



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

ESCUELA DE POSGRADO

**DOCTORADO EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO
AMBIENTE**



TESIS

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

PRESENTADA POR:

GERMAN QUILLE CALIZAYA

PARA OPTAR EL GRADO ACADÉMICO DE:

DOCTORIS SCIENTIAE EN CIENCIA, TECNOLOGÍA Y MEDIO AMBIENTE

PUNO, PERÚ

2022



DEDICATORIA

*A mis queridos padres, que en vida
fueron Melchor y Agripina.*

*A mi esposa Jeanet y a mis hijas Mariela,
Aldana y Luana, por su valioso apoyo y
cariño permanente*

A mis hermanos por su apoyo moral.



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional del Altiplano, mi alma máter y a la Escuela de Posgrado Programa de Doctorado, en donde recibí formación científica y tecnológica.

A los distinguidos docentes de la Escuela de Posgrado, quienes me enseñaron con mucha sabiduría y experiencia.

A mis jurados: Dr. Eduardo Flores Condori, Dr. Javier Mamani Paredes y Dr. Jorge Luis Apaza Cruz, por todo su apoyo, orientación y consejos en la elaboración de informe final de investigación.

Al Dr. Teófilo Donaires Flores, por su valioso apoyo en la revisión y redacción de tesis Doctoral.

Al Señor Decano Ph. D. Walther Benigno Aparicio Aragón, por su apoyo moral y por haber autorizado el uso de laboratorio de control de calidad de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Altiplano de Puno.



ÍNDICE GENERAL

	Pág.
DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
ÍNDICE GENERAL	iii
ÍNDICE DE TABLAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE ANEXOS	xi
ÍNDICE DE ACRÓNIMOS	xii
RESUMEN	xiii
ABSTRACT	xiv
INTRODUCCIÓN	1

CAPÍTULO I

REVISIÓN DE LITERATURA

1.1. Marco teórico	3
1.1.1. El litio	3
1.1.2. Geoquímica de litio	4
1.1.3. Mineral de espodumeno	5
1.1.4. Inclusiones fluidas	5
1.1.5. Separación magnética	6
1.1.6. Flotación de mineral espodumeno	6
1.1.7. Tratamiento hidrometalúrgico de concentrados de litio	7
1.1.8. Lixiviación de litio con sulfato de sodio	8
1.1.9. Proceso de autoclave para extracción de litio	8
1.1.10. Lixiviación de mineral de litio con ácido fluorhídrico	9
1.1.11. Tostación de espodumeno con NaF y lixiviación	10
1.1.12. Extracción de litio de salmuera	11



1.1.13.	Explotación de salmuera de litio en Chile	11
1.1.14.	Extracción de litio de mineral espodumeno	12
1.1.15.	Purificación y concentración de soluciones lixiviadas	14
1.1.16.	Precipitación de carbonato de litio	15
1.1.17.	Lixiviación de espodumeno en autoclave	16
1.1.18.	Equipo autoclave para lixiviación de litio	17
1.2.	Antecedentes	17

CAPÍTULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1.	Identificación del problema	21
2.2.	Enunciados del problema	21
2.3.	Justificación	21
2.4.	Objetivos	22
2.4.1.	Objetivo general	22
2.4.2.	Objetivos específicos	23
2.5.	Hipótesis	23
2.5.1.	Hipótesis general	23
2.5.2.	Hipótesis específicas	23

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.	Lugar de estudio	24
3.2.	Población	25
3.3.	Muestra	25
3.4.	Método de investigación	25
3.5.	Descripción detallada de métodos por objetivos específicos	26
3.5.1.	Lixiviación de mineral de litio en autoclave	26
3.5.2.	Purificación y concentración de soluciones lixiviadas	30
3.5.3.	Precipitación de carbonato de litio	30



3.5.4.	Aplicación de diseño experimental factorial para lixiviación de mineral	30
3.5.5.	Diseño experimental de purificación y precipitación	31

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.	Caracterización de mineral de litio	33
4.2.	Espectros de Gamma de litio por activación neutrónica	33
4.3.	Resultados de Análisis multielementales por (ICP-OES) y (ICP-MS)	35
4.4.	Resultados de Análisis de dióxido de silicio por fluorescencia de rayos X	36
4.5.	Resultados de Análisis de litio por absorción atómica	36
4.6.	Tostación de mineral de litio con ácido sulfúrico	37
4.7.	Lixiviación de mineral tostado con agua	37
4.8.	Lixiviación en autoclave	38
4.9.	Lixiviación de mineral de litio con NaF y H ₂ SO ₄ en autoclave	38
4.10.	Análisis de varianza para extracción de litio	40
4.11.	Optimización para la extracción de litio	41
4.12.	Tratamiento de lixiviados de mineral tostado	43
4.13.	Neutralización de lixiviados en autoclave con carbonato de calcio	43
4.14.	Remoción de impurezas por precipitación con solución hidróxido de calcio	44
4.15.	Remoción de aluminio	44
4.16.	Remoción de hierro	45
4.17.	Remoción de manganeso	47
4.18.	Remoción de magnesio	49
4.19.	Remoción de sodio	50
4.20.	Remoción de potasio	52
4.21.	Remoción de calcio	54
4.22.	Remoción de dióxido de silicio	56
4.23.	Remoción de uranio	57



4.24.	Remoción de calcio por precipitación con oxalato de amonio	58
4.25.	Concentración por evaporación	59
4.26.	Precipitación del carbonato de litio	60
4.27.	Diseño factorial de dos factores para el proceso de precipitación	61
4.28.	Análisis de varianza para precipitación de carbonato de litio	61
4.29.	Optimización para precipitación de carbonato de litio	62
4.30.	Cálculo de rendimiento de reacción	65
4.31.	Cálculo de pureza de carbonato de litio	65
CONCLUSIONES		67
RECOMENDACIONES		68
BIBLIOGRAFÍA		69
ANEXOS		74

Puno, 24 de enero de 2022

ÁREA: Ingeniería de procesos.

TEMA: Obtención de carbonato de litio mediante proceso de lixiviación, concentración, evaporación y precipitación

LÍNEA: Ciencias de la ingeniería.



ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
1. Composición química del mineral	10
2. Matriz de diseño factorial 2^3	31
3. Matriz de diseño factorial de dos niveles	31
4. Resultados de análisis de mineral de litio por activación neutrónica	34
5. Resultados de análisis multielemental de mineral de litio	35
6. Resultado de análisis de dióxido de silicio por fluorescencia de rayos X	36
7. Composición química de mineral de litio Macusani	37
8. Factores estudiados y niveles respectivos diseño factorial de lixiviación.	39
9. Factores evaluados y resultados del diseño experimental de lixiviación	39
10. Efectos estimados para rendimiento (%)	39
11. Análisis de varianza para rendimiento de extracción	40
12. Valores óptimos para extracción de litio	41
13. Remoción de aluminio	44
14. Análisis de varianza para aluminio	44
15. Comparación Tukey para aluminio	45
16. Remoción de hierro	45
17. Análisis de varianza para hierro	45
18. Comparación Tukey para hierro	46
19. Remoción de manganeso	47
20. Análisis de varianza para manganeso	47
21. Comparación de Tukey para remoción de manganeso	48
22. Remoción de manganeso	49
23. Análisis de varianza para magnesio	49
24. Remoción de sodio	50
25. Análisis de varianza para sodio	51
26. Comparación de Tukey para remoción de sodio	51
27. Remoción de potasio	52
28. Análisis de varianza para remoción de potasio	52
29. Comparación de Tukey para remoción de potasio	53
30. Remoción de calcio	54
31. Análisis de varianza para remoción de calcio	54



32. Comparación de Tukey para remoción de calcio	55
33. Remoción de dióxido de silicio	56
34. Análisis de varianza para remoción de dióxido de silicio	56
35. Comparaciones en parejas de Tukey para remoción de dióxido de silicio	56
36. Remoción de uranio	57
37. Análisis de varianza para remoción de uranio	57
38. Comparación de Tukey para remoción de uranio	57
39. Remoción de impurezas principales de lixiviados de litio a pH 11	59
40. Resultados de rendimiento de reacción de precipitación	61
41. Análisis de varianza para precipitación de carbonato de litio	61
42. Coeficiente de regresión para rendimiento de precipitación	62
43. Valores óptimos de rendimiento de precipitación	62
44. Resultados de análisis elemental de Li_2CO_3	65

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
1. Depósito de mineral de espodumeno	5
2. Diagrama de flujo de flotación de mineral de espodumeno	7
3. Diagrama de flujo para producción de compuesto de litio de salmuera	12
4. Diagrama de flujo de obtención de carbonato de litio de espodumeno.	13
5. Predicciones teóricas de iones metálicos en equilibrio en solución acuosa	15
6. Mapa de ubicación	24
7. Producción de ⁹⁹ Mo, representación gráfica tomada de Moreno (2018).	27
8. Esquema simplificado de desintegración radiactiva del ⁹⁹ Mo	27
9. Corte transversal de capsula de irradiación con muestras.	28
10. Diagrama de flujo para obtención de carbonato de litio	32
11. Espectros de gamma de muestra de referencia NIST SRM 2711 ^a	33
12. Diagrama de Pareto para lixiviación de litio	42
13. Efectos principales para lixiviación de litio	42
14. Superficie de respuesta para lixiviación de litio	43
15. Porcentajes de remoción de aluminio a diferentes pH	45
16. Porcentajes de remoción de hierro a diferentes pH	46
17. Diferencias de medias para remoción de hierro	47
18. Porcentajes de remoción de manganeso a diferentes pH	48
19. Diferencias de medias para manganeso	49
20. Porcentajes de remoción de magnesio a diferentes pH	50
21. Diferencias de medias para remoción de magnesio	50
22. Porcentajes de remoción de sodio a diferentes pH	51
23. Diferencias de medias para remoción de sodio	52
24. Porcentajes de remoción de potasio a diferentes pH	53
25. Diferencias de medias para remoción de potasio	54
26. Porcentajes de remoción de calcio a diferentes pH	55
27. Diferencias de medias para remoción de calcio	55
28. Porcentajes de remoción de dióxido de silicio a diferentes pH	56
29. Diferencias de medias para remoción de dióxido de silicio	57
30. Porcentajes de remoción de uranio a diferentes pH	58
31. Diferencias de medias para remoción de uranio	58



32. Diagrama de pareto para precipitación de carbonato de litio	63
33. Efectos principales para precipitación de carbonato de litio	64
34. Superficie de respuesta estimada para precipitación de carbonato de litio	64



ÍNDICE DE ANEXOS

	Pág.
1. Precipitación y remoción de metales.	74
2. Panel fotográfico	76
3. Informes de análisis de litio.	86

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

ICP-OES	: Espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente
ICP-MS	: Espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente
AAS	: Espectroscopia de absorción atómica
EDXRF	: Fluorescencia de rayos X de energía dispersiva
XRD	: Difracción de rayos X
EV	: Electrón voltio
MPa	: Mega pascales
ppm	: Partes por millón
ppt	: Partes por trillón
mg/kg	: Miligramos por kilogramo
mg/L	: Miligramos por litro
%w/w	: Porcentaje peso soluto/peso solvente
g/L	: Gramos por litro
mL	: Mililitros
LD	: Límite de detección
Li	: Litio
L/S	: Líquido/sólido
kg	: Kilogramo
mg	: Miligramo
Malla-200	: Mineral que pasó la malla 200
LIB	: Baterías de iones de litio
ANOVA	: Análisis de varianza
rpm	: Revoluciones por minuto

RESUMEN

El objetivo del presente estudio fue obtener carbonato de litio a partir de mineral mediante procesos de lixiviación, purificación, concentración y precipitación. El tratamiento del mineral de litio se inició utilizando una chancadora y un pulverizador de anillos hasta obtener 87% malla -200, luego se realizó la tostación con ácido sulfúrico concentrado a temperatura de 250°C, así como la disolución del mineral con fluoruro de sodio y ácido sulfúrico en autoclave a temperatura de 125°C y alta presión (0.2 MPa) por 3 horas; la lixiviación del mineral tostado fue llevado a cabo por agitación en agua destilada a temperatura de 60°C, en la segunda etapa se purificó los lixiviados de litio (Li_2SO_4) con lechada de cal (40 g/L) a pH 11, donde se incrementó la concentración de calcio debido al uso de cal, la presencia de este elemento fue eliminado por precipitación con oxalato de amonio; la concentración se efectuó por evaporación; y la precipitación con carbonato de sodio a temperatura de 95°C. Los resultados obtenidos en las pruebas de laboratorio evidencian que se obtuvo un lixiviado con rendimiento de extracción de 93% por tostación y 92% por autoclave; en la purificación con lechada de cal se logró remover las impurezas de Al, Fe, Mn, Mg, U y SiO_2 al 99.92%, mientras que para calcio con adición de oxalato de amonio se removió al 99.95%; la solución purificada se concentró por evaporación de 1.20 a 18.6 g/L de litio; finalmente, por precipitación se obtuvo el carbonato de litio con una pureza de 98.80%. Se concluye que, es viable obtener carbonato de litio de grado técnico, mediante los procesos de tratamiento químico-metalúrgico y representa una interesante vía para la fabricación de baterías.

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

ABSTRACT

The objective of this research was to obtain lithium carbonate from ore by leaching, purification, concentration and precipitation processes. The treatment of the lithium ore started using a crusher and a ring pulverized until 87% -200 mesh was obtained, then roasting with concentrated sulfuric acid at a temperature of 250°C, as well as dissolution of the ore with sodium fluoride and sulfuric acid in an autoclave at a temperature of 125°C and high pressure (0.2 MPa) for 3 hours; the leaching of the roasted mineral was carried out by agitation in distilled water at a temperature of 60°C, in the second stage the lithium leachates (Li_2SO_4) were purified with lime slurry (40 g/L) at pH 11, where the concentration of calcium was increased due to the use of lime, the presence of this element was eliminated by precipitation with ammonium oxalate; concentration was carried out by evaporation; and precipitation with sodium carbonate at a temperature of 95°C. The results obtained in the laboratory tests show that a leachate was obtained with an extraction yield of 93% by roasting and 92% by autoclaving; in the purification with lime slurry, it was possible to remove the impurities of Al, Fe, Mn, Mg, U and SiO_2 at 99.92%, while for calcium with the addition of ammonium oxalate it was removed at 99.95%; the purified solution was concentrated by evaporation from 1.20 to 18.6 g/L of lithium; Finally, by precipitation, lithium carbonate was obtained with a purity of 98.80%. It is concluded that it is feasible to obtain technical grade lithium carbonate by means of chemical-metallurgical treatment processes and represents an interesting route for the manufacture of batteries.

Keywords: Concentration, leaching, lithium, precipitation, purification

INTRODUCCIÓN

El yacimiento de mineral Falchani es el primer descubrimiento de litio en el Perú, según la información del Ministerio de Energía y Minas se ha estimado un recurso de 4.7 millones de toneladas como carbonato de litio con una ley promedio de 3500 ppm de litio. Actualmente la Empresa Minera viene realizando más estudios de exploración geológica a fin de determinar la reserva probable y la capacidad de producción de carbonato de litio. El mineral de litio es un aluminato silicato de litio presenta color blanco con baja dureza. Por ser un mineral nuevo, no se cuenta con tecnologías de extracción, purificación y obtención de carbonato de litio.

El litio, conocido como oro blanco es un metal más liviano, se ha utilizado ampliamente en baterías, cerámica, vidrio, lubricantes, fundición de aluminio y polímeros. En particular, la demanda de baterías de iones de litio (LIB) utilizadas en vehículos como fuentes de energía ha experimentado un crecimiento explosivo, con una participación de mercado global que alcanzó el 39 % en los últimos años. Sabiendo que el carbonato de litio es la materia prima para la fabricación de baterías de litio.

El propósito principal del presente trabajo de investigación, es diseñar una tecnología cercanamente real para la obtención de carbonato de litio a partir de mineral en roca mediante procesos de lixiviación, purificación, concentración y precipitación. Los procesos industriales más comunes de extracción de litio son la digestión ácida, alcalina y el método de intercambio iónico. Dependiendo de las características químicas y mineralógicas, los productos a obtener pueden ser: carbonato de litio, hidróxido de litio y cloruro de litio.

En el método de tostación se utiliza ácido sulfúrico para la digestión de mineral β -espodumeno a altas temperaturas en el rango de 200°C a 300°C. Luego, el producto tostado se lixivía y se disuelven los sulfatos metálicos. En este proceso, se usa una cantidad significativa de CaCO_3 para neutralizar el exceso de H_2SO_4 y ajustar el valor de pH para eliminar las impurezas. Sin embargo, el proceso de ácido sulfúrico se realiza en horno de tostación, lo cual no es fácil con el control de la temperatura y la recuperación de energía, y también se requieren procesos adicionales con fuertes inversiones para la eliminación de la solución madre para recuperar el litio residual y el no rentable Na_2SO_4 generado durante la precipitación. La eficiencia de extracción de litio a partir de β -espodumeno alcanzó más del 90%.

Los métodos de tostación con ácido sulfúrico y el método de autoclave, se han identificado como los principales procesos tecnológicos para el procesamiento de minerales de litio. Ambos procesos, aseguran la extracción selectiva de litio y las ventajas (así como las desventajas) de cada proceso estarán determinadas por condiciones económicas y tecnológicas específicas.

Los lixiviados de litio contienen impurezas como: Al, Fe, Mn, Mg, Ca, U y SiO₂ en mayor proporción. La purificación se realiza por precipitación con soluciones de CaCO₃, Ca(OH)₂ y oxalato de amonio, los mismos que son precipitados como carbonatos e hidróxidos a diferentes pH. La mejor remoción se logró a pH 11. A partir de solución purificada y concentrada se obtiene carbonato de litio por precipitación con carbonato de sodio. El producto carbonato de litio constituye la materia prima para la fabricación de baterías de litio y otros compuestos químicos.

En el proceso de purificación, los métodos utilizados principalmente son el método de precipitación con hidróxido de calcio, electrólisis, recristalización, hidrogenación-descomposición y el método de hidrogenación-precipitación. El método de hidrogenación-descomposición genera poco desperdicio de materiales y soluciones y puede lograr una mayor purificación de carbonato de litio. Durante el proceso de descomposición, el calcio y el litio se separan en forma de carbonatos, debido a sus propiedades comunes de precipitación con el aumento de temperatura. Además, el sodio también es un problema crítico en el proceso de purificación. Para hacer frente a estos problemas, se usa la resina de intercambio iónico para eliminar las impurezas. El método de hidrogenación-descomposición y la resina de intercambio iónico permiten obtener carbonato de litio de alta pureza.

La industria del litio ha ido creciendo sostenidamente desde su origen hasta la actualidad y dada a su gran demanda para la fabricación de baterías de litio presenta un atractivo y competitivo negocio para el mercado; sin embargo; a la fecha existe limitada tecnología para obtención de carbonato de litio a partir de mineral; por lo que en el presente estudio se planteó los objetivos específicos los siguientes:

- Extraer litio a partir del mineral por proceso de lixiviación
- Purificar y concentrar lixiviados de litio por precipitación y evaporación
- Precipitar carbonato de litio con solución de carbonato de sodio a partir de solución purificada y concentrada.

CAPÍTULO I

REVISIÓN DE LITERATURA

1.1. Marco teórico

1.1.1. El litio

El litio (Li) es el vigésimo quinto elemento más abundante en la corteza terrestre y es el tercer elemento de la tabla periódica. Es el más ligero de todos los elementos sólidos ($d = 0.53 \text{ g/cm}^3$ a 20°C), el radio iónico más pequeño de todos los metales alcalinos, tiene una densidad de energía muy alta por peso (100-265 Wh/kg), y un alto potencial electroquímico (3.045 V). Debido a estas propiedades físicas únicas el litio es uno de los metales más requeridos en la industria moderna. El litio fue descubierto en 1817 por Arfverson. Sus usos van desde la farmacia con fármacos para el tratamiento del trastorno bipolar a base de litio hasta la aeronáutica con aleaciones ligeras de aluminio/litio. El carbonato de litio es un importante compuesto de litio para la fabricación de cátodos LIB y también se puede utilizar para otras aplicaciones industriales, como vidrio, adhesivos y lubricantes. El uso más importante hoy en día son las baterías de iones de litio (LiB) (Liu & Azimi, 2021).

La primera producción industrial de carbonato de litio comenzó en 1923 en Langelsheim, Alemania, a partir del mineral zinwaldita. Con la exploración de los depósitos de salmuera, principalmente en América del Sur, pero también en China y en los EE. UU., la extracción de salmuera estaba ganando una proporción mayor. Sin embargo, la producción de litio a partir de salmuera es limitada con respecto a las reservas probadas con solo una serie de ubicaciones en todo el mundo y con respecto a la flexibilidad para adaptarse a las solicitudes del mercado. Hoy en día el 55% de la producción de litio es obtenido en salmueras, mientras que el 45% se obtiene en

roca dura con un aumento tendencia a los minerales de litio. La fuente de roca de litio más importante además de la lepidolita y la petalita, se encuentra el mineral de espodumena (Gasafi & Pardemann, 2020).

1.1.2. Geoquímica de litio

El litio es un elemento litófilico y se encuentra en forma de silicatos, aluminosilicatos y minerales fosfatos (el nombre elementos litófilicos indica una gran afinidad al oxígeno, por lo tanto, estos elementos forman compuestos con oxiácidos y halógenos). La abundancia de litio en la litósfera se evaluado cerca de $2 \times 10^{-3}\%$. El espodumeno (spodumene, proveniente originalmente de Grecia), también es conocido en américa como Kunzita, un cristal de dureza 6.5 a 7, que presenta una densidad 3.1 g/cm^3 ; además, posee la característica de presentar diversos colores, que van desde gris claro, amarillo, verde hasta púrpura. Las concentraciones más ricas en litio fueron formadas en la cristalización post magmático o estado pegmatítico-pneumatolítico. Bajo estas condiciones los siguientes minerales cristalizados de residuos magmáticos (Meng *et al.*, 2021).

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

Petalita $(\text{Li},\text{Na})(\text{AlSi}_4\text{O}_{10})$

Lepidolita $\text{Li}_3\text{K}_2\text{Al}_3[\text{Al}(\text{Si}_3\text{O}_{10})]_2(\text{OH},\text{F})_4$

Amblygonita $\text{Li Al}(\text{PO}_4)(\text{OH},\text{F})$

Tripillina $\text{Li}(\text{Mn}^{+2}, \text{Fe}^{+2})\text{PO}_4$

London (2008), señala que la espodumena encontrado en los depósitos de pegmatita es la principal fuente de litio de los minerales. Las pegmatitas son rocas ígneas de textura compleja y de composición granítica (feldespato, cuarzo, mica). Las pegmatitas graníticas son importantes fuentes económicas de minerales industriales (feldespatos, cuarzo, espodumeno, petalita). El litio se encuentra en muchos minerales debido a su alta reactividad química. Los minerales de litio a menudo se presentan como depósitos de silicato de aluminio complejos de roca dura conocidos como pegmatitas. El grado de litio típico en los depósitos de pegmatita explotables varía de aproximadamente 1.25 a 4% de Li_2O .

Maneta & Baker (2019) indica que el contenido de Li en feldespatos alcalinos, cuarzo y moscovita son indicadores geoquímicos de la mineralización de elementos raros en

la pegmatita. El feldespato alcalino, el cuarzo y la moscovita son los minerales más comunes y abundantes que se encuentran en las pegmatitas graníticas de todos los tipos. Se encontró que las pegmatitas portadoras de espodumena oscilan entre 470 y 1370 ppm de Li, pero estos valores no pudieron distinguir de manera confiable las pegmatitas portadoras de espodumena de las pegmatitas estériles. Los contenidos de Li superiores a 80-100 ppm en feldespato K proporcionan un indicador confiable para presencia de minerales de aluminosilicato de litio en pegmatitas de elementos raros. Finalmente, se determinó que la presencia de moscovita con >2000 ppm de Li como un indicador mineral útil para la mineralización de Li, Cs y Ta en pegmatitas que contienen espodumena.

1.1.3. Mineral de espodumeno

El mineral de litio espodumeno es un piroxeno monoclinico con una estructura monocatenaria que consta de silicato de litio y aluminio, y es una roca dura tabular que son insolubles en ácidos diluidos. Tiene un escote longitudinal prominente. La espodumena se encuentra en depósitos de pegmatita en asociación con otros minerales de silicato como feldespato, micas y cuarzo. Un mineral de pegmatita Li típico de Kings Mountain, Carolina del Norte, tiene una composición de 20% en peso de espodumena, 7% de moscovita, 43% de feldespato y 30% de cuarzo, mientras que la espodumena pura contiene 8.0% de Li_2O , 27.4% de Al_2O_3 y 64.6% de SiO_2 . (Tadesse *et al.*, 2019).



Figura 1. Depósito de mineral de espodumeno

1.1.4. Inclusiones fluidas

El geoquímico pionero Smith (1953) examinó las inclusiones fluidas en varias pegmatitas diferentes, a partir de las cuales concluyó que la mayoría, si no todas, las inclusiones eran secundarias, y tal vez por esta razón eligió seguir la petrología experimental en lugar del análisis de inclusión de fluidos para defender la importancia de un fluido acuoso durante la cristalización primaria de pegmatitas. En otros estudios, evidencia de inclusión de fluidos para la existencia estable de líquidos de silicato hasta temperaturas de 260°C -340°C, respectivamente. La temperatura de cristalización en flujo de las pegmatitas el litio más evolucionadas es de 450°C a 200 MPa H₂O (London, 2018).

1.1.5. Separación magnética

Los minerales de pegmatita de litio están asociados con la ganga, como los minerales que contienen hierro, que son difíciles de separar de los minerales de litio mediante DMS y/o flotación. La separación magnética se puede utilizar antes de la flotación para eliminar grandes cantidades de minerales de ganga que contienen hierro o después de la flotación para hacer que el concentrado sea adecuado para su uso en la fabricación de cerámica y vidrio. El producto no magnético se criba a 400 µm para obtener un concentrado de espodumena con un análisis de 7.5–7.7% de Li₂O y menos de 0.1% de Fe₂O₃ (Bale & May, 1989).

1.1.6. Flotación de mineral espodumeno

Previo el proceso de flotación el mineral es sometido a calcinación a 1000-1100°C por 1 hora para de convertir α-espodumeno a β-espodumeno que es mucho más reactivo y menos resistente a químicos comunes. El mineral de espodumeno se concentra por flotación diferencial para obtener un concentrado con un contenido de 2.5% a 3.2% de litio, lo que equivale a un 85% - 95% de espodumeno. Los colectores aniónicos como el ácido oleico, el oleato de sodio, los ácidos grasos sulfonados y fosforados se utilizan ampliamente para la flotación de espodumena a partir de minerales de pegmatita. Se pueden lograr recuperaciones de espodumena superiores al 90% y un grado de concentrado de 6.52% de Li₂O con ácido oleico. También pueden ser concentrados los minerales de litio mediante el proceso de flotación inversa y depende de las características mineralógicas (Bulatovic, 2015).

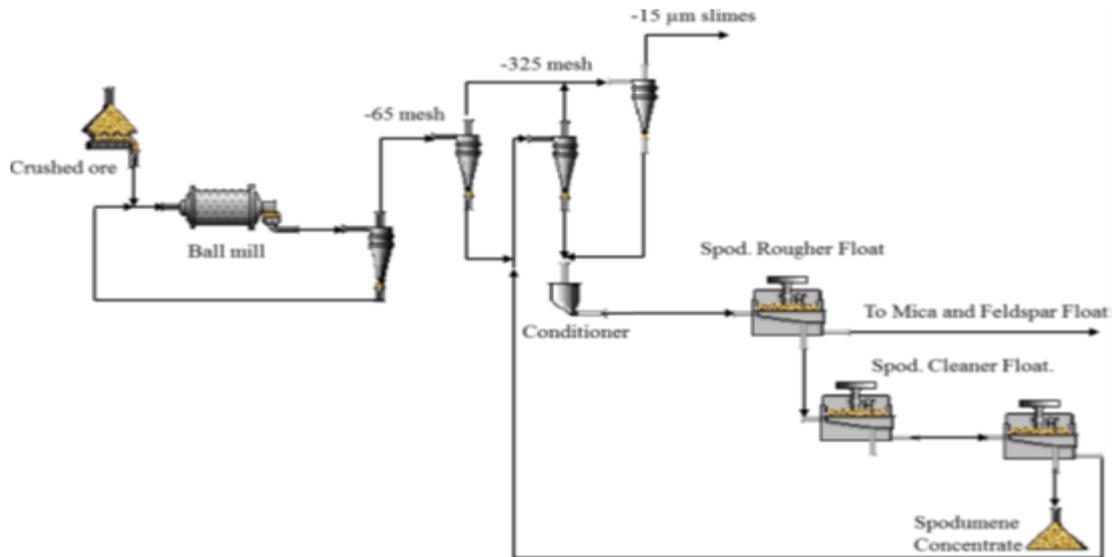


Figura 2. Diagrama de flujo de flotación de mineral de espodumeno
(Tadesse *et al.*, 2019)

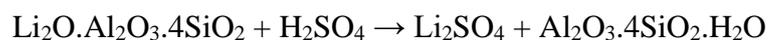
1.1.7. Tratamiento hidrometalúrgico de concentrados de litio

Los concentrados de litio pueden ser de carácter ácido o básico por lo tanto son lixiviados en medios ácidos o alcalinos (Meng *et al.*, 2021).

Lixiviación ácida

La lixiviación ácida se realiza con reactivos de H_2SO_4 a temperaturas de 523 y 623K.

La reacción química es:



Lixiviación alcalina

Los concentrados de litio primero son digestados en presencia de CaO o $CaCO_3$ a temperatura de 1623K.

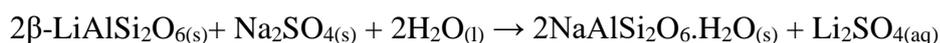
La reacción química de lixiviación alcalina es:



Produce un sinterizado que al enfriarse se muele y luego se lixivia con agua.

1.1.8. Lixiviación de litio con sulfato de sodio

La extracción de litio a partir de β -espodumeno con solución de sulfato de sodio con adición de CaO o NaOH, se estudió en equipo autoclave, este proceso es amigable con el medio ambiente y sencillo, y que representaría como una alternativa al proceso industrial actual. La conversión de α -espodumeno en β -espodumeno se lleva a cabo calcinando a 1100 ° C durante 1 h en un horno rotatorio para que se transfiera a la fase β con una tasa de conversión del 97%. El análisis de difracción de rayos X de la espodumeno antes y después de la calcinación indica que la mena estaba compuesta inicialmente de α -espodumeno (α -LiAlSi₂O₆) y cuarzo (SiO₂) y el α -espodumeno se convirtió en β -espodumeno (β -LiAlSi₂O₆) después de la calcinación. La microscopía electrónica de barrido muestra que la espodumeno después de la calcinación era más esponjosa y contenía muchas partículas más pequeñas (Kuang *et al.*, 2018). La reacción se puede representar como:



1.1.9. Proceso de autoclave para extracción de litio

El mineral α -espodumeno debe tostarse y convertirse a su forma beta antes de la carbonatación en autoclave. En este estudio, el concentrado de α -espodumeno se tostó en un horno de mufla eléctrico a 1050°C durante 30 min para la transformación de cristales. El β -espodumeno obtenido se utilizó luego para el proceso de autoclave. El proceso de autoclave de carbonato de sodio se llevó a cabo en una autoclave de acero inoxidable de 1L que estaba equipado con un sistema de calefacción, un serpentín de enfriamiento interno y un agitador de velocidad variable.

La autoclave se cargó con solución de Na₂CO₃ y β -espodumeno, y luego se selló y se calentó a 5°C/min a la temperatura especificada para la prueba. Se dejó que el sistema reaccionara a temperatura constante durante el tiempo especificado. Al final del experimento, el autoclave se enfrió haciendo circular agua fría a través del serpentín de enfriamiento y se descargó la suspensión en el reactor (Chen *et al.*, 2011).

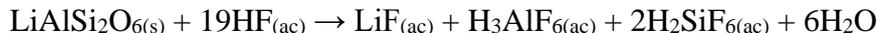
Los resultados de estudios sobre el uso del método de autoclave para la descomposición de mineral de petalita del depósito de Polokhovskoye. El mineral

investigado se caracteriza por la siguiente composición, %: $\text{Li}_2\text{O} - 0.75$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 14.65$; $\text{SiO}_2 - 74.19$; $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} - 5.20$. La lixiviación se realizó en autoclaves de acero de 100 mL con una velocidad de agitación de 32 rpm a una temperatura de 280°C . La extracción de litio en solución es prácticamente independiente de la alcalinidad inicial de la solución y es de 86 a 93%, en contraste con la extracción de Al_2O_3 . Por tanto, un cambio en la concentración de Na_2O de 350 a 450 g/L conduce a un aumento en la extracción de Al_2O_3 de 78.8 a 94.7% (Yelatontsev & Mukhachev, 2021). La reacción química es:



1.1.10. Lixiviación de mineral de litio con ácido fluorhídrico

El ácido fluorhídrico es un reactivo lixivante y es adecuado para disolver mineral de β -espodumeno. Se encontraron que las condiciones óptimas para lograr una extracción de litio superior al 90% eran: relación sólido-líquido, 1.82% (p/v); temperatura, 348K (75°C); Concentración de HF, 7% (v/v) y tiempo de reacción, 10 minutos. Además, propusieron la siguiente reacción de disolución.



El Li, Al y Si se pueden recuperar como Li_2CO_3 , Na_3AlF_6 y Na_2SiF_6 , respectivamente. La eficiencia de recuperación de litio logrado en el proceso alcanza el 90% (Rosales *et al.*, 2014).

Tabla 1

Composición química del mineral

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

Fuente: Rosales *et al.* (2014)

1.1.11. Tostación de espodumeno con NaF y lixiviación

Rosales *et al.* (2019) indica que el mineral β -espodumeno fue mezclado con fluoruro de sodio al 99% de pureza para obtener mezclas de β -LiAlSi₂O₆/NaF con diferentes relaciones molares. Cada mezcla se secó a 100°C en un horno de secado hasta alcanzar masa constante. La muestra con fluoruro de sodio se preparó a relaciones de β -espodumeno: NaF (1:1 a 1:2.5, respectivamente). La muestra se mezcló completamente en un mortero durante cinco minutos. antes de ser vertido en crisoles de platino y luego colocado en el horno de mufla precalentado para asar. Se seleccionaron varias duraciones de 0.5 a 4 h para los ensayos de tostado. Se estableció un rango de temperatura de 25 a 900°C para las pruebas. Después de tostado, las muestras obtenidas se molieron manualmente en un mortero durante cinco minutos. Se prevé que se produzcan las siguientes reacciones durante el tostado de la mezcla:



1.1.12. Extracción de litio de salmuera

La fuente más abundante de salmuera rica en litio son los acuíferos de salmuera continental de gran altitud (salares) de la región montañosa andina en América del Sur, generados por el proceso de evaporación debido a la relación inversa entre la presión atmosférica y la altitud. Existen salarios importantes en tres países, a saber, Argentina, Bolivia y Chile, donde se encuentra el 50% de las reservas mundiales de litio. En los depósitos de salmuera, la solución natural se bombea a estanques abiertos construidos, donde se utiliza la evaporación solar para concentrar el litio en un volumen más pequeño de agua. La salmuera se transfiere a través de una serie de estos estanques, volviéndose progresivamente más concentrados, hasta que el litio puede eventualmente ser extraído por medios químicos, como cloruro de litio o más comúnmente carbonato de litio (Ibarra-Gutiérrez *et al.*, 2021).

1.1.13. Explotación de salmuera de litio en Chile

El Salar de Atacama Chile alberga aproximadamente el 60% de la base de reservas de litio del mundo, y es el productor de litio de salmuera más grande y de mayor grado del mundo. La obtención de compuestos de litio consiste en varios procesos, primeramente, las salmueras que contienen altas concentraciones de litio se bombean de los acuíferos de agua salada mediante pozos de extracción. Desde la boca del pozo, la salmuera se desvía a un sistema de estanques de evaporación. Mediante la evaporación solar, las sales de litio se concentran en la salmuera y luego se envían al siguiente estanque del sistema. Este paso se continúa varias veces, hasta que la concentración de litio alcanza un nivel (6% en peso sólido en la solución) suficientemente alto para la conversión en carbonato de litio o hidróxido de litio. Durante la evaporación, otros minerales, que normalmente contienen sodio, potasio y magnesio, precipitan de la salmuera, dejando concentraciones más altas de cloruro de litio (LiCl). (Cabello, 2021).

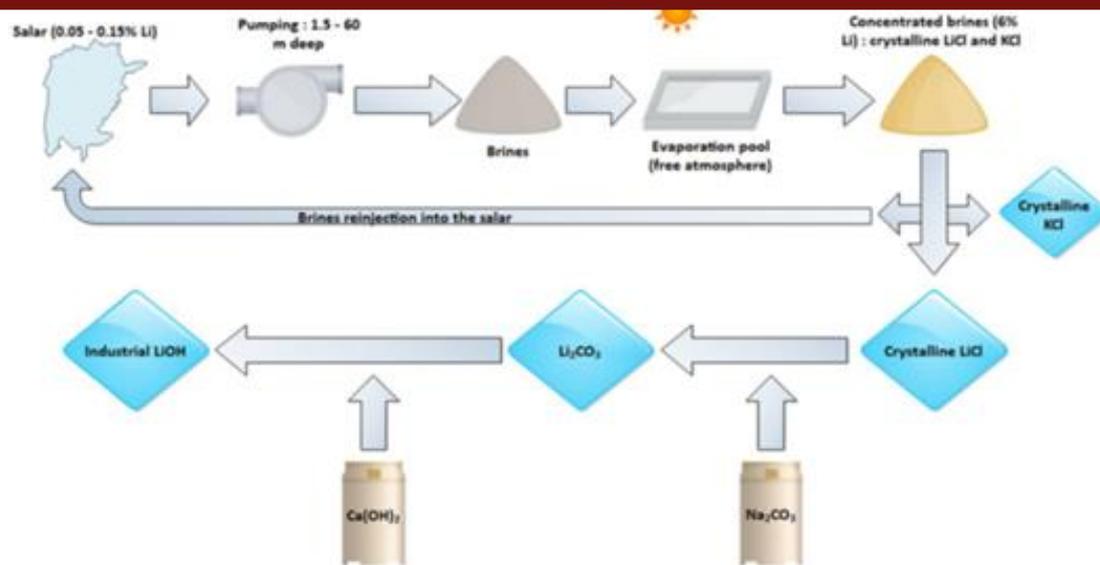


Figura 3. Diagrama de flujo para producción de compuesto de litio de salmuera

1.1.14. Extracción de litio de mineral espodumeno

El proceso de producción de litio a partir de espodumeno consiste en siete pasos: calcinación, tostación, lixiviación, purificación, precipitación, carbonatación y producción de subproductos. El concentrado de espodumena se convierte en β -espodumeno mediante calcinación en un horno rotatorio a $1050\text{-}1100^\circ\text{C}$ utilizando gas natural o carbono como combustible. El β -espodumeno en polvo se mezcla con ácido sulfúrico concentrado en otro horno rotatorio, y la mezcla se calienta a $175\text{-}250^\circ\text{C}$ para obtener sulfato de litio (Gu & Gao, 2021).

El método del ácido sulfúrico sigue siendo el más eficiente en la industria de procesamiento de minerales de litio. En primer lugar, el mineral de α -espodumena se pulveriza y se tuesta a $900\text{-}1100^\circ\text{C}$ para convertirlo en β -espodumena. En segundo lugar, el ácido sulfúrico concentrado y el β -espodumena se mezclan y se tuestan a 250°C para convertir el mineral de litio en sulfato de litio soluble. Después de la lixiviación, neutralización, purificación, eliminación de impurezas, evaporación y concentración del agua, se obtiene el producto de carbonato de litio cuando se agrega una solución de carbonato de sodio como precipitante. La tasa de recuperación de litio en el proceso de extracción de litio por el método del ácido sulfúrico puede alcanzar más del 90% (Wang *et al.*, 2021).

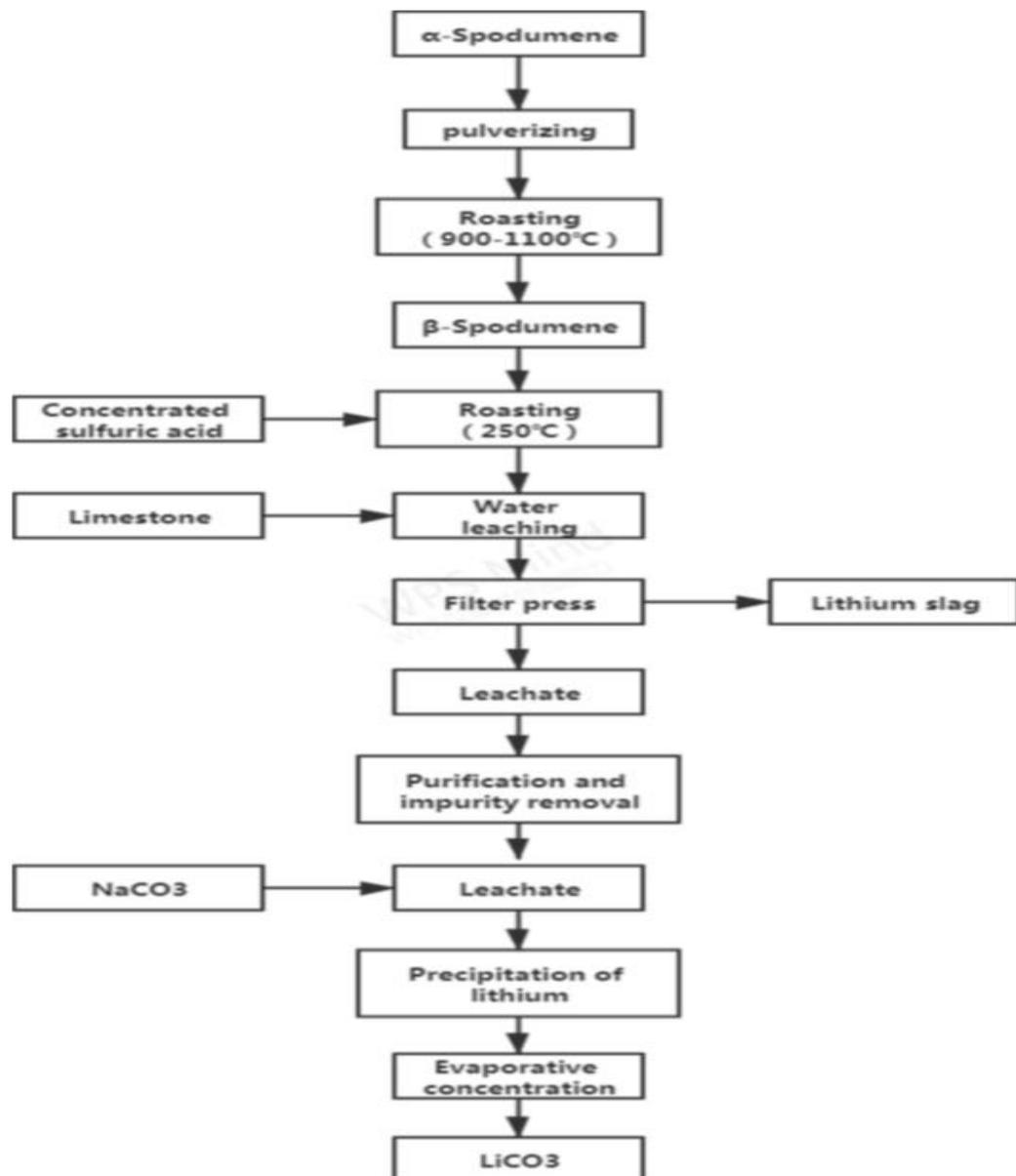


Figura 4. Diagrama de flujo de obtención de carbonato de litio de espodumeno.

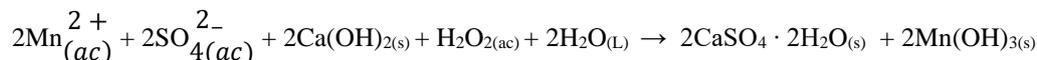
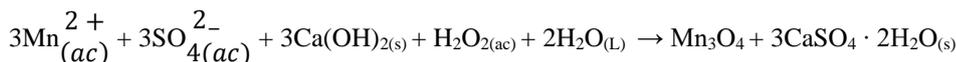
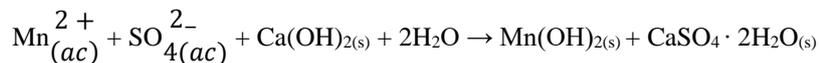
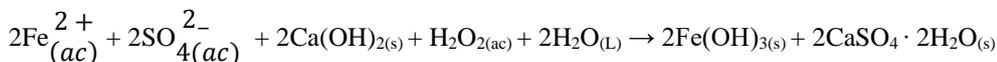
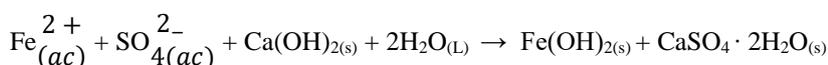
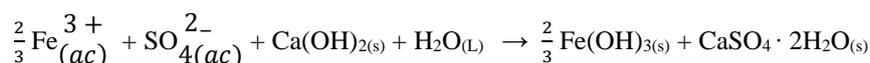
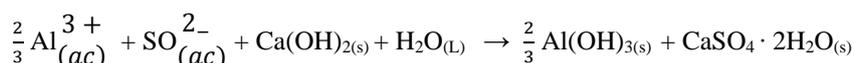
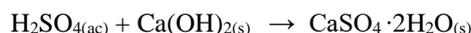
Los procesos industriales más comunes para la extracción de litio del espodumeno son la digestión ácida y alcalina, y el método de intercambio iónico. Los productos obtenidos mediante estos métodos son carbonato de litio, hidróxido de litio y cloruro de litio, respectivamente. La digestión ácida se realiza con ácido sulfúrico concentrado a temperaturas superiores a 250°C, mientras que la digestión alcalina se realiza con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentrado a 1040°C. En el proceso de intercambio iónico, el β -espodumeno se calienta con sales orgánicas de sodio y potasio a temperaturas entre 825 y 875°C, según el tipo de sal utilizada. Existe publicaciones sobre el uso de diferentes reactivos en la disolución de β -espodumeno en autoclave a temperaturas alrededor de 250°C con sales de CaCO_3 ,

CaSO₄, Na₂CO₃, Na₂SO₄ y NaCl Otros autores sugieren operaciones que combinan rutas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas (Rosales *et al.*, 2014).

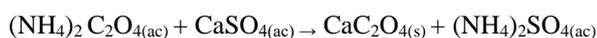
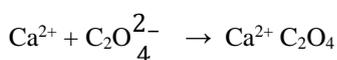
1.1.15. Purificación y concentración de soluciones lixiviadas

La solución lixiviada de Li₂SO₄ se purifica por adición de Ca(OH)₂ y Na₂CO₃ y/o oxalato de amonio en recipientes con agitación magnética donde precipitan impurezas de magnesio y calcio como Mg(OH)₂ y CaCO₃. Se filtra y la solución diluida de Li₂SO₄ se concentra por evaporación. El análisis de carbonato de litio mostró que la purificación de soluciones con carbonato de calcio permite lograr una precipitación con alto grado de impurezas de hierro y aluminio (su suma en litio carbonato era ≤0.1%). Sin embargo, el magnesio y el manganeso no se purificaron, ya que el pH no excede de 6.0 a 6.5. Se logró un mayor grado de purificación en dos etapas: mediante neutralización de la pulpa con una solución de CaO a pH = 6.0-6.5 y luego tratar el filtrado con una solución acuosa de Ca(OH)₂ a pH = 11. Este método asegura la eliminación prácticamente completa de magnesio y manganeso del carbonato de litio (Yelatontsev & Mukhachev, 2021).

Reacciones de neutralización y precipitación:



Eliminación de Ca²⁺ por precipitación:



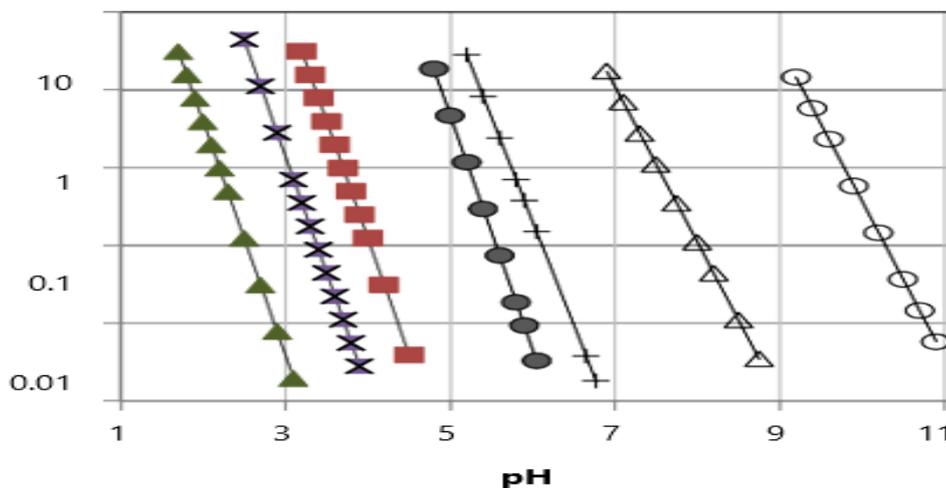
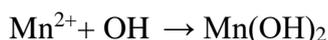
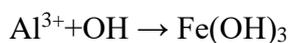
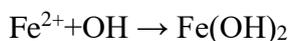
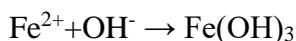


Figura 5. Predicciones teóricas de iones metálicos en equilibrio en solución acuosa (Vieceli *et al.*, 2018).

Las reacciones de precipitación en forma de hidróxidos de acuerdo a la Figura 5, son las siguientes:



1.1.16. Precipitación de carbonato de litio

En procesos industriales, la solución de Li_2SO_4 después de la lixiviación ácida del mineral generalmente contiene impurezas. Los más comunes son Na_2SO_4 y CaSO_4 , donde los cationes provienen del mineral y los aniones provienen del ácido sulfúrico. Para estudiar el efecto de las impurezas en el rendimiento del producto, se determinaron diferentes niveles de impurezas en la solución inicial de Li_2SO_4 .

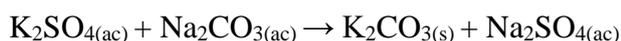
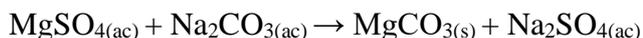
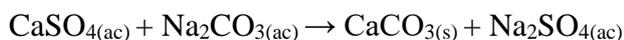
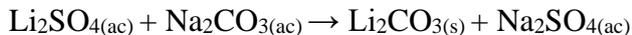
Los cationes, Li^+ y Ca^{2+} compiten para combinarse con CO_3^{2-} para precipitar como Li_2CO_3 y CaCO_3 respectivamente. Sin embargo, la K_{sp} de CaCO_3 es de aproximadamente 5 órdenes de magnitud menor que la del Li_2CO_3 ; por lo tanto, Ca^{2+} precipita con éxito con CO_3^{2-} de la solución, lo que resulta en una

disminución en la recuperación de Li_2CO_3 y requerirá más Na_2CO_3 para precipitar el Li^+ restante en el sistema. (Liu & Azimi, 2021).

La solución obtenida después del proceso de neutralización se concentra por evaporación a concentraciones de Li de hasta 20 g/L. Se usa carbonato de sodio para precipitar el litio de la solución concentrada. La cantidad de carbonato de sodio añadida es adecuado al 110% de la cantidad teórica basada en la concentración de Li^+ en el líquido (Vieceli *et al.*, 2018).

Se agrega solución saturada de carbonato de sodio a la solución lixiviada concentrada a la temperatura de 90–100°C, porque la solubilidad del Li_2CO_3 disminuye al aumentar la temperatura. Con el aumento de la relación Na/Li de 0.8 a 1.25, la eficiencia de conversión aumenta drásticamente, cuando Na/Li se utiliza una relación de 1.25, se puede obtener una eficiencia de conversión de carbonato de litio de aproximadamente el 96%. los resultados muestran que la recuperación de carbonato de litio es aproximadamente del 70% (Chen *et al.*, 2011).

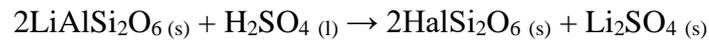
Reacciones químicas de precipitación de litio:



1.1.17. Lixiviación de espodumeno en autoclave

Mulwanda *et al.* (2021) ha publicado hallazgos relevantes sobre la disolución de β -espodumeno en una autoclave. A temperaturas alrededor de 523 K con sales como Na_2CO_3 y NaCl . Otras rutas utilizadas recientemente son la cloración pirometalúrgica de β -espodumeno con Cl_2 (g) o por calcinación con CaCl_2 (s) a temperaturas entre 1173 y 1373 K. Los otros minerales que contienen litio son imposibles de decrepitar usando este método. Fue el primer proceso en extraer de manera eficiente el litio de la espodumeno (rendimiento de litio del 85% al 90% en ese momento). La extracción de litio pasó de la digestión total de minerales como lepidolita ($\text{K}(\text{Li}, \text{Al})_3(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F}, \text{OH})_2$) o ambligonita ($(\text{Li}, \text{Na})\text{AlPO}_4(\text{F}, \text{OH})$) seguida de purificación compleja a la extracción selectiva de litio.

La reacción entre el ácido sulfúrico y la espodumena se presenta a continuación.



Abdullah *et al.* (2019) explica que el β -espodumeno tiene una estructura más abierta. Esta estructura permitiría la difusión de iones a través de su matriz mediante un movimiento pseudo-browniano. Esta afirmación fue posteriormente confirmada por estudios cristalográficos. Que confirmaron que la estructura del β -espodumeno presenta canales pseudozeolíticos en los que los protones y los cationes de litio pueden moverse libremente. La porción de aluminosilicato de β -espodumeno es de hecho isoestructural a la keatita (SiO_2), que presenta esos canales. Se observa una importante producción de calor durante el tostado ácido alrededor de 175°C . Esta reacción exotérmica está vinculada a la formación de bisulfato de litio líquido (LiHSO_4) como intermedio de reacción ya que tiene un punto de fusión de alrededor de 170° .

1.1.18. Equipo autoclave para lixiviación de litio

La autoclave es un recipiente herméticamente cerrado, diseñado de material acero inoxidable # 316. Dicho equipo está equipado con una manta calefactora, un manómetro para control de presión y un controlador de temperatura, provisto con sistema de agitación magnética de velocidad variable con un impulsor axial y un serpentín de enfriamiento montado internamente. El procedimiento consistió en introducir la solución lixiviante y el mineral. Se ajusta los tornillos de seguridad de la tapa y luego se procede a calentar la mezcla de solución de muestra a la temperatura establecida deseada; una vez que la temperatura deseada alcance, se inició la agitación y la temperatura se mantuvo constante. Durante el proceso de lixiviación se controla la presión y la temperatura hasta la culminación de experimento. Cuando terminó el tiempo de reacción, la autoclave se enfrió rápidamente con agua, se descarga la solución lixiviada y la solución se filtró.

1.2. Antecedentes

Litio es uno de los metales más preciosos y más ligeros de la tabla periódica conocido como "El oro blanco del siglo XXI", este material se utiliza para fabricar baterías para diferentes dispositivos, como vehículos eléctricos (EV), teléfonos inteligentes, computadora portátiles y herramientas eléctricas recargables, así como para

almacenamiento de energía a gran escala (Quinteros-Condoretty *et al.*, 2020). El litio es usado en el almacenamiento de energía en varios dispositivos electrónicos y principalmente vehículos eléctricos (EV). Algunos lo denominan “oro nuevo” u “oro blanco”. El Premio Nobel de Química de 2019 otorgado a Goodenough, Whittingham y Yoshino por su trabajo en el desarrollo de baterías de iones de litio (Li-ion) muestra claramente la relevancia de este problema para la sociedad moderna (Chaves *et al.*, 2021).

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

En la naturaleza, el mineral de litio más conocido es la espodumena y está presente en forma de fase α -espodumena con cristalización monoclinica conformado por grupos piroxeno y generalmente se asocia con cuarzo, albita, microclina y micas en depósitos de pegmatita. La composición química estequiométrica pura de la espodumena consiste en 8,0% en peso de Li_2O , 27,4% en peso de Al_2O_3 y 64,6% en peso de SiO_2 (Aylmore *et al.*, 2018). En el proceso de extracción de litio, el α -espodumeno se convierte primero en fase β mediante calcinación a 1000-1100°C para promover su reactividad química. Después de la conversión, el β -espodumena se tuesta en horno con ácido sulfúrico concentrado a alta temperatura seguido de lixiviación con agua para obtener una solución de Li_2SO_4 . En la etapa de lixiviación con agua, se agrega una cantidad significativa de CaCO_3 para neutralizar el exceso de ácido y ajustar el pH para eliminar las impurezas (Kuang *et al.*, 2018).

En los países de Australia, China y Canadá el litio se encuentra en minerales y en tres países de América del Sur Argentina, Bolivia y Chile conocido como el “Triángulo del Litio” se encuentran en forma de salmuera (Garrett, 2004). Estas reservas de litio representan alrededor del 30% de la producción mundial de litio, y aproximadamente el 60% y el 70% de las reservas y recursos mundiales totales, respectivamente. Por lo tanto, este grupo de los países se encuentra en una de las áreas geográficas más prometedoras

en lo que respecta tanto a la extracción actual económicamente viable como a la explotación potencialmente rentable de litio en el futuro (Grosjean *et al.*, 2012).

En la naturaleza, la espodumena se presenta en forma de fase α y generalmente se asocia con cuarzo, albita, microclina y micas en depósitos de pegmatita (Aylmore *et al.*, 2018). El α -espodumeno debe tostarse a 1050°C durante 30 min para transformación de cristales y convertirse a su forma β -espodumeno antes de tratamiento en autoclave, debido que no reaccionan fácilmente en soluciones ácidas y alcalinas (Chen *et al.*, 2011). La tecnología de extracción de litio a partir de rocas es diferente respecto al proceso basadas en salmuera y requieren diferentes insumos en el proceso de producción de carbonato de litio (Jiang *et al.*, 2020).

El tratamiento de minerales de litio en roca consiste en operaciones de trituración, molienda, seguida de beneficio utilizando técnicas como flotación, clasificación óptica, separación magnética, para mejorar el contenido de litio y para producir concentrados. Luego, estos concentrados pueden ser sometidos a tostado y lixiviación para extraer litio en solución (Vieceli *et al.*, 2018). Los resultados indican que el uso de lixiviante de ácido sulfúrico es un proceso efectivo y económico para recuperar litio. Las eficiencias de recuperación del litio alcanzaron más de 90% en condiciones óptimas de prueba (Wang *et al.*, 2019).

Los procesos reportados para la extracción de litio a partir de β -espodumeno, se pueden categorizar en cinco enfoques: métodos ácidos; métodos alcalinos; método de tostado/autoclave con sulfato; método de tostado / autoclave con carbonato; y cloración (Li *et al.*, 2019). Se estudió el proceso de lixiviación de β -espodumeno en medio de ácido fluorhídrico a temperatura ambiente y la recuperación de fluoruro de litio de lepidolita por lixiviación con HF diluido a 23°C. Se estudiaron también la extracción de litio a partir de espodumena y lepidolita por disolución con una mezcla de HF y H₂SO₄ alcanzando elevadas extracciones a temperaturas cercanas a los 125°C. Otras investigaciones realizadas como la fluoración directa de lepidolita con F₂ (g) provocando cambios significativos en la superficie de aluminosilicato de litio (Rosales *et al.*, 2019).

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

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

Los elementos se determinaron en muestras de mineral de litio, utilizando métodos de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) según método descrito por Phan-Thien *et al.* (2012). El mineral (0.40 g de muestra molida) fue disuelto con mezcla multiácida (HF, HNO₃, HCl, HClO₄) en digestor de microonda. El propósito de la digestión fue descomponer la matriz de la muestra y solubilizar los analitos de interés para la nebulización en el instrumento ICP. Inicialmente se utilizó un programa de microondas escalonado de 100°C y 190°C durante 10 minutos cada uno.

La espectrometría de masas de plasma acoplada inductivamente (ICP-MS), es una técnica analítica instrumental basada en el uso de una fuente de ionización de alta temperatura (ICP) acoplada a un espectrómetro de masas. Espectro ICP-MS de una muestra de referencia. La capacidad de ICP-MS para medir simultáneamente la mayoría de los elementos de la tabla periódica, ha llevado a su reemplazo de técnicas específicas de elementos como la absorción atómica o la espectrometría de emisión.

El dióxido de silicio se cuantifica según la técnica descrito por Chandrasekaran & Ravisankar (2019), esta técnica utiliza espectrómetro que está equipado con un tubo de rayos X de ventana lateral (370W) que tiene rodio como ánodo. Las especificaciones de potencia del tubo son de 3 a 60 Kv; 10–5833 Ma.

El litio se determina por el método de espectrofotometría de absorción atómica con flama (Khan, 2011). Se pesa aproximadamente 0.5 g de muestra en tres matraces de 125 mL limpios y secos. Se agrega 20 mL de mezcla ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico relación 2:1 a cada matraz que contiene la muestra y a un matraz vacío (blanco de muestra), se tapa cada matraz con una luna de reloj y se coloca en una plancha de calentamiento y calienta hasta ebullición por 2 horas, luego se concentra las soluciones hasta que se haya reducido más de la mitad del ácido, se baja la temperatura y se retiran las lunas de reloj para concentrar la solución en cada matraz.

CAPÍTULO II

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

2.1. Identificación del problema

El litio se encuentra en rocas volcánicas asociada con minerales de uranio. Los minerales de litio son altamente refractarios, esto indica que el litio está cubierto por silicatos y aluminatos, que al extraer con lixiviantes ácidos o alcalinos no se disuelve fácilmente por lo que requiere procesos de tostación o lixiviación en autoclave. Las soluciones lixiviadas obtenidas por este proceso contienen altas concentraciones de impurezas. Por lo tanto, se debe purificar y concentrar para obtener el carbonato de litio como producto final. Además, es primordial conocer las características químicas y mineralógicas, en cualquier proceso metalúrgico para elegir un método adecuado del proceso. La empresa canadiense Macusani YellowCake viene realizando ensayos metalúrgicos y químicos en los laboratorios de Australia. Sin embargo, en el Perú específicamente en la Región de Puno, no existe aún estudios sobre el tratamiento de minerales de litio.

2.2. Enunciados del problema

Para el presente trabajo de investigación se formula como problema general lo siguiente:

¿Cuál será la conversión (rendimiento de reacción) y la pureza del carbonato de litio obtenido a partir de mineral de litio mediante procesos de lixiviación, purificación, concentración y precipitación del Yacimiento Falchani Macusani-Puno?

2.3. Justificación

El litio de la zona de Macusani se encuentra en forma de mineral, proveniente de rocas volcánicas, según los estudios de laboratorio el mineral contiene una ley promedio de

3500 ppm de litio. El mineral de litio fue ubicado por debajo de la superficie de la tierra (80 m), en busca de mineral de uranio, ya que este material radiactivo se encuentra en la superficie. Sin embargo, está asociada con uranio. La tecnología es sumamente compleja comprende desde extracción y obtención de carbonato de litio. Con la investigación se pretende dar una alternativa tecnológica en tratamiento de minerales de litio.

La generación de nueva tecnología de extracción de litio y la presencia de minería en el Perú, generará ingresos económicos principalmente en la Región de Puno y representa la energía del futuro para un desarrollo sostenible. El tratamiento de minerales de litio comprende: lixiviación con ácido sulfúrico y fluoruro de sodio, purificación con solución de Ca(OH)_2 , concentración por evaporación y obtención de carbonato de litio mediante precipitación con carbonato de sodio.

Para el inicio de estudio metalúrgico, el mineral de litio fue caracterizado por técnicas de espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), a fin de conocer las características químicas y mineralógicas. La extracción de litio de minerales de roca dura ha recuperado importancia científica debido a la mayor demanda de carbonato de litio para abastecer el creciente mercado de baterías. Las baterías de litio se fabrican a partir de carbonato de litio, por lo tanto, es la materia prima para la producción de batería de ion litio.

Hoy en día, existen muchas expectativas acerca del litio para lograr una solución más limpia y sostenible en materia de energía. Según diferentes estudios que identificaron una notable discrepancia entre el consumo y la producción, se espera una demanda exponencial para los próximos años. Por lo tanto, garantizar el suministro de litio para el crecimiento de los países industrializados sostenibles desde el punto de vista energético es crucial, y se deben emprender diferentes enfoques en cuanto a la transición tecnológica, la producción de compuestos de litio.

2.4. Objetivos

2.4.1. Objetivo general

Obtener carbonato de litio a partir de mineral de litio mediante procesos de lixiviación, purificación, concentración y precipitación.

2.4.2. Objetivos específicos

- Extraer litio a partir del mineral por proceso de lixiviación
- Purificar y concentrar lixiviados de litio por precipitación y evaporación
- Precipitar carbonato de litio con solución de carbonato de sodio a partir de solución purificada y concentrada

2.5. Hipótesis

2.5.1. Hipótesis general

El carbonato de litio es posible obtener a partir del mineral mediante procesos de lixiviación, purificación, concentración y precipitación.

2.5.2. Hipótesis específicas

- Mediante el proceso de lixiviación se extrae el carbonato de litio a partir del mineral.
- El lixiviado de litio se purifica por precipitación y se concentra por evaporación.
- A partir de solución purificada y concentrada de lixiviado de litio se logra precipitar el carbonato de litio.

CAPÍTULO III

MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. Lugar de estudio

El presente estudio se ha realizado con materia prima proveniente del yacimiento Falchani, situado al Noreste del Centro Poblado de Chacaconiza del distrito de Macusani, Provincia de Carabaya y región de Puno, a 4900 msnm, entre las coordenadas geográficas de 70° 40' 36" de Latitud Sur y 14° 03' 31" de Longitud Oeste del meridiano de Greenwich. Las coordenadas UTM referenciales son: Este: 319 000 m. Norte: 8 445 000 m. Zona: 19 Datum: PSAD 56.



Figura 6. Mapa de ubicación

3.2. Población

El yacimiento de litio más grande del mundo está ubicado en el Perú, ya que la compañía peruana Macusani Yellowcake S.A.C., anteriormente Global Gold S.A.C. que es una compañía minera de exploración, subsidiaria de la canadiense Plateau Energy Metals Inc. informó que ha descubierto en Puno el recurso mineral de litio con una capacidad de 2.5 millones de toneladas, con una ley promedio de 2600 ppm. Este descubrimiento configura un nuevo y complejo panorama geopolítico, económico, social y medioambiental.

3.3. Muestra

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

3.4. Método de investigación

En el presente trabajo se utilizó el método de investigación experimental de tipo cuantitativo. El primer proceso experimental consistió en la extracción de litio a partir de mineral en autoclave y método de tostación de mineral con ácido sulfúrico concentrado, seguido de lixiviación con agua destilada. El segundo proceso consistió en remoción de impurezas por precipitación con lechada de cal, seguido de concentración por evaporación y finalmente el último proceso consistió en la obtención de carbonato de litio por precipitación con carbonato de sodio.

Se utilizaron 3 diseños experimentales para cada proceso experimental. Para analizar los datos y optimizar los factores que afectan la lixiviación de mineral de litio en autoclave se utilizó el diseño factorial 2k con 3 variables (concentración de lixivante, temperatura y tiempo de lixiviación), para el proceso de purificación por precipitación con lechada de cal se utilizó el diseño experimental aleatorio, siendo la variable importante el pH y para precipitación de carbonato de litio fue utilizada el diseño experimental de 2 factores (concentración de carbonato de sodio y temperatura) con 3 niveles.

3.5. Descripción detallada de métodos por objetivos específicos

3.5.1. Lixiviación de mineral de litio en autoclave

a) Preparación de muestra

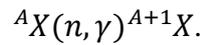
Para objetivo específico 1: El tratamiento del mineral de litio empieza con la preparación física, esta operación se llevó a cabo utilizando una chancadora de laboratorio y un pulverizador de anillos. Se trituraron el mineral crudo en la chancadora obteniendo un tamaño $\frac{1}{2}$ y $\frac{3}{8}$ de pulgadas. Seguidamente el producto del chancado pasó a ser cuarteado en el cuarteador de rifles de 3 niveles hasta obtener una muestra final de alrededor de 150 a 200 gramos en un plato de aluminio. Luego de cuartear la muestra, se procedió a distribuir la muestra en 3 bandejas limpias y codificadas, se secaron las muestras a una temperatura de 105 ± 5 °C. Finalmente se colocó en equipo pulverizador durante 10 min. El material fino obtenido se llevó a la operación de tamizaje, obteniéndose una granulometría de 87% malla – 200 (74 micrones).

b) Análisis multielemental de mineral de litio por activación neutrónica

Para objetivo específico 1: La activación neutrónica es el proceso de conversión de un núcleo atómico estable en uno radiactivo tras la interacción con neutrones provenientes de reactores nucleares tal como el reactor RP-10 del centro nuclear “RACSO” Huarangal Lima-Perú. Según Cantarelli *et al.* (2011), los núcleos atómicos al interactuar con neutrones de 0.025 Ev pasan a un estado de energía excitado denominado “núcleo compuesto” que en un lapso de 10-12 s a 10-16 s se descompone emitiendo su exceso de energía en forma de radiación electromagnética con la consiguiente formación de un isótopo radiactivo del mismo elemento original, tal como se observa en Figura 7 usando el Mo como ejemplo, decayendo con un periodo de semidesintegración característico.

Mientras decaen, tales radioisótopos emiten radiación electromagnética cuya medición suministra una precisa identificación de los núcleos precursores y su cuantificación a través de la intensidad de su señal. Para tal medición, se emplea detectores semiconductores acoplados a una compleja electrónica asociada, formando en conjunto, lo que se conoce como sistema de espectrometría gamma de

alta resolución. El proceso de conversión se puede representar mediante la reacción de captura de neutrones denotada como (Moreno, 2018).



Colocando a Mo como ejemplo, se puede denotar tal reacción de la forma siguiente:

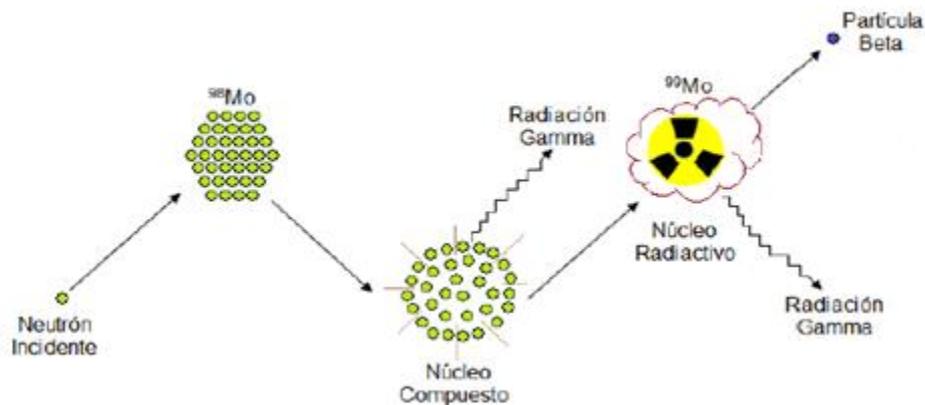
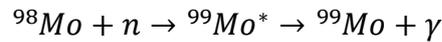


Figura 7. Producción de ${}^{99}\text{Mo}$, representación gráfica tomada de Moreno (2018).

El nuevo núcleo ${}^{99}\text{Mo}$, es radiactivo y decae emitiendo electrones (decaimiento beta negativo ver Figura 8) a ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$ y ${}^{99}\text{Tc}$ emitiendo radiación gamma de 739.5 keV siendo ésta la empleada para el análisis. Finalmente, ${}^{99}\text{Tc}$ alcanza su estabilidad por decaimiento beta negativo transmutando a ${}^{99}\text{Ru}$ emitiendo rayos X, radiación gamma de 739.5 keV.

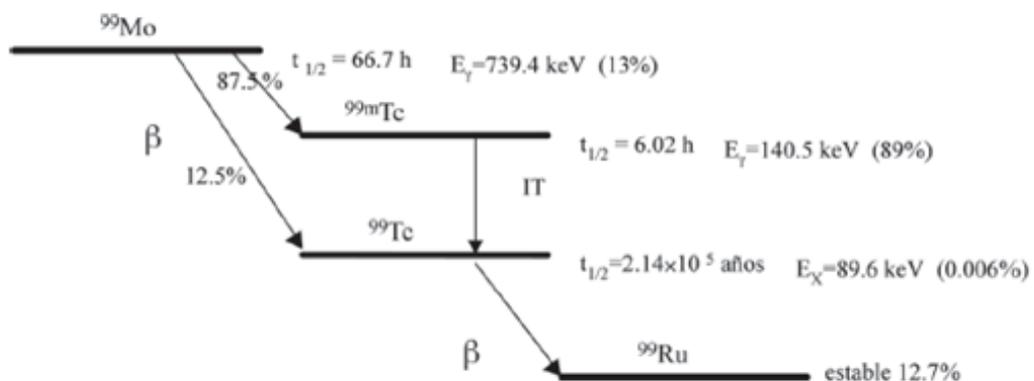


Figura 8. Esquema simplificado de desintegración radiactiva del ${}^{99}\text{Mo}$

Para el cálculo de masa del analito de interés se puede aplicar los métodos absoluto, paramétrico y comparativo todos ellos derivados de la ecuación fundamental de la activación neutrónica. Para el presente análisis, se empleó el método paramétrico de Ksubzero propuesto por primera vez en 1975 por Simonits, De Corte y Hoste como un procedimiento que combina la simplicidad experimental del método absoluto con la exactitud del método comparativo. Una de las mayores ventajas del análisis por activación neutrónica (AAN) son sus características de ser una técnica no destructiva, mínima manipulación y niveles bajos de detección para una gran cantidad de elementos.

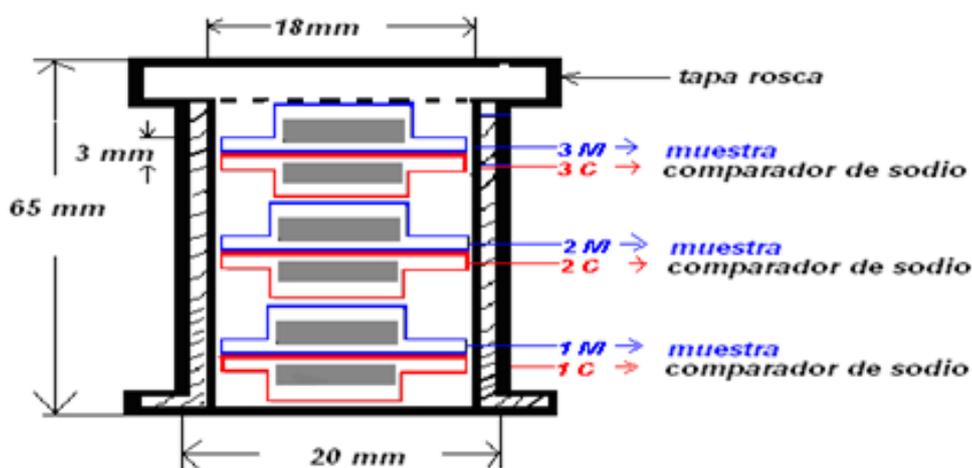


Figura 9. Corte transversal de capsula de irradiación con muestras.

Luego, se coloca la muestra sellada conjuntamente con un comparador de Na de 2000 ug de masa en una cápsula de polietileno de irradiación, ver Figura 9, y se irradia conjuntamente en el sistema neumático de transporte de muestras por 300 s a una potencia de 5.4 MW para el análisis de radioisótopos de largo y mediano periodo de semidesintegración. Asimismo, un mismo número de muestras y comparadores se irradia por 120 s a 0.2 MW para el análisis de radioisótopos de corto periodo de semidesintegración.

Para ambos modos de irradiación se espera un tiempo de decaimiento lo suficiente para obtener un tiempo muerto de conteo no mayor a 5% luego del cual se inicia la medición de las muestras y comparadores en el sistema de espectrometría gamma de alta resolución conformado por un detector semiconductor marca Canberra de 40% de eficiencia relativa y 1.9 keV de resolución para el pico de 1332.5 keV de ^{60}Co .

c) Lixiviación en autoclave

Para objetivo específico 1: Las pruebas de lixiviación en autoclave de alta presión y temperatura (capacidad de 300 mL Modelo No. 4561). La autoclave está equipada con una manta calefactora, un manómetro para control de presión y un controlador de temperatura, con sistema de agitación mecánica de velocidad variable con un impulsor axial y un serpentín de enfriamiento montado internamente. Además, está provisto de válvulas de control de salida de aire y válvula de seguridad para controlar la presión de la autoclave. Las mezclas de mineral y lixivante se acondicionaron en un recipiente de acero inoxidable N° 316.

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

- Capacidad de autoclave
- Tipo de material (acero inoxidable N° 316 de 40 libras)
- Presión de operación
- Temperatura de operación
- Rendimiento de sólidos,
- Distribución de tamaño de partícula,
- Tiempo de retención,
- Cinética de reacción,
- Densidad de la pulpa,
- Rendimiento de lixivante
- Configuración del circuito.

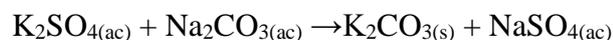
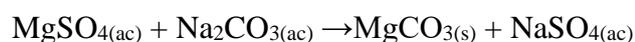
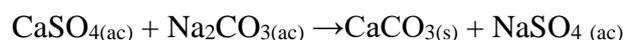
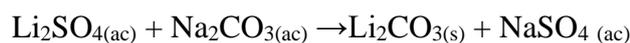
3.5.2. Purificación y concentración de soluciones lixiviadas

Para objetivo específico 2: La solución solución de Li_2SO_4 se purificó por adición de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y Na_2CO_3 a diferentes pH, y en recipientes con agitación donde precipitaron impurezas de magnesio y calcio como $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y CaCO_3 . Se filtró y la solución diluida de Li_2SO_4 se concentra en evaporadores al vacío de múltiple efecto. Se agregó oxalato de sodio para remoción de Ca y Mg de lixiviado. Si está presente el aluminio es eliminado de la solución agregando una cantidad estequiométrica de sulfato de potasio, que precipitó aluminio, calcio, magnesio, hierro y manganeso se eliminó ácido oxálico. El filtrado de sulfato de litio que quedó de evapora y cristaliza. Para eliminar el sulfato y el calcio, es necesario agregar ácido oxálico y cloruro de bario al reactor. Posteriormente es filtrada para eliminar sus impurezas (Li *et al.*, 2019).

3.5.3. Precipitación de carbonato de litio

Para objetivo específico 3: Las soluciones purificadas y concentradas pasaron a la etapa final de precipitación empleando carbonato de sodio al 20-24%. La precipitación del carbonato de litio se efectuó a 90-95°C ya que este tiene solubilidad inversa con la temperatura, bajo esta condición el carbonato de litio presenta su menor solubilidad en agua, con cerca de 0.7 g/l a 100°C y 1.35 g/l a 20°C.

Las reacciones que ocurren son las siguientes:



El lavado del carbonato se hizo con agua caliente a 90-95°C y las soluciones de lavado se recirculan al proceso para no perder litio disuelto.

3.5.4. Aplicación de diseño experimental factorial para lixiviación de mineral

Se utilizó el diseño experimental de primer grado para evaluar los factores que afectan el proceso de lixiviación. Se aplicó un diseño factorial 2^k , con tres variables ($k = 3$). Además, cuatro corridas centrales (N_c), lo que permite estimar la varianza del error. Los factores estudiados fueron concentración de lixiviante, temperatura de

lixiviación y tiempo de lixiviación. El diseño 2^3 tiene tres factores: A, B y C, cada uno con dos niveles. La representación geométrica de las ocho (8) combinaciones de tratamientos presenta a un cubo y en el orden estándar se escriben (1), a, b, ab, c, ac, bc y abc. Estos símbolos representan también en total de las n observaciones hechas con esa combinación de tratamientos (Montgomery, 2002).

Tabla 2

Matriz de diseño factorial 2^3

Número de corridas	Combinaciones	Factores		
		A	B	C
1	(1)	-	-	-
2	a	+	-	-
3	b	-	+	-
4	ab	+	+	-
5	c	-	-	+
6	ac	+	-	+
7	bc	-	+	+
8	abc	+	+	+

3.5.5. Diseño experimental de purificación y precipitación

En el proceso de purificación de lixiviados y precipitación de carbonato de litio se utilizó el diseño factorial de dos factores (A y B) con tres niveles (1, 2 y 3).

Tabla 3

Matriz de diseño factorial de dos niveles

Factor A	Factor B		
	Nivel 1	Nivel 2	Nivel 3
Nivel 1
Nivel 2
Nivel 3

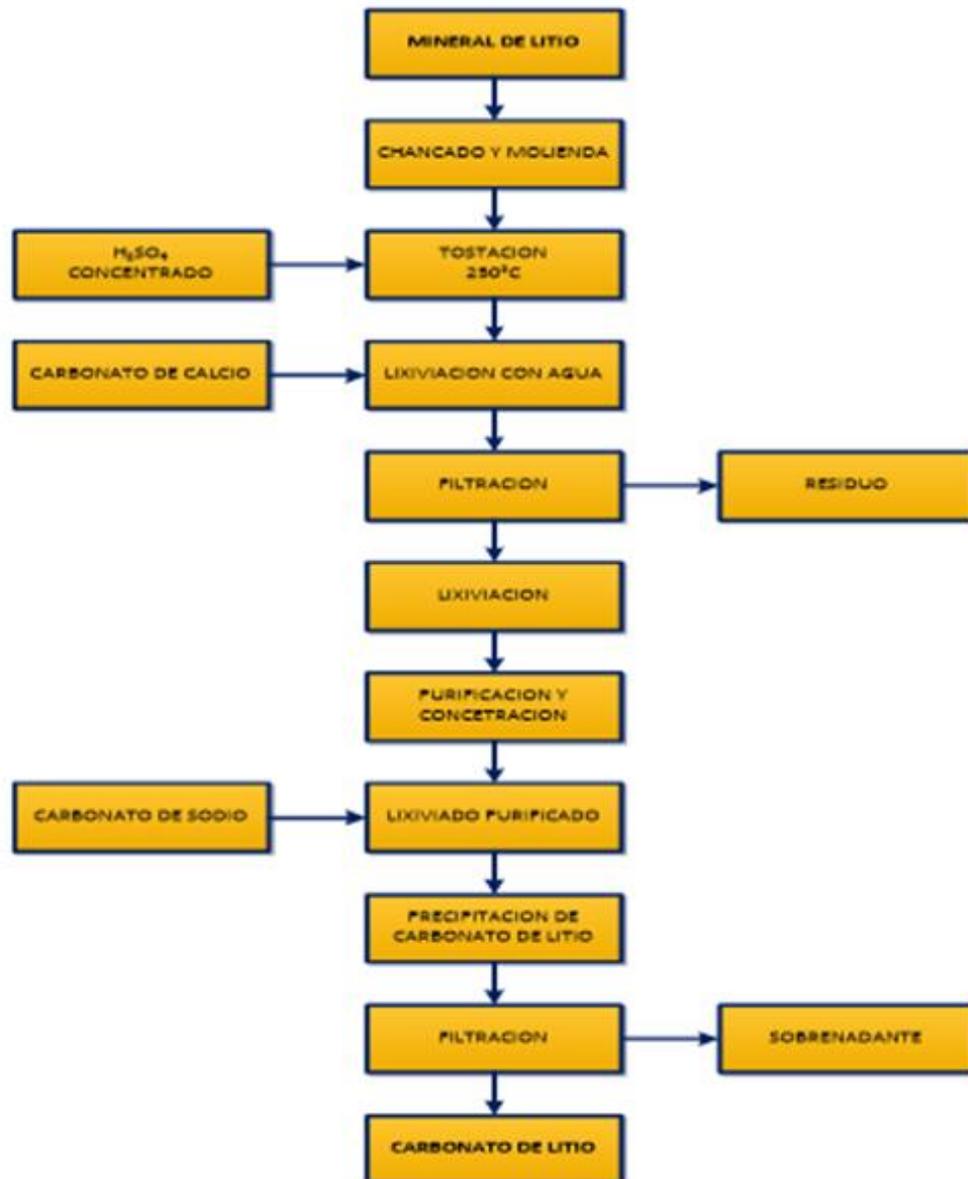


Figura 10. Diagrama de flujo para obtención de carbonato de litio

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Caracterización de mineral de litio

Antes de cualquier proceso metalúrgico se debe conocer la composición química del mineral en estudio. El mineral de litio fue caracterizado por técnicas de energía nuclear por activación neutrónica, espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), espectrofotometría de absorción atómica (AAS), fluorescencia de rayos X con energía dispersiva (DFX) y espectroscopía de emisión atómica con plasma microonda. Estas técnicas instrumentales nos han permitido conocer la ley de mineral de litio (3625 ppm) y principalmente el uranio (7.1 ± 1.4 mg/kg) y 24 elementos más que componen como impurezas, dentro de ellos con mayor valor económico el cesio (258 ± 24 mg/kg) y el rubidio ($0.159 \pm 0.015\%$) que puede ser obtenido como subproducto en la producción de carbonato de litio.

4.2. Espectros de Gamma de litio por activación neutrónica

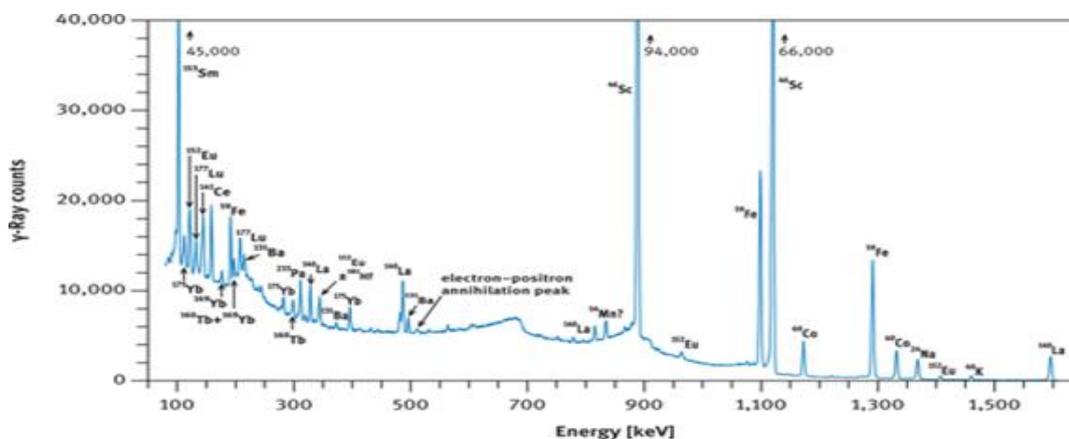


Figura 11. Espectros de gamma de muestra de referencia NIST SRM 2711^a

Tabla 4

Resultados de análisis de mineral de litio por activación neutrónica

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

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

En la Tabla 4, presentan los resultados de análisis de mineral de litio por activación neutrónica. Se determinaron 25 elementos, dentro de este grupo se cuantificó el contenido de uranio 7.1±1.4 mg/kg, este valor indica bajísima concentración de uranio en el mineral de litio.

Otros componentes como impurezas en mayor concentración se encuentran los elementos Al(8.80 ± 0.82 %), As(79.0 ± 7.4 mg/kg), Cs(258 ± 24 mg/kg), Na(1.26±0.12 %), K(3.12 ± 0.35 %), Mg(0.14±0.02 %), W(85±8 mg/kg) y Zn(113±11 mg/kg). Los elementos Ba, Cd, Cu, S, Pb, Mo, Sn, Ge, Bi y Ag no fueron detectados por la técnica de análisis por activación neutrónica.

4.3. Resultados de Análisis multielementales por (ICP-OES) y (ICP-MS)

Tabla 5

Resultados de análisis multielemental de mineral de litio

Elemento	Unidad	Concentración	Límite de detección (LD)
Ag	ppm	0.4±0.02	0.1
Al	%	6.29±0.2	0.01
As	ppm	71.6±0.13	0.1
Ba	ppm	22±0.15	1
Be	ppm	35.4±0.6	0.5
Bi	ppm	0.15±0.02	0.01
Ca	%	0.03±0.001	0.01
Cd	ppm	0.07±0.002	0.05
Ce	ppm	4.8±0.2	0.1
Cs	ppm	269±2.2	0.08
Cu	ppm	41.3±1.3	0.5
Fe	%	0.40±0.02	0.01
K	%	3.08±0.02	0.01
Li	ppm	3625±2	0.1
Mg	%	0.02±0.001	0.01
Mn	ppm	584±5	2
Mo	ppm	0.62±0.02	0.05
Na	%	1.22±0.2	0.01
Ni	ppm	0.9±0.02	0.1
P	%	0.17±0.013	0.01
Pb	ppm	19.7±0.5	0.5
Rb	ppm	1436±5	0.1
S	%	0.02±0.01	0.01
Se	ppm	<0.2	0.2
U	ppm	4.16±0.2	0.05
Zn	ppm	112±3	0.5

Los resultados se expresan como media ± desviación estándar de muestras replicadas.

En la Tabla 5, presentan los resultados de análisis de mineral de litio por métodos de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS). El método ha determinado la concentración de litio en mineral roca, cuyo valor es 3625 ppm de Li (0.77% Li₂O). Este resultado es menor al valor reportado por (7.03% Li₂O) (*Rosales et al.*, 2019^a). La espodumena (6.0 a 7.5% de Li₂O) en depósitos de pegmatita de litio-cesio-tantalio (LCT) de alta calidad es una fuente importante de litio. Otros minerales de litio que se consideran de valor comercial son la petalita (3.5-4.5% Li₂O), y las micas que

llevan Li (polilitionita, trilitionita, lepidolita) que contienen Li_2O en el intervalo de 2.0 a 7.7% (Aylmore *et al.*, 2018b).

Sin embargo, es superior a los yacimientos salares del triángulo de litio representados por los países Bolivia, Chile y Argentina. Mediante las técnicas de ICP-OES y ICP-MS se han logrado identificar y cuantificar 26 elementos, las impurezas que acompañan al mineral de litio con mayores concentraciones son las mismas encontradas por técnica de análisis de activación neutrónica.

Los 8 elementos no detectados por la técnica de análisis por activación neutrónica, fueron cuantificados por métodos de ICP-OES y ICP-MS, y son los metales Ba(22 ± 0.15 ppm), Cd(0.07 ± 0.002 ppm), Cu(41.3 ± 1.3 ppm), S($0.02 \pm 0.01\%$), Pb(19.7 ± 0.5 ppm), Mo(0.62 ± 0.02 ppm), Bi(0.15 ± 0.02 ppm) y Ag(0.4 ± 0.02 ppm).

4.4. Resultados de Análisis de dióxido de silicio por fluorescencia de rayos X

Tabla 6

Resultado de análisis de dióxido de silicio por fluorescencia de rayos X

Elemento	Concentración	Método utilizado
Dióxido de Silicio (SiO_2)	$65.69 \pm 1.2\%$	Espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva

El resultado se expresa como media \pm desviación estándar de muestras replicadas

En la Tabla 6. Muestra el contenido de silicio en el mineral de litio, el mismo que fue determinado por Espectrometría de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva. El mineral de litio se encuentra en roca como silicato aluminato de litio, por lo tanto, el mineral contiene $65.69 \pm 1.2\%$ de Si_2O . Este resultado es similar con otros minerales de litio reportado por Rosales *et al.*, 2019b), quien sostienen el 68.1% de Si_2O .

4.5. Resultados de Análisis de litio por absorción atómica

El litio fue determinado por espectrometría de absorción atómica de flama. El valor analizado fue de 3598 ± 10 ppm de Li. Por la técnica de ICP el valor de litio fue 3625 ppm, estos resultados obtenidos por ambas técnicas son muy cercanos y estadísticamente existe significancia al 95% de confianza.

Los resultados reflejan significativo contenido de litio en el mineral de Macusani-Puno y puede ser explotado económicamente.

La Tabla 7, nos muestra la composición química de los principales componentes de mineral de litio expresados como óxidos. El litio contiene 0.77% de óxido de litio, este valor es menor en comparación de otros minerales en roca (7% Li_2O).

Tabla 7

Composición química de mineral de litio Macusani

Compuesto	Porcentaje
SiO_2	65.69%
Al_2O_3	16.63%
K_2O	3.76%
Na_2O	1.70%
Li_2O	0.77%
Fe_2O_3	0.59%
CaO	0.042%
MgO	0,23%
MnO_2	0.104%
Otros	10.48%

4.6. Tostación de mineral de litio con ácido sulfúrico

Condiciones de operación

Peso de mineral : 40 g

Ácido sulfúrico : 12 mL

Temperatura de tostación : 250°C

Tiempo de tostación : 1 hora

El mineral de litio bien molido a 87% malla -200 se mezcla con ácido sulfúrico concentrado (12 mL) en un crisol metálico y luego se coloca a un horno (horno de tostado ácido) se calienta el horno progresivamente y se mantiene a 250°C durante 1 hora. Los gases de escape fueron succionados por un ventilador.

4.7. Lixiviación de mineral tostado con agua

Cantidad de mineral tostado : 40 g

Agua como lixiviante : 200 mL

Temperatura de lixiviación : 60°C

El mineral tostado se lixivia con agua a la temperatura de 60°C durante 1 hora. Durante la lixiviación se agrega carbonato de calcio para neutralizar el exceso de ácido. Finalmente, se separa el lixiviado mediante filtración al vacío usando embudo Bucker. Se cuantificaron la concentración de litio por la técnica de espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). La extracción de litio alcanzó al 93%. Este valor es relativamente mayor comparado con lo obtenido con solución de ácido fluorhídrico en el que obtuvo el 90% de extracción (Rosales *et al.*, 2014).

4.8. Lixiviación en autoclave

En esta investigación se realizó el estudio de un nuevo proceso para la extracción de Li a partir de mineral de litio mediante lixiviación en autoclave con NaF y H₂SO₄. Se estudiaron varios parámetros, incluida la relación NaF y H₂SO₄, el tiempo de reacción y temperatura de lixiviación.

Los resultados indican que la muestra comienza a reaccionar con NaF a aproximadamente 105°C. Se determinó que las condiciones óptimas para la extracción de litio fue 125°C. En estas condiciones, se alcanza un grado de extracción de litio del 92%, aproximadamente. Paralelamente se obtuvo sulfato de litio por tostación con ácido sulfúrico, seguido de lixiviación con agua.

Lo que ha permitido obtener por precipitación el compuesto de carbonato de litio. Los análisis químicos se realizaron por espectroscopía de emisión atómica acoplado inductivamente (ICP-OES).

4.9. Lixiviación de mineral de litio con NaF y H₂SO₄ en autoclave

Condiciones de operación

Peso de mineral	: 10 g
Volumen lixivante	: 150 mL
Relación H ₂ SO ₄ /NaF	: 4 mL/4 g
Temperatura de lixiviación	: 125°C
Tiempo de lixiviación	: 3 horas
Volumen de lixiviado obtenido	: 161 mL

Tabla 8

Factores estudiados y niveles respectivos diseño factorial de lixiviación.

Factores	Niveles			Unidad
	Bajo	Central	Alto	
Relación L/S (X ₁)	0.5	0.75	1	mL/g
Temperatura (X ₂)	105	115	125	°C
Tiempo (X ₃)	1	2	3	H

Tabla 9

Factores evaluados y resultados del diseño experimental de lixiviación

Orden estándar	Unidades codificadas			Unidades originales			Respuesta
	X1	X2	X3	Relación L/S (mL/g)	Temperatura de lixiviación (°C)	Tiempo lixiviación (h)	Extracción de litio (%)
1	-1	-1	-1	0.5	105	1	76.16
2	1	-1	-1	1	105	1	72.54
3	-1	1	-1	0.5	125	1	75.23
4	1	1	-1	1	125	1	74.11
5	-1	-1	1	0.5	105	3	75.42
6	1	-1	1	1	105	3	77.21
7	-1	1	1	0.5	125	3	88.34
8	1	1	1	1	125	3	92.05
9	0	0	0	0.75	115	2	80.13
10	0	0	0	0.75	115	2	81.00
11	0	0	0	0.75	115	2	80.15
12	0	0	0	0.75	115	2	80.51

Tabla 10

Efectos estimados para rendimiento (%)

Efecto	Estimado	Error Estd.	V.I.F.
promedio	79.4042	0.343312	
A: L/S	0.19	0.840939	1.0
B: Temperatura	7.1	0.840939	1.0
C: Tiempo	8.745	0.840939	1.0
AB	1.105	0.840939	1.0
AC	2.56	0.840939	1.0
BC	6.78	0.840939	1.0

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

La Tabla 10, muestra las estimaciones para cada uno de los efectos y las interacciones. También se muestra el error estándar de cada uno de estos efectos, el cual mide su error de muestreo.

Note también que el factor de inflación de varianza (V.I.F.) más grande, es igual a 1.0. Para un diseño perfectamente ortogonal, todos los factores serían igual a 1.

Factores de 10 o más normalmente se interpretan como indicativos de confusión seria entre los efectos.

4.10. Análisis de varianza para extracción de litio

Tabla 11

Análisis de varianza para rendimiento de extracción

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: L/S	0.0722	1	0.0722	0.05	0.8302
B: Temperatura	100.82	1	100.82	71.28	0.0004
C: Tiempo	152.95	1	152.95	108.14	0.0001
AB	2.44205	1	2.44205	1.73	0.2459
AC	13.1072	1	13.1072	9.27	0.0286
BC	91.9368	1	91.9368	65.00	0.0005
Error total	7.07179	5	1.41436		
Total (corr.)	368.4	11			

R-cuadrada = 98.0804 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 95.7769 por ciento

Error estándar del est. = 1.18927

Error absoluto medio = 0.695556

Estadístico Durbin-Watson = 1.3989 (P=0.1680)

Autocorrelación residual de Lag 1 = 0.24903

La Tabla 11, ANOVA muestra que 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 98.0804% de la variabilidad en rendimiento.

El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 95.7769%. 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%.

Las variables puras temperatura y tiempo de lixiviación son significativos con niveles de confianza de 99.96 y 99.99% respectivamente. La interacción BC también es significativo seguido de la interacción AC.

4.11. Optimización para la extracción de litio

Meta: maximizar rendimiento

Valor óptimo = 92.64

Tabla 12

Valores óptimos para extracción de litio

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
L/S	0.5	1.0	1.0
Temperatura	105.0	125.0	125.0
Tiempo	1.0	3.0	3.0

Esta Tabla 12, muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza rendimiento sobre la región indicada. La relación L/S optimizada es 1.0 mL/g, temperatura de lixiviación 125°C y tiempo de lixiviación 3 horas. Bajo estas condiciones el rendimiento de extracción de litio alcanza al 92.64%, la mayor extracción se debe a la producción indirecta de HF por reacción de NaF y H₂SO₄. Porque el HF disuelve silicatos y aluminatos del mineral de litio. Este resultado es igual con lo obtenido por Wang *et al.*, (2019), quien indica un 92% de extracción de litio.

Recientemente, se informó que mediante proceso autoclave para extraer Li de β -espodumeno usando Na₂SO₄ con la adición de óxido de calcio (CaO) o NaOH. Los resultados revelan que la extracción de Li más alta, es decir, 93.30% para CaO y 90.70% para NaOH, se logró en las siguientes condiciones: Na₂SO₄ / aditivo (CaO o NaOH)/ relación de masa de mineral de 9: 0.4: 20, temperatura de 230°C y presión de autoclave de 2.7 ± 0.1 MPa, y tiempo de 3 h. El análisis XRD del residuo verificó que el mecanismo de extracción se basaba en el intercambio iónico entre Li⁺ y Na⁺ (Li *et al.*, 2019). La extracción de litio de β -espodumeno con HF (15% v/v) fue de 93% (Rodríguez *et al.*, 2010), el mismo que es equivalente con el resultado obtenido.

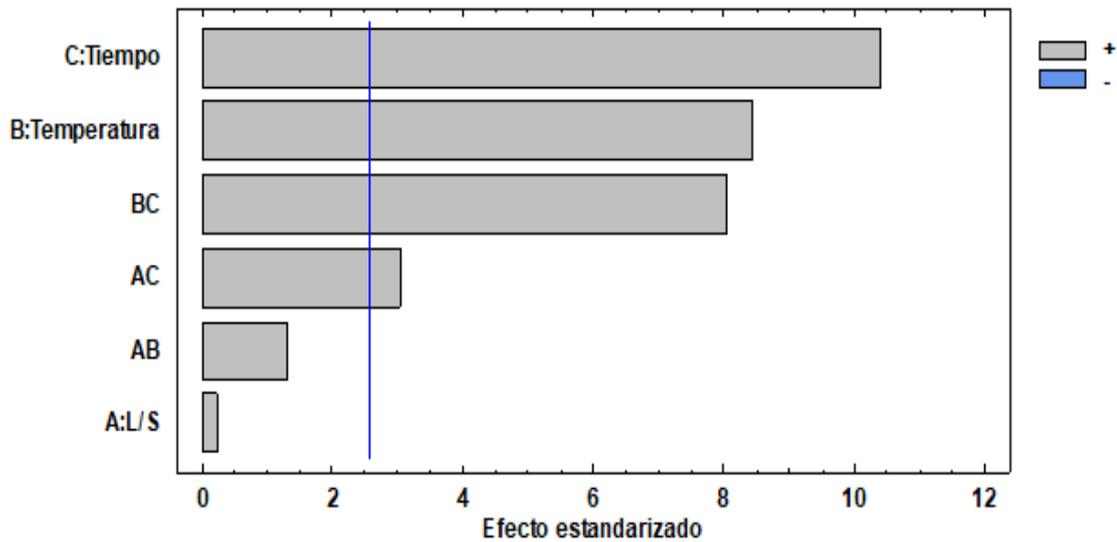


Figura 12. Diagrama de Pareto para lixiviación de litio

En la Figura 12, muestra diagrama de Pareto para lixiviación de mineral de litio. Las variables independientes más significativos son el tiempo © y la temperatura de lixiviación (B), seguido de las interacciones BC y AC respectivamente.

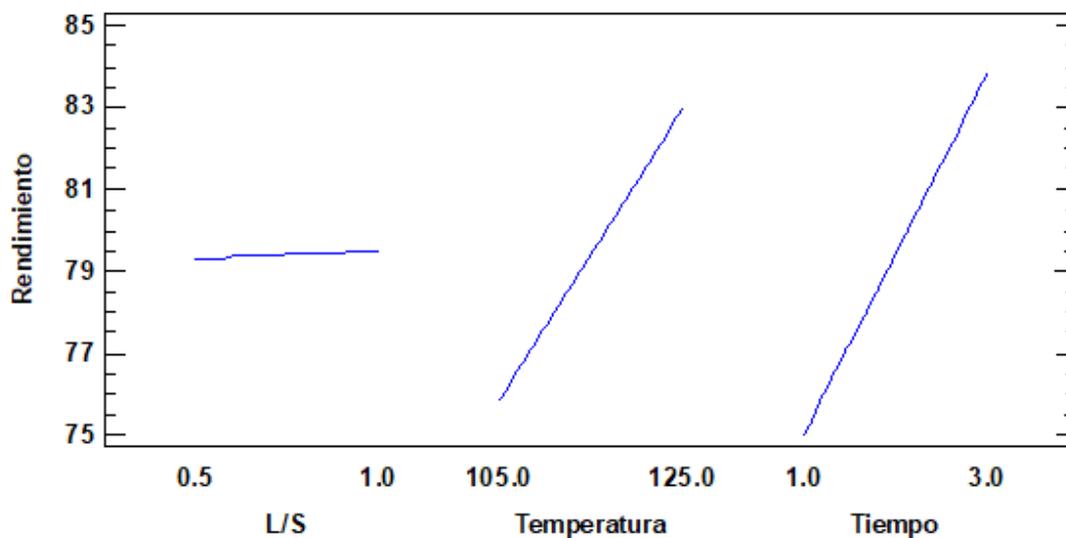


Figura 13. Efectos principales para lixiviación de litio

La Figura 13, muestra efectos principales de relación L/S en el rango de 0.5 a 1.0 con ligero incremento, temperatura en el rango de 105 a 125°C con pendiente positivo y el tiempo de lixiviación en el rango 1 a 3 horas es directamente proporcional con respecto al rendimiento de extracción.

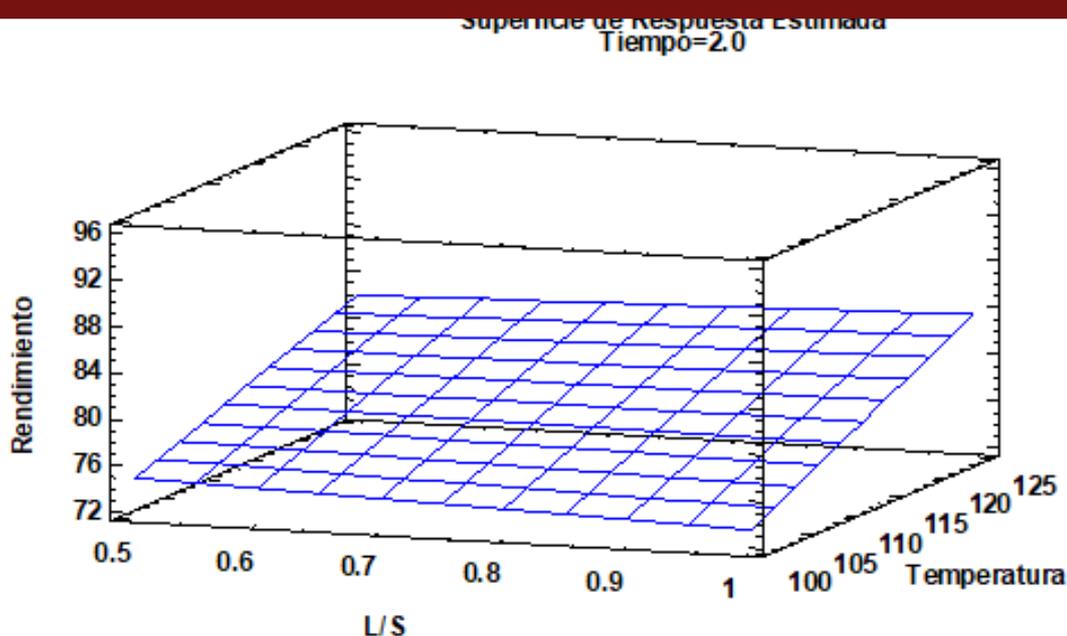


Figura 14. Superficie de respuesta para lixiviación de litio

La Figura 14, muestra superficie de respuesta estimada a tiempo constante de 2 horas. A relación L/S (1.0 mL H_2SO_4 /g NaF) y temperatura (125°C); se observa rendimiento de extracción de litio aproximado de 92%.

4.12. Tratamiento de lixiviados de mineral tostado

La mezcla de mineral que sale del horno como torta contiene Li_2SO_4 y exceso de ácido que va a un estanque de lixiviación donde se agrega agua, carbonato de calcio para neutralizar el exceso de ácido. Se filtra en filtros de bomba al vacío. En este proceso se recupera Li_2SO_4 con 1.2 g/L de Li. En la parte sólida, queda: CaSO_4 ; Al_2O_3 ; 4SiO_2 ; y $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Las concentraciones de Al, Ca, Fe, Na, P, Mn, Mg y Li en las soluciones de lixiviación se determinaron mediante técnicas de espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y espectroscopia de emisión atómica con plasma microonda (PM-OES).

4.13. Neutralización de lixiviados en autoclave con carbonato de calcio

El lixiviado de litio, obtenido por lixiviación con fluoruro de sodio y ácido sulfúrico tuvo un pH -0.85, el mismo que fue neutralizado con carbonato de calcio hasta pH 2, luego se filtró en papel filtro Whatman 42 utilizando un equipo de bomba al vacío. Se utilizó un pHmetro para medir y controlar el pH de la solución de lixiviación durante el proceso de neutralización preliminar.

4.14. Remoción de impurezas por precipitación con solución hidróxido de calcio (cal)

El lixiviado inicial utilizado en la etapa de purificación contiene litio e impurezas de mayor importancia: 1200 mg/L Li, 2150 mg/L Al, 224 mg/L Fe, 29.9 mg/L Mn, 14.1 mg/L Ca, 64.8 mg/L P, 541 mg/L K, 173 mg/L Na y 257 mg/L SiO₂. A la solución neutralizada a pH 2 y filtrada se agrega solución acuosa de Ca(OH)₂ (40 g/L) gota a gota a través de la bureta hasta pH 11. Se utilizó un pHmetro para medir y controlar el pH de la solución de lixiviado durante el proceso de precipitación de impurezas presentes en solución. Los sólidos precipitados con impurezas se eliminaron de la solución utilizando un equipo de filtración por succión al vacío y el precipitado se lavó con agua destilada. El control de proceso en cada etapa de precipitación fue realizado con las técnicas de espectroscopia de emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES). En esta etapa de precipitación se ha logrado remover Al, Fe, Mn, Mg y P al 99%.

4.15. Remoción de aluminio

Tabla 13

Remoción de aluminio

pH	% Remoción de aluminio		
5	97.69	97.68	97.70
8	99.93	99.94	99.94
11	99.97	99.96	99.97

Tabla 14

Análisis de varianza para aluminio

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	2	10.2015	5.10074	153022.33	0.000
Error	6	0.0002	0.00003		
Total	8	10.2017			

Comparaciones en parejas de Tukey. Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%

Tabla 15

Comparación Tukey para aluminio

pH	N	Media	Agrupación
11	3	99.9667	a
8	3	99.9367	b
5	3	97.6933	c

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes. Ics simultáneos de 95% de Tukey, tal como se observa en la figura de intervalos de % Remoción vs. pH.

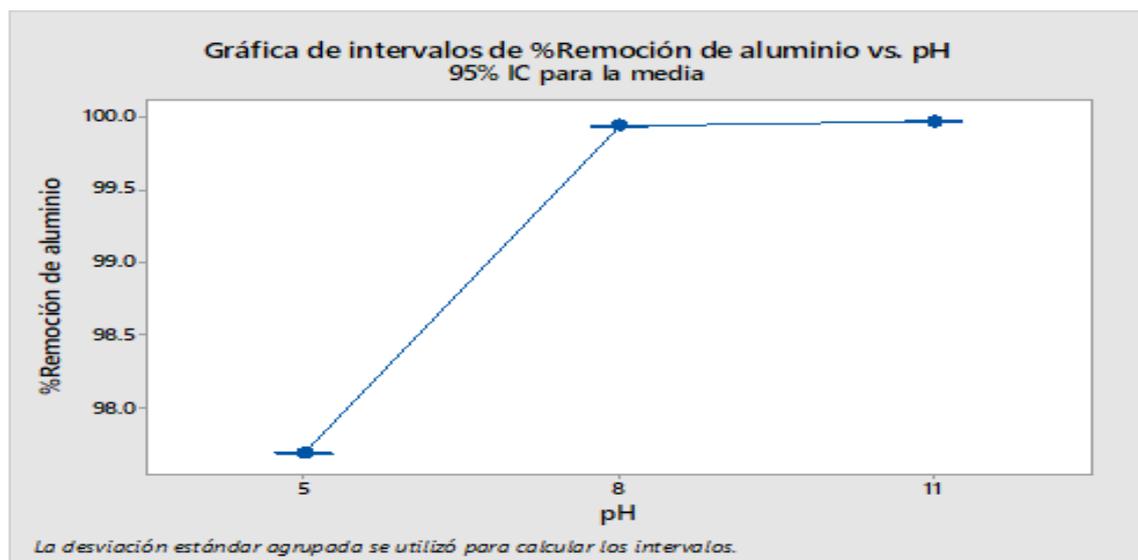


Figura 15. Porcentajes de remoción de aluminio a diferentes pH

4.16. Remoción de hierro

Tabla 16

Remoción de hierro

pH	% Remoción de hierro		
5	97.03	97.11	97.06
8	99.12	99.22	99.19
11	99.99	99.99	99.99

Tabla 17

Análisis de varianza para hierro

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	2	13.6595	6.82974	4802.16	0.000
Error	6	0.0085	0.00142		
Total	8	13.6680			

Comparaciones en parejas de Tukey. Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%.

Tabla 18

Comparación Tukey para hierro

pH	N	Media	Agrupación
11	3	99.99	a
8	3	99.1767	b
5	3	97.0667	c

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

Ics simultáneos de 95% de Tukey, tal como se observa en la gráfica de intervalos de %Remoción vs. pH

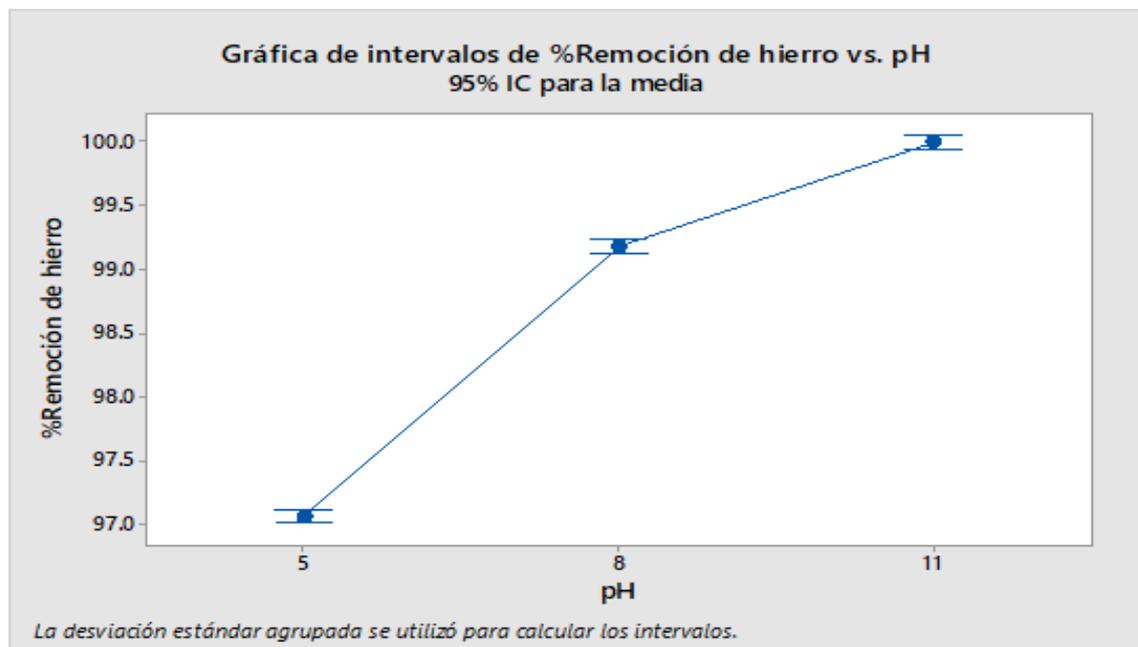


Figura 16. Porcentajes de remoción de hierro a diferentes pH

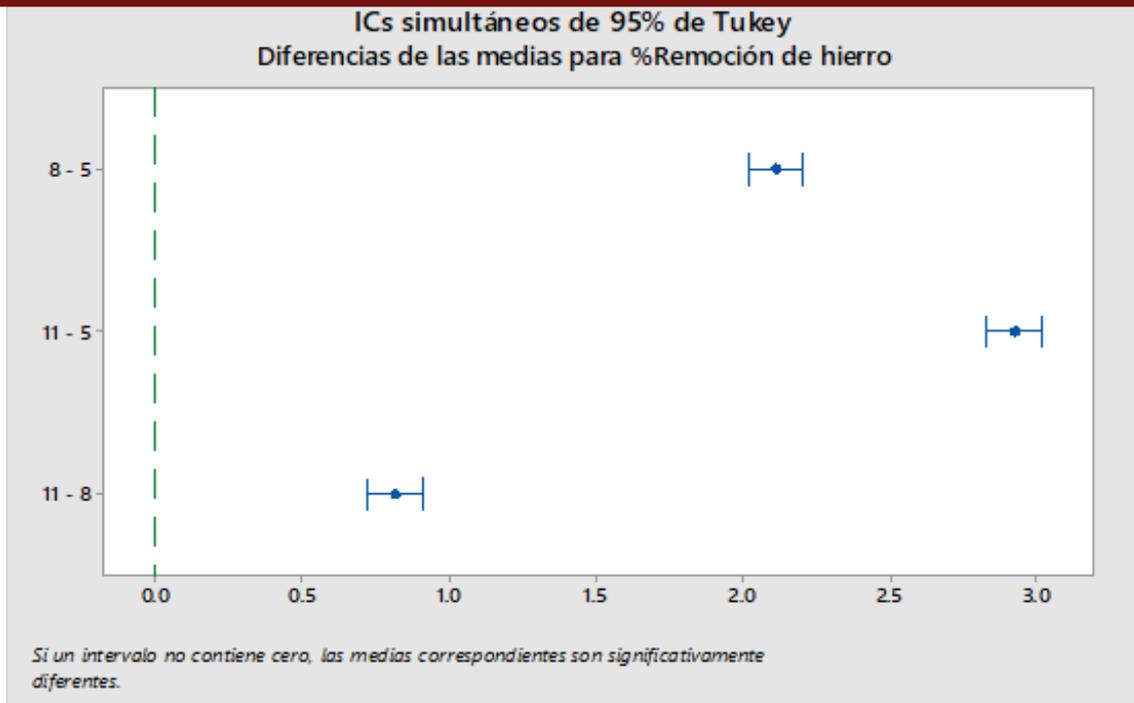


Figura 17. Diferencias de medias para remoción de hierro

4.17. Remoción de manganeso

Tabla 19

Remoción de manganeso

pH	% Remoción de manganeso		
	5	84.90	84.79
8	90.65	90.84	90.58
11	99.98	99.98	99.97

Tabla 20

Análisis de varianza para manganeso

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	2	355.074	177.537	7023.44	0.000
Error	6	0.152	0.025		
Total	8	355.225			

Comparación múltiple de Tukey. Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%.

Tabla 21

Comparación de Tukey para remoción de manganeso

pH	N	Media	Agrupación
11	3	99.9767	a
8	3	90.6900	b
5	3	84.710	c

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes. Ics simultáneos de 95% de Tukey, siendo la gráfica de intervalos de % Remoción de manganeso vs pH.

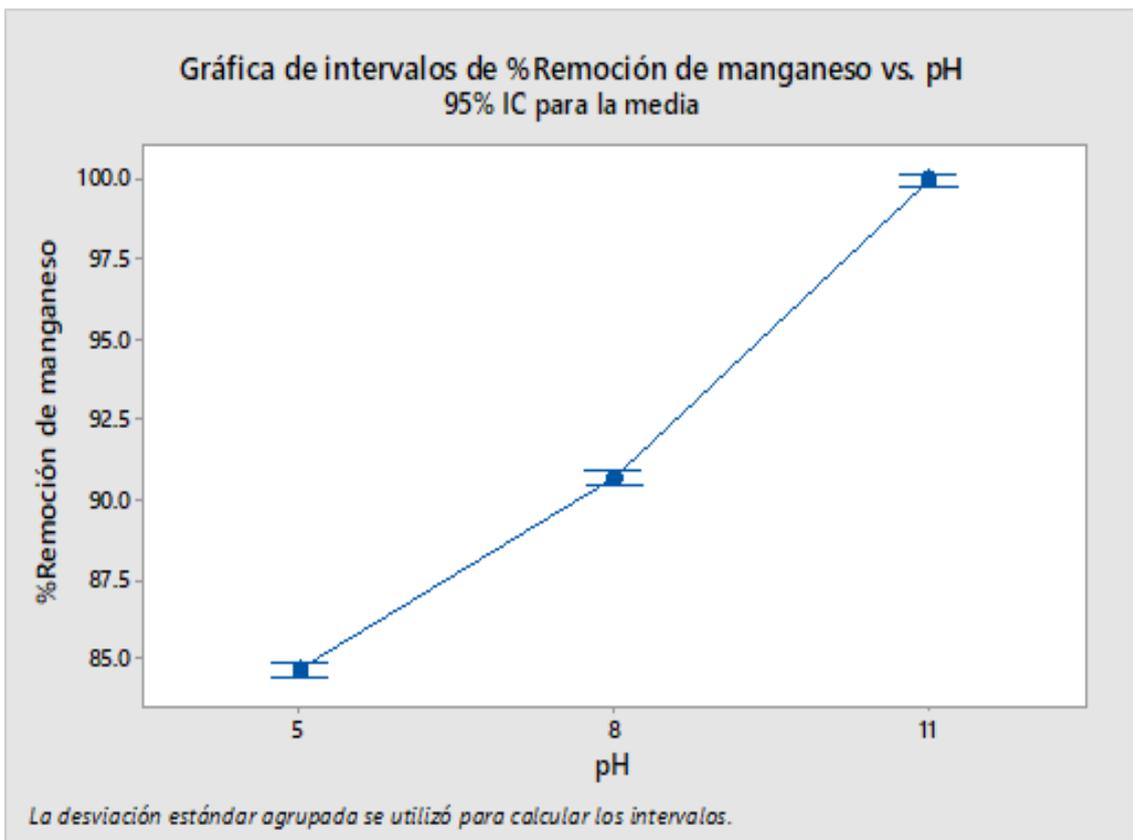


Figura 18. Porcentajes de remoción de manganeso a diferentes pH

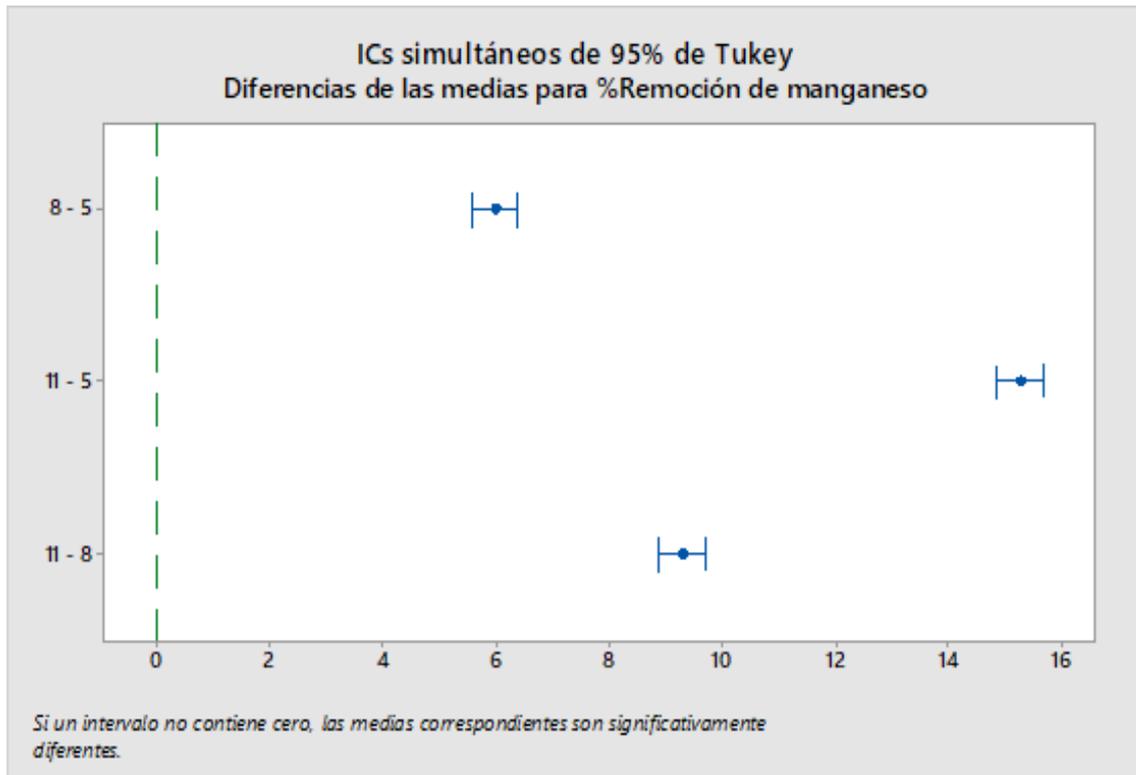


Figura 19. Diferencias de medias para manganeso

4.18. Remoción de magnesio

Tabla 22

Remoción de manganeso

pH	% Remoción de magnesio		
	5	81.30	81.41
8	80.68	80.93	80.75
11	97.23	97.37	97.11

Tabla 23

Análisis de varianza para magnesio

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	2	523.102	261.551	21438.60	0.000
Error	6	0.073	0.012		
Total	8	523.175			

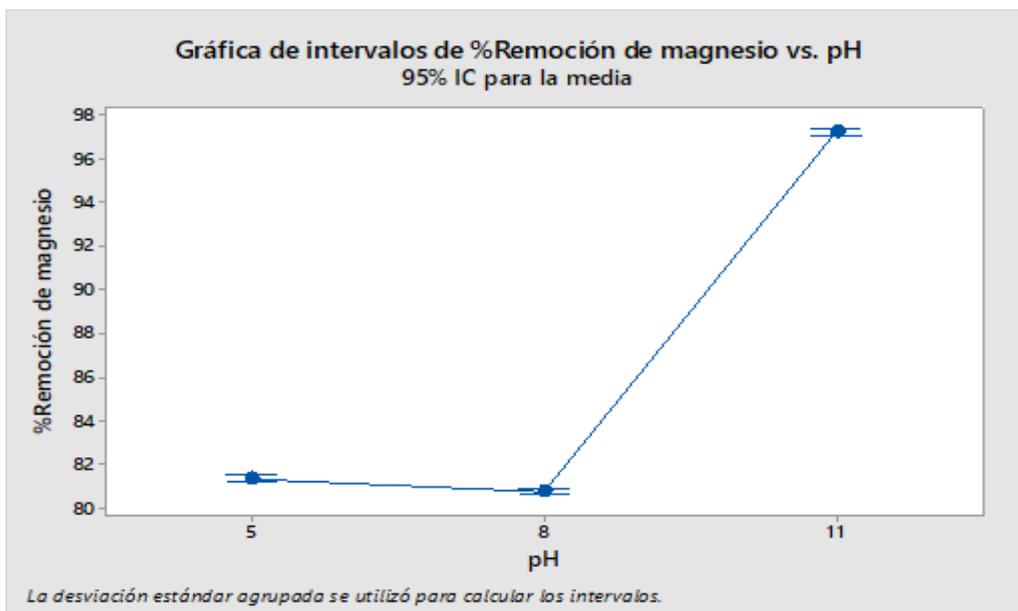


Figura 20. Porcentajes de remoción de magnesio a diferentes pH

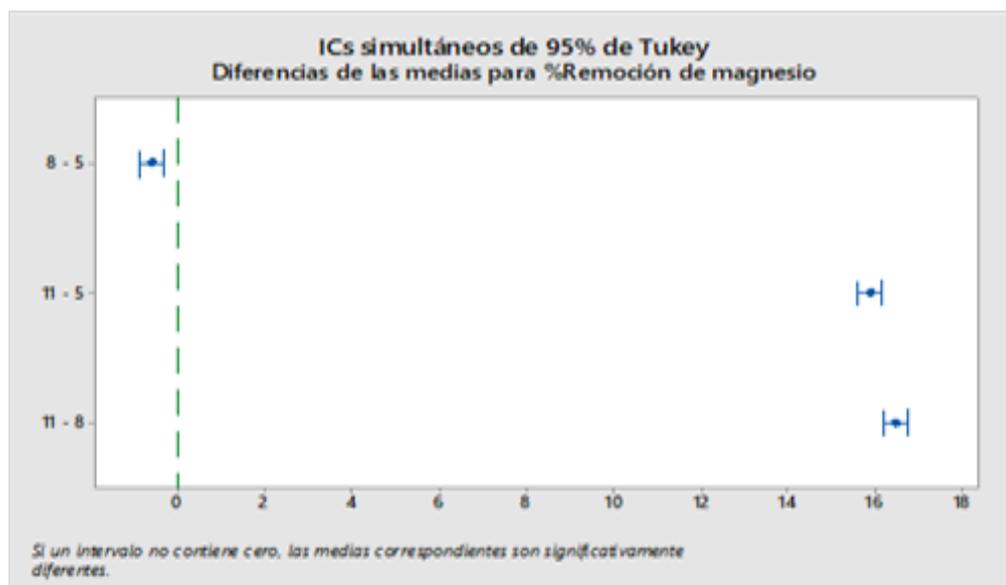


Figura 21. Diferencias de medias para remoción de magnesio

4.19. Remoción de sodio

Tabla 24

Remoción de sodio

pH	% Remoción de sodio		
5	81.81	81.88	81.82
8	78.64	78.71	78.66
11	81.09	81.16	81.11

Tabla 25

Análisis de varianza para sodio

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	2	16.5439	8.27194	6152.69	0.000
Error	6	0.0081	0.00134		
Total	8	16.5520			

Comparaciones en parejas de Tukey. Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%.

Tabla 26

Comparación de Tukey para remoción de sodio

pH	N	Media	Agrupación
5	3	81.8367	a
11	3	81.1200	b
8	3	78.6700	c

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes. Ics simultáneos de 95% de Tukey, tal como se observa en la gráfica de intervalos de % Remoción de sodio vs. pH.

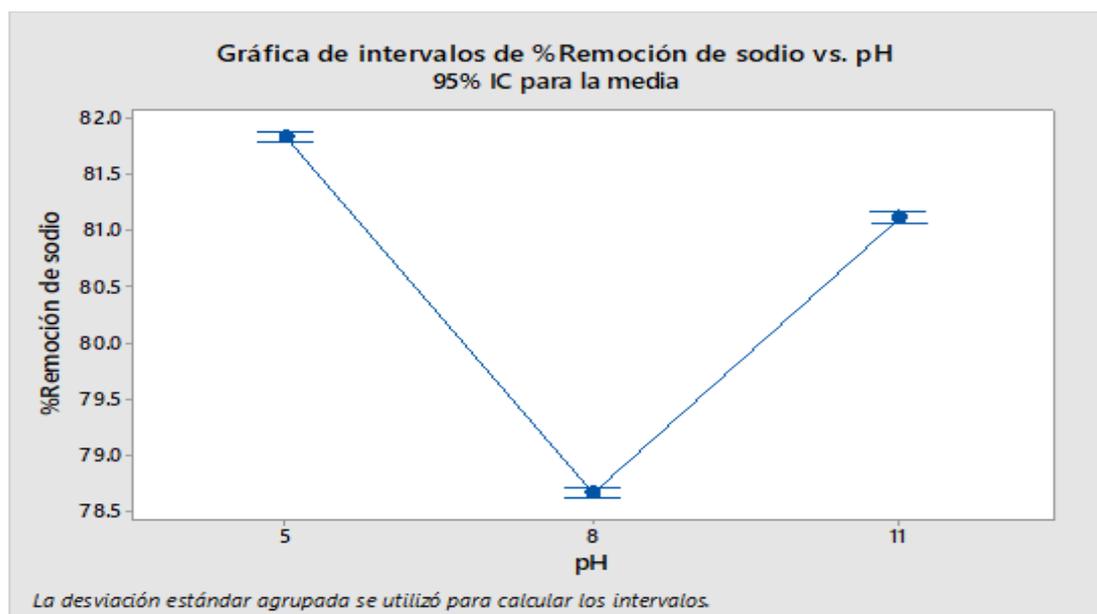


Figura 22 .Porcentajes de remoción de sodio a diferentes pH.

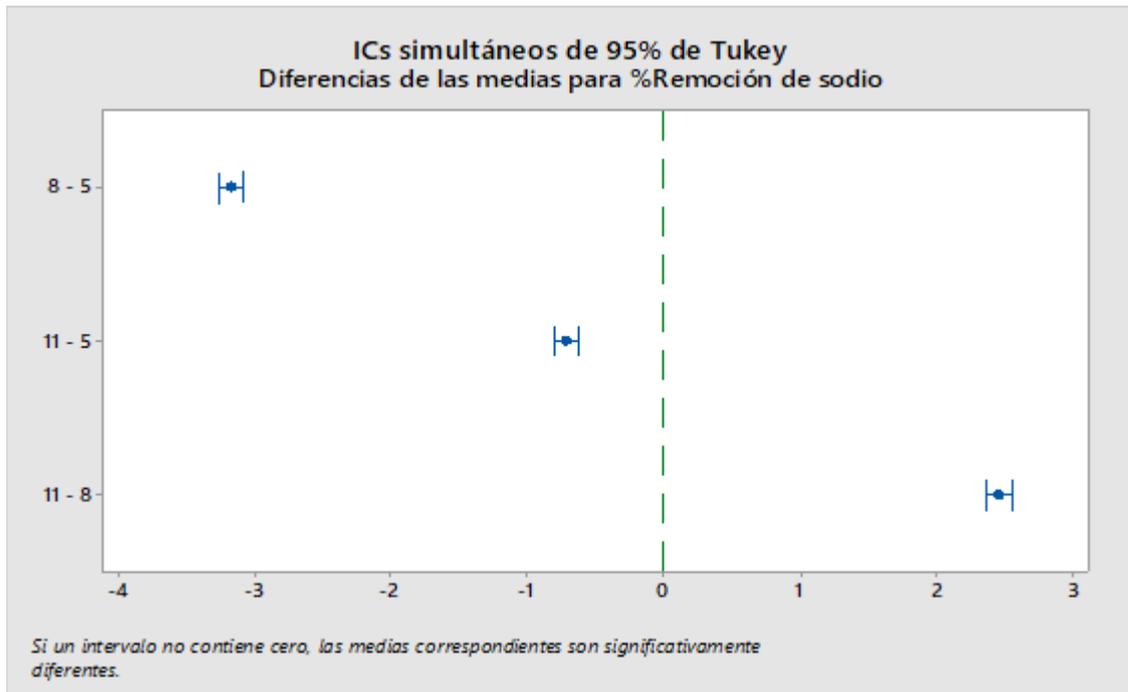


Figura 23. Diferencias de medias para remoción de sodio.

4.20. Remoción de potasio

Tabla 27

Remoción de potasio

pH	% Remoción de potasio		
	5	82.23	82.15
8	79.75	80.0	79.91
11	81.98	82.07	81.98

Tabla 28

Análisis de varianza para remoción de potasio

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	2	10.0482	5.02408	599.69	0.000
Error	6	0.0503	0.00838		
Total	8	10.0984			

Comparaciones en parejas de Tukey. Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%.

Tabla 29

Comparación de Tukey para remoción de potasio

pH	N	Media	Agrupación
5	3	82.2300	a
11	3	82.0100	a
8	3	79.8867	b

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes. Ics simultáneos de 95% de Tukey, tal como se aprecia en la gráfica de intervalos de % Remoción de potasio vs. pH.

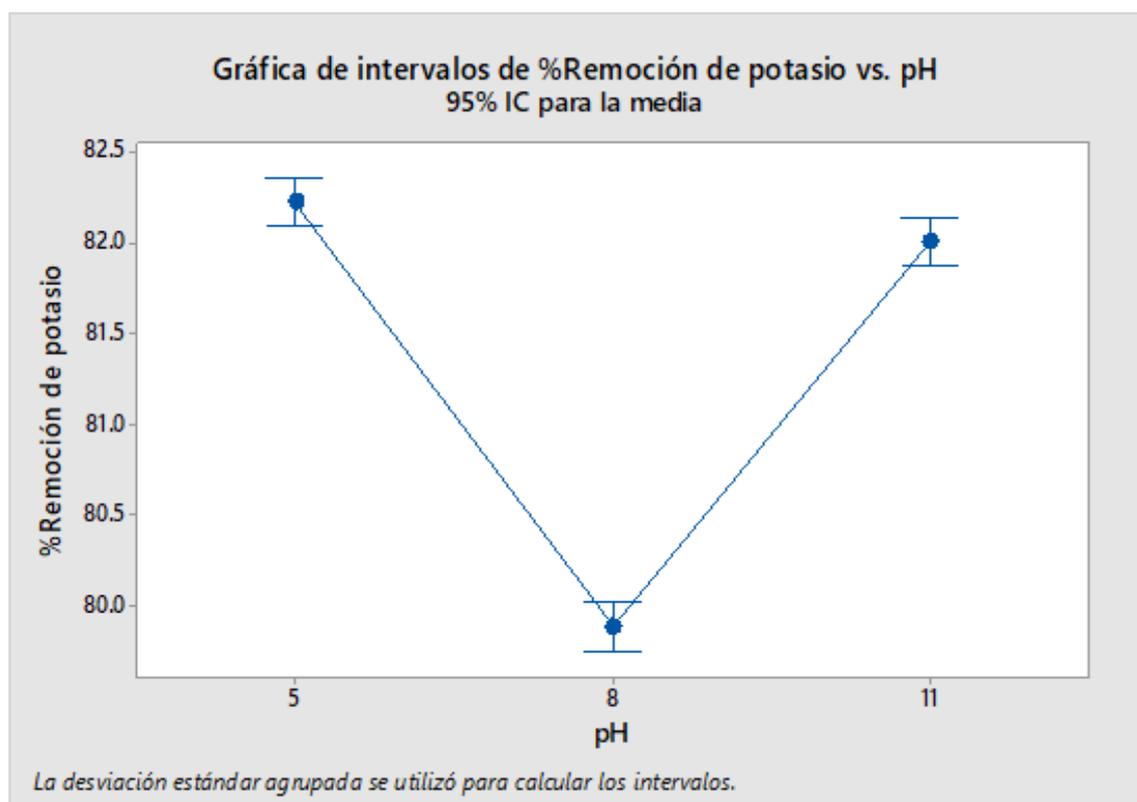


Figura 24. Porcentajes de remoción de potasio a diferentes pH

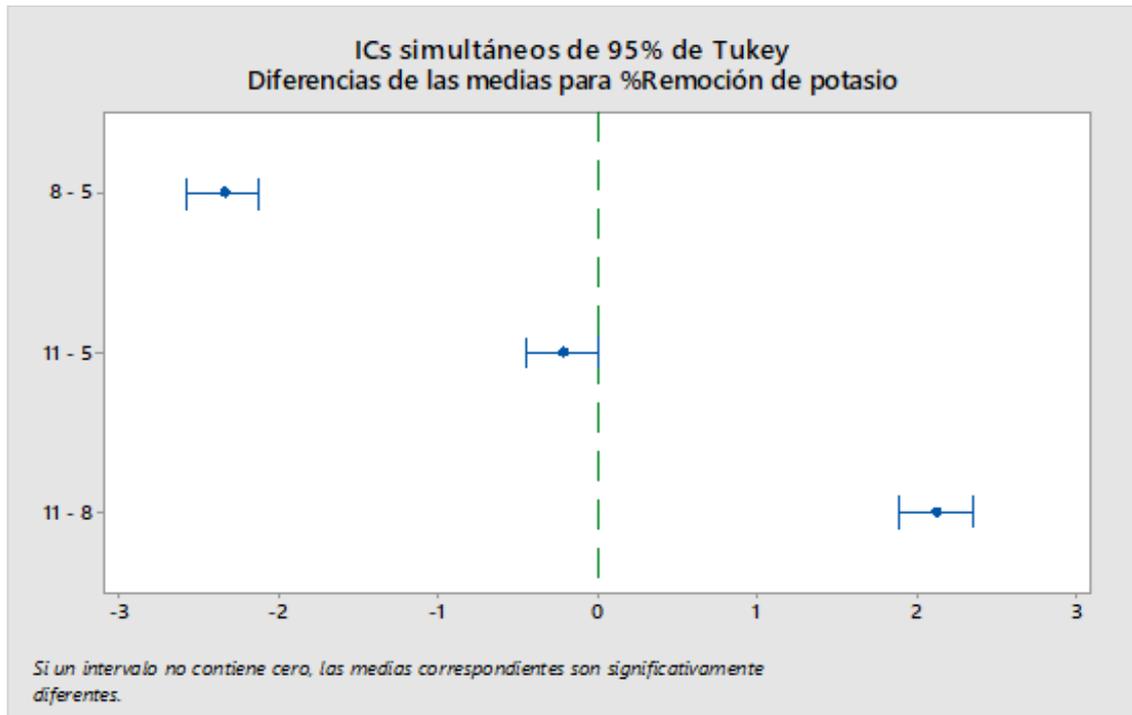


Figura 25. Diferencias de medias para remoción de potasio

4.21. Remoción de calcio

Tabla 30

Remoción de calcio

pH	% Remoción de calcio		
	5	28.30	21.13
8	97.16	96.45	95.74
11	99.65	99.57	99.65

Tabla 31

Análisis de varianza para remoción de calcio

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	2	10625.5	5312.73	1133.25	0.000
Error	6	28.1	4.69		
Total	8	10653.6			

Agrupar información utilizando el método de Tukey y una confianza de 95%.

Tabla 32

Comparación de Tukey para remoción de calcio

pH	N	Media	Agrupación
11	3	99.6233	a
8	3	96.450	a
5	3	25.20	b

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

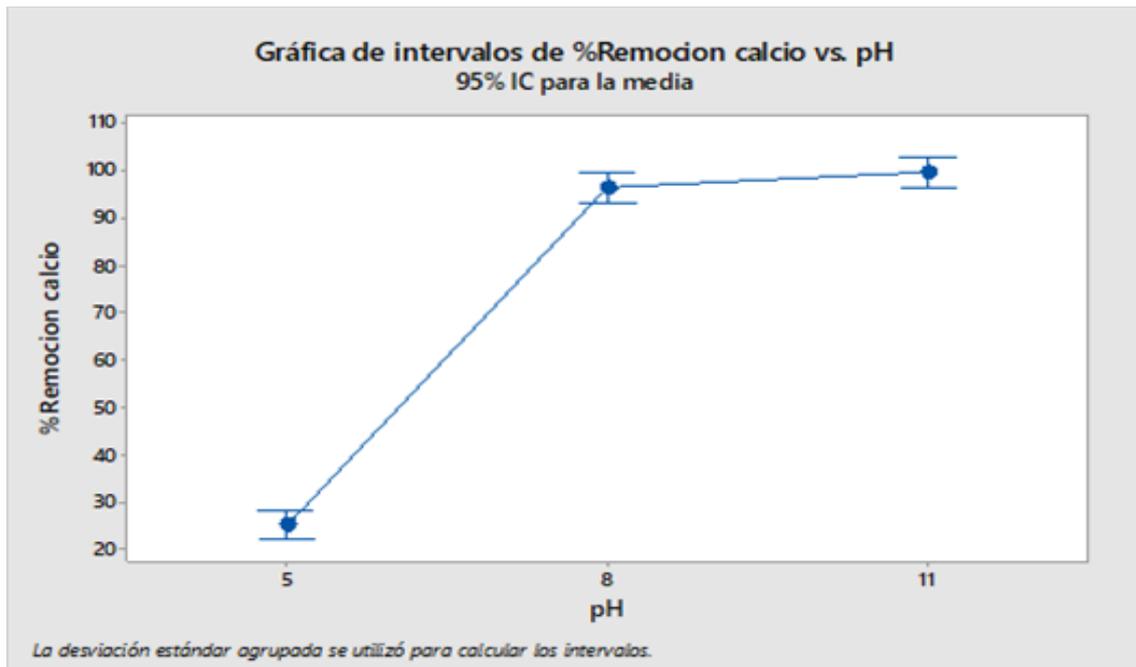


Figura 26. Porcentajes de remoción de calcio a diferentes pH

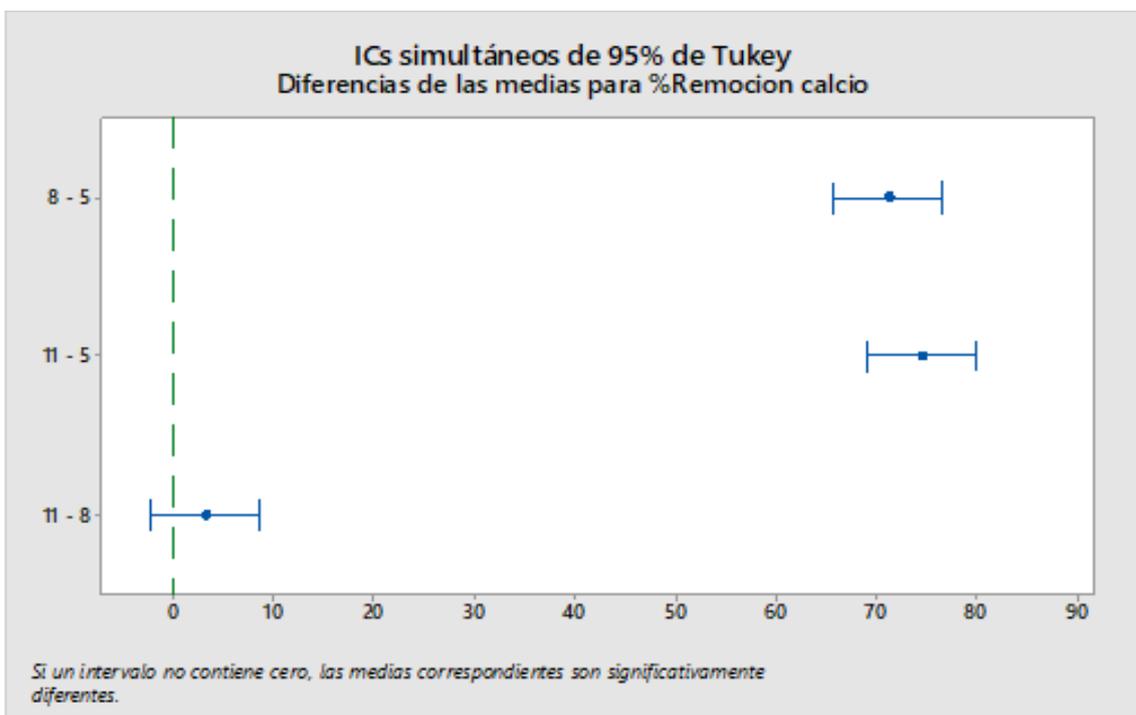


Figura 27. Diferencias de medias para remoción de calcio

4.22. Remoción de dióxido de silicio

Tabla 33

Remoción de dióxido de silicio

pH	% Remoción de dióxido de silicio		
5	86.62	86.57	86.46
8	86.67	87.45	87.09
11	98.43	98.95	97.91

Tabla 34

Análisis de varianza para remoción de dióxido de silicio

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	2	270.454	135.227	944.54	0.000
Error	6	0.859	0.143		
Total	8	271.313			

Tabla 35

Comparaciones en parejas de Tukey para remoción de dióxido de silicio

pH	N	Media	Agrupación
11	3	98.430	a
8	3	87.070	b
5	3	86.5500	b

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes

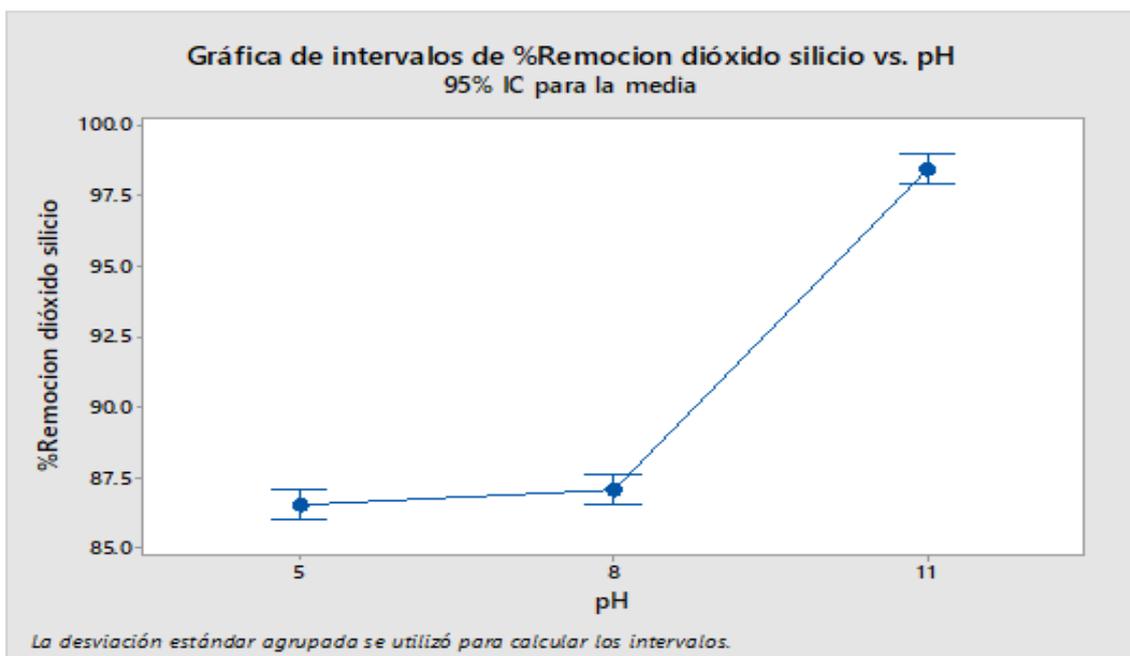


Figura 28. Porcentajes de remoción de dióxido de silicio a diferentes pH

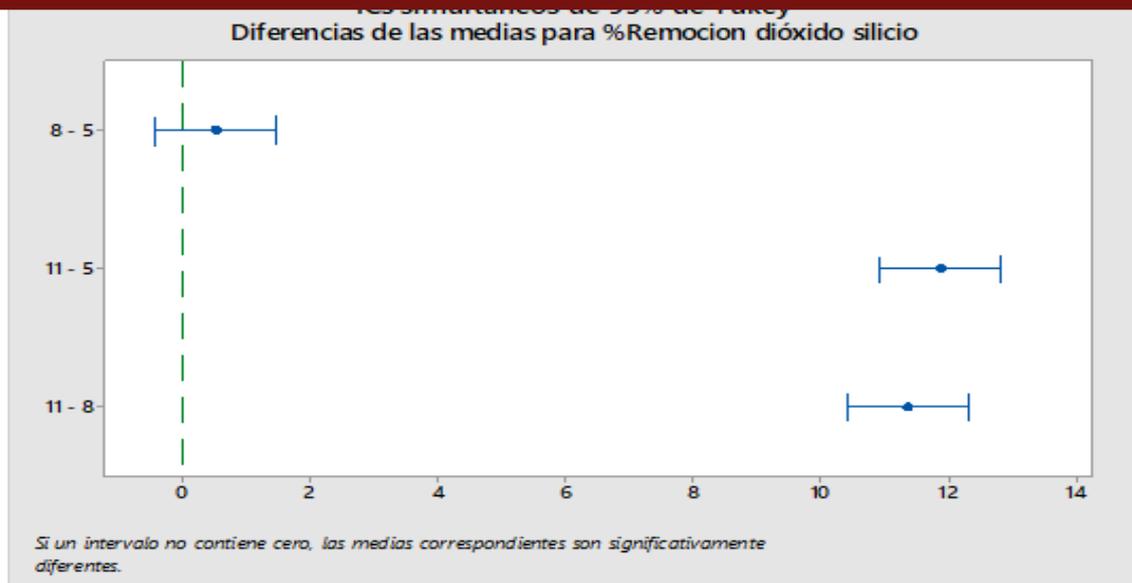


Figura 29. Diferencias de medias para remoción de dióxido de silicio

4.23. Remoción de uranio

Tabla 36

Remoción de uranio

pH	% Remoción de uranio		
5	58.79	54.66	50.54
8	83.51	79.39	83.51
11	99.92	99.88	99.92

Tabla 37

Análisis de varianza para remoción de uranio

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
pH	2	3117.52	1558.76	206.24	0.000
Error	6	45.35	7.56		
Total	8	3162.86			

Comparaciones de Tukey y agrupación de información con una confianza de 95%

Tabla 38

Comparación de Tukey para remoción de uranio

pH	N	Media	Agrupación
11	3	99.9067	a
8	3	82.14	b
5	3	54.66	c

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ICs simultáneos de 95% de Tukey, tal como se evidencia en la gráfica de intervalos de %Remoción de uranio vs. pH

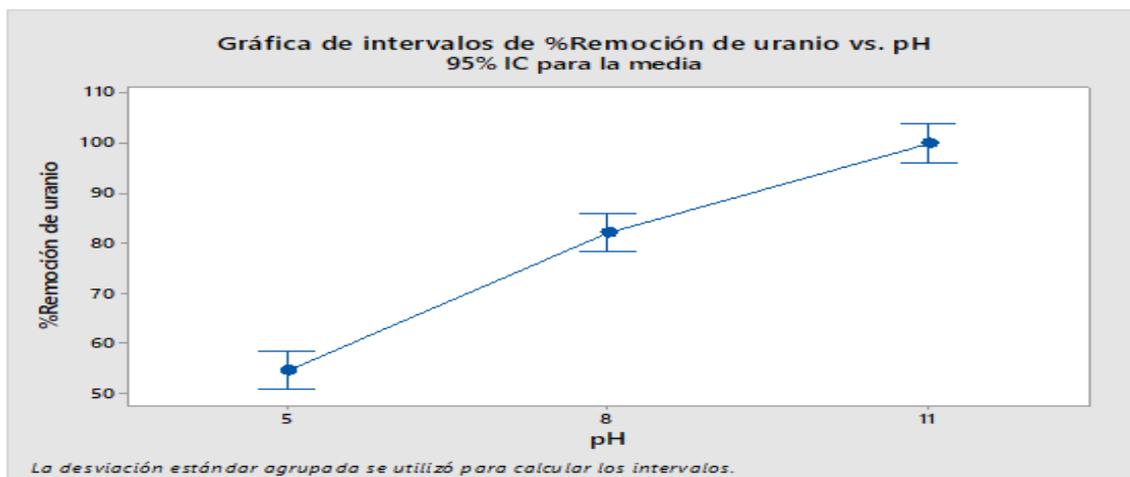


Figura 30. Porcentajes de remoción de uranio a diferentes pH

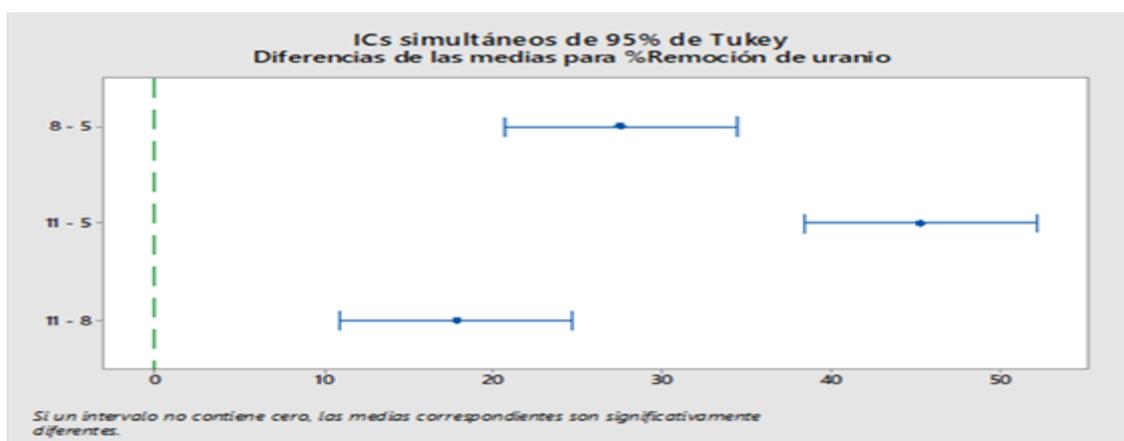


Figura 31. Diferencias de medias para remoción de uranio

4.24. Remoción de calcio por precipitación con oxalato de amonio

La concentración de calcio se incrementó en la etapa de precipitación con $\text{Ca}(\text{OH})_2$. El catión Ca^{2+} fue eliminado al 99.95% por precipitación con solución de oxalato de amonio (45 g/L) en caliente. La separación se realizó por filtración a través de bomba al vacío para separar el precipitado de oxalato de calcio de la solución que contiene litio. La presencia de calcio fue analizada por espectroscopia de emisión atómica con plasma de microondas (MP-AES).

Tabla 39

Remoción de impurezas principales de lixiviados de litio a pH 11

Elemento	Unidad	Lixiviado	Purificado	% Remoción
Al	mg/L	2150	15.3	99.29
Fe	mg/L	224	0.8	99.64
Mn	mg/L	29.9	0.074	99.75
Mg	mg/L	9.9	5.3	46.46
Ca	mg/L	14.1	0.04	99.95
Li	mg/L	1200	1030	6.36
U	mg/L	0.2426	0.0002	99.92
P	mg/L	64.8	0.1	99.85
K	mg/L	541	126	76.71
Na	mg/L	173	52.6	69.6
As	mg/L	2.29	<0.0001	100
B	mg/L	3.72	0.189	94.92
Be	mg/L	1.872	0.004	99.79
Cr	mg/L	0.3571	0.0014	99.61
SiO ₂	mg/L	257	0.3	99.88
Sn	mg/L	0.5	0.0231	95.38
Sr	mg/L	0.4947	0.0286	94.22
Zn	mg/L	6.141	0.066	98.93
Pb	mg/L	0.74908	0.03921	94.77
Sb	mg/L	0.0201	0.0054	73.13
Mo	mg/L	0.0394	0.0033	91.62
Co	mg/L	0.0228	0.0003	98.64

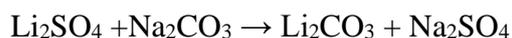
La Tabla 39, muestra los porcentajes de remoción de impurezas a partir de lixiviados de litio, se ha utilizado como agente precipitante lechada de cal (Ca(OH)₂), la mayoría de las impurezas han sido removidas más de 99% a pH 11.

4.25. Concentración por evaporación

La solución diluida de sulfato de litio se concentra por evaporación. La operación consiste básicamente en eliminar agua y concentrar litio a una determinada temperatura. La solución purificada fue concentrada de 1.2 g/L hasta 18.6 g/L de Li a temperatura de 80°C. El volumen final obtenida después de la operación de evaporación fue de 55 mL, lo que representa 94% de evaporación. Algunos elementos se cristalizaron (Na y K) y fueron eliminados por filtración al vacío con un embudo Büchner. La concentración de litio fue determinada por técnica de espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES).

4.26. Precipitación del carbonato de litio

Se utilizaron para el proceso de precipitación 100 mL de solución de Li_2SO_4 purificada y concentrada con una concentración de 18.6 g/L de Li. En un reactor de vidrio de tres bocas se añadió 100 mL de solución caliente de Na_2CO_3 al 16%, 20% y 24% a la solución concentrada de litio a temperatura de 95°C , a esta temperatura después de 60 min se formó un precipitado blanco de Li_2CO_3 . El precipitado se separó mediante filtración al vacío con un embudo Büchner (papel de filtro Grado 50, Whatman). y se lavó minuciosamente con agua dos a tres veces a temperatura de 95° para eliminar el Na_2SO_4 residual y el exceso de Na_2CO_3 . El precipitado de Li_2CO_3 se secó a 80°C durante 24 horas. La pureza de litio fue analizada por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplada inductivamente (ICP-OES) cuyo reporte indica 18.72% de litio en carbonato de litio. El carbonato de litio obtenido tuvo una pureza de 98.80%.



Cálculo de la cantidad de Na_2CO_3 para precipitación de Li_2CO_3

Peso molecular de $\text{Li}_2\text{SO}_4 = 109.94$ g/mol

Peso molecular de $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 106$ g/mol

Litio en solución purificada y concentrada = 18.6 g/L Li

Según la reacción química de precipitación se calcula la cantidad de Na_2CO_3 .



$$\frac{109.94 \text{ g } \text{Li}_2\text{SO}_4}{2 \times 7 \text{ g Li}} \times 18.6 \text{ g/L Li} = 146.06 \text{ g/L } \text{Li}_2\text{SO}_4$$

$$146.06 \text{ g/L } \text{Li}_2\text{SO}_4 \times 0.1 \text{ L} = 14.61 \text{ g } \text{Li}_2\text{SO}_4$$

$$\frac{106 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3}{109.94 \text{ g } \text{Li}_2\text{SO}_4} \times 14.61 \text{ g } \text{Li}_2\text{SO}_4 = 14.09 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3$$

En exceso 10% (1.41)

$14.09 + 1.41 = 15.50$ g de Na_2CO_3

Según la teoría indica que se debe agregar 290 g/L Na_2CO_3 para precipitar carbonato de litio, entonces para 100 mL de solución se requiere 29 g de Na_2CO_3 . Por lo tanto, para diseño experimental se considera rangos de: 16%, 20% y 24%.

4.27. Diseño factorial de dos factores para el proceso de precipitación

Se estudia el rendimiento de un proceso químico de precipitación de carbonato de litio. Se considera que las dos variables más importantes son la concentración de carbonato de sodio y temperatura. Para el cual se selecciona tres niveles de cada factor y se llevó a cabo un experimento factorial con dos réplicas. Los datos del rendimiento de reacción química o conversión se presentan en la tabla siguiente:

Tabla 40

Resultados de rendimiento de reacción de precipitación

Carbonato de sodio (%)	Temperatura (°C)		
	85	90	95
16	86.15%	90.02%	90.22%
	85.74%	89.81%	90.53%
20	87.47%	90.73%	91.04%
	87.07%	90.12%	90.43%
24	88.39%	91.34%	92.46%
	87.78%	91.14%	92.26%

4.28. Análisis de varianza para precipitación de carbonato de litio

Tabla 41

Análisis de varianza para precipitación de carbonato de litio

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: Carbonato sodio	9.90083	1	9.90083	87.76	0.0000
B: Temperatura	49.3696	1	49.3696	437.61	0.0000
AA	0.124844	1	0.124844	1.11	0.3154
AB	0.0120125	1	0.0120125	0.11	0.7503
BB	7.82134	1	7.82134	69.33	0.0000
bloques	0.4802	1	0.4802	4.26	0.0635
Error total	1.24098	11	0.112816		
Total (corregido)	68.9498	17			

R-cuadrada = 98.2002 por ciento

R-cuadrada (ajustada por g.l.) = 97.2185 por ciento

Error estándar del est. = 0.335881

Error absoluto medio = 0.247407

Estadístico Durbin-Watson = 2.24429 (P=0.6260)

Autocorrelación residual de Lag 1 = -0.145778

La Tabla 41, ANOVA particiona la variabilidad de rendimiento en partes separadas para cada uno de los efectos. Entonces la prueba de 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 98.2002% de la variabilidad en rendimiento. El estadístico R-cuadrada ajustada, que es más adecuado para comparar modelos con diferente número de variables independientes, es 97.2185%. El error estándar del estimado muestra que la desviación estándar de los residuos es 0.335881. Puesto que el valor-P es mayor que 5.0%, no hay indicación de autocorrelación serial en los residuos con un nivel de significancia del 5.0%. El carbonato de sodio y la temperatura de lixiviación son significativos al 100%.

Tabla 42

Coefficiente de regresión para rendimiento de precipitación

Coefficiente	Estimado
constante	-402.774
A: Carbonato sodio	-0.0402083
B: Temperatura	10.5124
AA	0.0110417
AB	-0.0019375
BB	-0.0559333

La ecuación del modelo matemático ajustado es: $\text{Rendimiento} = -402.774 - 0.0402083 \cdot \text{Carbonato sodio} + 10.5124 \cdot \text{Temperatura} + 0.0110417 \cdot \text{Carbonato sodio}^2 - 0.0019375 \cdot \text{Carbonato sodio} \cdot \text{Temperatura} - 0.0559333 \cdot \text{Temperatura}^2$.

4.29. Optimización para precipitación de carbonato de litio

Meta: maximizar Rendimiento

Valor óptimo = 92.20%

Tabla 43

Valores óptimos de rendimiento de precipitación

Factor	Bajo	Alto	Óptimo
Carbonato sodio	16.0	24.0	24.0
Temperatura	85.0	95.0	95.0

La Tabla 43, muestra la combinación de los niveles de los factores, la cual maximiza rendimiento sobre la región indicada. Los valores óptimos encontrados en la precipitación de carbonato de litio son: Carbonato de sodio 24% y temperatura 95°C.

Bajo estas condiciones se obtuvo la eficiencia de conversión de 92%. La eficiencia de conversión obtenida es menor comparado con lo obtenido por Chen *et al.* (2011), quien reporta una eficiencia de 94%. Cuando la relación Na/Li es de 1.25, aumenta drásticamente y se puede obtener una mayor eficiencia de conversión.

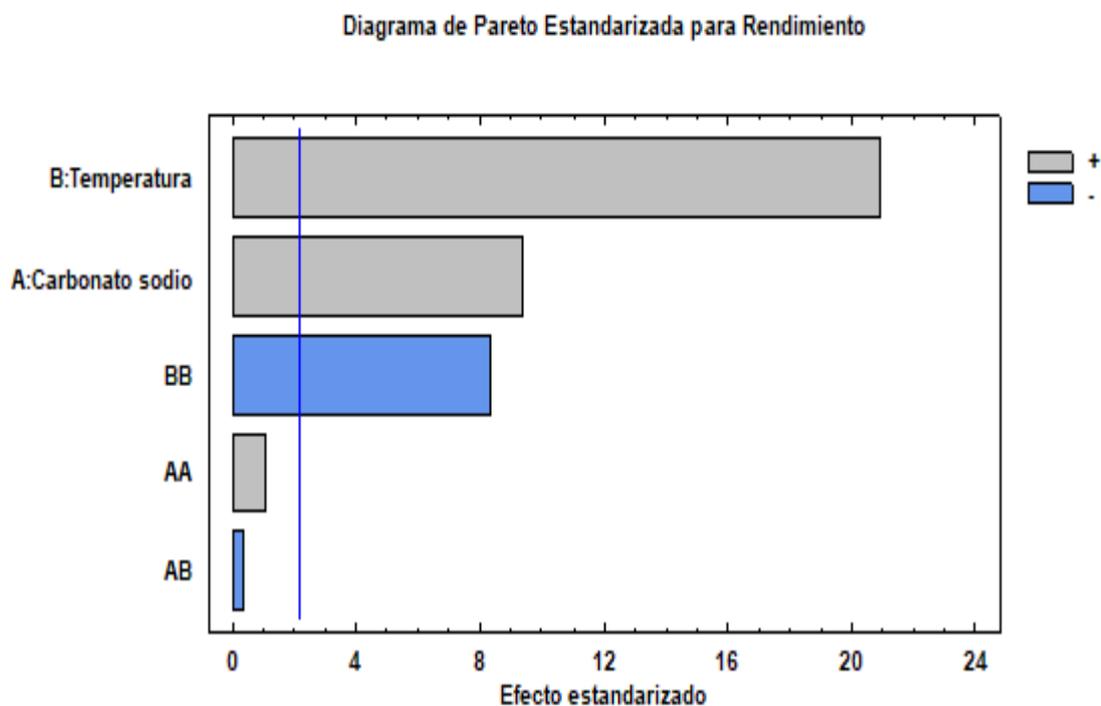


Figura 32. Diagrama de pareto para precipitación de carbonato de litio

La Figura 32, muestra efectos principales en la precipitación de carbonato de litio. La temperatura (B) y carbonato de litio (A) son significativos y afectan directamente en el proceso de precipitación, seguido de interacciones BB.

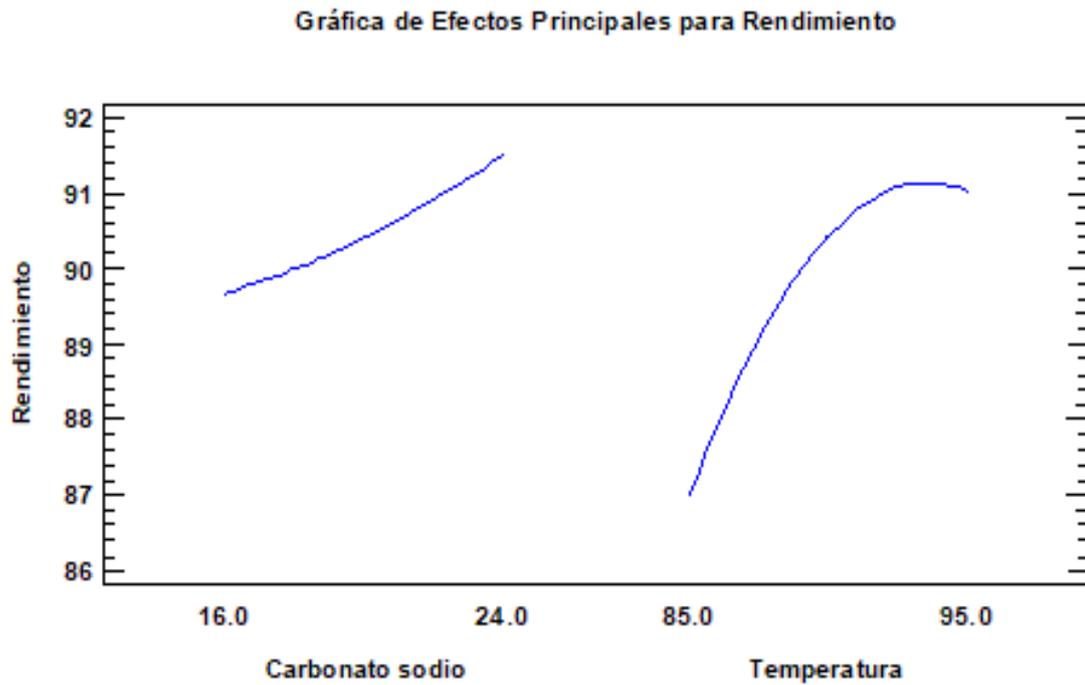


Figura 33. Efectos principales para precipitación de carbonato de litio

La Figura 33, muestra que en el rango de concentraciones de 16 a 24% de carbonato de sodio aumenta el rendimiento de precipitación de igual forma para rango de temperatura de 85 a 95°C también aumenta, pero con ligera disminución a mayor temperatura.

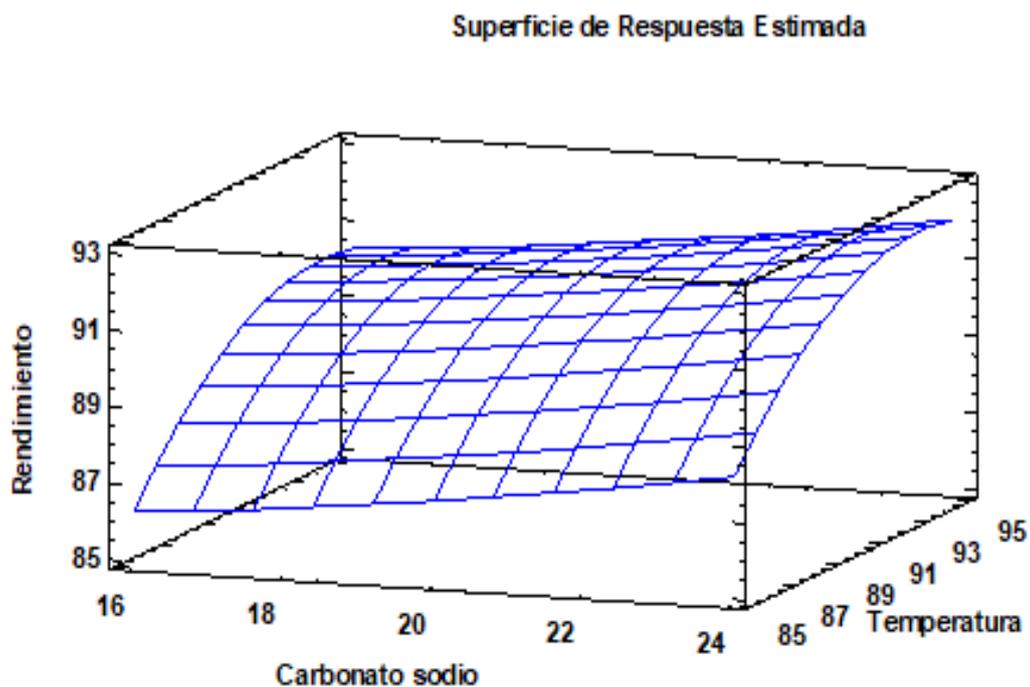


Figura 34. Superficie de respuesta estimada para precipitación de carbonato de litio

La Figura 34, muestra superficie de respuesta estimada, para concentración de carbonato de sodio al 24% y temperatura de 95°C, el rendimiento de precipitación de carbonato de litio es de aproximadamente 92%.

4.30. Cálculo de rendimiento de reacción

Peso molecular de $Li_2SO_4 = 109.94$ g/mol

Peso molecular de $Na_2CO_3 = 106$ g/mol

Peso molecular de $Li_2CO_3 = 73.891$ g/mol

Concentración de litio = 18.6 g/L de Li (en solución purificada y concentrada)

Cantidad de carbonato de litio obtenido en la precipitación = 8.46 g (práctico)

$$\frac{109.94 \text{ g } Li_2SO_4}{2 \times 7 \text{ g Li}} \times 18.6 \text{ g/L Li} = 146.06 \text{ g/L } Li_2SO_4$$

$$\frac{73.891 \text{ g } Li_2CO_3}{109.94 \text{ g } Li_2SO_4} \times 146.06 \text{ g/L } Li_2SO_4 = 98.17 \text{ g/L } Li_2CO_3$$

Para 100 mL de solución purificada y concentrada de tiene:

$$98.17 \text{ g/L } Li_2CO_3 \times 0.1 \text{ L} = 9.82 \text{ g } Li_2CO_3 \text{ (teórico)}$$

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

$$\text{Rendimiento reacción} = \frac{8.46 \text{ g}}{9.82 \text{ g}} \times 100 = 86.15\% \text{ conversión}$$

4.31. Cálculo de pureza de carbonato de litio

Tabla 44

Resultados de análisis elemental de Li_2CO_3

Elemento	Unidad	Cantidad
Li	% w/w	18.72
Na	% w/w	0.06
K	% w/w	0.02
Al	% w/w	0.30
Ca	% w/w	0.10
Mg	% w/w	0.01
Mn	% w/w	0.03

La Tabla 44, muestra los resultados de análisis elemental de carbonato de litio. El precipitado de carbonato de litio (Li_2CO_3) contiene 18.72% de Li, que expresado en porcentaje de carbonato de litio es 98.80%.

El litio fue analizado por espectroscopia de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Este valor es relativamente menor con lo obtenido por (Ibarra-Gutiérrez et al., 2021), quien sostuvo una eficiencia de 99.5%.

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

Cálculo de pureza de carbonato de litio

$$\frac{73.891g \text{Li}_2\text{CO}_3}{2 \times 7g \text{Li}} \times 18.72\% \text{Li} = 98.80\% \text{Li}_2\text{CO}_3$$

La pureza de carbonato de litio obtenido es comparable con lo que obtuvo carbonato de litio grado técnico con una pureza de 98.84% (Yates, 2006).

Según resultados reportados por Chen *et al.* (2011), la pureza del carbonato de litio alcanzó hasta el 99.6%. este valor es relativamente mayor a 98,80% de carbonato de litio obtenido en trabajo de investigación realizada.

Sin embargo, Choubey *et al.* (2016) purificó la pureza a grado electroquímico, el Li_2CO_3 de grado técnico se somete a carbonatación con CO_2 gaseoso a temperatura y presión elevadas para solubilizar el litio como LiHCO_3 .

Luego, se calienta LiHCO_3 a 90°C para precipitar litio como Li_2CO_3 en donde obtuvo con pureza del 99.95%. Mediante este proceso se puede elevar la pureza de carbonato de litio obtenido a partir de mineral en roca del Yacimiento Falchani Macusani Puno.

CONCLUSIONES

- a. Se obtuvo un lixiviado de sulfato de litio por autoclave bajo las condiciones de alta temperatura (125°C) y alta presión (0.2MPa), con un rendimiento de extracción de 92% y por el método de tostación de mineral de litio con ácido sulfúrico concentrado a temperatura de 250°C , el rendimiento de extracción alcanzó al 93% de litio.
- b. En la purificación con lechada de cal (40 g/L) se logró remover las impurezas de Al, Fe, Mn, Mg, U y SiO_2 al 99.92% en promedio a pH 11, mientras que el calcio con adición de oxalato de amonio se removió al 99.95%, la solución purificada se concentró por evaporación de 1.20 a 18.6 g/L de litio, en esta operación fueron separadas las sales de sodio y potasio.
- c. Por precipitación química con carbonato de sodio a temperatura de 95°C , se obtuvo como producto final el carbonato de litio grado técnico con una pureza de 98.80%.

RECOMENDACIONES

- a. El mineral de Macusani – Puno tiene baja ley en litio, para elevar su ley requiere previa concentración por flotación.
- b. Los lixiviados de litio en solución ácida contiene rubidio (Rb) y cesio (Cs), por lo que se debe separar y obtener como subproducto.
- c. El Rb y Cs se encuentran en mayor concentración asociada al mineral de litio, por lo tanto, se puede obtener como subproducto en el proceso de tratamiento.
- d. Utilizar tecnología de resinas de intercambio iónico, para concentrar y purificar litio
- e. Utilizar otros lixiviantes inorgánicos, a fin de comparar costos de operación y eficiencia de extracción.
- f. Realizar las pruebas de extracción de litio, con compuestos orgánicos.

BIBLIOGRAFÍA

- Abdullah, A. A., Oskierski, H. C., Altarawneh, M., Senanayake, G., Lumpkin, G., & Dlugogorski, B. Z. (2019). Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination. *Minerals Engineering*, *140*, 105883. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105883>
- Aylmore, M. G., Merigot, K., Rickard, W. D. A., Evans, N. J., McDonald, B. J., Catovic, E., & Spitalny, P. (2018). Assessment of a spodumene ore by advanced analytical and mass spectrometry techniques to determine its amenability to processing for the extraction of lithium. *Minerals Engineering*, *119*, 137–148. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.01.010>
- Bale, M. D., & May, A. V. (1989). Processing of ores to produce tantalum and lithium. *Minerals Engineering*, *2*(3), 299–320. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0892-6875\(89\)90001-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0892-6875(89)90001-0)
- Bulatovic, S. M. (2015). *Chapter 28 - Beneficiation of Lithium Ores* (S. M. B. T.-H. of F. R. C. Bulatovic Theory and Practice (ed.); pp. 41–56). Elsevier. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53083-7.00028-2>
- Cabello, J. (2021). Lithium brine production, reserves, resources and exploration in Chile: An updated review. *Ore Geology Reviews*, *128*, 103883. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2020.103883>
- Cantarelli, M. Á., Camiña, J. M., Pettenati, E. M., Marchevsky, E. J., & Pellerano, R. G. (2011). Trace mineral content of Argentinean raw propolis by neutron activation analysis (NAA): Assessment of geographical provenance by chemometrics. *LWT - Food Science and Technology*, *44*(1), 256–260. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.lwt.2010.06.031>
- Chandrasekaran, A., & Ravisankar, R. (2019). Potential ecological risk assessment in soils of Yelagiri hill, Tamil Nadu using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) technique. *Applied Radiation and Isotopes*, *147*, 76–82. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2019.01.009>
- Chaves, C., Pereira, E., Ferreira, P., & Guerner Dias, A. (2021). Concerns about lithium extraction: A review and application for Portugal☆. *The Extractive Industries and*

- Society*, 8(3), 100928. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.100928>
- Chen, Y., Tian, Q., Chen, B., Shi, X., & Liao, T. (2011). Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process. *Hydrometallurgy*, 109(1), 43–46. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.05.006>
- Choubey, P. K., Kim, M., Srivastava, R. R., Lee, J., & Lee, J.-Y. (2016). Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89, 119–137. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010>
- Garrett, D. E. (2004). *Part 2 - Calcium Chloride* (D. E. B. T.-H. of L. and N. C. C. Garrett (ed.); pp. 237–457). Academic Press. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-012276152-2/50038-4>
- Gasafi, E., & Pardemann, R. (2020). Processing of spodumene concentrates in fluidized-bed systems. *Minerals Engineering*, 148, 106205. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106205>
- Grosjean, C., Miranda, P. H., Perrin, M., & Poggi, P. (2012). Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1735–1744. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.11.023>
- Gu, G., & Gao, T. (2021). Sustainable production of lithium salts extraction from ores in China: Cleaner production assessment. *Resources Policy*, 74, 102261. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2021.102261>
- Ibarra-Gutiérrez, S., Bouchard, J., Laflamme, M., & Fytas, K. (2021). Project economics of lithium mines in Quebec: A critical review. *The Extractive Industries and Society*, 100984. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.exis.2021.100984>
- Jiang, S., Zhang, L., Li, F., Hua, H., Liu, X., Yuan, Z., & Wu, H. (2020). Environmental impacts of lithium production showing the importance of primary data of upstream process in life-cycle assessment. *Journal of Environmental Management*, 262, 110253. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110253>

- Khan, Y. (2011). Element content analysis of plants of genus *Ficus* using atomic absorption spectrometer. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 5(3), 317–321. <https://doi.org/10.5897/AJPP10.339>
- Kim-Yen Phan-Thien a, Graeme C. Wright b, N. A. L. a. (2012). Inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) and -optical emission spectroscopy (ICP-OES) for determination of essential minerals in closed acid digestates of peanutsle. *Food Chemistry*, 134, 453–460.
- Kuang, G., Liu, Y., Li, H., Xing, S., Li, F., & Guo, H. (2018). Extraction of lithium from β -spodumene using sodium sulfate solution. *Hydrometallurgy*, 177, 49–56. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.02.015>
- Le Houx, J., & Kramer, D. (2021). X-ray tomography for lithium ion battery electrode characterisation — A review. *Energy Reports*, 7, 9–14. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.egy.2021.02.063>
- Li, H., Eksteen, J., & Kuang, G. (2019). Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives – A review. *Hydrometallurgy*, 189, 105129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105129>
- Liu, H., & Azimi, G. (2021). Process analysis and study of factors affecting the lithium carbonate crystallization from sulfate media during lithium extraction. *Hydrometallurgy*, 199, 105532. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105532>
- London, D. (2018). Ore-forming processes within granitic pegmatites. *Ore Geology Reviews*, 101, 349–383. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.04.020>
- Maneta, V., & Baker, D. R. (2019). The potential of lithium in alkali feldspars, quartz, and muscovite as a geochemical indicator in the exploration for lithium-rich granitic pegmatites: A case study from the spodumene-rich Moblan pegmatite, Quebec, Canada. *Journal of Geochemical Exploration*, 205, 106336. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2019.106336>
- Meng, F., McNeice, J., Zadeh, S. S., & Ghahreman, A. (2021). Review of lithium production and recovery from minerals, brines, and lithium-ion batteries. *Mineral*

- Processing and Extractive Metallurgy Review, 42(2), 123–141.
- Montgomery, C. D. (2002). *Diseño y análisis de experimentos*.
- Moosavi, A., Ljung, A.-L., & Lundström, T. S. (2021). Design considerations to prevent thermal hazards in cylindrical lithium-ion batteries: An analytical study. *Journal of Energy Storage*, 38, 102525. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102525>
- Moreno, G. (2018). No TitleEvaluación de nanomateriales SiO₂-TiO₂ para el desarrollo y optimización del Generador 99Mo/99mTc en Medicina Nuclear. *Tesis*.
- Mulwanda, J., Senanayake, G., Oskierski, H., Altarawneh, M., & Dlugogorski, B. Z. (2021). Leaching of lepidolite and recovery of lithium hydroxide from purified alkaline pressure leach liquor by phosphate precipitation and lime addition. *Hydrometallurgy*, 201, 105538. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105538>
- Phan-Thien, K.-Y., Wright, G. C., & Lee, N. 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 (*Arachis hypogaea* L.). *Food Chemistry*, 134(1), 453–460.
- Quinteros-Condoretty, A. R., Albareda, L., Barbiellini, B., & Soyer, A. (2020). A Socio-technical Transition of Sustainable Lithium Industry in Latin America. *Procedia Manufacturing*, 51, 1737–1747. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.promfg.2020.10.242>
- Rodríguez, M., Rosales, G., & Ruíz, M. (2010). Ensayos preliminares de lixiviación de β -espodumeno en un autoclave de laboratorio. *X Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Salta, Argentina*.
- Rosales, G. D., Resentera, A. C. J., Gonzalez, J. A., Wuilloud, R. G., & Rodriguez, M. H. (2019). Efficient extraction of lithium from β -spodumene by direct roasting with NaF and leaching. *Chemical Engineering Research and Design*, 150, 320–326. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.08.009>
- Rosales, G. D., Ruiz, M. del C., & Rodriguez, M. H. (2014). Novel process for the

- extraction of lithium from β -spodumene by leaching with HF. *Hydrometallurgy*, 147–148, 1–6. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.009>
- Tadesse, B., Makuei, F., Albijanic, B., & Dyer, L. (2019). The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*, 131, 170–184. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.023>
- Vanderbruggen, A., Gugala, E., Blannin, R., Bachmann, K., Serna-Guerrero, R., & Rudolph, M. (2021). Automated mineralogy as a novel approach for the compositional and textural characterization of spent lithium-ion batteries. *Minerals Engineering*, 169, 106924. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106924>
- Vieceli, N., Nogueira, C. A., Pereira, M. F. C., Durão, F. O., Guimarães, C., & Margarido, F. (2018). Recovery of lithium carbonate by acid digestion and hydrometallurgical processing from mechanically activated lepidolite. *Hydrometallurgy*, 175, 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.022>
- Wang, W., Chen, W., & Liu, H. (2019). Hydrometallurgical preparation of lithium carbonate from lithium-rich electrolyte. *Hydrometallurgy*, 185, 88–92. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.013>
- Wang, X., Hu, H., Liu, M., Li, Y., Tang, Y., Zhuang, L., & Tian, B. (2021). Comprehensive utilization of waste residue from lithium extraction process of spodumene. *Minerals Engineering*, 170. <https://doi.org/10.1016/J.MINENG.2021.106986>
- Yates, J. (2006). No Title. *Chemical Engineering Research and Design*, 84(5), 416. <https://doi.org/https://doi.org/10.1205/cherd.br.0605>
- Yelatontsev, D., & Mukhachev, A. (2021). Processing of lithium ores: Industrial technologies and case studies – A review. *Hydrometallurgy*, 201, 105578. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105578>

ANEXOS

Anexo 1. Precipitación y remoción de metales.

Carbonato de sodio (%)	Temperatura (°C)		
	85	90	95
16	8.46 g	8.84 g	8.86 g
	8.42 g	8.82 g	8.89 g
20	8.59 g	8.91 g	8.95 g
	8.55 g	8.95 g	8.88 g
24	8.68 g	8.97 g	9.08 g
	8.62 g	8.95 g	9.06 g

pH	Remoción de aluminio (mg/L)		
5	56.10	56.40	56.00
8	1.50	1.43	1.49
11	0.80	0.76	0.83

pH	Remoción de hierro (mg/L)		
5	2.70	2.62	2.67
8	0.80	0.71	0.74
11	0.01	0.01	0.01

pH	Remoción de manganeso (mg/L)		
5	13.48	13.11	13.41
8	8.06	7.90	8.12
11	0.02	0.01	0.03

pH	Remoción de manganeso (mg/L)		
5	14.90	14.82	14.86
8	15.40	15.20	15.34
11	2.20	2.10	2.30

pH	Remoción de sodio (mg/L)		
5	73.50	73.20	73.45
8	86.30	86.0	86.20
11	76.40	76.10	76.30

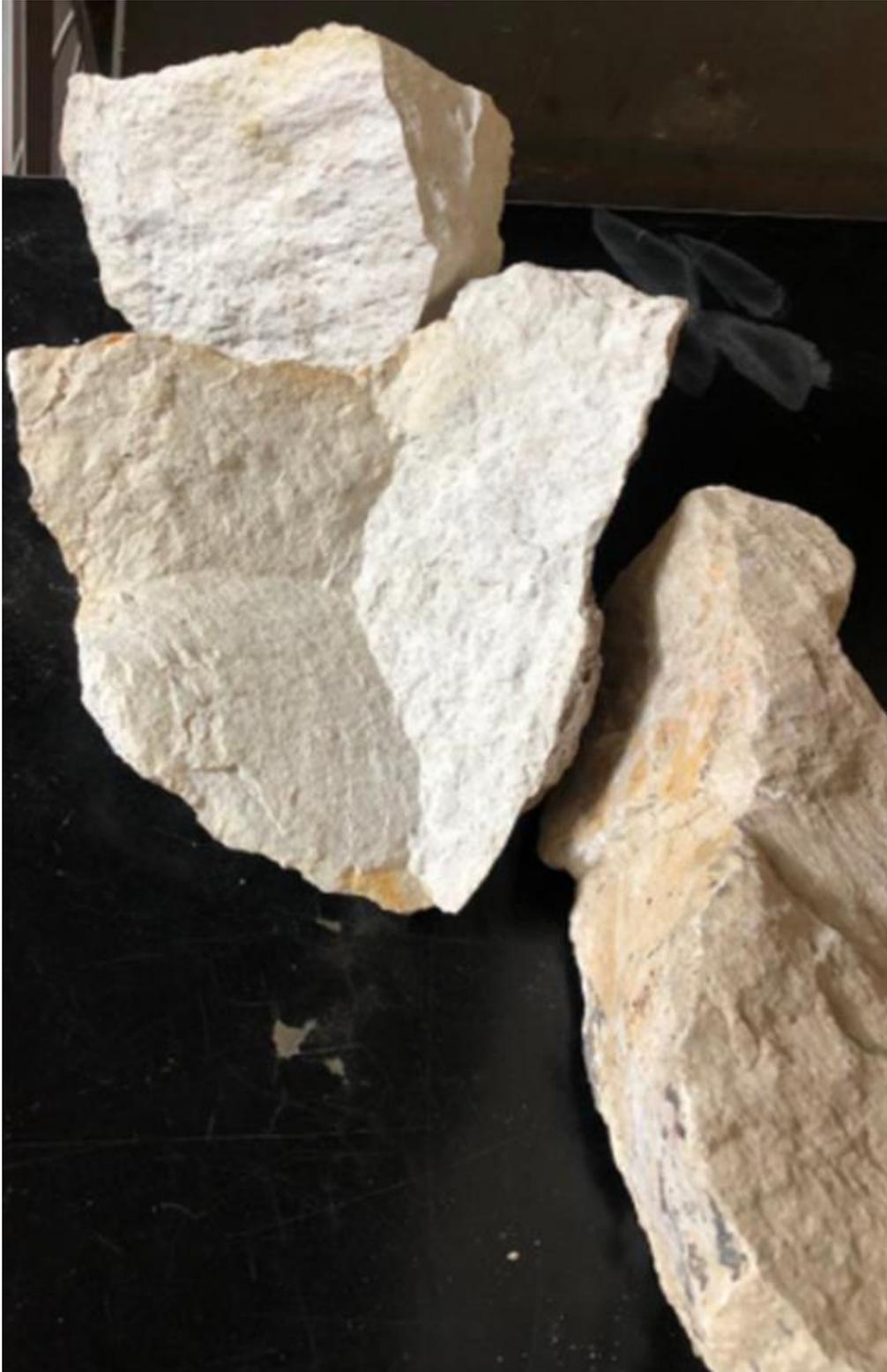
pH	Remoción de potasio (mg/L)		
5	215	216	214
8	245	242	243
11	218	217	218

pH	Remoción de calcio (mg/L)		
5	10.11	11.12	10.41
8	0.40	0.50	0.60
11	0.05	0.06	0.05

pH	Remoción de dióxido silicio (mg/L)		
5	2.56	2.57	2.59
8	2.55	2.40	2.47
11	0.30	0.20	0.40

pH	Remoción de uranio (mg/L)		
5	0.10	0.11	0.12
8	0.04	0.05	0.04
11	0.0002	0.0003	0.0002

Anexo 2. Panel fotográfico



Mineral de Litio



Trituración de mineral



Mineral triturado



Equipo pulverizador de anillos



Mineral en pulverizador de anillos



Mineral pulverizado



Cuarteo del mineral



Tamizado de mineral



Análisis de Litio por espectroscopía de emisión atómica (ICP-OES)



Lixiviación de mineral de litio en autoclave



Lixiviados de litio



Purificación de lixiviados por precipitación con cal



Precipitado de impurezas a diferentes pH



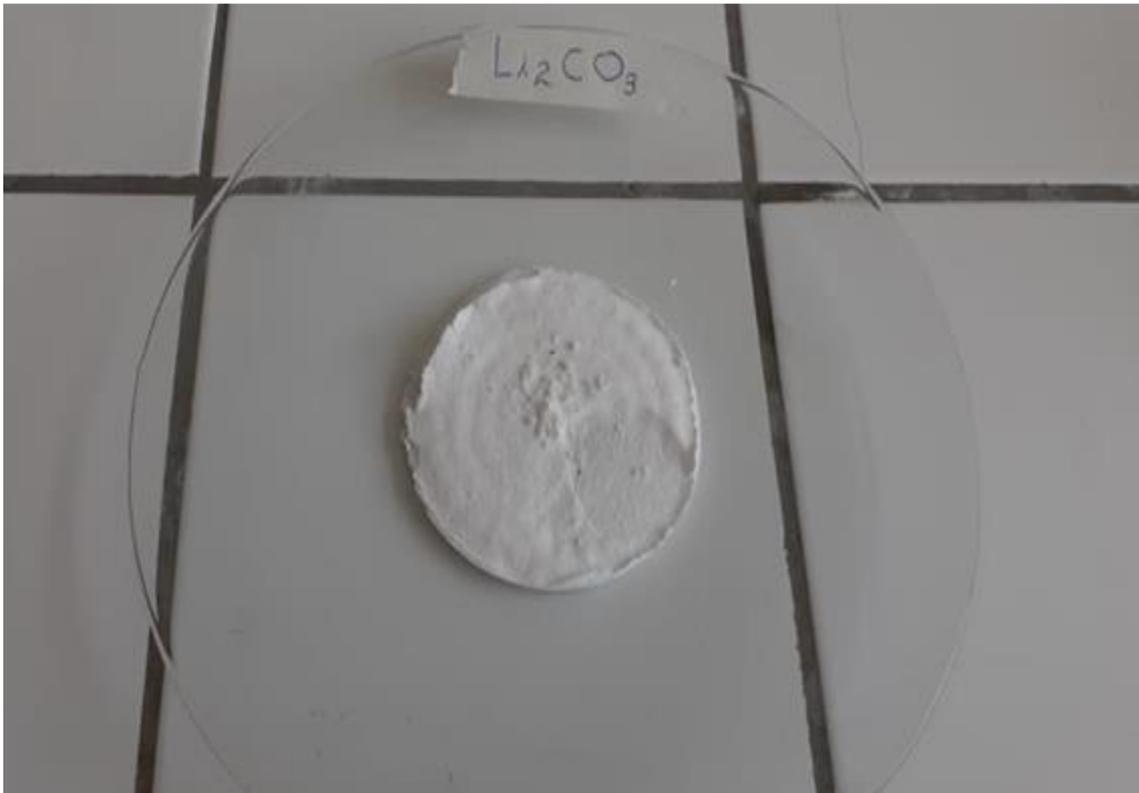
Equipo de filtración al vacío.



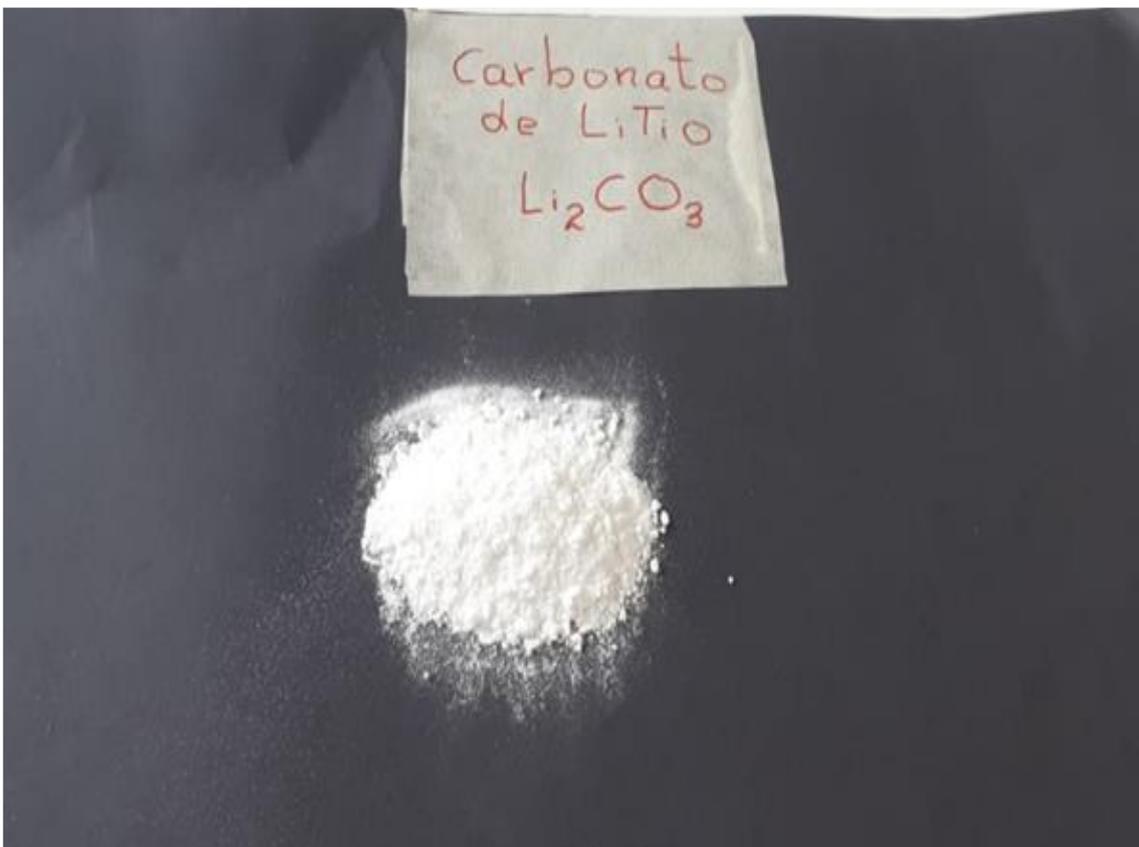
Separación de calcio y magnesio por precipitación



Equipo para precipitación de carbonato de litio



Precipitado de carbonato de litio.



Carbonato de litio obtenido.

Anexo 3. Informes de análisis de litio.



LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL
ORGANISMO DE ACREDITACIÓN INACAL - DA
CON REGISTRO N° LE 022



Página 1 de 10

INFORME DE ENSAYO N° JUL0041M01.R21

Solicitante :	GERMAN QUILLE CALIZAYA
Dirección :	Jr. Benjamin Pacheco Vargas N° 405 Puno Puno Puno
Solicitado por :	German Quille Calizaya
Referencia :	Solicitud de análisis del 01/07/2021
Proyecto / Prospecto :	Trabajo de Investigación
Tipo(s) de Muestra(s) :	Exploración Geoquímica
Estado de la Muestra :	Se recibió la muestra tipo pupa en sobre de papel.
Número de muestras :	1
Fecha de Recepción :	Lunes, 05 de Julio de 2021
Lugar de Recepción :	Juliaca, Puno
Fecha de Ejecución de Ensayo :	2021-07-05 al 2021-07-12
Fecha de reporte :	Lunes, 12 de Julio 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, 12 de Julio de 2021

EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANCCIONADO CONFORME A LA LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE

Prohibida la reproducción total o parcial de este informe, sin autorización escrita de CERTIMIN S.A.
Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.



LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO
DE ACREDITACIÓN INACAL - DA CON REGISTRO N° LE 022



INFORME DE ENSAYO
N° JUL0041M01.R21
12-Jul.-2021

Registro N°LE-022

EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANCIONADO CONFORME A LA LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE.

Muestras		Elementos													
N°	Codigo de Servicio Elemento Unidad Limite Inferior Limite Superior	G0176 Ga Ppm 0.09 10000	G0176 Ge Ppm 0.1 10000	G0176 Hf Ppm 0.08 500	G0176 In Ppm 0.1 500	G0176 K %	G0176 La Ppm 0.1 10000	G0176 Li Ppm 10000	G0176 Mg %	G0176 Mn Ppm 2 10000	G0176 Mo Ppm 0.05 10000	G0176 Na %	G0176 Nb Ppm 0.2 10000	G0176 Ni Ppm 0.1 10000	G0176 P %
1	001	34.39	3.2	1.03	0.2	3.08	2.2	3625	0.02	584	0.62	1.22	34.8	0.9	0.17

(*) Los resultados obtenidos corresponden a métodos que no han sido acreditados por el INACAL-DA.
[IC-VH-59] Los elementos Ba, Cr, Ge, Hf, Nb, Pb, Se, Sn, Te, Ti, W, Y, Zr en algunos tipos de muestras tienen baja Recuperación.



LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO
DE ACREDITACIÓN INACAL - DA CON REGISTRO N° LE 022



INFORME DE ENSAYO
N° JUL0041M01.R21
12-Jul.-2021

Resolución N° LE-022

EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANGONADO CONFORME A LA LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE.

Muestras		Elementos													
N°	Codigo de Servicio Elemento Unidad Limite Inferior Limite Superior	G0176 Pb ppm 0.5 10000	G0176 Rb ppm 0.1 10000	G0176 Re ppm 0.002 50	G0176 S % 0.01 10	G0176 Sb ppm 0.05 10000	G0176 Sc ppm 0.5 10000	G0176 Se ppm 0.2 1000	G0176 Sn ppm 0.3 1000	G0176 Sr ppm 0.5 5000	G0176 Ta ppm 0.3 10000	G0176 Tb ppm 0.1 10000	G0176 Te ppm 0.01 500	G0176 Tl % 0.01 15	
1	001	19.7	1436	0.003	0.02	3.46	0.7	<0.2	59.6	6.6	32.2	<0.1	0.03	2.54	0.03

(*) Los resultados obtenidos corresponden a métodos que no han sido acreditados por el INACAL-DA. [IC-VH-59] Los elementos Ba, Cr, Ge, Hf, Nb, Pb, Se, Sn, Te, Ti, W, Y, Zr en algunos tipos de muestras tienen baja Recuperación.



LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO
DE ACREDITACION INACAL - DA CON REGISTRO N° LE 022



INFORME DE ENSAYO
N° JUL0041M01.R21
12-Jul.-2021

Registro N° LE-022

Muestras		Elementos									
N°	Codigo de Servicio Elemento Unidad Limite Inferior Limite Superior	g0176 Tl ppm 0.05 10000	g0176 U ppm 0.05 10000	g0176 V ppm 2 10000	g0176 W ppm 0.1 10000	g0176 Y ppm 0.1 10000	g0176 Yb ppm 0.1 1000	g0176 Zn ppm 0.5 10000	g0176 Zr ppm 0.5 10000	g0176	
1	001	11.36	4.16	<2	83.1	0.9	0.1	112	14.7		

(*) Los resultados obtenidos corresponden a métodos que no han sido acreditados por el INACAL-DA.
[IC-VH-59] Los elementos Ba, Cr, Ge, Hf, Nb, Pb, Se, Sn, Te, Ti, W, Y, Zr en algunos tipos de muestras tienen baja Recuperación.



Página 6 de 10



LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO
DE ACREDITACIÓN INACAL - DA CON REGISTRO N° LE 022

INFORME DE ENSAYO
N° JUL0041M01.R21
12-Jul.-2021

CONTROL DE CALIDAD

N°	Codigo de Servicio Elemento Unidad Límite inferior Límite superior	Elementos												
		g0176 Ag ppm 0.1 100	g0176 Al % 0.01 15	g0176 As ppm 0.1 10000	g0176 Ba ppm 1 10000	g0176 Be ppm 0.5 10000	g0176 Bi ppm 0.01 10000	g0176 Ca % 0.01 15	g0176 Cd ppm 0.05 10000	g0176 Ce ppm 0.1 1000	g0176 Co ppm 0.15 10000	g0176 Cr ppm 1 10000	g0176 Cs ppm 0.08 1000	g0176 Cu ppm 0.5 10000
1	STD41R-MA-ICPOESMS (Obtenido)	4.8	5.46	320	502	1.7	76.23	1.10	2.74	47.1	7.99	83	15.18	220
2	STD41R-MA-ICPOESMS Rango	4.3-5.1	5.12-9.48	310-394	482-598	1.45-1.89	73.20-81.80	1.07-1.31	2.5-3.3	39.18-55.42	6.00-10.00	77.59-89.99	14.50-15.50	212-234
3	001 (Original)	0.4	6.29	71.6	22	35.4	0.15	0.03	0.07	4.8	0.30	9	269	41.3
4	001 (Dup)	0.4	6.34	74.0	24	35.9	0.14	0.03	0.08	5.1	0.29	9	282	39.5
5	Blanco	<0.1	<0.01	<0.1	<1	<0.5	<0.01	<0.01	<0.05	<0.1	<0.15	<1	<0.08	<0.5

EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANCIONADO CONFORME A LA LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE.



LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO
DE ACREDITACIÓN INACAL - DA CON REGISTRO N° LE 022

Página 7 de 10



INFORME DE ENSAYO
N° JUL0041M01.R21
12-Jul.-2021

Registro N° LA-022

N°	Muestras QC	Elementos												
		G0176 Fe %	G0176 Ga ppm	G0176 Ge ppm	G0176 Hf ppm	G0176 In ppm	G0176 K %	G0176 La ppm	G0176 Li ppm	G0176 Mg %	G0176 Mn ppm	G0176 Mo ppm	G0176 Na %	G0176 Nb ppm
1	STD41R-MA-(CPOESMS (Obtenido))	4.67	27.02	4.3	1.44	1.0	3.12	26.6	33.3	0.57	1104	5.61	1.28	3.8
2	STD41R-MA-(CPOESMS Rango)	4.61-5.21	23.34-29.14	3.7-4.9	1.20-3.36	0.8-1.2	2.90-3.30	20.6-29.6	29-37	0.53-0.65	1108-1245	4.78-6.74	1.27-2.03	2.2-6.2
3	001 (Original)	0.40	34.39	3.2	1.03	0.2	3.08	2.2	3625	0.02	594	0.62	1.22	34.8
4	001 (Dup)	0.40	36.01	3.5	1.05	0.2	3.12	2.4	3719	0.02	611	0.62	1.24	37.4
5	Blanco	<0.01	<0.09	<0.1	<0.08	<0.1	<0.01	<0.1	<0.1	<0.01	<2	<0.05	<0.01	<0.2

EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANCIONADO CONFORME A LA LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE.



Página 8 de 10

LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO
DE ACREDITACIÓN INACAL - DA CON REGISTRO N° LE 022



INFORME DE ENSAYO
N° JUL0041M01.R21
12-Jul.-2021

Registro N° EG-4922

EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANCIONADO CONFORME A LA LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE.

N°	Muestras OC	Elementos												
		g0176 Ni ppm 0.1 10000	g0176 P % 0.01 15	g0176 Pb ppm 0.5 10000	g0176 Rb ppm 0.1 10000	g0176 Re ppm 0.002 50	g0176 S % 0.01 10	g0176 Sb ppm 0.05 10000	g0176 Sc ppm 0.5 10000	g0176 Se ppm 0.2 1000	g0176 Sn ppm 0.3 1000	g0176 Sr ppm 0.5 5000	g0176 Ta ppm 0.3 10000	g0176 Tb ppm 0.1 10000
1	STD41R-MA-ICPOESMS (Obtenido)	6.2	0.07	225	154	--	0.26	73.10	9.7	3.0	34.0	198	1.3	--
2	STD41R-MA-ICPOESMS Rango	5.8-7.8	0.06-0.08	207-231	137-188	--	0.22-0.26	71.5-77.5	9.5-11.3	2.15-3.35	29.89-34.81	187-238	1.26-3.54	--
3	001 (Original)	0.9	0.17	19.7	1436	0.003	0.02	3.46	0.7	<0.2	59.6	6.6	32.2	<0.1
4	001 (Dup)	0.9	0.18	20.2	1519	0.003	0.02	3.55	0.8	<0.2	59.9	7.2	34.8	<0.1
5	Bianco	<0.1	<0.01	<0.5	<0.1	0.003	<0.01	<0.05	<0.5	<0.2	<0.3	<0.5	<0.3	<0.1



LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO
DE ACREDITACIÓN INACAL - DA CON REGISTRO N° LE 022

INFORME DE ENSAYO
N° JUL0041M01.R21
12-Jul.-2021

Página 9 de 10



N°	Muestras QC	Elementos												
		g0176 Te ppm 0.01 500	g0176 Th ppm 0.05 10000	g0176 Ti % 0.01 15	g0176 Tl ppm 0.05 10000	g0176 U ppm 0.05 10000	g0176 V ppm 2 10000	g0176 W ppm 0.1 10000	g0176 Y ppm 0.1 10000	g0176 Yb ppm 0.1 1000	g0176 Zn ppm 0.5 10000	g0176 Zr ppm 0.5 10000		
1	STD41R-MA-ICPOESMS (Obtenido)	5.19	8.59	0.36	1.20	2.50	92	85.2	12.4	1.1	383	44.3		
2	STD41R-MA-ICPOESMS Rango	3.9-5.9	8.00-10.40	0.32-0.40	0.90-1.30	2.00-2.80	89.2-104.0	77.1-91.9	10.0-14.0	0.84-1.32	344-432	35.6-66.8		
3	001 (Original)	0.03	2.54	0.03	11.36	4.16	<2	83.1	0.9	0.1	112	14.7		
4	001 (Dup)	0.03	2.67	0.03	11.56	4.24	<2	85.6	0.9	0.1	115	15.0		
5	Blanco	<0.01	<0.05	<0.01	<0.05	<0.05	<2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	<0.5		

EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANCIONADO CONFORME A LA LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE.



LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR EL ORGANISMO
DE ACREDITACIÓN INACAL - DA CON REGISTRO N° LE 022

Página 10 de 10



INFORME DE ENSAYO
N° JUL0041M01.R21
12-Jul.-2021

Registro N°LE-022

METODOS DE ENSAYO Y CODIGOS DE SERVICIO

N°	Descripción	
	Análito	Metodo
1	Varios	IC-VH-59
		Análisis multielementos-Digestión Multiacida-ICPOESMS

El Presente Informe de Ensayo reemplaza al anterior emitido el 07 de Julio del presente, a solicitud del Cliente se ingresa el nombre del proyecto del Informe de Ensayo.

EL USO INDEBIDO DE ESTE INFORME DE ENSAYO CONSTITUYE DELITO SANCIONADO CONFORME A LEY, POR LA AUTORIDAD COMPETENTE.



“Año del Bicentenario del Perú: 200 años de Independencia”

INFORME DE ANÁLISIS

INFORME No 1659

Nombre del cliente : Ing. German Quille Calizaya.
Dirección : Facultad de Ingeniería Química – Universidad Nacional del Altiplano - Puno
Motivo de Análisis : Investigación de Tesis Doctoral
Documento de referencia : Cotización N° 001-2021-INDE/INCI/TEAN
Identificación del servicio : Análisis Multielemental de mineral de litio
Fecha de recepción : 31-03-2021
Fecha de ejecución : 16-04-2021
Fecha de emisión : 11-05-2021

Técnica Analítica / Método : Análisis por activación neutrónica / *Ksubcero*
Analista: Lic. Victor Raúl Poma Llontop
Responsable: Mg Pablo Mendoza Hidalgo

RESULTADOS

ELEMENTO	UNIDAD	CONCENTRACION	LD
Al	%	8.80 ± 0.82	0.06
As	mg/kg	79.0 ± 7.4	1
Au	mg/kg	0.28 ± 0.03	0.01
Ba	%	< LD	0.02
Br	mg/kg	< LD	2
Cd	mg/kg	< LD	5
Ce	mg/kg	7.7 ± 0.9	2.1
Co	mg/kg	0.5 ± 0.1	0.3
Cr	mg/kg	9.2 ± 1.5	3.5
Cs	mg/kg	258 ± 24	0.5
Cu	%	< LD	0.05
Dy	mg/kg	< LD	0.5
Eu	mg/kg	0.38 ± 0.05	0.07
Fe	%	0.41 ± 0.04	0.02
Ga	mg/kg	27 ± 5	11
Hf	mg/kg	1.7 ± 0.2	0.2
Hg	mg/kg	< LD	5
K	%	3.12 ± 0.35	0.21



Firmado digitalmente por MENDOZA HIDALGO Pablo Antonio FAU
20131371293.pdf
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 11.05.2021 15:11:34 -05:00



Firmado digitalmente por POMA LLANTOY Victor Raúl FAU
20131371293.pdf
Motivo: Soy V° D°
Fecha: 11.05.2021 15:19:31 -05:00

La	mg/kg	4.1 ± 0.4	0.2
Lu	mg/kg	< LD	0.1
Mg	%	0.14 ± 0.02	0.06
Mn	%	0.066 ± 0.006	0.001
Na	%	1.26 ± 0.12	0.002
Nd	mg/kg	< LD	20
Rb	%	0.159 ± 0.015	0.001
Sb	mg/kg	4.7 ± 0.5	0.5
Sc	mg/kg	1.12 ± 0.10	0.02
Se	mg/kg	8 ± 2	5
Sm	mg/kg	0.46 ± 0.04	0.014
Sr	%	< LD	0.02
Ta	mg/kg	33.0 ± 3.1	0.3
Tb	mg/kg	< LD	0.4
Th	mg/kg	3.2 ± 0.3	0.3
Ti	%	< LD	0.04
U	mg/kg	7.1 ± 1.4	1.4
V	mg/kg	< LD	5
W	mg/kg	85 ± 8	1.5
Yb	mg/kg	< LD	0.3
Zn	mg/kg	113 ± 11	10

Observaciones:

- Muestra muestreada y preparada por el cliente
- ± expresada como incertidumbre expandida con factor de cobertura $k = 2$
- Ld = Límite de detección del método para elemento según condiciones operativas

CC: archivo



Firmado digitalmente por MENDOZA
HIDALGO Paolo Antonio FAU
2013/12/10 09:46:46
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 11.06.2021 15:12:12 -05:00



Firmado digitalmente por POMA
LLANTOY Victor Raul FAU
2013/12/10 09:46:46
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 11.06.2021 15:16:50 -05:00

Prohibida su reproducción total o parcial. Si se requieren copias, solicitarlas por escrito al ente emisor. El laboratorio sólo se responsabiliza de los resultados en la porción de muestra analizada
Av. Canadá N.º 1480, San Borja – 15034 Perú, Telf.: (511)2260030 Fax: (511)2248991
Laboratorio de Técnicas Analíticas -Dirección de Investigación y Desarrollo - Centro Nuclear RACSO.
Telf.: (511)4885050 Ext. 2233-2234-2238 Fax: (511) 4885233
www.ipen.gob.pe



INFORME DE ENSAYO N° SEP2072.R21

Solicitante :	GERMAN QUILLE CALIZAYA
Dirección :	Jr. Benjamin Pacheco Vargas N° 405 Puno Puno Puno
Solicitado por :	German Quille Calizaya
Referencia :	COT. ME 0363 00 21 / CERTIMIN
Proyecto / Prospecto :	-
Tipo(s) de Muestra(s) :	Solución Acida
Estado de la Muestra :	01 Caja conteniendo muestras tipo Solucion.
Número de muestras :	4
Fecha de Recepción :	Martes, 21 de Septiembre de 2021
Lugar de Recepción :	S.J. de Miraflores, Lima
Fecha de Ejecución de Ensayo :	2021-09-21 al 2021-09-25
Fecha de reporte :	Sábado, 25 de Septiembre 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, 25 de Septiembre de 2021



INFORME DE ENSAYO
N° SEP2072.R21
25-sep-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 100.00000	MI936 Fe mg/L 0.01
1	LIX-1 Lix. NaSO4	<0.00001	6.300	<0.0001	0.851	0.11700	0.0040	<0.02	150	0.00050	<0.02	0.00040	0.0027	<100.00000	0.40
2	LIX-2 Lix. H2SO4	0.01100	2150	2.2950	3.720	0.14100	1.8720	<0.02	14.10	0.00670	<0.02	0.02280	0.3571	<100.00000	224
3	T-3 Digi-H2SO4	0.00800	4480	1.7060	1.410	0.47600	4.5520	<0.02	14.10	0.00700	1.06	0.00040	1.0474	<100.00000	410
4	P-4 Lix. Purificado	0.00600	15.300	<0.0001	0.189	30.18300	0.0040	<0.02	<0.05	0.00010	<0.02	0.00030	0.0014	<100.00000	0.80

*Prohibida la reproducción total o parcial de este informe, sin autorización escrita de CERTIMIN
Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

INFORME DE ENSAYO
N° SEP2072.R21
25-sep-2021



Muestras		Elementos													
N°	Código 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	LIX-1 Lix. NaSO4	0.0045	63.60	0.393	1.70	0.18600	0.00910	27204	<0.0005	2.90	0.07134	0.0466	0.029	49.05	0.0045
2	LIX-2 Lix. H2SO4	0.0195	541	143	9.90	29.90200	0.03940	173	0.1790	64.80	0.74908	0.0201	0.015	257	0.5003
3	T-3 Dig. H2SO4	0.0716	1267	1200	20.80	66.35700	0.07080	385	527	84.20	0.89284	0.1224	0.081	95.45	3.4440
4	P-4 Lix. Purificado	0.0027	126	19.358	5.30	0.07400	0.00330	52.60	0.3650	0.10	0.03921	0.0054	0.010	0.30	0.0231

INFORME DE ENSAYO
N° SEP2072.R21
25-sep-2021



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 Sn mg/L 0.001		
1	LIX-1 Lix. Na ₂ SO ₄	0.1948	<0.01	0.0117	0.00350	0.008	0.047		
2	LIX-2 Lix. H ₂ SO ₄	0.4847	8.30	0.2683	0.24280	0.031	6.141		
3	T-3 Dig.H ₂ SO ₄	0.9010	23.80	0.5070	0.55460	0.062	13.270		
4	P-4 Lix. Purificado	0.0286	0.10	0.0172	0.00020	0.006	0.066		

Prohibida la reproducción total o parcial de este informe, sin autorización escrita de CERTIMIN
Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del Sistema de calidad de la entidad que lo produce.



INFORME DE ENSAYO
N° SEP2072.R21
25-sep-2021

CONTROL DE CALIDAD

N°	Codigo de Servicio Elemento Unidad Limite Inferior Limite Superior	Elementos												
		M1936 Ag mg/L 0.00001	M1936 Al mg/L 0.001	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
1	CONTROL BAJO (Obtenido)	0.25700	2.050	1.9770	2.001	2.06100	1.9770	2.04	2.10	1.93840	2.03	2.04040	1.9554	--
2	CONTROL BAJO Rango	0.225-0.275	1.80-2.20	1.80-2.20	1.800-2.200	1.80-2.20	1.80-2.20	1.80-2.20	1.80-2.20	1.800-2.200	1.80-2.20	1.80-2.20	1.80-2.20	--
3	LIX-2 Lix. H2SO4 (Original)	0.01100	2150	2.2950	3.720	0.14100	1.8720	<0.02	14.10	0.00570	<0.02	0.02280	0.3571	<100.0000
4	LIX-2 Lix. H2SO4 (Dup)	0.01200	2149	2.2980	3.725	0.14100	1.8780	<0.02	14.20	0.00570	<0.02	0.02240	0.3580	<100.0000
5	Blanco	<0.00001	<0.001	<0.0001	<0.003	<0.00005	<0.0003	<0.02	<0.05	<0.00005	<0.02	<0.00009	<0.0005	<100.0000

"Prohibida la reproducción total o parcial de este informe, sin autorización escrita de CERTIMIN"
"Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce".

INFORME DE ENSAYO
N° SEP2072.R21
25-sep-2021



N°	Muestras QC		Elementos												
	Codigo de Servicio	Elemento	MI936 Fe	MI936 Bi	MI936 K	MI936 Li	MI936 Mg	MI936 Mn	MI936 Mo	MI936 Na	MI936 Ni	MI936 P	MI936 Pb	MI936 Sb	MI936 Se
	Unidad	Unidad	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
	Límite Inferior	Límite Superior	0.01	0.0001	0.01	0.004	0.02	0.00005	0.00005	0.01	0.0005	0.06	0.00005	0.0001	0.001
1	CONTROL BAJO (Obtendo)		2.04	1.9884	10.00	2.051	2.02	2.02700	1.92870	2.01	2.0820	10.20	1.98250	1.9082	1.953
2	CONTROL BAJO Rango		1.80-2.20	1.800-2.200	9.00-11.0	1.800-2.200	1.80-2.20	1.80-2.20	1.80-2.20	1.80-2.20	1.80-2.20	9.00-11.0	1.80-2.20	1.80-2.20	1.800-2.200
3	LIX-2 Lix. H2SO4 (Original)		224	0.0185	541	143	9.80	29.90200	0.03940	173	0.1790	64.80	0.74908	0.0201	0.015
4	LIX-2 Lix. H2SO4 (Dup)		223	0.0185	541	143	9.80	29.90700	0.03900	172	0.1790	64.80	0.74964	0.0201	0.015
5	Blanco		<0.01	<0.00001	<0.01	<0.004	<0.02	<0.00005	<0.00005	<0.01	<0.00005	<0.06	<0.00005	<0.00001	<0.001

*Prohibida la reproducción total o parcial de este informe, sin autorización escrita de CERTIMIN
Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

INFORME DE ENSAYO
N° SEP2072.R21
25-sep-2021



N°	Muestras QC	Elementos									
		MI936 S102 mg/L 0.02	MI936 Sn mg/L 0.0001	MI936 Sr mg/L 0.0001	MI936 Fl mg/L 0.01	MI936 Fl mg/L 0.0001	MI936 U mg/L 0.00001	MI936 V mg/L 0.001	MI936 Sn mg/L 0.001		
1	CONTROL BAJO (Obtendido)	10.03	1.9210	1.9602	2.00	2.0481	2.05280	1.916	2.082		
2	CONTROL BAJO Rango	9.00-11.00	1.80-2.20	1.90-2.20	1.80-2.20	1.80-2.20	1.80-2.20	1.80-2.20	1.80-2.20	1.80-2.20	1.80-2.20
3	LIX-2 Lix. H2SO4 (Original)	257	0.5003	0.4947	8.30	0.2693	0.24260	0.031	6.141		
4	LIX-2 Lix. H2SO4 (Dup)	257	0.5000	0.4967	8.30	0.2680	0.24200	0.031	6.141		
5	Blanco	<0.02	<0.0001	<0.0001	<0.01	<0.0001	<0.00001	<0.001	<0.001		

"Prohibida la reproducción total o parcial de este informe, sin autorización escrita de CERTIMIN"
"Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce".

Página 8 de 8



INFORME DE ENSAYO
N° SEP2072.R21
25-sep-2021

METODOS DE ENSAYO Y CODIGOS DE SERVICIO

Descripción				
N°	Análisis	Cod. Serv	Método	Descripción
1	Varios	M1838	IC-ICP-CRO-00	Soluciones: Determinación Multielemental ICPOES/ICPMS-Reconocimiento

Prohibida la reproducción total o parcial de este informe, sin autorización escrita de CERTIMIN
Los resultados de los ensayos no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.