R., Lin, Y.-C., (2019). Chemical leaching, precipitation and solvent extraction for sequential separation of valuable metals in cathode material of spent lithium ion batteries. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 100, 151–159. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jtice.2019.04.017>
- Song, Y., He, L., Zhao, Z., Liu, X., (2019a). Separation and recovery of lithium from  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  leaching liquor using solvent extraction with saponified D2EHPA. *Sep. Purif. Technol.* 229, 115823.  
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115823>



- Song, Y., Zhao, T., He, L., Zhao, Z., Liu, X., (2019b). A promising approach for directly extracting lithium from  $\alpha$ -spodumene by alkaline digestion and precipitation as phosphate. *Hydrometallurgy* 189, 105141. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105141>
- Sterba, J., Krzemień, A., Riesgo Fernández, P., Escanciano García-Miranda, C., Fidalgo Valverde, G., (2019). Lithium mining: Accelerating the transition to sustainable energy. *Resour. Policy* 62, 416–426. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2019.05.002>
- Taborga, P., Brito, I., Graber, T.A., (2017). Effect of additives on size and shape of lithium carbonate crystals. *J. Cryst. Growth* 460, 5–12. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.12.001>
- Tran, T., Luong, V.T., (2015). Chapter 3 - Lithium Production Processes, in: Chagnes, A., Światowska, J.B.T.-L.P.C. (Eds.), . Elsevier, Amsterdam, pp. 81–124. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801417-2.00003-7>
- Vieceli, N., Nogueira, C.A., Pereira, M.F.C., Durão, F.O., Guimarães, C., Margarido, F., (2018). Recovery of lithium carbonate by acid digestion and hydrometallurgical processing from mechanically activated lepidolite. *Hydrometallurgy* 175, 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.022>
- Wang, W., Chen, W., Liu, H., (2019). Hydrometallurgical preparation of lithium carbonate from lithium-rich electrolyte. *Hydrometallurgy* 185, 88–92. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.013>
- Yang, S., Liu, G., Wang, J., Cui, L., Chen, Y., (2019). Recovery of lithium from alkaline brine by solvent extraction with functionalized ionic liquid. *Fluid Phase Equilib.* 493, 129–136. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.04.015>
- Yelatontsev, D., Mukhachev, A., (2021). Processing of lithium ores: Industrial technologies and case studies – A review. *Hydrometallurgy* 201, 105578. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105578>
- Zhao, C., Zhang, Y., Cao, H., Zheng, X., Van Gerven, T., Hu, Y., Sun, Z., (2019a). Lithium carbonate recovery from lithium-containing solution by ultrasound assisted precipitation. *Ultrason. Sonochem.* 52, 484–492. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.12.025>
- Zhao, C., Zhang, Y., Cao, H., Zheng, X., Van Gerven, T., Hu, Y., Sun, Z., (2019b). Dataset of lithium phosphate recovery from a low concentrated lithium-containing solution. *Data Br.* 25, 104044. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dib.2019.104044>
- Zhu, C., Dong, Y., Yun, Z., Hao, Y., Wang, C., Dong, N., Li, W., (2014). Study of lithium exploitation from carbonate subtype and sulfate type salt-lakes of Tibet. *Hydrometallurgy* 149, 143–147. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.07.006>

## ANEXOS IMÁGENES DE LABORATORIO





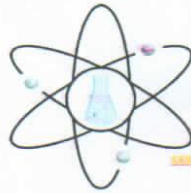






ANEXO (A)

CERTIFICADO DE PULVERIZACIÓN Y CLASIFICACIÓN



**RHLAB SAC**  
SERVICIOS ANALÍTICOS QUÍMICOS - METALÚRGICOS

**RH-M50-0347**

**INFORME DE ENSAYO**

**DATOS DEL CLIENTE**

A SOLICITUD DE : Srta.ZENAI DA ALVAREZ JUAREZ

ASUNTO : Pulverización y Clasificación en tamiz  
74 micras de abertura (  $\mu$ ), mineral de Litio

PROCEDENCIA : Yacimiento Falchani Macusani - Puno

CARACTERÍSTICAS Y CONDICIONES DE LA MUESTRA

CANTIDAD DE MUESTRAS : 01

UBICACIÓN : Coordenadas E 320000  
N 8450000

MOTIVO : TEMA DE TESIS : Proceso hidrometalúrgico de purificación y concentración de Litio a partir de soluciones lixiviados provenientes de Yacimiento Falchani Macusani -Puno.

RECEPCION DE MUESTRAS : Bolsa Plástica

FECHA DE REALIZACION DEL ENSAYO : 09/02/2021 al 15/02/2021

**DETALLE DEL INFORME**

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

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

  
Fidel Huaynapata Luque  
CIP 167755  
GERENTE DE OPERACIONES



ANEXO (B)

CONSTANCIA DE EJECUCIÓN DEL PROYECTO EN EL LABORATORIO DE  
CONTROL DE CALIDAD DE LA FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

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



N° 003-2021-D-FIQ-UNA

**CONSTANCIA**

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

HACE CONSTAR:

Que, la Srta.: **ZENAIDA ALVAREZ JUAREZ**, Bachiller en Ingeniería  
Química de la Facultad de Ingeniería Química-UNA-PUNO, ha utilizado el laboratorio  
de Control de Calidad de la Facultad de Ingeniería Química-UNA PUNO, a partir del  
**04 de agosto al 09 de diciembre del 2021**, realizando pruebas experimentales, para  
ello utilizo los equipos de equipo agitador magnético, bomba al vacío, materiales de  
vidrio, entre otros, para la ejecución de su proyecto de tesis titulado "**PROCESO  
HIDROMETALURGICO DE PURIFICACIÓN Y CONCENTRACIÓN DE LITIO, A  
PARTIR DE SOLUCIONES LIXIVIADAS PROVENIENTES DEL YACIMIENTO  
MACUSANI-PUNO**".

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

Puno C.U., 29 de diciembre de 2021

  
  
Walter B. Anarcio Aragón  
DECANO - FIQ-UNA

C.c.  
Archivo '21  
WBAA/rva

Ciudad Universitaria Av. Floral N° 1153  
TELEFONO: 051-366190



ANEXO (C)

INFORME DE RESULTADOS DEL ANÁLISIS MULTIELEMENTAL A  
DIFERENTES

CONCENTRACIONES DE SOLUCIÓN DE HIDRÓXIDO DE CALCIO



Página 1 de 8

**INFORME DE ENSAYO  
N° OCT2083.R21**

<b>Solicitante :</b>	ZENAIDA ALVAREZ JUAREZ
<b>Dirección :</b>	Jr. Salinas 175 Azangaro, Puno
<b>Solicitado por :</b>	Zenaida Alvarez Juarez
<b>Referencia :</b>	COT. ME 0412 00 21
<b>Proyecto / Prospecto :</b>	-
<b>Tipo(s) de Muestra(s) :</b>	Soluciones
<b>Estado de la Muestra :</b>	Se recibieron las muestras en frascos de plástico.
<b>Número de muestras :</b>	4
<b>Fecha de Recepción :</b>	Martes, 26 de Octubre de 2021
<b>Lugar de Recepción :</b>	Juliaca, Puno
<b>Fecha de Ejecución de Ensayo :</b>	2021-10-26 al 2021-11-05
<b>Fecha de reporte :</b>	Viernes, 05 de Noviembre de 2021

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

Los ensayos han sido realizados en:

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

**SANTOS OROYA ROJAS**  
Gerente de Laboratorios

Lima, 05 de Noviembre de 2021



**INFORME DE ENSAYO**  
**N° OCT2083.R21**  
05-nov-2021

**RESULTADOS**

Muestras		Elementos													
N°	Codigo de servicio Elemento Unidad Limite Inferior Limite Superior	M1936 Al mg/L 0.001	M1936 Ag mg/L 0.00001	M1936 As mg/L 0.0001	M1936 B mg/L 0.003	M1936 Ba mg/L 0.00005	M1936 Be mg/L 0.0003	M1936 Bi mg/L 0.02	M1936 Ca mg/L 0.05	M1936 Cd mg/L 0.00005	M1936 Ce mg/L 0.02	M1936 Co mg/L 0.00009	M1936 Cr mg/L 0.0005	M1936 Cu mg/L 100.0000	M1936 Fe mg/L 0.01
1	Solucion Purificada pH=5	56.100	<0.00001	0.0692	0.466	0.15868	0.1647	<0.02	609	0.00643	<0.02	0.01331	0.0009	<100.0000	2.70
2	Solucion Purificada pH=8	1.500	0.00030	0.0349	0.505	0.11506	0.0427	<0.02	626	0.00358	<0.02	0.00068	<0.0005	<100.0000	0.80
3	Solucion Purificada pH=11	0.800	<0.00001	0.0012	0.263	0.10894	0.0011	<0.02	588	0.00008	<0.02	0.00010	0.0023	<100.0000	<0.01
4	Lix - 3 con solución H2SO4	2437	<0.00001	0.5439	2.230	0.30121	2.2608	<0.02	546	0.03901	0.09	0.08249	0.3329	<100.0000	90.80

Muestras		Elementos													
N°	Codigo de Servicio Elemento Unidad Limite Inferior Limite Superior	M1936 Hg mg/L 0.0001	M1936 K mg/L 0.01	M1936 Li mg/L 0.004	M1936 Mg mg/L 0.02	M1936 Mn mg/L 0.00005	M1936 Mo mg/L 0.00005	M1936 Na mg/L 0.01	M1936 Ni mg/L 0.0005	M1936 P mg/L 0.06	M1936 Pb mg/L 0.00005	M1936 Sb mg/L 0.0001	M1936 Se mg/L 0.001	M1936 SiO2 mg/L 0.02	M1936 Sn mg/L 0.0001
1	Solucion Purificada pH=5	0.0012	215	495	14.90	13.48104	0.00083	73.50	66.0274	<0.06	0.01087	0.0007	0.002	2.56	<0.0001
2	Solucion Purificada pH=8	0.0012	245	498	15.40	8.05752	0.00227	86.30	3.4673	<0.06	0.00042	0.0006	<0.001	2.55	<0.0001
3	Solucion Purificada pH=11	0.0007	218	553	2.20	0.02535	0.00185	76.40	0.0729	<0.06	0.00031	0.0003	0.002	0.48	<0.0001
4	Lix - 3 con solución H2SO4	0.0036	1210	555	79.70	86.20916	0.00829	404	424	6.60	0.11290	0.0059	0.009	19.13	0.1247

Muestras		Elementos							
N°	Codigo de servicio Elemento Unidad Limite Inferior Limite superior	M1936 Sr mg/L 0.0001	M1936 Ti mg/L 0.01	M1936 Tl mg/L 0.0001	M1936 U mg/L 0.00001	M1936 V mg/L 0.001	M1936 Zn mg/L 0.001		
1	Solucion Purificada pH=5	2.7871	<0.01	0.0790	0.04479	<0.001	2.760		
2	Solucion Purificada pH=8	2.7505	<0.01	0.0836	0.00687	<0.001	0.063		
3	Solucion Purificada pH=11	1.8600	<0.01	0.0725	0.00275	<0.001	0.023		
4	Lix - 3 con solución H2SO4	0.7364	2.60	0.5173	0.48846	0.012	17.445		



## INFORME DE ENSAYO N° NOV2078.R21

<b>Solicitante :</b>	ZENaida ALVAREZ JUAREZ
<b>Dirección :</b>	Jr. Salinas 175 Azangaro, Puno
<b>Solicitado por :</b>	Zenaida Alvarez Juarez
<b>Referencia :</b>	COT. ME 0455 00 21 / CERTIMIN
<b>Proyecto / Prospecto :</b>	-
<b>Tipo(s) de Muestra(s) :</b>	Soluciones de Proceso
<b>Estado de la Muestra :</b>	Las muestras tipo Soluciones de Proceso se recibieron en frascos de plástico.
<b>Número de muestras :</b>	4
<b>Fecha de Recepción :</b>	Lunes, 22 de Noviembre de 2021
<b>Lugar de Recepción :</b>	S.J. de Miraflores, Lima
<b>Fecha de Ejecución de Ensayo :</b>	2021-11-22 al 2021-11-29
<b>Fecha de reporte :</b>	Lunes, 29 de Noviembre de 2021

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

Los ensayos han sido realizados en:

CERTIMIN S.A.  
Av. Las Vegas 845.  
San Juan de Miraflores - Lima.  
Perú.  
Teléfono: (51-1) 205-6656.  
Fax: (51-1) 205-6658.  
Correo Electronico: certimin@certimin.pe

**SANTOS OROYA ROJAS**  
Gerente de Laboratorios  
Lima, 29 de Noviembre de 2021

INFORME DE ENSAYO  
N° NOV2078.R21 29-NOV-  
2021



## RESULTADOS

Muestras		Elementos													
N°	Código de Servicio Elemento Unidad Límite Inferior Límite Superior	MI936 Ag mg/L 0.00001	MI936 Al mg/L 0.001	MI936 As mg/L 0.0001	MI936 B mg/L 0.003	MI936 Ba mg/L 0.00005	MI936 Be mg/L 0.0003	MI936 Bi mg/L 0.02	MI936 Ca mg/L 0.05	MI936 Cd mg/L 0.00005	MI936 Ce mg/L 0.02	MI936 Co mg/L 0.00009	MI936 Cr mg/L 0.0005	MI936 Cu mg/L 100.0000	MI936 Fe mg/L 0.01
1	LIMPIADO con H2SO4	0.00115	6568	0.4947	1.332	0.42471	4.1717	-0.02	499	0.02591	0.02	0.04815	1.0953	<100.0000	281
2	Solución Purificada pH=6	0.00080	20.776	0.0107	0.160	0.18900	0.0154	-0.02	728	0.00300	-0.02	0.00527	0.0009	<100.0000	1.40
3	Solución Purificada pH=8	0.00007	1.666	0.0034	0.115	0.16017	0.0111	-0.02	788	0.00039	-0.02	0.00100	0.0021	<100.0000	0.60
4	Solución Purificada pH=11	0.00005	6.272	0.0013	0.020	0.18928	0.0004	-0.02	520	0.00007	-0.02	0.00040	0.0029	<100.0000	0.10

Muestras		Elementos													
N°	Código de Servicio Elemento Unidad Límite Inferior Límite Superior	M1936 Hg mg/L 0.0001	M1936 K mg/L 0.01	M1936 Li mg/L 0.004	M1936 Mg mg/L 0.02	M1936 Mn mg/L 0.00005	M1936 Mo mg/L 0.00005	M1936 Na mg/L 0.01	M1936 Ni mg/L 0.0005	M1936 P mg/L 0.06	M1936 Pb mg/L 0.00005	M1936 Sb mg/L 0.0001	M1936 Se mg/L 0.001	M1936 SiO2 mg/L 0.02	M1936 Sn mg/L 0.0001
1	LIXIVIADO CON H2SO4	0.0293	1409	606	65.20	110	0.03130	422	21.7240	36.20	0.10891	0.0757	0.010	49.50	1.9550
2	Solución Purificada pH=5	0.0011	169	601	6.80	10.46228	0.00045	46.20	2.2177	-0.06	0.00347	0.0005	-0.001	0.79	0.0016
3	Solución Purificada pH=6	0.0019	140	597	4.80	3.71400	0.00271	49.30	0.0227	-0.06	0.00197	0.0017	0.002	1.54	0.0026
4	Solución Purificada pH=11	0.0015	112	584	0.40	0.01057	0.00210	30.40	0.0024	-0.06	0.00116	0.0006	-0.001	0.26	0.0017

Muestras		Elementos							
N°	Código de Servicio Elemento Unidad Límite Inferior Límite Superior	M1936 Sr mg/L 0.0001	M1936 Ti mg/L 0.01	M1936 Tl mg/L 0.0001	M1936 U mg/L 0.00001	M1936 V mg/L 0.001	M1936 Zn mg/L 0.001		
1	LIXIVIADO CON H2SO4	0.5305	14.10	0.6374	0.55946	0.043	18.223		
2	Solución Purificada pH=5	4.0896	<0.01	0.0658	0.00943	0.002	1.895		
3	Solución Purificada pH=6	3.5243	<0.01	0.0513	0.00084	0.003	0.075		
4	Solución Purificada pH=11	3.3578	<0.01	0.0304	0.00005	0.002	0.003		





---

Muestras		Elementos							
N°	Codigo de Servicio	M1936 Li	M1936 Al	M1936 Ca	M1936 Mg	M1936 Fe	M1936 Mn	M1936 Na	M1936 K
	Elemento	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	Unidad Limite Inferior	0.004	0.001	0.05	0.02	0.01	0.00005	0.01	0.01
	Limite Superior								
	solucion purificado /concentrado	594	0.8	0.05	0.4	0.01	0.01	0.06	0.04