



Universidad Nacional de Cuyo

Instituto de Ciencias Básicas

“Extracción de litio a partir de β -Espodumeno mediante cloración con cloruro de calcio”.

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

Alumna: Alejandra Andrea Martínez

Directora: Dra. Graciela Valente

Codirectora: Ing. Lucia Barbosa

Octubre, 2013

INDICE

AGRADECIMIENTOS	5
PRÓLOGO	6
INTRODUCCION GENERAL.....	7
OBJETIVOS.....	9
Objetivos Generales	9
Objetivos específicos	9
CAPÍTULO I: GENERALIDADES.....	10
1.1-IMPORTANCIA DE LA METALURGIA EXTRACTIVA	11
1.1.1-Procesos Hidrometalúrgicos	13
1.1.2-Procesos Pirometalúrgicos.....	13
1.2-ESPODUMENO	17
1.2.1-Características generales	17
1.2.2-Descubrimiento.....	18
1.3-LITIO.....	19
1.3.1-Descubrimiento.....	19
1.3.2- Propiedades físicas y químicas	19
1.3.3-Estado natural del litio	21
1.3.3.1-Los minerales de litio.....	21
1.3.3.2-Las salmueras	23
1.3.3.3-Salares de litio más importante en Argentina	23
1.3.3.4-Arcillas sedimentarias	24
1.3.3.5-Salmueras asociadas a pozos petrolíferos y a campos geotermales .	24
1.3.4-Extracción del litio	25
1.3.4.1-Obtencion de sales de litio desde Espodumeno.....	25
1.3.4.1.1-Producción de hidróxido de litio desde Espodumeno.....	25
1.3.4.1.2-Producción de carbonato de litio desde Espodumeno.....	27
1.3.4.1.3-Producción de hidróxido de litio desde carbonato de litio	30
1.3.4.2-Produccion de cloruro de litio a partir de Espodumeno.	31
1.3.4.3-Producción del metal litio.....	32
1.3.5-Usos presentes y futuros del litio.....	33
1.3.5.1-Usos presentes del litio	33
1.3.5.2-Usos futuros del litio.....	39
1.3.6-Principales productores de litio	40
1.3.7-Intensidad de uso por país.....	41

1.3.8-Principales compradores y destinos del Litio	42
1.3.9-Precios	43
1.3.9.1-Factores determinantes del precio	43
1.3.9.1.1-Corto Plazo.....	43
1.3.9.1.2-Largo Plazo	44
1.3.10-Últimas tendencias en el precio.....	44
1.4-ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA	45
CAPÍTULO II: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	47
2.1-DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.	48
2.1.1-Difractometría de rayos X (DRX).....	48
2.1.1.1-Descubrimiento de los rayos X	48
2.1.1.2-Producción de rayos x.....	49
2.1.1.3-Difracción de rayos X.....	50
2.1.1.4-Métodos de análisis por difracción de rayos X.....	52
2.1.1.4.1- Método de Laue	52
2.1.1.4.2-Métodos de rotación.....	53
2.1.1.4.3-Método de polvos	54
2.1.1.5-Instrumentación	58
2.1.2-Espectroscopia de absorción atómica (EAA).....	59
2.1.2.1-Descripción de la técnica de espectroscopia de absorción atómica -	60
2.1.2.2-Fuentes de radiación	61
2.1.2.3-Niveles cuánticos en átomos	61
2.1.2.4- Lámpara de cátodo hueco	62
2.1.2.5-Lámparas individuales y multielementos-.....	63
2.1.2.6-Lámpara de descarga sin electrodos.....	64
2.1.2.8-Tipos de quemadores	67
2.1.2.9-Tipos de flamas	68
2.1.2.10. Interferencias espectrales	70
2.1.2.10.1-Traslapamiento de líneas atómicas	70
2.1.2.10.2- Interferencia por dispersión por partículas	70
2.1.2.10.3- Interferencia por traslapamiento de bandas moleculares	70
2.1.2.11-Interferencias no espectrales	71
2.1.2.11.1-Interferencia por ionización.-	71
2.1.2.11.2-Interferencia por propiedades físicas de las soluciones.	71
2.1.2.11.3-Interferencias por volatilización de soluto.-.....	72
2.1.2.12-Instrumentación en espectroscopia de absorción atómica	72

2.1.2.12.1-instrumentos de un solo haz	72
2.1.2.12.2-Instrumentos de doble haz.....	74
2.1.2.13-Análisis cuantitativo	75
2.1.2.14-Técnica de adición estándar.....	75
2.1.2.15-Aplicaciones típicas.....	75
2.1.2.16-Instrumentación	75
2.1.3-Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	76
2.1.3.1-Partes de un Microscopio Electrónico de Barrido	76
2.1.3.2-Electrones Secundarios.....	78
2.1.3.3-Electrones Retrodispersados.....	78
2.1.3.4-instrumentación	79
2.1.4-Microanálisis con sonda de electrones (EDS).....	79
2.1.5-Microanálisis de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS)	80
2.1.5.1-Instrumentación	80
2.1.6-Fluorescencia de rayos X.....	80
2.1.6.1-Fundamentos del método.....	80
2.1.6.2- Esquema del equipo	83
2.1.6.3-Posibilidades del método	84
2.1.6.4-Desventajas y limitaciones del método	85
2.1.6.5-Instrumentación	86
CAPÍTULO III: MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	87
3.1-METODOLOGÍA DE TRABAJO	88
3.2-CALCINACIONES EN OXÍGENO Y NITRÓGENO	89
3.2.1-Calcinaciones en oxígeno.....	89
3.2.1.1-Materiales y procedimientos experimentales.....	89
3.2.2-Calcinaciones en nitrógeno	94
3.2.2.1-Calcinaciones no isotérmicas e isotérmicas.....	94
3.2.2.1.1-Materiales y procedimientos experimentales	94
3.2.2.2- Calcinaciones isotérmicas en nitrógeno para conversión en óxido de litio	96
3.2.2.2.1- Materiales y procedimientos experimentales	96
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	109
4.1.-CALCINACIONES EN OXÍGENO Y NITRÓGENO	110
4.1.1-Calcinaciones en oxígeno.....	110
4.1.2-Calcinaciones en nitrógeno	121

4.1.2.1-Calcinaciones no isotérmicas	121
4.1.2.2-Calcinaciones isotérmicas	128
4.1.2.3-Resultado de las conversiones de litio expresadas en óxido de litio	161
4.1.2.4. Estudio termodinámico.....	166
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES	169
CALCINACIONES EN OXÍGENO	170
CALCINACIONES EN NITRÓGENO	170
Calcinaciones no isotérmicas.....	170
Calcinaciones isotérmicas.....	170
PERSPECTIVAS FUTURAS	171
BIBLIOGRAFÍA.....	171
ANEXOS	175
ANEXO 1: CÁLCULO DE LAS COMPOSICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS	
(CALCINACIONES EN O₂).....	176
ANEXO 2: OBTENCIÓN DE LA MASA FINAL LUEGO DE LA CALCINACIÓN EN OXÍGENO	179
ANEXO 3	180
ANEXO 4: CÁLCULO DE LAS COMPOSICIONES ESTEQUIOMÉTRICAS	
(CALCINACIONES EN N₂).....	181
ANEXO 5: OBTENCIÓN DE LA MASA FINAL LUEGO DE LAS	
CALCINACIONES EN NITRÓGENO.....	182
ANEXO 6: OBTENCIÓN DE LA MASA FINAL LUEGO DE LAS CALCINACIONES EN NITRÓGENO	
PARA CONVERSIÓN EN ÓXIDO DE LITIO	183
ANEXO 7: JCPDS DE LAS FICHAS UTILIZADAS EN LOS DIFRACTOGRAMAS.....	184

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quería agradecer al Instituto de Ciencias Básicas por brindarme el espacio físico y los recursos humanos para poder desarrollar la carrera que finalmente estoy terminando. Al Instituto de Tecnología Química de la Universidad Nacional de San Luis por permitirme desarrollar la parte experimental de la presente tesis. A mi codirectora Lucia Barbosa. A la Universidad Nacional de Cuyo que a través de la beca BIPU me permitió tener solvencia económica para poder estudiar.

En segundo lugar también les agradezco a los profesores Jorge González, Sonia Maggio y Graciela Valente como así también a la jefa de laboratorio Miriam Fraile por haberme apoyado a lo largo de todos estos años en el trayecto de mi formación académica. Estas personas, a mi parecer siempre se destacaron por su profesionalismo y su humanidad. Particularmente por ser tan excelentes y por brindarme todo su afecto y comprensión cuando no hallaba un rumbo. Por todos los consejos que recibí de ellos y que de alguna manera me abrieron la puerta para pensar en las distintas soluciones con el fin de mejorar en la vida y buscar un camino diferente al que podría llegar a tener.

En tercer lugar y no menos importante a mis amigos, entre ellos sobresalen Rocío Gaía, Fernando Mengual, Guadalupe Pinna, Claudio Godoy, Sebastián Drajlín y Facundo Ciocco. Este agradecimiento, es más que todo informal porque siempre han estado brindándome su hombro amigo, acompañándome en mi paso por este mundo. Siempre tan atentos conmigo, muy agradecidos cada uno a su manera. Además porque también me animaron en los momentos turbios y porque compartieron conmigo su forma de pensar, sus opiniones, sus creencias, sus ideales y las capacidades propias en su área con el fin de ayudarme cuando se me presentaba algún problema. Fueron, son y serán una bendición. Con ellos encontré camarería y me sentí identificada con todo lo que yo creo. En este caso la frase “Dios nos cría y el viento nos junta” es aplicable porque muchas veces uno se siente extraño aún frente a las personas con las que interactúa diariamente más que todo por la personalidad y la manera de ser, pero al encontrar a alguien con quien reír, que entienda lo que uno quiere y encima te aliente es grandioso. En este sentido encontré a varias personas, los mencionados al principio, agradecida de por vida.

Finalmente agradezco a mi familia.

PRÓLOGO

Este trabajo forma parte del proyecto: **Bianual de SeCTyP 06/M059: “Estudio cinético-químico de las reacciones de cloración aplicadas a la extracción de litio”**. **Resolución N° 2737/11-R**” dependiente de la Secretaría de Ciencia, Técnica y Posgrado, ICB, Universidad Nacional de Cuyo.

El trabajo comenzó con una búsqueda exhaustiva de bibliografía referida al tema de investigación, involucrando la lectura y el análisis de material científico considerado pertinente para ello. Esto permitió profundizar el conocimiento acerca del sistema propuesto para su estudio. Posteriormente se realizó la parte experimental del trabajo donde se estudió **la extracción de litio a partir de β -Espodumeno mediante cloración con cloruro de calcio**.

Los lugares donde se llevó a cabo este Seminario de Investigación fueron: el Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI), Universidad Nacional de San Luis y el Laboratorio de Química de los Materiales del Instituto de Ciencias Básicas (ICB), de la Universidad Nacional de Cuyo. En el primero, se realizaron las caracterizaciones físicas del mineral y de los residuos, por difracción de rayos X (DRX), espectrometría de absorción atómica (AA), fluorescencia de rayos X (FRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), y microanálisis con sonda de electrones (EDS), también se efectuaron experimentos propios del tema en cuestión. En el segundo, además se realizaron los ensayos experimentales con el fin de estudiar el tema propuesto. La búsqueda bibliográfica y la escritura del Seminario también se efectuaron en este establecimiento.

INTRODUCCIÓN GENERAL

Desde el comienzo de los tiempos, el empleo de los metales se debió a la necesidad que se generó el hombre al sustituir sus herramientas de piedra, hueso y madera por otras mucho más resistentes al calor y al frío como armas, herramientas, vasijas, adornos personales, domésticos y religiosos. Este suceso dio lugar a la aparición de la metalurgia, la cual se define como la técnica de obtención y tratamiento de los metales desde minerales metálicos y no metálicos. Esta técnica se emplea porque el metal utilizable es el producto de una modificación trabajosa y compleja de las características propias de la materia prima en su estado natural (<http://es.wikipedia.org/wiki/Metalurgia>).

Los minerales son empleados como la materia prima por los procesos metalúrgicos y en particular se utilizan aquellos que sean rentables económicamente, en el sentido de que el metal de interés que se pretende obtener presente competitividad en el mercado y que sea aplicable para la industria como así también para otros rubros.

Un ejemplo claro es el mineral Espodumeno, el cual es un alúmino-silicato anhidro de fórmula $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, el cual se perfila como una de las principales fuentes de litio (Habashi, 1997).

El litio es un metal que hace unos años viene experimentado un creciente interés debido al aumento de su demanda, tanto a nivel regional como mundial, ya que se ha convertido en una alternativa energética muy importante frente a los combustibles fósiles, particularmente por su empleo en pilas y baterías.

Las baterías también denominadas ion-Li permiten almacenar más energía eléctrica en espacios pequeños y livianos, que aquellas baterías que emplean plomo y níquel. Tanto es así que sus propiedades le han permitido adaptarse a aplicaciones de la industria electrónica, como teléfonos celulares, agendas electrónicas, computadoras portátiles y lectores de música: 1500 millones de aparatos vendidos en 2009 poseen una batería que funciona con litio (Lima, 2010).

Pero han sido las proyecciones de la demanda a futuro por vehículos eléctricos e híbridos eléctricos, lo que ha generado en los mercados internacionales una mayor atracción por este metal en comparación con años anteriores. La producción mundial de litio aumentó de 12.370 toneladas en 2000 a 24.739 toneladas en 2011. La demanda global de litio aumentó a una tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR) del 6,5% desde 2000 hasta 2011 (Baylis, 2012).

La meta de disminución de las emisiones de CO₂, para hacer frente a los efectos del calentamiento global, en particular las asumidas por los países desarrollados, hace prever el necesario aumento de otras fuentes, que reemplacen al petróleo, como combustible principal de los vehículos, considerando también el agotamiento de sus reservas. En este sentido, el desarrollo de modelos económicamente factibles de vehículos eléctricos e híbridos-eléctricos, ha ido avanzando rápidamente. Y hoy en día, varias son las fábricas que comercializan modelos híbridos con motores mitad eléctricos y mitad nafteros, como el clase A Hybrid de Mercedes Benz, como una transición hacia los próximos años, cuando los vehículos sean cien por ciento eléctricos y cien por ciento litio. Lo anterior, sumado al desarrollo propio que han tenido otras aplicaciones del litio (aire acondicionado, grasas lubricantes, vidrios, cerámicas, farmacéuticos), ha provocado una suba de sus precios: la tonelada de litio que en 2003 costaba unos 350 dólares, hoy alcanza los 3000 dólares (Miranda, 2009; Lima, 2010).

El gran interés mundial en el litio podría dar un importante impulso a la industria minera de Argentina y el desarrollo de nuevos procesos extractivos resulta de sumo interés (Barbosa et. al., 2010).

Por todo lo expuesto anteriormente, surge la motivación de realizar el presente trabajo, que tiene como objetivo principal efectuar la extracción del metal litio, utilizando como materia prima el mineral Espodumeno. Para este fin se emplea un método específico de la metalurgia llamado pirometalurgia de cloración, siendo ésta una alternativa interesante a los métodos cáusticos convencionales: la cloración de minerales metálicos del tipo silicato favorecería la extracción selectiva y cuantitativa del litio presente en el mineral, operando a temperaturas considerablemente menores a las que se utilizan normalmente. Dicha metodología pretende ser aplicada al aprovechamiento de recursos naturales no renovables.

El desarrollo de esta tesina se efectúa en cinco capítulos. El primer capítulo habla acerca de la importancia de la metalurgia extractiva y los distintos procesos, como así también del mineral Espodumeno y el metal litio, detallando sus características más relevantes y haciendo hincapié en los procesos de extracción. El segundo capítulo detalla las técnicas de difracción más básicas que se realizan para caracterizar a un sólido, como lo son Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía electrónica de Barrido (SEM), Microanálisis (EDS), Fluorescencia de rayos X (FRX) y Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA). El tercer capítulo se encarga del desarrollo experimental, donde se describe el equipo experimental usado y se especifica la metodología de trabajo. En el cuarto capítulo se

presentan los resultados obtenidos y se realiza la discusión de los mismos. Finalmente en el quinto capítulo se exhiben las conclusiones obtenidas a partir de ellos.

A continuación, para terminar con esta introducción general se detallarán los objetivos propuestos, tanto generales como específicos.

OBJETIVOS

Objetivos Generales

- Introducirse en el ámbito de la investigación científica.
- Estimular la creatividad e inventiva a la vez de propiciar el trabajo en equipo.
- Familiarizarse en el uso de equipamiento y sistemas de adquisición de datos.
- Establecer relaciones entre los conocimientos previamente adquiridos y los resultados obtenidos.
- Realizar una correcta descripción desde el punto de vista experimental, de los distintos fenómenos fisicoquímicos estudiados.
- Discutir resultados, establecer relaciones y obtener conclusiones.
- Aprobar el Trabajo de Seminario de Investigación y/o Desarrollo para optar al título de grado como Licenciado en Ciencias Básicas con Orientación en Química.

Objetivos específicos

- Caracterizar las muestras del mineral portadoras de litio y acondicionar las mismas para las reacciones de cloración mediante molienda, tamizado, etc.
- Preparar las muestras de Espodumeno con el agregado de cloruro de calcio en distintas proporciones.
- Calcinar las muestras en ambiente de aire operando con dos variables: temperatura y tiempo.
- Realizar ensayos de cloración mediante termogravimetrías isotérmicas y no isotérmicas en ambiente provisto de nitrógeno.
- Analizar y caracterizar las muestras mediante DRX, SEM – EDS y FRX.
- Cuantificar la extracción de litio mediante EAA.
- Estudiar las transformaciones de fases inducidas por acción del cloro.
- Establecer conclusiones a partir de la caracterización de los sólidos obtenidos mediante la aplicación de técnicas fisicoquímicas.
- Estudiar termodinámicamente el sistema.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1-IMPORTANCIA DE LA METALURGIA EXTRACTIVA

El acceso a una sociedad moderna es el objetivo final del desarrollo, el mismo supone una activa participación de la industria metalúrgica. A tal punto que el crecimiento de las inversiones en capitales físicos depende fuertemente del progreso tecnológico, de hecho no hay mejora socio-económica sin industrialización, no hay proceso de industrialización sólido sin desarrollo metalúrgico; no hay desarrollo metalúrgico sin investigación e innovación (Delgado, 1998).

La Metalurgia es una disciplina compleja. En todo problema metalúrgico interviene un elevado número de variables cuya interrelación racional se trata de describir empleando generalmente la Física y la Química, pero también la Ingeniería (Delgado, 1998).

La Metalurgia es una ciencia aplicada, justamente por su complejidad misma, no siempre es exitoso aplicar el método tradicional de la Física, reducir lo complejo a un modelo simple, manejable matemáticamente, por lo que se sospecha que muchos problemas metalúrgicos hay "algo" más en el sentido epistemológico, que Física y Química. Quizás allí radique la razón profunda de que viejos problemas como la solidificación y la recristalización, casi tan viejos como la humanidad misma, no hayan sido aún resueltos, si bien de ellos se sabe bastante "en principio"; se está lejos de poder predecir y controlar. Es por eso que la Metalurgia plantea un desafío intelectual muy importante, en desarrollar la metodología más adecuada para manejar aquellas situaciones complejas que no pueden, ser reducidas a modelos "simples" (Delgado, 1998).

Llegar a poner en duda la metodología misma de una disciplina es un signo equívoco de su estado de crisis, pero esto es ventajoso, porque la probabilidad de participación exitosa de los investigadores es mayor cuando el campo no está "cerrado", "estabilizado", "congelado" y porque de esa crisis resultarán, sin duda nuevos conocimientos que derivarán en nuevas tecnologías (Delgado, 1998).

Independientemente de ello, sin embargo es un hecho que los últimos años han ocurrido grandes cambios y avances en los diversos campos Metalúrgicos excitada por demandas novedosas y exigentes (energía nuclear, vuelos espaciales, comunicaciones, armamentos, aumentos masivos en la producción y consumo, etc.), la intensa labor académica en Metalurgia ha respondido con nuevos metales y aleaciones, nuevas propiedades, nuevas profundidades, nuevos procesos (Delgado, 1998).

Todo esto afecta directamente a la industria metalúrgica, porque cualquier mejora en un proceso de producción se aplica a la misma beneficiándola en muchos aspectos relacionados con la productividad.

Desde otro punto de vista, la industria metalúrgica es un importante componente de la economía mundial, porque comprende una gama de productos heterogénea, que se extiende desde la producción de metales simples hasta la fabricación de bienes de uso cotidiano a comercializarse (fig.1.1) y además genera millones de fuentes de trabajo en todo el mundo (FITIM, 1999).

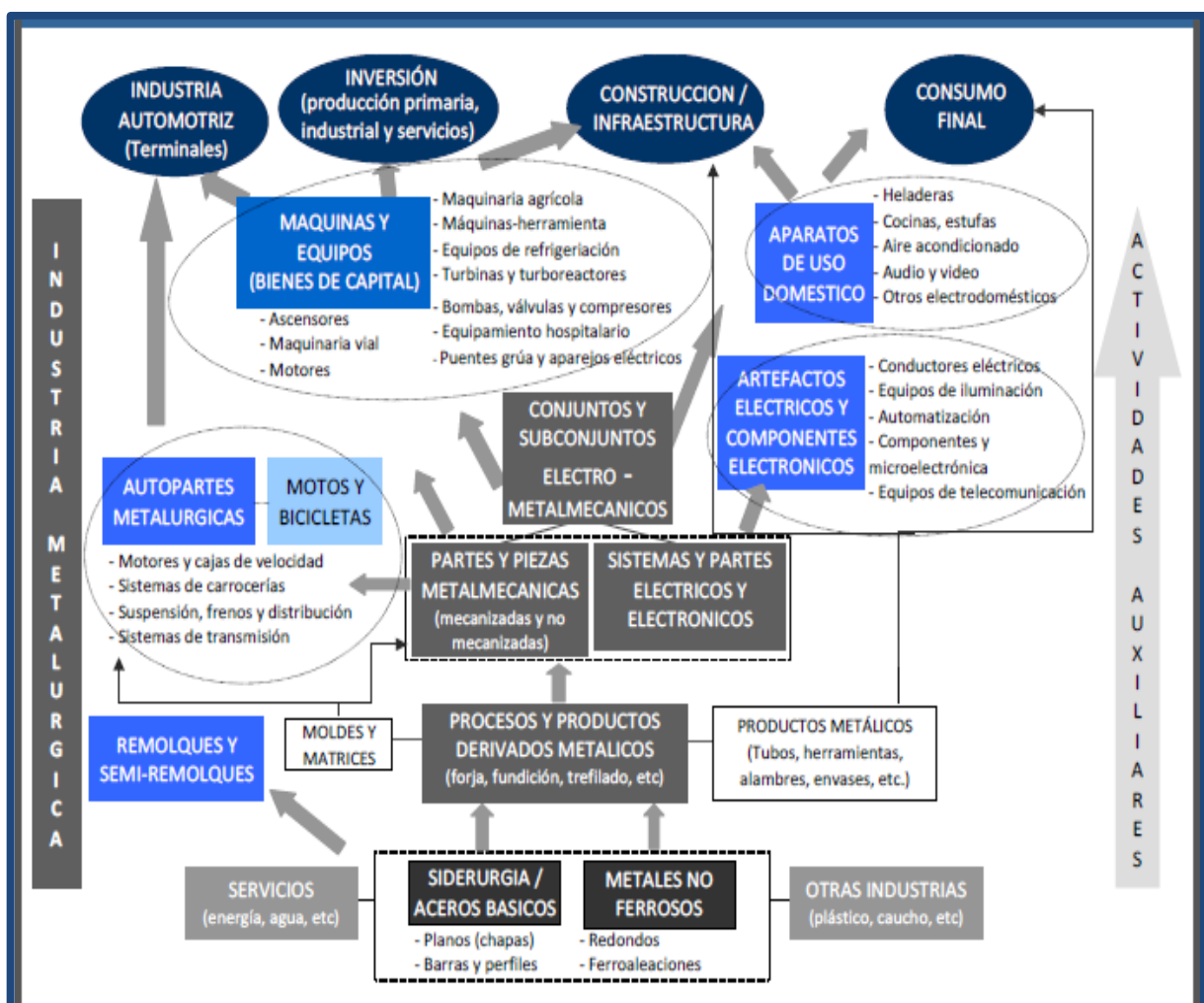


Figura 1.1. La industria metalúrgica, aplicaciones y actividades auxiliares.

Finalmente en términos muy generales, la industria metalúrgica puede desglosarse en la subcategoría de “**fabricación metalúrgica y primer tratamiento**” y “**transformación de metales**”. La primera comprende la utilización de procesos que permiten obtener el metal con una pureza adecuada y la segunda se refiere la transformación, es decir, la fabricación de artículos metálicos (FITIM, 1999).

En el primera subcategoría se puede hallar la hidrometalurgia, la pirometalurgia y la electrometalurgia como métodos clásicos de extracción de metales a partir de minerales y como un método alternativo innovador se puede nombrar a la pirometalurgia de cloración.

A continuación se explicará brevemente los métodos mencionados.

1.1.1-Procesos Hidrometalúrgicos

Por hidrometalurgia se entiende los procesos de lixiviación selectiva (disolución) de los componentes valiosos de las menas y su posterior recuperación de la solución por diferentes métodos. El nombre de hidrometalurgia se refiere al empleo generalizado de soluciones acuosas como agente de disolución. La hidroelectrometalurgia comprende el conjunto de procesos de lixiviación y precipitación por medio de electrólisis, donde los procesos electroquímicos son precedidos por los procesos hidrometalúrgicos (Arenas, 2007).

Hay tres principales etapas de los procesos hidrometalúrgicos:

- (1) Disolución del componente deseado presente en la fase sólida.
- (2) Concentración y/o purificación de la solución obtenida.
- (3) Precipitación del metal deseado o sus compuestos.

Los reactivos químicos empleados (agentes lixiviantes) deben reunir muchas propiedades para poder usarse, por ejemplo: no deben ser muy caros, deben ser fácilmente recuperables y deben ser bastante selectivos para disolver determinados compuestos. Los procesos de lixiviación y purificación de la solución corresponden a las mismas operaciones que se practican en el análisis químico, solamente que a escala industrial (Arenas, 2007).

1.1.2-Procesos Pirometalúrgicos

Se entiende por procesos Pirometalúrgicos a aquellos que producen una modificación química del mineral con la posterior reducción del mismo a metal libre por la acción del calor. Las operaciones pirometalúrgicas pueden comprender además de la concentración y reducción del mineral, la refinación del metal. Los mismos permiten obtener metales a partir de sus menas, directamente o después de concentradas, por medio de calor. Se trata principalmente de extraer del mineral el metal, mediante separación de la ganga del

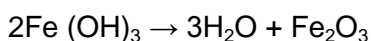
mineral y purificación de los metales. El rango de temperaturas en general suele superar los 950 C (<http://es.wikipedia.org/wiki/Pirometalurgia>).

Para mantener la temperatura de trabajo, la mayoría de los procesos Pirometalúrgicos requieren aporte de energía. Esta energía la proporciona generalmente la reacción exotérmica de alguna variedad de carbón, como el coque, o la energía eléctrica. Según sea el proceso, se añade un agente reductor, que puede ser el combustible. Cuando la reacción exotérmica del material de partida es suficiente para mantener la temperatura del proceso (es decir, sin adición de combustible o de electricidad), se dice que el proceso es autógeno (<http://es.wikipedia.org/wiki/Pirometalurgia>).

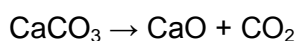
También el desarrollo de este proceso comprende una serie de etapas:

- Secado: Mediante el proceso de secado se elimina la humedad del material, que aporta agua no unida químicamente: el agua de cristalización. En general, para secar los sólidos húmedos se les trata con los gases calientes resultantes de la combustión de combustibles fósiles. En el proceso de secado, la cantidad de calor necesaria es igual a la del calor requerido para evaporar la humedad del material sólido. En este proceso el agua normalmente se evapora a 100°C. Altas temperaturas pueden causar daños en el material sólido, por lo cual normalmente el proceso se desarrolla a 105°C. Sin embargo, en algunos casos se debe aumentar la temperatura hasta 120°C.
- Calcinación: es la descomposición térmica de un material. Incluye descomposición de hidratos tales como:

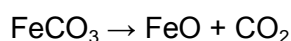
Hidróxido férrico en vapor de agua y óxido férrico o sesquióxido de hierro.



Carbonato de calcio en óxido de calcio y dióxido de carbono.



Carbonato de hierro en óxido de hierro y anhídrido carbónico



Los procesos de calcinación se llevan a cabo en diversidad de hornos; entre ellos, los rotatorios y los de lecho fluidizado.

- **Tostado:** en el proceso de tostado la temperatura provoca reacciones químicas gas-sólido. La aplicación típica del proceso de tostación consiste en la oxidación de minerales de sulfuros metálicos. Estos sulfuros se calientan en presencia de aire a una temperatura que permite que el oxígeno (O_2) del aire reaccione con los sulfuros y generen dióxido de azufre (anhídrido sulfuroso): SO_2 gaseoso y óxidos del metal sólido. A menudo al producto sólido del tostado se le denomina «calcinado».

Si las condiciones de temperatura y de aire son tales que el sulfuro se oxida completamente, al proceso se le conoce como «tostado muerto». A veces, como en el caso de pre-tratamiento para la alimentación de fundición a horno de reverbero o eléctrico, el proceso de tostación se realiza con una cantidad menor de oxígeno que la necesaria para oxidar completamente el mineral. Debido a que sólo en parte se ha retirado el azufre, en este caso se le denomina «tostado parcial».

Finalmente, si las condiciones de temperatura y de aire se controlan de tal manera que al suministrar los sulfuros reaccionan para obtener sulfatos de metal en lugar de óxidos metálicos, al proceso se le conoce como «sulfatación por tostado». A veces las condiciones de temperatura y del aire se pueden mantener de manera que un aporte mixto de sulfuros (de cobre y de hierro, por ejemplo) reacciona de tal modo que un metal genera un sulfato y el otro origina un óxido, el proceso se conoce como «sulfatación selectiva» o «tostado selectivo».

- **Fusión:** La fundición implica reacciones térmicas en los que al menos un producto es una fase fundida.

Generalmente la temperatura de reacción requerida se obtiene mediante carbón, o sus derivados. Se produce monóxido de carbono (CO), que es un poderoso agente reductor. Este agente reduce el oxígeno del óxido metálico y origina CO_2 y el metal elemental.

Puede necesitarse añadir otros materiales como fundentes. Impurezas tales como compuestos de silicio reaccionan con este material y generan escoria. A ésta se le puede eliminar fácilmente por flotación.

Minerales de carbonatos también se funden con carbón, pero a veces necesitan ser previamente calcinados.

Por lo general la fundición se lleva a cabo a una temperatura superior al punto de fusión del metal, pero los procesos varían considerablemente según el mineral participante y otras variables.

- **Refino:** consiste en eliminación de impurezas remanentes en el material, mediante un tratamiento térmico. Esto comprende una amplia gama de procesos, que

requieren diferentes tipos de horno o incluso otra factoría. El término «refinado» también puede referirse a ciertos procesos electrolíticos en frío. Por ello algunos tipos de refinación pirometalúrgica se conocen como «refinado al fuego».

Algunos de los métodos de refino son:

- Volatilización: Obtención del metal o de un compuesto metálico que pasa directamente a gas. A veces se emplea un reactivo intermedio que genera un compuesto volátil del metal. Después de extraer el metal se reutiliza el compuesto. Es refino químico. A veces lo que interesa es el residuo, como en el caso de extracción mediante amalgama, pero a éste no se le considera proceso pirometalúrgico.
- Metalotermia: Consiste en sustitución, en un compuesto, de un metal por otro metal más activo o más ávido del metaloide que constituía el compuesto original. Es el caso de la producción de titanio mediante el proceso Kroll.
- Electrólisis ígnea o de sales fundidas: es la obtención por electrólisis directa de un metal a partir de un compuesto del elemento, calentado hasta fundirlo. La reducción se realiza directamente mediante la corriente eléctrica que atraviesa el baño (<http://es.wikipedia.org/wiki/Pirometalurgia>).

1.1.3-Cloración

La cloración se presenta como un método novedoso de extracción de metales a partir de minerales, esto se debe a la alta reactividad de los agentes clorantes que se emplean y la utilización de los mismos permite condiciones más manejables comparado con los métodos tradicionales, al reducirse la temperatura de trabajo combinándolo con la pirometalurgia.

Los productos de la reacción de cloración o carbocloración pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos dependiendo de la temperatura de reacción. El uso del cloro está siendo cada vez mas aplicado en la metalurgia extractiva, debido al avance en el desarrollo de nuevos materiales (Jena, 1997). El uso de la cloración en la metalurgia extractiva de litio está siendo actualmente investigada como una vía alternativa a los procesos cáusticos tradicionales (Dunn and Van Jahnke, 2005).

En general se emplea el gas cloro como reactante o se utilizan sales de cloruro, como cloruro de calcio (CaCl_2) con un equipamiento apto para trabajar en atmosferas corrosivas.

El uso de estos agentes clorantes presenta las siguientes ventajas:

- Altas velocidades en los procesos de cloración.
- Elevada reactividad tanto del cloro (Cl_2) como de otros agentes clorantes.
- Temperaturas moderadas de trabajo, bajo costo, variedad y disponibilidad de agentes clorantes.
- Propiedades físicas y químicas de ciertos metales que favorecen la extracción.
- Alta solubilidad de un alto número de cloruros que además presentan facilidad para ser separados por extracción líquido-líquido o destilación.
- Desarrollo de nuevos materiales resistentes a la corrosión, destinados a la fabricación de los reactores.
- Tratamiento de los desechos generados por los procesos de cloración de forma fácil y económica comparados con los obtenidos por otros procesos.

1.2-ESPODUMENO

1.2.1-Características generales

El mineral Espodumeno, el cual es un alúmino-silicato anhidro de fórmula $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, se lo considera como una de las principales fuentes de litio debido a que posee un contenido de litio variable entre el 1 % y el 8 % expresado como Li_2O . Usualmente, el contenido es menor debido a que algunos de los cationes Li^{+1} son reemplazados por cationes alcalinos como Na^{+1} y K^{+1} (Millas, 2000).

En la naturaleza se lo encuentra con una estructura cristalina monoclinica del tipo α , la misma consiste en cadenas de SiO_3 unidas a través de iones Al^{+3} , donde el balance de cargas positivas lo proveen los iones Li^{+1} (Figura 1.2).

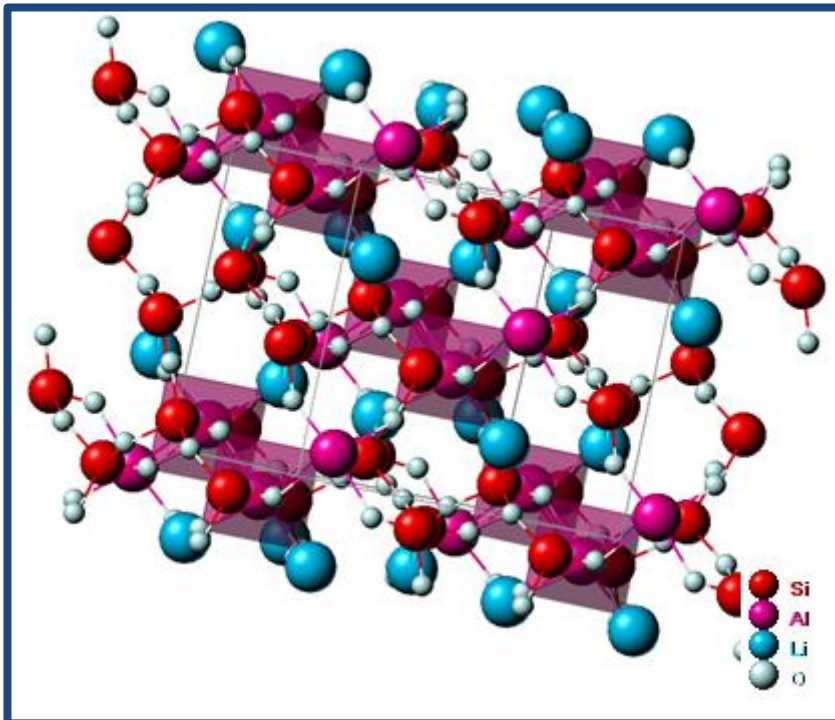


Figura 1.2. Imagen α -Espodumeno.

Este tipo de estructura hace que el mineral sea duro, abrasivo y bastante resistente al ataque químico: es virtualmente insoluble al ácido sulfúrico caliente. Por este motivo para ser utilizado como materia prima, se lo convierte a una forma cristalina tetragonal β , esa transición se logra por medio de la calcinación del mineral a una temperatura que puede variar entre los 1000°C y 1100°C, a este proceso se lo denomina decrepitación. Con esto se logra un aumento del 30 % del volumen del mineral mejorando considerablemente la capacidad para ser tratado (Wilkomirsky, 2008).

Presenta una forma prismática, generalmente aplanada y alargada, paralela a estriado.

El color es variable dependiendo de las impurezas: incoloro, blanco, gris, rosa, lila, violeta, amarillo y verde, puede ser bicolor, verde esmeralda; lila.

Presenta una dureza de 6,5 a 7 en la escala de Mohs y su densidad es de aproximadamente de 3,1 g/cc (<http://es.wikipedia.org/wiki/Espodumeno>).

1.2.2-Descubrimiento

El Espodumeno (originariamente de Grecia) es una roca que forma un mineral en granitos y pegmatitas con otros minerales. Este es relativamente nuevo a la ciencia, se descubrió hacen tres siglos y las variedades de gema únicas se han descubierto en los últimos 120 años: Kunzita y Hiddenite (<http://es.wikipedia.org/wiki/Espodumeno>).

La primera, la Kunzita es la más común y conocida de color rosado a lila (esta tonalidad es porque contiene trazas de manganeso, un metal de transición). La Hiddenite que proviene de Carolina del Norte, no es tan conocida y tan abundante; tiene un color verde usual (este color se debe a que contiene impurezas de cromo), muy diferente a la peridotita y esmeralda (Figura 1.3), (<http://es.wikipedia.org/wiki/Espodumeno>).



Figura 1.3. Variedades del mineral.

1.3-LITIO

1.3.1-Descubrimiento

El litio deriva de la palabra griega "LITHOS", que significa piedra y fue descubierto por el químico sueco Augusto Arfvedson, en el año 1817 cuando realizaba un análisis de la petalita, mineral cuya fórmula química corresponde a $Al(Li, Na, H)(Si_2O_5)_2$ (Millas, 2000).

1.3.2- Propiedades físicas y químicas

El litio es un metal alcalino que se presenta como el primer elemento del grupo IA de la Tabla Periódica, de color plateado claro, ligeramente más duro que el sodio, pero más blando que el plomo. Sin embargo, mezclado con el magnesio resulta una aleación sumamente resistente que puede ser usada para chalecos antibalas o placas de blindajes. El litio es el más liviano de todos los metales con densidad $0,534 \text{ g/cm}^3$. El núcleo de átomo está constituido por tres protones y tres o cuatro neutrones. Los tres electrones orbitando en dos orbitales, dos en el interno y uno en el extremo. Por esta razón posee una gran tendencia a eyectar el electrón extremo, haciéndolo extremadamente reactivo electropositivo. Cristaliza en el sistema cúbico centrado en el cuerpo (figura 1.4), sus electrones libres se desplazan dentro de la red cristalina con suma facilidad pudiendo conseguir y transferir cargas negativas a través de su estructura

con muy poca resistencia, lo cual le confiere las propiedades de ser un excelente conductor de la electricidad.

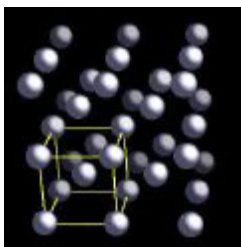


Figura 1.4. Estructura química del Litio. “La estructura cúbica centrada en el cuerpo (ccc), es la forma más estable para el litio metal a 298 K (25°C). Bajo condiciones normales, todo el Grupo 1 de metales alcalinos se basan en este tipo de estructura, ccc. En la red ccc, cada átomo de litio está rodeado por otros ocho átomos, que en su conjunto generan una estructura cúbica. El enlace Li-Li más el cercano es de separación 304 picómetros, implicando un radio metálico de 152 pm. Esto significa que el litio es menor que el potasio.”

La estructura cristalina del litio se estabiliza únicamente a causa de las fuerzas electrostáticas atractivas entre los iones fijos en los sitios de la red y los electrones libres, pero como sólo existen pocos electrones libres, las fuerzas atractivas que interactúan no son muy fuertes y por consiguiente la red de litio es débil y fácilmente deformable originando muy baja dureza. Posee bajo punto de fusión: 180,5 °C, sin embargo, la cantidad de calor que requiere a dicha temperatura para destruir la red y fundir el metal, es extremadamente alta. Por esta razón, el litio es útil como resumidero de calor, particularmente en sistemas en que se requiere un bajo peso global en el diseño, lo que tiene gran importancia en la industria nuclear como material transportador de calor en circuito cerrado de reactores.

La facilidad con la cual el litio cede su electrón exterior, determina que sea un agente reductor súper potente y como tal reacciona velozmente con los agentes oxidantes menos potentes, por ejemplo, reacciona con el nitrógeno a temperatura ambiente para formar el nitruro Li_3N , con el oxígeno del aire reacciona rápidamente formando el óxido Li_2O y con el flúor genera la reacción más violenta de todos los elementos. Debido a estas propiedades el litio encuentra aplicaciones en sistemas de muy alta generación de energía electroquímica como las baterías de litio-cloro o de litio-azufre y varios otros tipos de pilas, constituyendo actualmente una industria en expansión. El litio está formado por la combinación de isótopos, 7,4 % de litio 6 y 92,6 % de litio 7, lo que da un peso atómico isotópico promedio de 6,941 (Millas, 2000).

1.3.3-Estado natural del litio

El litio se encuentra en la naturaleza en aproximadamente 145 minerales, pero solamente en algunos puede considerarse en cantidades comerciales, además de presentarse en salmueras, aguas termales y agua de mar, en cantidades muy diferentes que oscilan entre 20 ppm y 65 ppm.

Este elemento puede encontrarse de muy diversas formas, como ser en concentraciones anómalas de pegmatitas; en ambientes sedimentarios asociados con arcilla; en zonas de alteración hidrotermal asociados a minerales a bajas como a altas temperaturas; en evaporitas no marinas; en salmueras de ambientes desérticos; en aguas salinas o salmueras asociadas a yacimientos de petróleo; en yacimientos de boro, berilio, flúor, manganeso y posiblemente fosfato; en ambientes lacustre asociados a silicatos de magnesio; en aguas, plantas y suelos de ambientes desérticos; en rocas sedimentarias ricas en hierro.

A todo lo enumerado anteriormente, debe agregarse que los principales yacimientos considerados como fuentes de litio que se encuentran en explotación, se ubican las pegmatitas o salmueras de paleodepósitos lacustres salinos, y la gran mayoría de los factores de prospección sólo comprueban la presencia de concentraciones anómalas de litio, sin rendimiento económico en el mercado actual (Millas, 2000).

1.3.3.1-Los minerales de litio

Los minerales de litio comercialmente explotables existen en pegmatitas graníticas. Las mayores reservas de pegmatitas ricas en minerales de litio, se encuentran en los EE.UU, Australia, Canadá, R.D. del Congo, Zimbabue, China y Rusia. Entre los yacimientos del tipo pegmatitas que son fuentes comerciales de litio se encuentran:

- Espodumeno: es el más abundante de los minerales de pegmatitas ricas en litio, constituyendo alrededor de un 20% de los minerales contenidos en la pegmatita. Existen yacimientos en Carolina del Norte (Estados Unidos), Canadá, Australia, Zimbabue, Congo, Brasil, Rusia, China y Argentina (específicamente en las provincias de Córdoba, San Luis y Salta).

- Petalita: después del Espodumeno es el mineral que presenta una mayor importancia económica. Se usa como fuente para producir concentrados de litio, los que se

comercializan por su alto contenido de óxido de litio (Li_2O). Existen depósitos en Zimbabue, Namibia, Canadá, Brasil y Rusia.

- Lepidolita: Este tipo de mineral junto con la Petalita se usan principalmente y en forma directa como mineral en la industria de vidrios y cerámicas. Los depósitos más importantes se encuentran en Zimbabue, Brasil, Canadá Australia y Portugal.

- Amblygonita y Eucryptita: se encuentran en pequeñas cantidades en yacimientos de Canadá, Estados Unidos, Australia, Namibia y Brasil.

También existen otras partes del mundo donde se estima que hay reservas de litio contenidas en pegmatitas y minerales diversos (figura 1.5).

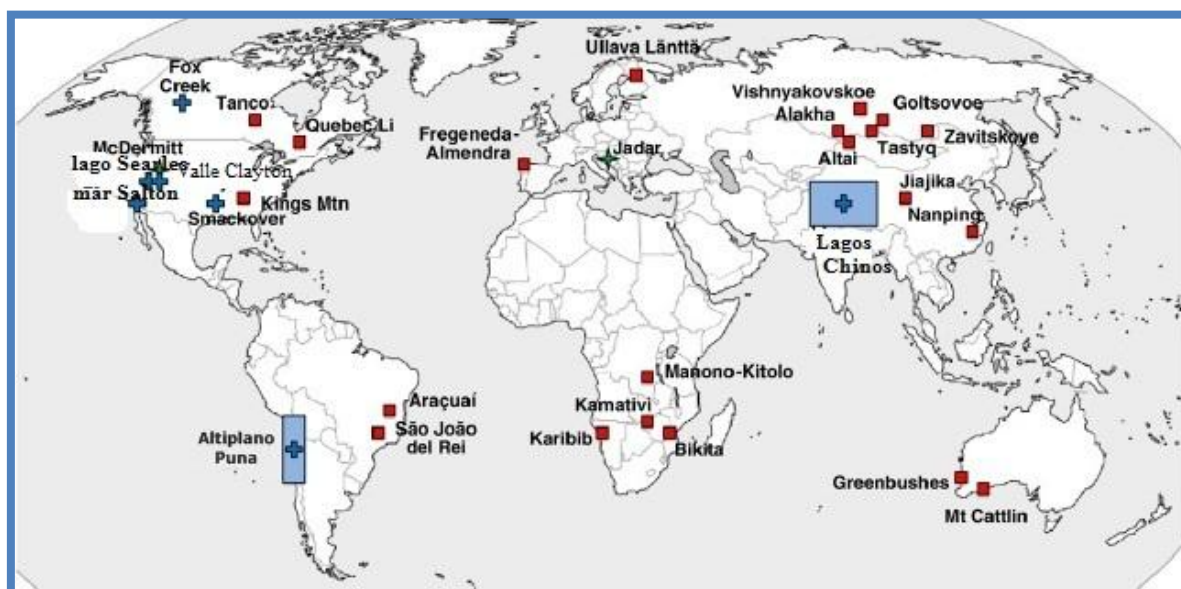


Figura 1.5. Localización de los principales depósitos de litio: pegmatitas (cuadro) y salares (cruz). Los rectángulos sombreados están ampliados para mostrar la distribución de los salares de la Puna (Chile – Argentina – Bolivia) y China.

Pero los minerales actualmente más importantes desde el punto de vista económico son el Espodumeno y la Petalita. Ambos son utilizados como fuente para producir concentrados de litio. A partir de estos minerales también se produce carbonato de litio, que es el compuesto químico demandado mayoritariamente por la industria (Miranda, 2009).

1.3.3.2-Las salmueras

La mayor cantidad de litio en la naturaleza se encuentra en salmueras naturales y no en minerales pegmatíticos. Desde la década de los sesenta las salmueras se han convertido en la principal fuente de litio, debido al costo mucho más bajo de producir carbonato de litio en comparación al costo de obtenerlo a partir de minerales.

Los depósitos más importantes de salmueras que contienen litio se encuentran en lagos salinos continentales y en salares. Las salmueras de los salares son ricas en litio y otras sales solubles. La calidad del depósito, dependerá en gran medida de los niveles de concentración de los diversos elementos que la salmuera contenga. La concentración de litio en salmueras varía generalmente entre 200 y 2.000 ppm (0,02 a 0,2%).

Las salmueras más importantes, en términos de calidad y volumen, se encuentran en el norte de Chile (Salar de Atacama), occidente de Bolivia (Salar de Uyuni), norte de Argentina (Salar del Hombre Muerto) (figura 1.6), en diversos lagos salinos de los EE.UU., en el noreste de China (provincia de Qinghai), en el Tibety Rusia (Miranda, 2009).



Figura 1.6. El triángulo del litio.

1.3.3.3-Salares de litio más importante en Argentina

- Salar Centenario (Salta).

- Salar Chancará (Jujuy).
- Salar de Arizaro (Salta).
- Salar de Hombre Muerto (Catamarca y Salta).
- Salar de Llullaillaco (Salta).
- Salar de Olaroz (Jujuy).
- Salar de Pozuelos (Salta).
- Salar del Rincón (Salta).
- Salar Incahuasi (Salta).
- Salar Pocitos (Salta).
- Salar Uyuni (Salta)
- Salinas Grandes (Salta y Jujuy)

Fuente: cyt-ar-com.ar/index.php/yacimientos de litio en Argentina.

1.3.3.4-Arcillas sedimentarias

Las arcillas también pueden representar una fuente potencial de litio. Las arcillas ricas en litio pueden dividirse en dos tipos: a) arcillas en las cuales el litio forma parte de la estructura cristalina, como es el caso del mineral de arcilla llamado hectorita; y b) arcillas en las cuales el litio resulta de un enriquecimiento secundario, por efecto del movimiento de aguas termales o subterráneas.

El potencial de la Hectorita como fuente de litio fue descubierto en los años setenta en los EE.UU. A pesar de que las hectoritas pueden tener litio en el mismo orden de magnitud que las pegmatitas de interés comercial, no se cree que lleguen a ser fuentes de litio en un futuro cercano. El principal problema tecnológico está asociado a la extracción del litio de la red cristalina (Miranda, 2009).

1.3.3.5-Salmueras asociadas a pozos petrolíferos y a campos geotermales

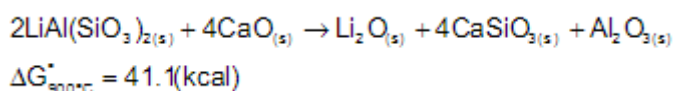
Fuentes potenciales de litio la constituyen también algunas salmueras de pozos petrolíferos y de campos geotermales. En los EE.UU. se han identificado varias salmueras asociadas a campos petrolíferos con contenidos importantes de litio. Sin

embargo, la complejidad química de estas salmueras no las hace atractivas como fuentes de litio, mientras no se desarrollen tecnologías adecuadas. En cuanto a los campos geotermales, estos también constituyen fuentes potenciales de litio, sin embargo, la recuperación de litio de fuentes geotermales es compleja por diversas razones: a) concentraciones relativamente bajas; b) altas temperaturas de las soluciones; y c) la presencia de cantidades relativamente altas de otros minerales tales como hierro, manganeso, sílice, zinc, plomo, magnesio, etc. (Miranda, 2009)

1.3.4-Extracción del litio

1.3.4.1-Obtención de sales de litio desde Espodumeno

La producción de litio comienza con la calcinación del Espodumeno natural junto a óxido de calcio, comúnmente llamado caliza, a una temperatura que puede variar entre los 800°C y 900°C. La adición de caliza permite formar un silicato de calcio estable, liberando el litio el cual se puede recuperar posteriormente por lixiviación con agua. La reacción global que ocurre es:



En esta forma de tratamiento es posible extraer el 80% del litio quedando el resto del silicato en forma parcialmente reaccionado.

La calcina producida se puede tratar de distintas formas dependiendo del producto final deseado (Wilkomirsky, 2008).

1.3.4.1.1-Producción de hidróxido de litio desde Espodumeno

Si se desea producir hidróxido de litio (LiOH), la calcina se muele y luego lixivia con agua de manera de recuperar el litio en solución acuosa como hidróxido de litio, según la reacción:



La pulpa lixiviada se sedimenta y filtra. El filtrado obtenido, que contiene cerca de 10% de hidróxido de litio en solución, se evapora y cristaliza para formar cristales de hidróxido de litio monohidratado, el que se retira del cristalizador junto con el licor, se centrifuga y seca a 80-120°C con vapor indirecto para tener así los cristales secos del monohidrato. La solución obtenida en la centrifuga se retorna al cristalizador y una pequeña parte se descarta para evitar acumulación de impurezas como Al, Mg, Ca, K y Cl. Los cristalizadores se incrustan rápidamente de hidróxido de litio, lo que requieren de un lavado semanal con HCl para desincrustados mediante la formación de cloruro de litio. Este cloruro de litio producido con el HCl se debe tratar separadamente. Si se requiere hidróxido de litio anhidro, el monohidrato se calcina a baja temperatura en vacío a 100-120°C, envasando luego el producto el cual es higroscópico. En la Fig.1.7 se observa el diagrama de procesos para producir hidróxido de litio anhidro y monohidratado. (Wilkomirsky, 2008)

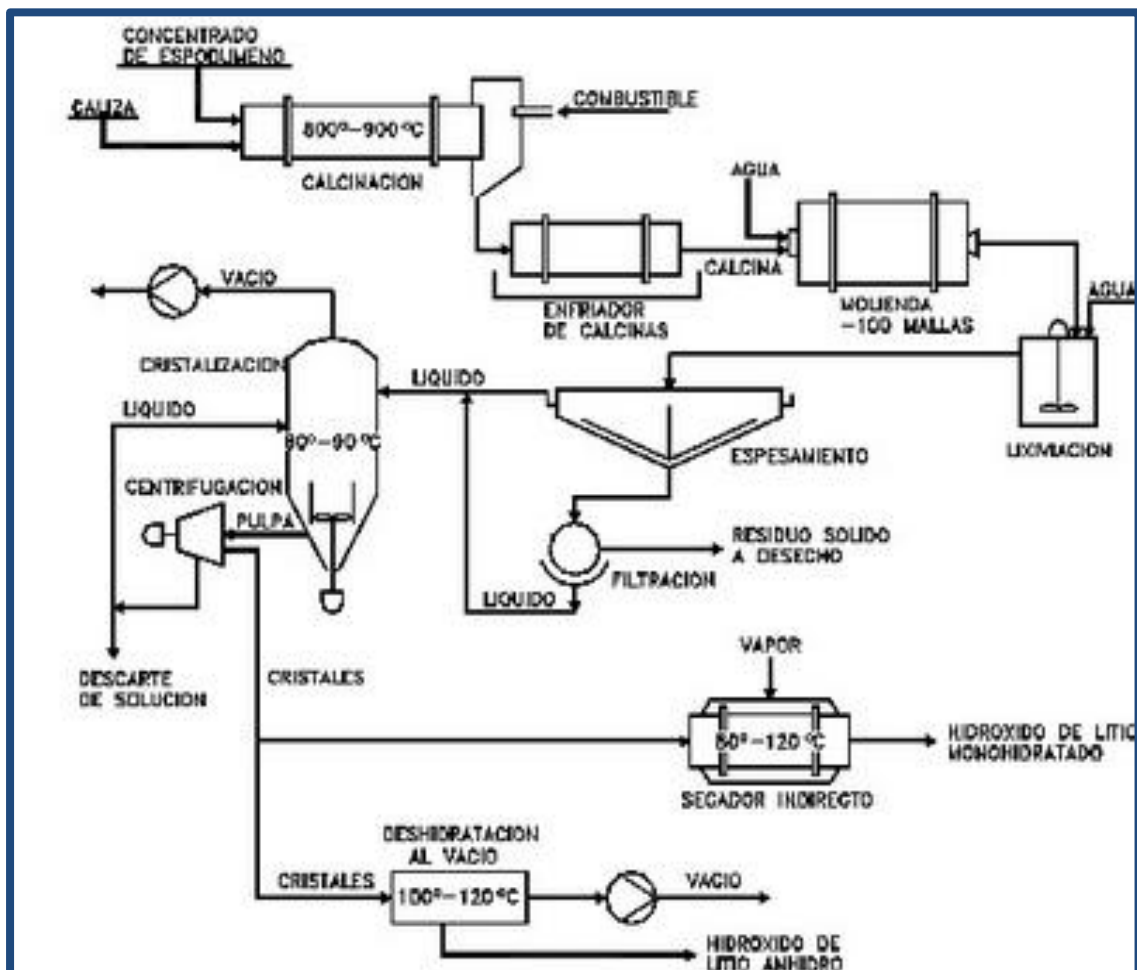


Figura 1.7. Diagrama de proceso para producir hidróxido de litio anhidro y monohidratado a partir de concentrado de β-Espodumeno.

1.3.4.1.2-Producción de carbonato de litio desde Espodumeno

El Espodumeno calcinado también se emplea para producir carbonato de litio y antes de la explotación de los salares, era la principal fuente de obtención del carbonato. En este proceso, la calcina de espodumeno β previamente calcinada a $800-900^{\circ}\text{C}$, se muele y luego se trata con ácido sulfúrico concentrado (96-98%) a 250°C en un reactor agitado, formando así sulfato de litio (soluble) el cual se extrae luego mediante lixiviación de la calcina con agua a $50-60^{\circ}\text{C}$. La pulpa se decanta y filtra. La solución obtenida se trata con hidróxido de calcio para precipitar los sulfatos presentes como sulfato de calcio y alúmina y dejar el litio en solución como hidróxido. La reacción del Espodumeno β con ácido sulfúrico concentrado a 250°C ocurre en forma de una pasta semi-plástica con apariencia de cemento pastoso y con generación de gases con SO_2 , SO_3 y ácido sulfúrico gaseoso, lo cual requiere de reactores agitados tipo mezcladores u hornos de pisos, con control y neutralización de los gases de salida.

Las reacciones que ocurren son las siguientes:

- a) Sulfatación del Espodumeno β con ácido sulfúrico a 250°C



Esta reacción es reversible, con una temperatura de inversión de 502°C , como se observa en la figura 1.8:

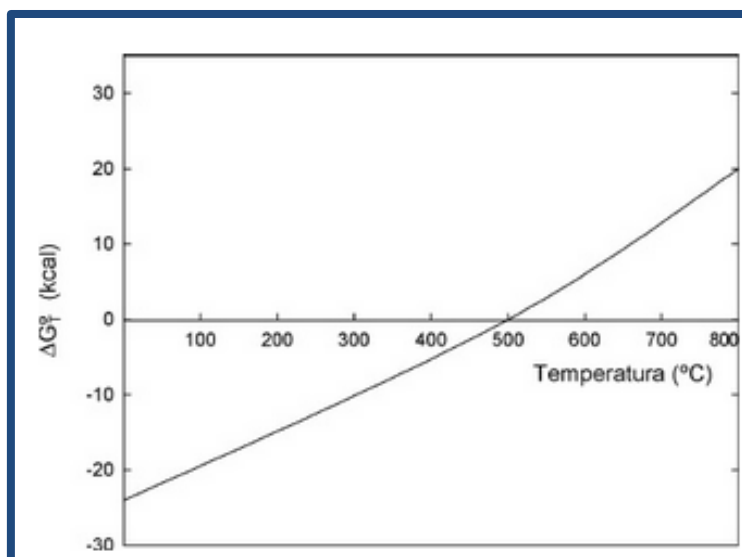


Figura 1.8. Variación de la energía libre estándar de Gibbs para la reacción de sulfatación de β -Espodumeno con ácido sulfúrico. La reacción se efectúa a 250°C .

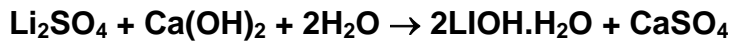
b) Precipitación del sulfato de aluminio como alúmina insoluble:



En esta etapa, la pulpa se espesa y filtra para dejar en solución solo el sulfato de litio.

c) Formación de hidróxido de litio monohidrato

Se agrega un exceso de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para formar el hidróxido de litio:



Esta última reacción tiene una constante de equilibrio pequeña, con una temperatura de inversión cercana a los 30°C por lo que debe enfriarse la solución. El litio en solución como hidróxido de litio se precipita finalmente desde el filtrado a la forma de carbonato de litio empleando ceniza de soda (carbonato de sodio) al 20-24%.

d) Precipitación del carbonato de litio



La precipitación del carbonato de litio se efectúa a $90\text{-}95^\circ\text{C}$ ya que este tiene solubilidad inversa con la temperatura, como se observa en la Fig. 1.9, con cerca de 0.7 gr/l a 100°C y 1,35 gr/l a 20°C .

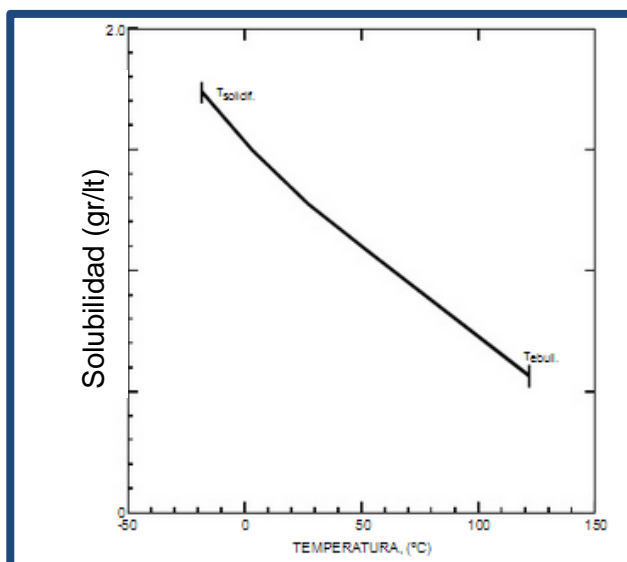


Figura 1.9. Solubilidad del carbonato de litio en función de la temperatura.

El lavado del carbonato se hace con agua caliente a $90\text{-}95^\circ\text{C}$ y las soluciones de lavado se recirculan al proceso para no perder litio disuelto. En la figura 1.9 se encuentra

esquematzado el diagrama de procesos para obtener carbonato de litio desde calcinas de Espodumeno por sulfatación con ácido sulfúrico, lixiviación con agua y precipitación con ceniza de soda. El producto obtenido es carbonato de litio de 98.5 – 99%.

Este proceso ha encontrado actualmente problemas económicos debido a que la producción de carbonato de litio desde salmueras (particularmente del Salar de Atacama) es más rentable y menos demandante energéticamente y no genera desechos, ya que las salmueras agotadas (pero aún con cloruros y/o sulfatos) se devuelven al salar. Además la etapa de sulfatación del Espodumeno con H_2SO_4 concentrado es altamente corrosiva (Wilkomirsky, 2008).

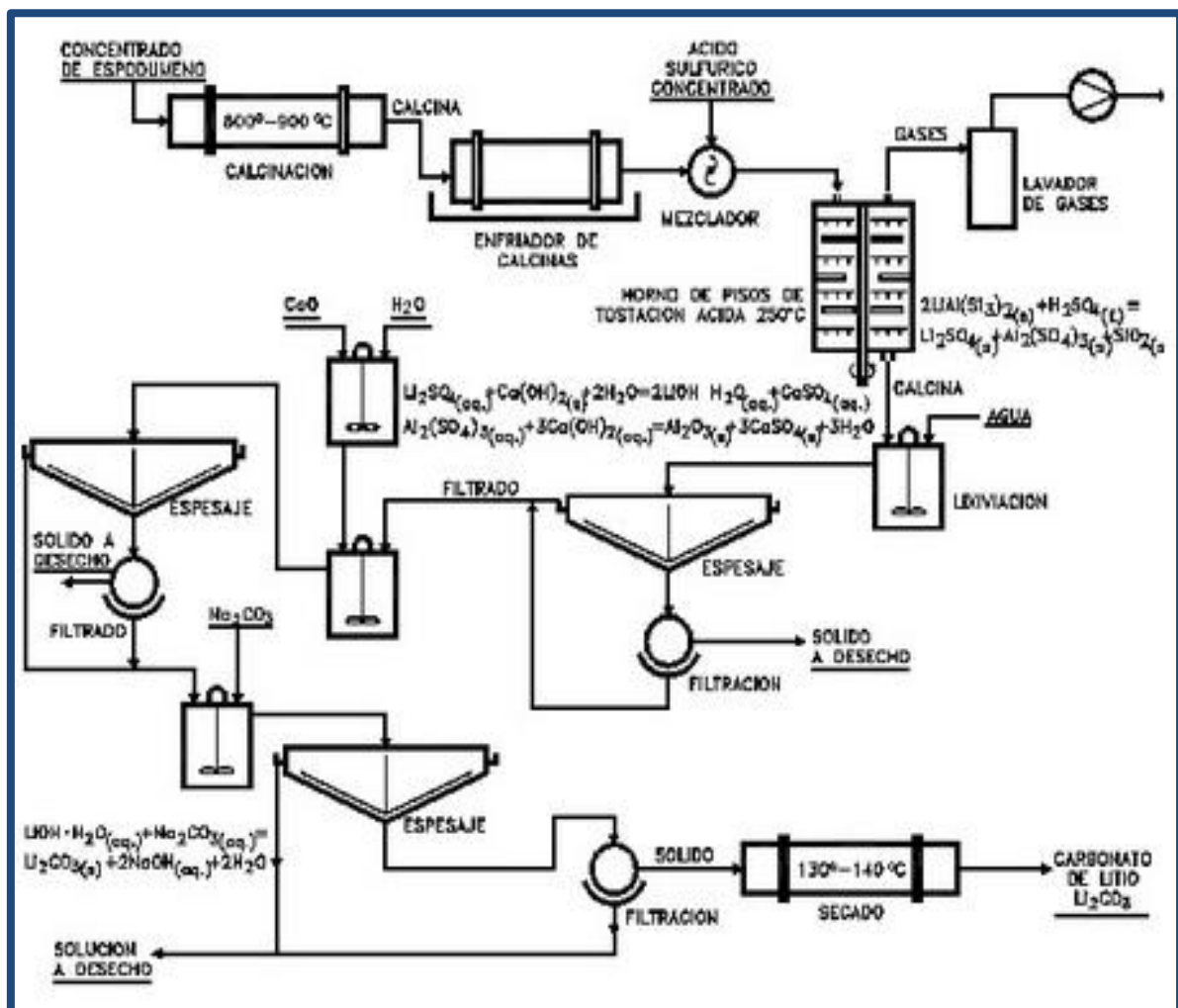


Figura 1.10. Obtención de carbonato de litio a partir del concentrado de β -Espodumeno.

1.3.4.1.3-Producción de hidróxido de litio desde carbonato de litio

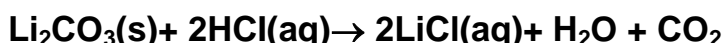
El hidróxido de litio también puede ser producido a partir de carbonato de litio técnico de 99% Li_2CO_3 , para lo cual se trata el carbonato de litio con hidróxido de calcio (lechada de cal) para producir el hidróxido de litio, de acuerdo a la reacción siguiente:



La pulpa, conteniendo hidróxido de litio en solución y carbonato de calcio precipitado se lava en un sistema de 4 ó 5 decantadores en serie en contracorriente para obtener finalmente una pulpa con cerca de 10% de hidróxido de litio en solución, (cerca de 24 gr/l de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a 20°C) la que después de ser filtrada en filtro prensa, se lleva a un sistema de evaporadores de triple efecto para concentrar la solución y permitir la cristalización del hidróxido de litio. El producto obtenido son cristales de hidróxido monohidratado de litio y licor que aún contiene cerca de 25 gr/l de hidróxido de litio. Los cristales de hidróxido de litio monohidrato se separan en una centrífuga y luego se secan a 80-100°C con vapor indirecto. La solución resultante del centrifugado de los cristales se retorna al cristizador, descartando una parte de ésta para evitar acumulación de impurezas como K, Ca, Na y Mg. Si se desea hidróxido de litio anhidro, este se seca indirectamente y en vacío a 100-120°C.

El carbonato de litio también puede ser la materia prima para producir cloruro de litio de alta pureza y calidad electroquímica (99.9%) para la producción de litio metálico.

Para ello, se trata el carbonato de litio con ácido clorhídrico según la reacción:



La producción del litio metálico requiere de un cloruro de litio de sobre 99.9% de pureza.

El cloruro de litio tiene una solubilidad de 70.2 gr/l a 20°C y se concentra por evaporación hasta tener sobre 99.9% LiCl el cual luego se seca. Este es el aditivo a las celdas de electrólisis para obtener litio metálico.

En la figura 1.11 se detalla el proceso que se realiza para la formación de cloruro de litio (Wilkomirsky, 2008).

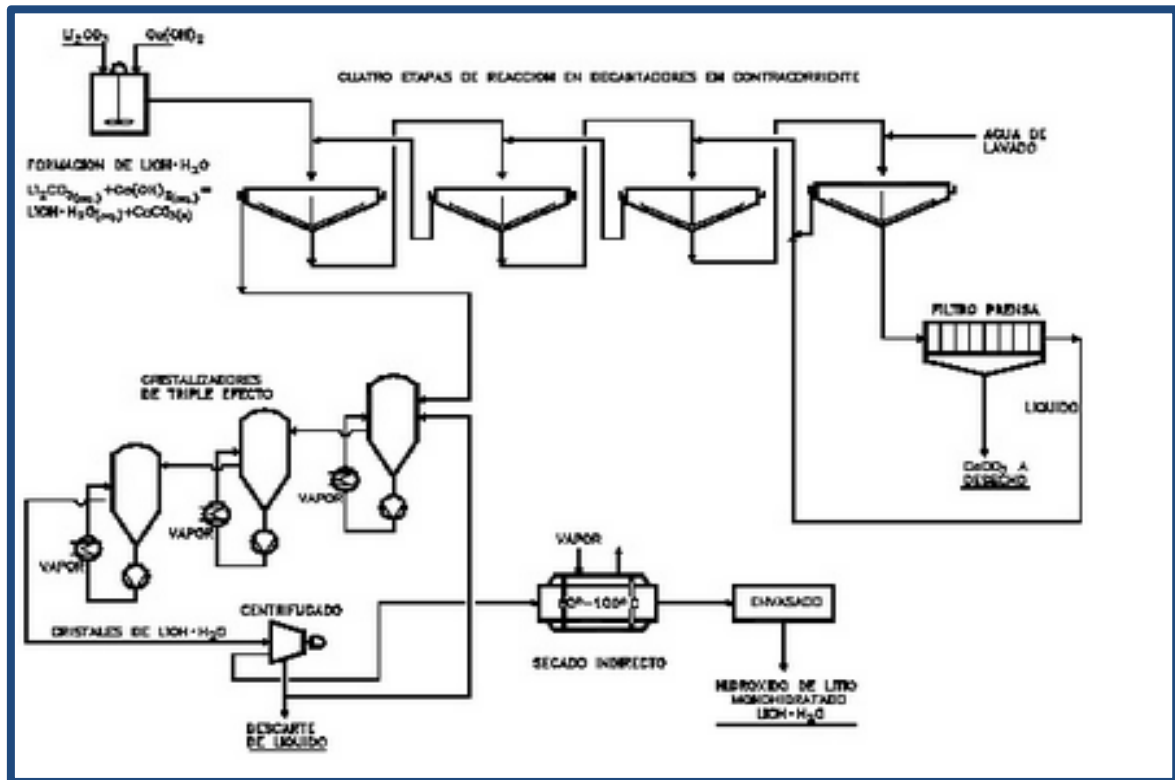
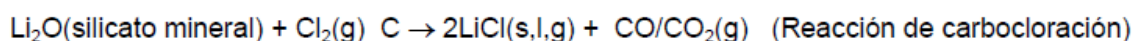
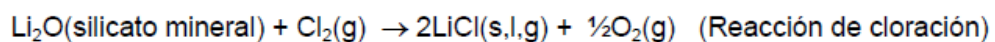


Figura 1.11. Producción de hidróxido de litio a partir de carbonato de litio técnico.

1.3.4.2-Producción de cloruro de litio a partir de Espodumeno.

Una vía alternativa para la metalurgia extractiva de litio, a partir de las reacciones heterogéneas sólido-fluido es la pirometalurgia de cloración y carbocloración.

El reactante sólido es un mineral de espodumeno en fase α , el cual se calcina a 1180°C a un tiempo estimado en 2 horas para convertirlo a la fase β -Espodumeno. Luego éste es sometido a reacción con gas cloro a diferentes temperaturas de acuerdo a las siguientes reacciones:



Los productos de la reacción cloración o carbocloración pueden ser sólidos, líquidos o gaseosos dependiendo de la temperatura de reacción (Barbosa et.al., 2010).

Otra vía novedosa para la extracción de cloruro de litio es mezclando al mineral β -Espodumeno con agentes clorantes, y para ello se emplea sales como CaCl_2 y MgCl_2 , las mismas permiten obtener resultados satisfactorios para la recuperación de litio a partir del

mineral, presentando como ventaja adicional una reducción en la temperatura de reacción. La calcinación puede realizarse en un ambiente inerte.

1.3.4.3-Producción del metal litio

El litio metálico se obtiene mediante electrólisis de sales fundidas, empleando el eutéctico formado por cloruro de litio y cloruro de potasio, esta combinación reduce el punto de fusión del cloruro de litio, el cual es de 614°C y dependiendo del porcentaje de cada compuesto variará el punto de fusión del eutéctico: con un 44,3% de cloruro de litio el punto de fusión disminuirá a 352°C y con 45-55% de cloruro de litio la temperatura será de 400-460°C, ésta es la que generalmente se utiliza en las industrias porque es factible comercialmente (Habashi, 1997).

La celda electrolítica que se emplea es la celda Down, mostrada en la figura 1.12, la misma consiste en una celda cilíndrica que tiene un ánodo central de grafito y un cátodo de acero circundante. (Rayner et.al., 2000)

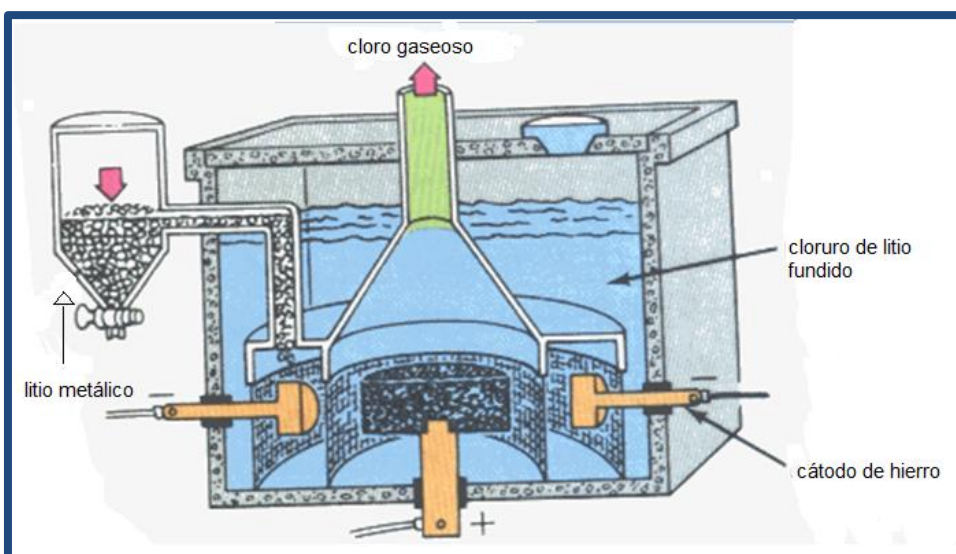
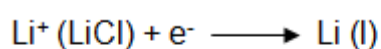


Figura 1.12. Celda Down utilizada para la producción de litio metálico.

Los dos electrodos están separados por un diafragma cilíndrico de malla de acero, de modo que el eutéctico fundido que flota sobre el compartimiento del cátodo, se mantiene aislado del cloro gaseoso que se forma en el ánodo (Rayner et.al., 2000):



El depósito que se obtiene es de 99,8% de litio con una recuperación de litio sobre el 98% y una eficiencia de corriente de aproximadamente 80%.

Se debe evitar el contacto del metal con el aire para evitar la oxidación y formación del nitruro de litio que lo contaminaría por lo que éste se sangra bajo gas inerte y se enfría inmediatamente. El litio que se obtiene (líquido) se vacía en lingotes pequeños efectuados en una atmósfera protegida cuando el litio está líquido para evitar su contaminación.

La celda es cerrada al ambiente y se desprende el cloro gaseoso que sale de la celda y se puede recuperar (Wilkomirsky, 2008).

1.3.5-Usos presentes y futuros del litio

1.3.5.1-Usos presentes del litio

En la actualidad el metal litio tiene diversos usos y como se ha mencionado anteriormente las fuentes de obtención económicamente factibles son las salmueras y minerales. De ambas fuentes, la primera transformación para la obtención del litio, permite obtener carbonato de litio (Li_2CO_3), detallada anteriormente utilizando el mineral espodumeno. En una segunda fase de transformación se obtienen los compuestos de litio (hidróxido de litio -LiOH- y cloruro de litio -LiCl-) como regla general, aunque cabe destacar (como se detalló más arriba) que se puede obtener cloruro de litio a partir del mineral. Una tercera fase de producción permite obtener litio metálico, butil litio y derivados orgánicos e inorgánicos (Fig.1.13) (Miranda, 2009).

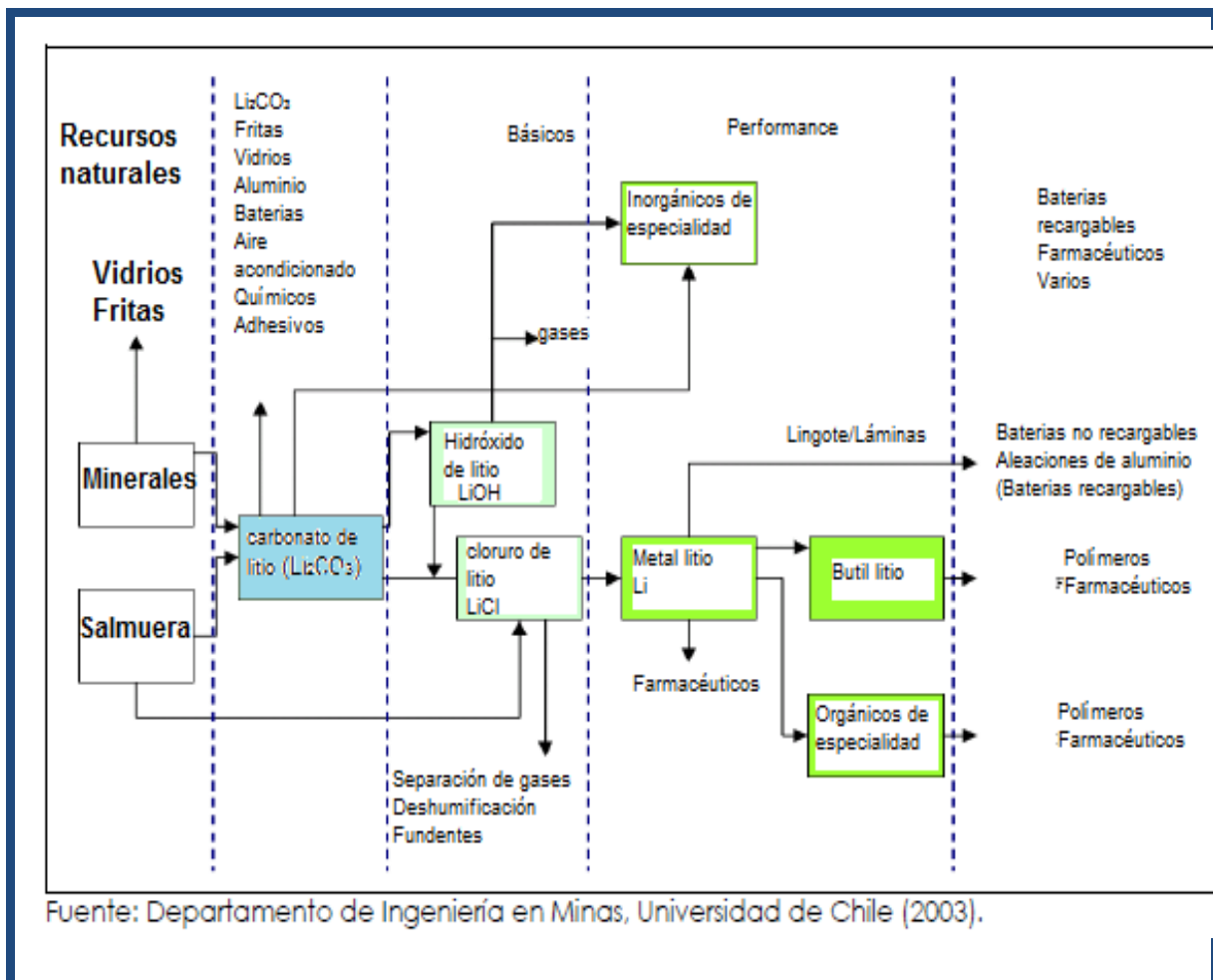


Figura 1.13. El árbol de los compuestos del litio.

En la actualidad, de la demanda mundial por litio y sus derivados el 46% es por carbonato de litio, 21% por concentrado de litio, 13% por hidróxido de litio, 5% por butil litio, 4% por litio metálico, 3% por cloruro de litio, y un 8% por otros derivados del litio (SQM, 2009).

A su vez presenta diversas aplicaciones. Las “Baterías” representan unas de las principales con el 35% de la demanda total; “Vidrios y Cerámicos” abarcan el 28%; “Grasas lubricantes” representan el 13% de la demanda; el 8% lo constituye “la metalúrgica”; “Aire acondicionado” el 4%; “Polímeros” el 3%; “Usos farmacéuticos” el 3%; y “los demás”, un 3%. Y entre los países demandantes a nivel mundial se hayan: Japón, China; EE.UU., Italia, entre otros (Figura 1.14) (<http://www.LitioenSudamérica.com.ar>).



Figura 1.14. Distribución porcentual de las aplicaciones del litio.

Las baterías de ion-Litio se han convertido en la principal aplicación, ya que se utilizan intensivamente en variados dispositivos como cámaras fotográficas, computadores portátiles, teléfonos celulares, agendas electrónicas, MP3, entre otros. Además, el uso de este tipo de baterías es altamente atractivo por su peso (livianas), su potencia y ciclo de vida, su rango de soporte en cuanto a temperaturas y en particular, porque carecen del “efecto memoria” (el efecto memoria es un fenómeno que genera una pérdida en la capacidad de la batería, el que se genera por repetidas cargas y descargas de ésta sin que la batería se haya descargado completamente).

Durante los últimos años se ha estado desarrollando sostenidamente la industria de los autos híbridos. La producción de autos híbridos superó las 500.000 unidades el 2007 (SQM, 2008). Para el 2008, solo en EE.UU. se habían vendido sobre las 300.000 unidades. Si bien esto es aún una pequeña fracción de la producción mundial de automóviles, se espera un importante y rápido crecimiento de la industria.

Los autos híbridos [(HEV-Vehículos Eléctricos Híbridos-. o PHEV-Vehículos Eléctricos Híbridos “Enchufables” (plug-in)] requieren para funcionar de una batería para almacenar la energía generada por el motor a combustión interna y por diversos procesos que liberan energía. Los PHEV además, tienen la particularidad que se conectan a la red eléctrica para recargar la batería. Para lo anterior, requieren de baterías livianas, de poco

volumen y con gran capacidad de almacenamiento. Las baterías que utilizan litio, como las “ion-litio”, son las que mejor responden a estos requerimientos (Miranda, 2009).

El litio se utiliza también intensivamente en la industria de los vidrios y las cerámicas. Es utilizado ya sea en la forma de concentrado o bien como carbonato de litio. El principal efecto es reducir la temperatura de fusión de los materiales lo que produce un importante ahorro de energía. Mejora también notablemente la calidad del producto, obteniendo un producto más estable y resistente al calor (Miranda, 2009).

Otro uso importante es en las grasas y lubricantes. En esta aplicación se utiliza el hidróxido de litio, consiguiendo que las grasas sean resistentes al agua y a la oxidación, permitiendo además, que tengan un buen desempeño en un amplio rango de temperaturas. El uso en grasa lubricante representa aproximadamente el 75% del mercado total de hidróxido de litio. De hecho, las estimaciones indican que más de los 70% de las grasas lubricantes producidas en el mundo contienen litio (Miranda, 2009).

En los últimos años, un importante crecimiento ha experimentado la industria del acero en el uso del litio, en particular en los procesos de polvo de colada continua donde el carbonato de litio ofrece una mayor velocidad y fluidez en el proceso de moldeado (Miranda, 2009).

El bromuro de litio se emplea como elemento refrigerante en equipos de acondicionamiento de aire (Wilkomirsky, 2008).

El litio forma también una extensa cantidad de compuestos orgánicos e inorgánicos.

Entre los compuestos inorgánicos de aplicación industrial están el acetato, amida, metaborato y tetraborato, carbonato, formato, fluoruro, cloruro, bromuro, yoduro, hídrico, hidróxido anhidro y monohidrato, hipoclorito, nitrato, nitruro, óxido, perclorato, peróxido, metasilicato y sulfato. De ellos, el compuesto más extensamente producido es el carbonato el cual es la materia prima para la obtención de otros compuestos orgánicos e inorgánicos (Wilkomirsky, 2008).

Entre los compuestos orgánicos, dos de los más importantes son el n-butil-litio el cual tiene extensa aplicación como catalizador en la fabricación de polímeros y el bromuro de litio que se emplea como refrigerante en reemplazo del Freón, en sistema de refrigeración industriales y domésticos (refrigeradores, hieleras), (Wilkomirsky, 2008).

Entre otras de las aplicaciones del litio se encuentran en la fabricación de aleaciones como Li-Mg, la cual por su baja densidad se emplea como blindajes y chalecos antibalas. Otras aleaciones LiAl como LA 41(14% LiAl y 85% Mg) han encontrado uso de aplicaciones aeronáuticas y espaciales al igual que la aleación Lital A8090 y la aleación cuaternaria Li-Al-Cu-Zr. Estas aleaciones además de tener un bajo peso, tienen un alto módulo de elasticidad y su uso se estima superará las 3,000 ton. de litio metálico en esta década. Otras aleaciones de litio de interés comercial son el, boro-litio, plomo litio, cobre-litio, plata-litio y sílice-boro-litio. El litio también permite producir cobre de muy bajo contenido de oxígeno, al combinarse tanto con el oxígeno disuelto como con oxígeno combinado con el cobre. La aleación Al-Li-Ag con 3% de litio y 0.3% plata se emplea en los estanques de combustibles exteriores de los transbordadores espaciales de la NASA, ya que tiene excepcionales propiedades criogénicas para el oxígeno e hidrógeno líquidos. Una aleación similar pero sin plata se emplea en la proa de los aviones cazas F-15 y F-16. El litio (3-4%Li) agregado a vidrios especiales ha permitido la fabricación de cerámicas translucidas (pirocéramicas) que se emplean desde utensilios domésticos (Pyrex de alta resistencia), ventanillas de observación de reactores de alta temperatura hasta conos de cohetes y lentes de telescopios de gran estabilidad térmica (Wilkomirsky, 2008).

La fabricación de aleaciones de litio es cara y dificultosa debido a que el litio se oxida violentamente por sobre los 300°C en contacto con el aire, por lo que todo el proceso debe ser efectuado bajo atmósfera inerte de argón (Wilkomirsky, 2008).

Otro uso importante es en la forma de hidróxido de litio el cual se emplea para captar CO₂ en submarinos y naves espaciales mediante la reacción (Wilkomirsky, 2008):



En el área de la medicina, aún no se conoce adecuadamente su función biológica, pero se ha encontrado que incrementa la permeabilidad celular y actúa sobre los neurotransmisores, favoreciendo la estabilidad del estado anímico habiendo sido usado para tratar trastornos de bipolaridad (<http://www.rdnatural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/minerales/litio/>).

Las sales de litio, particularmente el carbonato de litio (Li₂CO₃) y el citrato de litio, se emplean en el tratamiento de la manía y la depresión bipolar (nombrada anteriormente), así como en otras psicopatologías. Es un estabilizador del estado de ánimo. Es el único

fármaco antimaniaco (<http://www.rdnatural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/minerales/litio/>).

Sus mecanismos de acción son varios:

1. Bloquea la liberación de dopamina (bloquea la hipersensibilidad de los receptores dopaminérgicos).
2. Bloquea resultados en la neurona posináptica (bloquea la reutilización de grupos fosfatos del trifosfato inositol que activa la liberación de calcio).
3. Reemplaza el sodio en el canal sináptico por ser más pequeño y el potencial de acción se hace más lento, haciendo que el paciente se calme. El litio no es sustrato para la bomba sustrato sodio potasio ATPasa que impide el paso de los iones de sodio, reemplazando la concentración del sodio, lo cual en altas concentraciones puede resultar tóxico (<http://www.rdnatural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/minerales/litio/>).

El litio también cumple funciones importantes en el organismo:

- A nivel del **sistema nervioso** central, el litio colabora en su equilibrio y bienestar. Actúa sobre los neurotransmisores mejorando las transmisiones nerviosas.
- Actúa sobre el **equilibrio electrolítico extra e intracelular** (básico para que las células puedan nutrirse y eliminar sus desechos).
- Puede colaborar en **afecciones cardiacas**, donde suelen encontrarse niveles muy altos de potasio en sangre (el litio ayudaría a disminuirlo).
- **A nivel renal puede ayudar** cuando interesa eliminar sodio, sin hacernos perder potasio. También mejora la eliminación urinaria, sobre todo de urea y ácido úrico.

Finalmente se lo puede encontrar en prácticamente todos los alimentos tanto de origen vegetal [cereales integrales, las legumbres, las patatas, los tomates, pimientos, berros, nabos. los germinados (alfalfa y soja), los frutos del bosque (moras, grosellas, fresas, etc.), en especias como el jengibre, romero, tomillo, alfalfa (hojas y semillas)] como de origen animal[el pescado, Vísceras (riñones e hígado)] (<http://www.rdnatural.es/plantas-y-nutrientes-para-el-organismo/minerales/litio/>).

1.3.5.2-Usos futuros del litio

Es difícil cuantificar el nivel de avance en el desarrollo de nuevos productos y/o aplicaciones. El desarrollo tecnológico avanza a pasos veloces, y lo que hasta ayer podía ser solo parte de estudios en laboratorios, hoy puede o bien ser una aplicación ya en marcha blanca, o bien, una idea ya desestimada.

La principal aplicación que se discute en la literatura especializada, con un potencial desarrollo a futuro, es el de la energía nuclear. También se ha señalado una potencial aplicación en la industria del cemento y en las aleaciones de aluminio. (Miranda, 2009)

Energía nuclear

El litio ha sido considerado como un material fundamental para el desarrollo de futuros reactores de fusión nuclear. Estos reactores utilizarían, principalmente, deuterio y tritio como combustibles; éste último, que es escaso en la naturaleza, se obtendría irradiando litio 6 con neutrones. El litio actuaría como productor de tritio, permitiendo además su empleo como un excelente refrigerante y medio de transporte calorífico, debido a su alta capacidad calórica, baja viscosidad, alta conductividad térmica y baja presión de vapor (Miranda, 2009).

Para su utilización, en estado líquido, existen algunas desventajas ya que en ese estado y con temperaturas elevadas es un material altamente corrosivo que, en determinadas condiciones puede reaccionar violentamente en contacto con agua o aire; por esta razón, actualmente su uso está restringido en la medida que aún no se conozcan adecuadamente los mecanismos de corrosión involucrados en la interacción litio-materiales estructurales (Miranda, 2009).

En la actualidad existe un conjunto de dispositivos experimentales, de tamaño pequeño y mediano, operados por asociaciones de países y grupos de trabajo, explorando la posibilidad de controlar el proceso de fusión nuclear. Estas investigaciones tienen como finalidad apoyar experimentos de mayor tamaño, donde el más importante es el ITER (International Thermonuclear Experimental Reactor), reactor que se construye en el sur de Francia, y el cual será el primero de una serie de reactores cuyo objetivo es el desarrollo de la fusión nuclear, como fuente futura de energía eléctrica. Actualmente, se cree que el escenario más probable será la reacción nuclear de Deuterio y Tritio (Miranda, 2009).

Se estima que el primer reactor de fusión experimental (ITER) estará en operación a partir del año 2017 aproximadamente. Este prototipo de 500 MW no será destinado a la producción de energía eléctrica sino a demostrar la viabilidad de la fusión con una amplificación de potencia mayor a 1. Se desmontará a partir del año 2026. El programa de desarrollo de la fusión nuclear contempla la construcción de un reactor nuclear demostrativo (DEMO) de 2.000 MW de potencia estará en operación alrededor del año 2040 y será el primer reactor en generar electricidad, proveyéndose de tritio a partir de generadores de litio (Miranda, 2009).

Para el 2050 debiese entrar en operación el primer reactor comercial de fusión (PROTO) de 1.500 MW de potencia. La producción a gran escala de energía eléctrica a partir de reactores de fusión nuclear estaría consolidada el año 2100 (Miranda, 2009).

Según los pronósticos de uso y consumo de litio para los reactores de fusión, sería necesario entre 6 y 9 toneladas anuales de litio para generar 1,5 GW durante un año aproximadamente.

1.3.6-Principales productores de litio

Por el momento, existen tres países que juegan diferentes roles en el mercado del litio. Chile es en la actualidad, por su condición de país netamente minero y su experiencia en la extracción y venta de litio, el primer exportador del mundo del mineral. Vende anualmente 12.000 toneladas (43%), seguido por Australia (23%), China (14%) y Argentina (14%). Esta referencia se detalla en la figura 1.15 (Bustamante et. al., 2012).

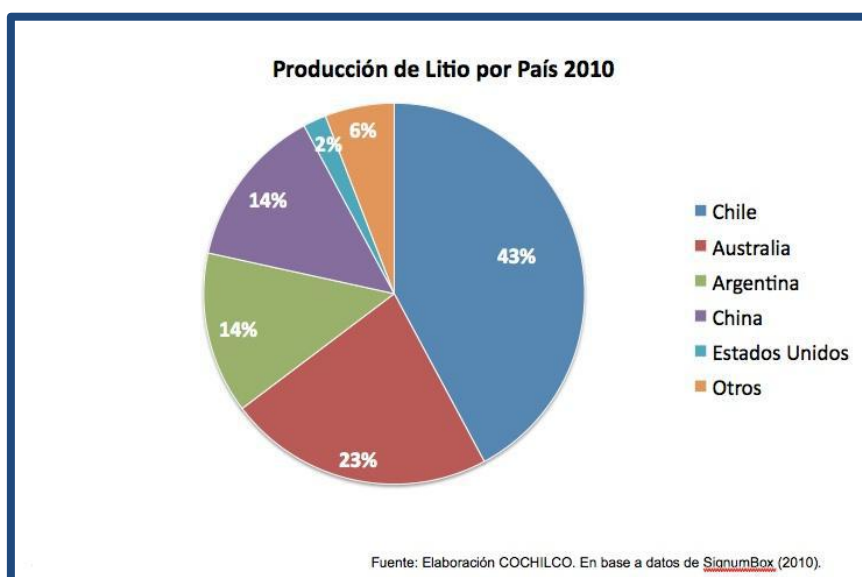


Figura 1.15. Países productores de litio.

1.3.7-Intensidad de uso por país

El interés y la demanda de minerales de litio se han incrementado significativamente, impulsado por la creciente importancia y producción de baterías de iones de litio como fuente de generación de energía. Luego los países que consumen intensivamente dicho metal en general, el cual proviene ya sea desde Salmueras (en un 40% como Carbonato de litio) o de minerales (concentrados), lo utilizan para la fabricación de baterías o productos que requieran de las propiedades eléctricas de dicho metal. Luego es posible proponer un gráfico (figura 1.16) que represente la intensidad de uso por país versus el PIB per cápita correspondiente:

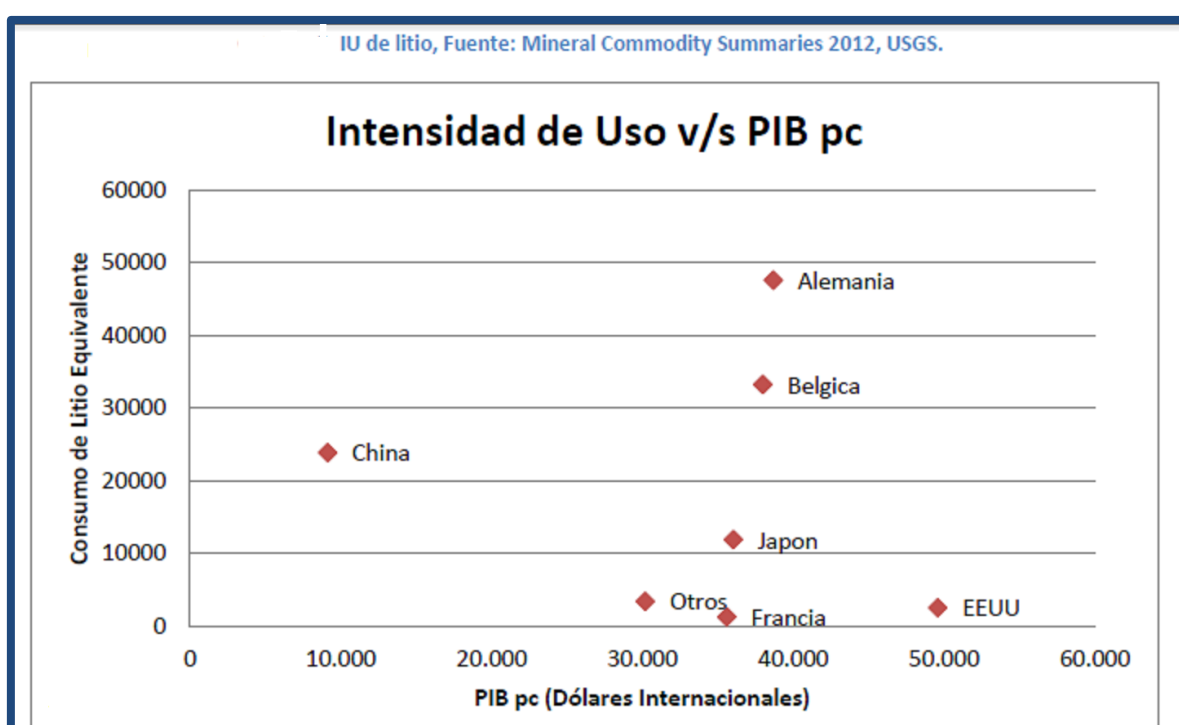


Figura 1.16. Intensidad de uso por país.

Es necesario destacar que el consumo aparente de materias primas como minerales de litio es muy difícil de estimar en las actuales circunstancias, en las que se desconoce la cuantía del comercio exterior de concentrados. Incluso los datos sobre exportación de carbonatos no permiten ni tan siquiera estimar con suficiente fiabilidad el contenido equivalente en litio, entonces el gráfico anterior sólo da una idea de la distribución del consumo por país (considerando el desarrollo de éste), (Bustamante et. al., 2012).

1.3.8-Principales compradores y destinos del Litio

Como es típico de muchos productos de la minería, mientras la mayor parte de la oferta proviene de América Latina, la demanda se concentra en los países de mayor desarrollo relativo, donde se lleva a cabo su industrialización. Los países que lideran la industria electrónica son los principales demandantes. En 2009, Japón, Corea y China representaron el 42% de las importaciones mundiales. Estados Unidos dio cuenta del 19% y el resto correspondió a los países de la Unión Europea (fundamentalmente Alemania). Los principales 8 países explican más del 80% de las importaciones. (Figura 1.17), (Bustamante et. al., 2012).

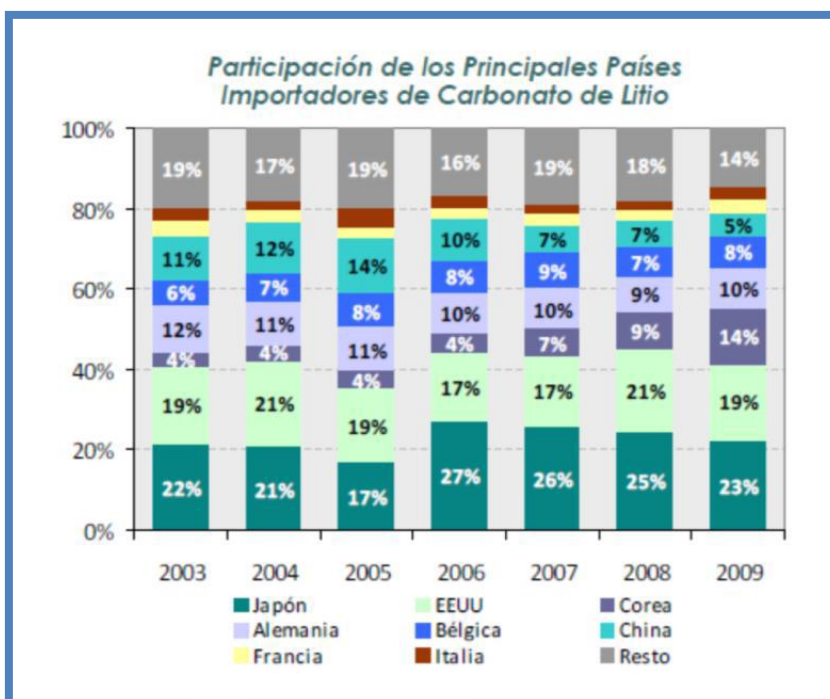


Figura 1.17. Participación de los principales países importadores de carbonato de litio.

Se estima que la demanda a futuro se incrementará y esto depende del desarrollo tecnológico (cambio) con respecto a su uso en baterías recargables, del abastecimiento de petróleo mundial (oferta u precio de éste), y de otros factores (Figura 1.18) (Bustamante et. al., 2012).

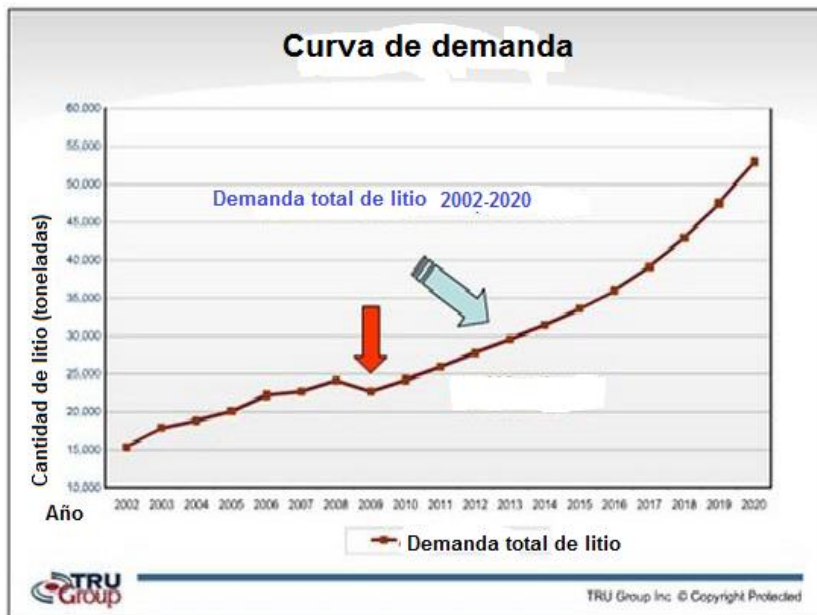


Figura 1.18. Demanda de litio actual y proyecciones futuras

1.3.9-Precios

1.3.9.1-Factores determinantes del precio

Es importante destacar que el litio, al igual que cualquier otro producto del mercado, obedece a la Ley de Oferta y Demanda. Sin embargo, para revisar los factores que determinan el precio del mismo es menester hacer la separación del corto y largo plazo. (Bustamante et. al., 2012)

1.3.9.1.1-Corto Plazo

En la figura 1.17 se presenta una curva de oferta intersectada con 3 rectas de demanda. Debido a la capacidad de la Empresa Minera, es difícil realizar cambios en el corto plazo que afecten la oferta (debido a la necesidad de invertir para aumentar la producción), por lo que ésta es altamente inelástica. Es por esto que las variaciones en el precio en el corto plazo estarán determinadas por las variaciones de la demanda. (Bustamante et. al., 2012)

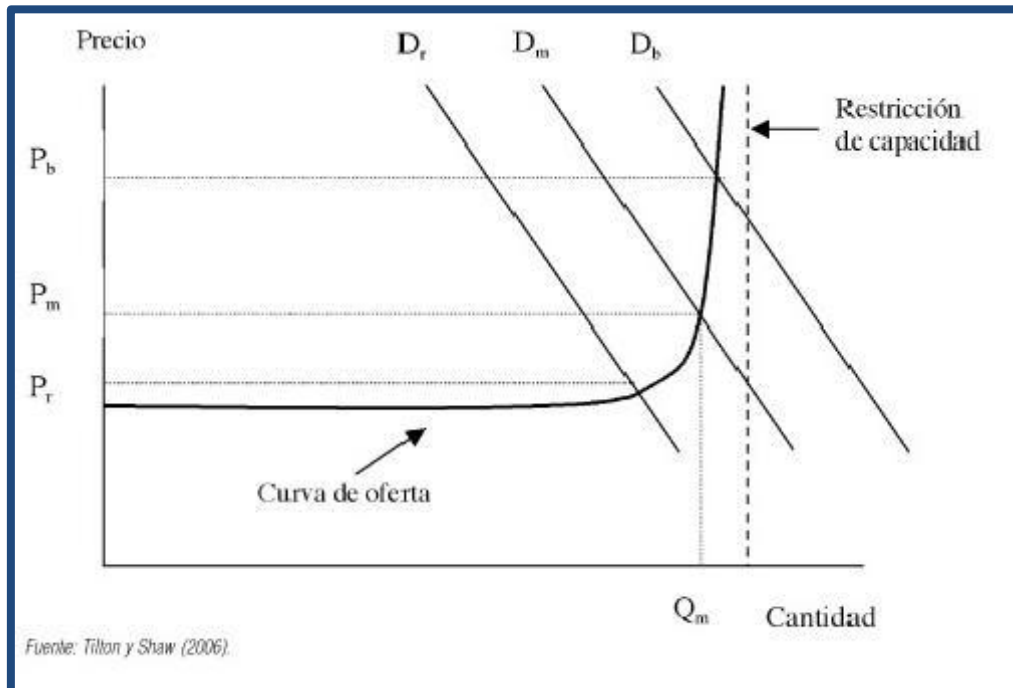


Figura 1.19. Determinación del precio a corto plazo.

1.3.9.1.2-Largo Plazo

En el Largo plazo, en el que se asume que la restricción de capacidad no corre, el precio de un producto minero como el litio se ve afectado por diversos factores que modifican los costos de producción del bien. Estos factores son a) La disponibilidad del mineral, b) el cambio tecnológico, c) Costos asociados a la mano de obra e insumos, y d) Cualquier otra tendencia en los costos de Producción (Bustamante et. al., 2012).

1.3.10-Últimas tendencias en el precio

Cabe destacar de antemano que la información acerca de los precios del litio, debido a las pocas empresas que manejan su mercado, es poco precisa, puesto que se manejan “internamente” las negociaciones.

A pesar de esto, se ha estimado el precio del mineral y se tienen aproximaciones a la actualidad.

En el año 1998, la tonelada de litio se encontraba a US\$1.760/tonelada. Para el año 2004 su valor no superaba los US\$2.500/tonelada. Hoy se cotiza por sobre los US\$6.000/Tonelada. A pesar de la crisis vivida entre 2009-2010, el precio del litio se ha recuperado y aumentado desde 2011 (Bustamante et. al., 2012).

Se puede observar claramente que la tendencia del precio en la última década ha ido aumentando, y de hecho ya ha triplicado su valor (Bustamante et. al., 2012).

Se espera que esta tendencia se mantenga en el futuro, debido a los requerimientos de las nuevas tecnologías y los usos que se le puede dar al litio (Bustamante et. al., 2012).

1.4-ANTECEDENTES Y ESTADO ACTUAL DEL TEMA

Como antecedentes al tema propuesto de tesina se puede nombrar las cloraciones y carbocloraciones del trabajo de investigación titulado “**ESTUDIO PRELIMINAR DE LA EXTRACCIÓN DE LITIO DE ESPODUMENO MEDIANTE CLORACIÓN**” cuyos autores fueron L.Barbosa entre otros, realizado el año 2010 en el Instituto de Investigaciones en Tecnología Química (INTEQUI-CONICET) en este caso se utilizó un mineral de Espodumeno de la provincia de San Luis de alta pureza, el cual fue transformado a la fase beta mediante calcinación en aire a 1180°C durante dos horas. A continuación se muestra la información detallada:

“El seguimiento de la reacción se realizó mediante termogravimetría. Los resultados preliminares muestran que la cloración no isotérmica directa de α y β -Espodumeno hasta 980 °C y un programa de calentamiento de 5 °C/min no produjo cambios apreciables de masa y por lo tanto una escasa remoción del litio. Idéntico tratamiento pero con la mezcla de β -Espodumeno y 30% de carbón, obtenido por calcinación de sacarosa, produjo una extracción parcial del litio con una pérdida de masa total del 7%. Los ensayos isotérmicos de cloración de la mezcla β -Espodumeno y 30% de carbón mostraron que a 980 °C se produjo un apreciable ataque del mineral con una pérdida de masa del 30% luego de 5 horas. El análisis, por Difractometría de rayos X, del residuo de la cloración mostró la desaparición de la fase β -Espodumeno, observándose la presencia de Mullita ($\text{Al (4+2x) Si (2-2x) O (10-x)}$ donde $x=0,17$ a $0,59$) y Cristobalita (SiO_2). Este resultado demuestra que a partir de 980 °C se logra una cuantitativa extracción del litio del mineral luego de 5 horas. Los resultados preliminares muestran que la carbocloración resulta una vía alternativa para la extracción de litio de espodumeno a partir de 980 °C.” (Barbosa et.al., 2010).

Por otra parte, según bibliografía consultada, el proceso de extracción de litio se realiza mediante pirometalurgia empleando mezclas formadas por eutécticos y minerales que contienen litio, entre ellos Lepidolita. Los parámetros utilizados como variables son las concentraciones de los reactivos, el tiempo de calcinación y la temperatura de tostado.

También otra vía alternativa de extracción de litio es a través de la hidrometalurgia, donde la materia prima son las baterías agotadas que contienen dicho metal.

Actualmente se están estudiando métodos de extracción de litio. El motivo es principalmente por su gran demanda debido a su aplicación en diversos rubros anteriormente detallados. Se estima que la demanda mundial de litio en el 2018 alcanzará las 158.000 toneladas de carbonato de litio (29.700 toneladas de litio), (Miranda, 2009).

Si bien es sabido que en términos monetarios la extracción de litio empleando como materia prima a los minerales es más costosa en comparación con las salmueras, por los usos y aplicaciones que presenta puede considerarse rentable tanto en la perspectiva presente como así también en la futura.

En base a este análisis se propone la calcinación del mineral β -Espodumeno con cloruro de calcio. El objetivo principal es la extracción del litio y el estudio de los parámetros óptimos que aseguran la mayor eficiencia de extracción. Los parámetros son: el ambiente donde se calcina, la mejor relación de concentración, el tiempo y la temperatura de tostado.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

2.1-DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.

2.1.1-Difractometría de rayos X (DRX)

2.1.1.1-Descubrimiento de los rayos X

Wilhelm Roentgen, director de la Facultad de Física de la Universidad de Würzburg, en Baviera, realizaba experimentos con la luminosidad producida en determinadas sustancias químicas mediante el uso de un tubo de rayos catódicos, invento en el que la descarga eléctrica se efectúa en un vacío parcial. El 5 de noviembre de 1895 Roentgen oscureció su laboratorio para observar mejor los resultados y encendió el tubo, que todavía estaba cubierto de cartón negro. Asombrado observó que aunque el tubo siguiera cubierto, una hoja de papel con una capa de hexacianoplatinato (II) de bario que estaba cerca, empezó a irradiar luz intensa y calor. Cuando suspendió la corriente, cesó el resplandor y cuando la encendió, volvió. Al llevar la hoja al cuarto contiguo descubrió que mientras el tubo estuviera encendido, la hoja continuaba resplandeciendo allí.

Más importante que lo anterior eran los diferentes grados de penetración de los rayos traspasando la carne y los huesos humanos. Roentgen no tardó en advertir el inmenso valor médico del descubrimiento, y su anhelo de anunciarlo se equiparaba a la necesidad de verificar cuantos más hechos le fuera posible. Fue hasta el 28 de diciembre, después de siete semanas de continua experimentación, cuando finalmente entregó su primer artículo sobre el nuevo fenómeno a la Sociedad Físico-Médica de Würzburg.

Pasó un tiempo antes de que ese instrumento fuera comprendido adecuadamente. Pero más tarde se advirtió que los rayos X se producían cuando los electrones que formaban la corriente de electricidad del cátodo en el tubo se detenían bruscamente al entrar en contacto con el metal del ánodo. Cuando esto sucedía, los electrones cedían parte de su energía en forma de radiación X, de modo muy parecido a la manera en que una bala detenida por un muro cederá su energía en rayos infrarrojos que se reconocen como calor. Se encontró que al aumentar el voltaje aplicado al tubo, los rayos X resultantes tenían mayor poder de penetración; y experimentos posteriores demostraron también que a mayor poder de penetración de los rayos, mayor frecuencia.

En resumen, Wilhelm Roentgen observó que una radiación electromagnética, altamente penetrante de naturaleza desconocida se producía cuando un haz de electrones rápidos incide sobre la materia. Cuanto más rápido es el haz de electrones iniciales, más penetrantes son los rayos X, y cuanto mayor es el número de electrones, también lo es la

intensidad del haz. Estos rayos X tenían a propiedad de propagarse en línea recta, aun a través de un campo eléctrico o magnético, atravesar fácilmente materias opacas y de impresionar placas fotográficas. Ello es porque las longitudes de onda características de los rayos X son del orden de 10^{-11} nm, que son del orden de 10^{-4} veces la longitud de onda de la luz visible, y por tanto sus fotones son 10^4 veces más energéticos.

(Pérez et.al., 2001)

2.1.1.2-Producción de rayos x

Los tubos de rayos X son un dispositivo utilizado para generar este tipo de radiación. Consisten en una ampolla de vidrio en cuyo interior se ha generado un vacío del orden de 10^{-7} mmHg. En el interior de este tubo hay un cátodo, formado por un filamento de Wolframio, y un ánodo. Este último es una placa metálica enfrentada al filamento. Recibe también el nombre de placa o de anticátodo.

Los rayos X usados en la difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda entre 0,05 y 0,25 nm (0,5 y 2,5 Å). Para producir los rayos X es necesaria una diferencia de potencial de 35 KV entre el cátodo y un metal diana anódico, ambos mantenidos en vacío como se presenta en la figura 2.1.

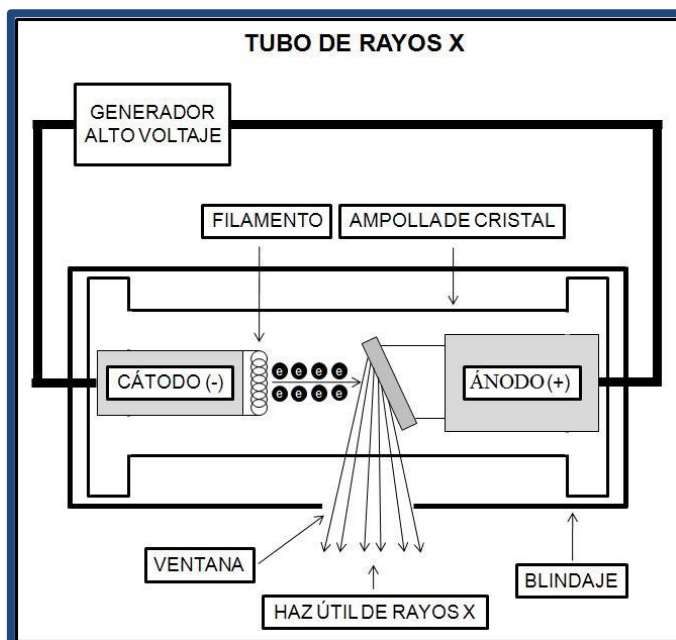


Figura 2.1. Tubo de rayos x

Cuando el filamento de Wolframio del cátodo se calienta, se liberan electrones por emisión termoiónica y se aceleran a través del vacío por la gran diferencia de voltaje, aumentando su energía cinética. Cuando los electrones golpean la lámina de metal se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (cerca del 98%) se convierte en calor, lo cual hace necesario refrigerar la muestra externamente. Los rayos X se emiten en todas direcciones, por lo que, para que abandonen el tubo en direcciones concretas hay unas ventanas de Berilio (que no absorben la radiación X) ubicadas en posiciones adecuadas. Normalmente, se trata de cuatro ventanas de salida diametralmente opuestas, y situadas según las direcciones longitudinal y transversal de la zona de la placa en la que inciden los electrones.

2.1.1.3-Difracción de rayos X

Las longitudes de onda de algunos rayos X son más o menos iguales a la distancia entre planos de átomos de sólidos cristalinos. Cuando una radiación electromagnética incide sobre una superficie provista de un gran número de elementos espaciados regularmente a intervalos aproximadamente iguales a la longitud de onda de la radiación, se produce el fenómeno de difracción, consistente en la separación del rayo incidente en una serie de haces que se dispersan en todas direcciones. El dispositivo que produce éste fenómeno se llama rejilla de difracción.

Este espaciado es del orden de los Angstroms, que es la misma magnitud de la longitud de onda de los rayos X, por lo que éstos últimos pueden ser difractados por el sólido que actúa como rejilla de difracción. Los elementos de la rejilla son las partículas constituyentes del sólido y más precisamente sus electrones, que al recibir la radiación la reemiten haciendo las veces de nuevas fuentes de radiación.

Una descripción de la distribución espacial de los máximos de difracción viene dada por la Ley de Bragg, la cual considera a los planos reticulares como reflectantes (ángulo de incidencia igual al de emergencia). En la Figura 2.2 puede observarse cómo un haz de rayos X de longitud determinada, incide con un ángulo θ y se refleja con el mismo ángulo (esto se debe a que cada átomo, al actuar como centro emisor de la misma frecuencia y en fase con la radiación incidente, produce el mismo efecto que si la radiación X monocromática se reflejara en dicho átomo).

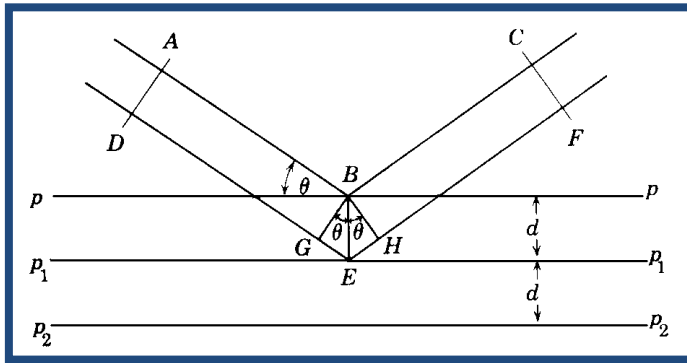


Figura 2.2. Reflexión de rayos X sobre los emisores secundarios.

Cada rayo individual emergente interferirá con el otro, de modo que la interferencia resultante dependerá de la correspondiente relación de fases. Si se considera que los rayos del haz incidente se encuentran todos en fase, la relación de fases para los rayos reflejados dependerá del ángulo de incidencia y del espacio d . Por ejemplo, en la Figura 2.2 puede observarse que la diferencia de recorrido, para un determinado ángulo θ entre dos rayos incidentes en fase, que se “reflejan” en dos planos, corresponde a la distancia GEH. Se producirá un máximo cuando la diferencia de recorrido entre los rayos reflejados por ambos planos sea igual a un número entero de longitudes de onda. Para que esto ocurra, existirán ángulos θ donde la diferencia de recorrido entre los rayos incidentes, GEH, sea igual a la longitud de onda del haz. Por lo tanto, estos ángulos θ dependerán de la longitud de onda λ del haz incidente y del espacio interplanar entre los átomos que componen la red. Entonces, la condición de máximos de difracción está dada por la siguiente ecuación:

$$2 \cdot d \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda \quad [\text{Expresión de la Ley de Bragg}]$$

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

El valor de n tiene en cuenta que, para un máximo donde el desfase corresponde a un valor, existirán ángulos de incidencia mayores, donde los máximos corresponderán a diferencias de fases enteras, es decir 2λ , 3λ , 4λ , etc.

(Rosales, 2009; <http://electronics.howstuffworks.com/lithium-ion-battery1.htm>)

2.1.1.4-Métodos de análisis por difracción de rayos X

Cuando el haz de rayos X incide sobre un cristal, provocara que los átomos que conforman a éste dispersen a la onda incidente tal que cada uno de ellos produce un fenómeno de interferencia que para determinadas direcciones de incidencia será destructivo y para otras constructivo surgiendo así el fenómeno de la difracción.

La información que proporciona el patrón de difracción de rayos X, se puede ver como dos aspectos diferentes pero complementarios: por un lado, la geometría de las direcciones de difracción (condicionadas por el tamaño y forma de la celdilla elemental del cristal) nos ofrecen información sobre el sistema cristalino. Y por otro lado la intensidad de los rayos difractados, están íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y las posiciones que ocupan en la red, tal que su medida constituye la información tridimensional necesaria para conocer la estructura interna del cristal. En general, existen tres grandes métodos de difracción de rayos X utilizados, como lo son:

- ✓ Método de Laue
- ✓ Método de movimiento o rotación total o parcial del cristal
- ✓ Método del Polvo

A continuación se detallarán los métodos mencionados.

2.1.1.4.1- Método de Laue

Históricamente fue el primer método de difracción. Se utiliza un haz policromático de rayos X que incide sobre un cristal fijo y perpendicularmente a este se sitúa una placa fotográfica plana encerrada en un sobre a prueba de luz. El haz directo produce un ennegrecimiento en el centro de la película y por lo tanto, se pone un pequeño disco de plomo delante de la película para interceptarlo y absorberlo. En sus primeros experimentos, Laue usó radiación continua que incidió sobre un cristal estacionario. Este generaba un conjunto de haces que representan la simetría interna del cristal.

El diagrama de Laue es simplemente una proyección estereográfica de los planos del cristal (Figura 2.3).

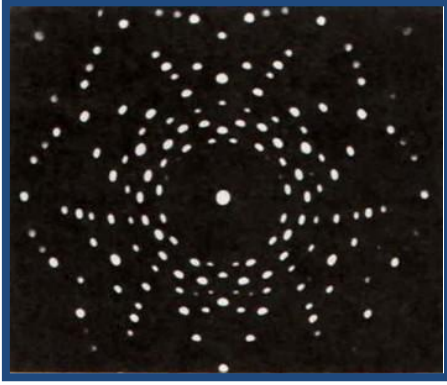


Figura 2.3. Diagrama de Laue de un cristal

En la actualidad, este método se utiliza para determinar la simetría: si un cristal se orienta de tal manera que el haz incidente sea paralelo a un elemento de simetría, la disposición de las manchas en la fotografía revela su simetría. Una fotografía según este método de un mineral tomado con el haz incidente paralelo al eje binario de un cristal monoclinico, mostrará una disposición binaria de manchas; si el haz es paralelo al plano de simetría, la fotografía presentará una línea de simetría; si es un cristal rómbico mostrará una distribución doble de las manchas, con dos ejes de simetría.

(http://conocimientosdiffraccionlattice.blogspot.com/2010_07_01_archive.html)

2.1.1.4.2-Métodos de rotación

Se emplea un monocristal. El cristal se orienta de tal manera que puede hacerse girar según uno de los ejes cristalográficos principales. La cámara es un cilindro de diámetro conocido, coaxial con el eje de giro del cristal, y lleva en su interior una película fotográfica protegida de la luz por una cubierta de papel negro (Figura 2.4).

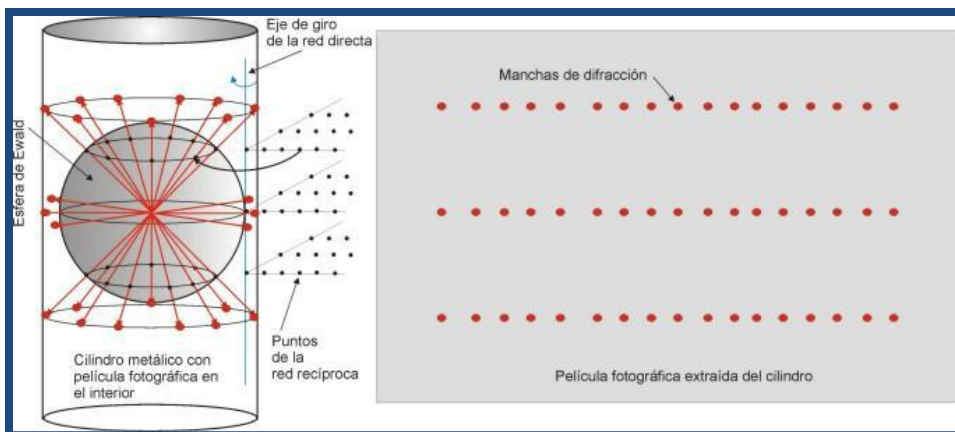


Figura 2.4. Esquema del montaje del método de rotación.

Cuando se toma una fotografía de rotación, el cristal gira alrededor de una de las filas reticulares principales, generalmente un eje cristalográfico. Esta fila reticular es perpendicular al haz incidente, y por lo tanto los rayos difractados estarán siempre contenidos en conos cuyos ejes son comunes con el eje de rotación del cristal. Este eje es el de la película cilíndrica, por lo que la intersección de los conos sobre la película será una serie de círculos, que al revelar la película y aplanarse aparecerá como líneas rectas paralelas. Cada una de ellas representa una línea de capa, que corresponde a un cono de rayos difractados para los cuales n tiene un cierto valor entero. De esta forma, la línea de capa que incluye el rayo incidente se denomina capa cero o ecuador, la primera línea es la que cumple $n = 1$, la segunda $n = 2$ y así sucesivamente. Las líneas de capa no son continuas puesto que las distintas manchas de difracción aparecen sólo cuando los tres conos se cortan.

La separación de las líneas de capa viene condicionada por los ángulos de los conos, que a su vez depende de la periodicidad de la fila reticular alrededor de la cual se hace girar el cristal. Por lo tanto, conociendo el diámetro de la película cilíndrica, la longitud de onda de los rayos X y la distancia de la capa n sobre el ecuador en la película, podemos determinar el espaciado o periodo de identidad a lo largo del eje de rotación del cristal.

Si en el método del cristal giratorio se toman fotografías de rotación con el cristal girando alrededor de cada uno de los tres ejes cristalográficos, se puede determinar las dimensiones de la celda unidad, de modo que los periodos de identidad determinados al girar el cristal sucesivamente son las aristas de la celda unidad, lo cual es cierto sea cual fuere la simetría del cristal.

(http://conocimientosdifractionlattice.blogspot.com/2010_07_01_archive.html)

2.1.1.4.3-Método de polvos

Debido a la escasez de los cristales verdaderamente bien formados y la dificultad de llevar a cabo la precisa orientación requerida por los métodos de Laue y del cristal giratorio llevaron al descubrimiento del método del polvo en la investigación de la difracción por rayos X.

En este método la muestra se pulveriza tan finamente como sea posible y se asocia con un material amorfo, en forma de eje acicular de 0,2 a 0,3 mm de diámetro. Esta aguja o muestra de polvo está formada idealmente por partículas cristalinas en cualquier orientación; para asegurar que la orientación de estas pequeñas partículas sea

totalmente al azar con respecto del haz incidente, la muestra generalmente se hace girar en el haz de rayos X durante la exposición. La cámara de polvo es una caja plana en forma de disco con una aguja ajustable en el centro de la misma para montar la muestra. La pared cilíndrica está cortada diametralmente por un colimador y un obturador del rayo opuesto a aquel. La película se sitúa dentro de la cámara, con dos agujeros perforados, de modo que el tubo del colimador y del obturador pase a través de ellos una vez que la película se adapte adecuadamente a la superficie interna de la cámara (Figura 2.5).

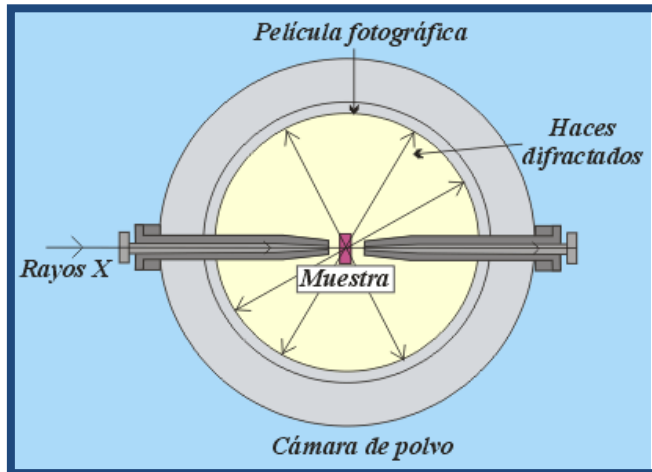


Figura 2.5. Esquema del montaje del método Powder.

Un fino haz de rayos X monocromáticos se hace pasar por el sistema colimador e incidir sobre la muestra, que está cuidadosamente centrada en el eje corto de la cámara, de tal manera que la muestra permanece en el haz mientras gira durante la exposición. Los rayos que no han sido desviados pasan a través y alrededor de la muestra y por el obturador antes de salir de la cámara. Los máximos de difracción de un conjunto de planos determinados forman 2 conos simétricos cuyo eje coincide con el haz incidente. El ángulo entre el haz no difractado y los haces difractados que constituyen los conos es de valores enteros n , dando lugar a conjuntos diferentes de conos de haces difractados. La intersección de cada cono de haces difractados con la película fotográfica produce dos arcos simétricos con respecto a dos centros que representan el lugar de entrada y salida del haz de rayos X de la cámara (Figura 2.6).

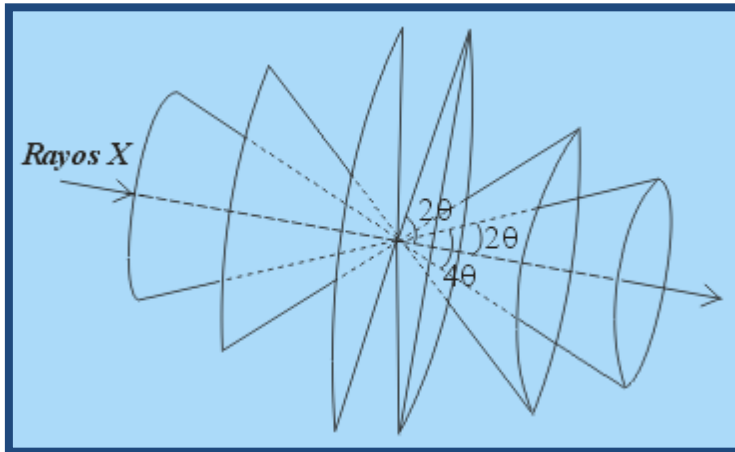


Figura 2.6. Conos de intersección que produce la difracción.

La película se coloca de manera envolvente en la cámara (de manera circular) tal que registra el patrón de difracción como se muestra en la Figura 2.7. Cada cono que cruza la película da la línea de difracción, que son vistas como arcos.

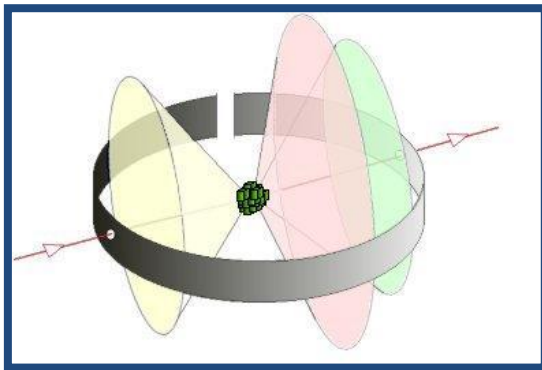


Figura 2.7. Película fotográfica afectada por los patrones de difracción.

Cuando la película se despliega se observa una serie de arcos concéntricos y simétricos con respecto a los dos orificios.

(http://conocimientosdiffraccionlattice.blogspot.com/2010_07_01_archive.html)

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

Para el análisis de muestras por este método pueden utilizarse, además, contadores electrónicos como el que se observa en la Figura 2.8.

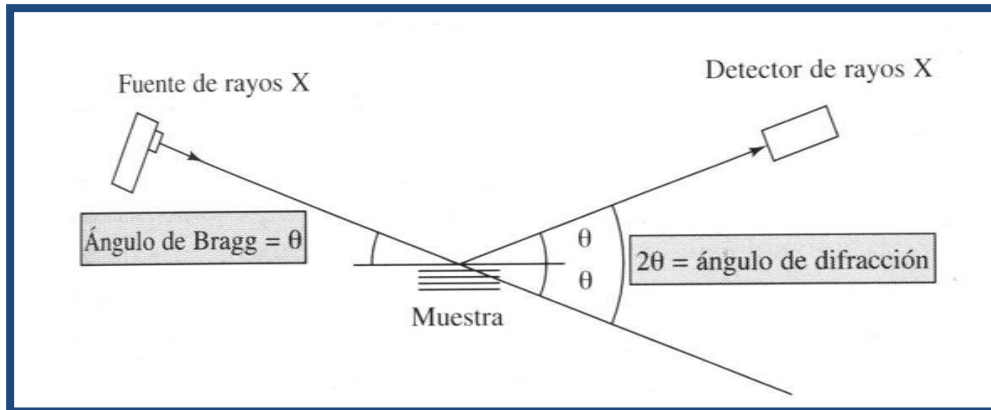


Figura 2.8. Difractometría de polvos.

En este caso, la técnica emplea un goniómetro, en el cual la muestra es colocada en un portamuestra de forma plana. La fuente de emisión, o sea, el tubo generador de rayos X, permanece fija. El detector y el portamuestra giran; el primero barriendo un ángulo 2θ y el segundo un ángulo θ , de modo que el ángulo formado entre la muestra y el haz incidente sea igual al ángulo reflejado, que es el que ingresa normal al detector. De esta manera, en la orientación al azar de los cristales que componen el polvo, existirán algunos de ellos cuyos planos de “reflexión” estén paralelos al plano superior del portamuestra y, por lo tanto, en condiciones de cumplir con la Ley de Bragg; por consiguiente, podrán registrarse los máximos.

Los parámetros tales como la fuente de emisión (tipo de ánodo); el voltaje y el amperaje del tubo; los filtros; las rendijas; la velocidad de barrido y la sensibilidad del detector, pueden ser controlados por el operador. Los máximos obtenidos de este modo pueden registrarse en función de 2θ o del valor de longitud de onda de la fuente de rayos X, pudiendo ser expresados en el espacio “d”. Esta última manera de expresarlos será independiente del ánodo utilizado.

Las ventajas del uso del goniómetro, respecto de la película fotográfica, se deben a la posibilidad de cuantificar la intensidad de los picos y aprovechar así esa variable para un análisis cuantitativo.

El difractograma obtenido para un determinado sólido cristalino estará formado por una serie de líneas o picos muy agudos de distinta intensidad, en diferentes ángulos. La

ubicación en cuanto a la posición angular, dependerá únicamente del espacio “d”, como ya fue visto en la ecuación de Bragg; en tanto que la intensidad del pico, será función de la simetría en la distribución de las unidades estructurales del sólido dentro de la celda unitaria. De esta manera, el difractograma de rayos X de un determinado sólido cristalino, será más o menos diferente de una sustancia a otra si sus estructuras cristalinas son más o menos diferentes, constituyendo éste un importante método de análisis cualitativo y a la vez, un método para determinar qué estructura cristalina posee un sólido determinado.

La corrección de la posición de los picos de la muestra puede hacerse incorporando, al sólido a analizar, un patrón interno que tenga valores de 2θ conocidos. Otra metodología utilizada por los equipos de difracción modernos, es la alineación del goniómetro con muestras conocidas; de esta manera, se evita el uso de un patrón interno dentro de la muestra (Skoog et. al., 2003; Gamboa, 1994; Genari, 1998).

2.1.1.5-Instrumentación

Los análisis por difracción de rayos X que se llevaron a cabo en este trabajo fueron realizados en un equipo marca Rigaku, modelo D-Max IIIC (figura 2.9).



Figura 2.9. Equipo empleado para análisis de muestras por difracción de rayos X.

La fuente de emisión de rayos X utiliza un ánodo de Cu de $\lambda = 0,15418$ nm y filtro de Ni. Este equipo cuenta con sistemas de regulación de ventanas y de la velocidad de barrido (continuo y discontinuo); control de paso en la adquisición de datos; regulación de la sensibilidad del detector; alineación automática del goniómetro con sustancias patrones y, como componente auxiliar, un software provisto por Rigaku USA que permite la grabación de los datos de adquisición; la búsqueda automática de las fichas JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) coincidentes con el difractograma adquirido (a través de un archivo de picos que se encuentra en su base de datos).

Las condiciones operativas normalmente usadas fueron: lámpara de Cu operada a 30 kV y 20 mA; filtro de Ni; lectura continua; ventana divergente 1° ; receptor 0,15 mm.; dispersión 1° ; velocidad de barrido 5 grados/min; paso en la adquisición de datos $2\theta = 0,05^\circ$.

2.1.2-Espectroscopia de absorción atómica (EAA)

La espectroscopia de absorción atómica (EAA), tiene como fundamento la absorción de radiación de una longitud de onda determinada. Esta radiación es absorbida selectivamente por átomos que tengan niveles energéticos cuya diferencia en energía corresponda en valor a la energía de los fotones incidentes. La cantidad de fotones absorbidos, está determinada por la ley de Beer, que relaciona esta pérdida de poder radiante, con la concentración de la especie absorbente y con el espesor de la celda o recipiente que contiene los átomos absorbedores.

Los componentes instrumentales de un equipo de espectrofotometría de absorción atómica son los similares a los de un fotómetro o espectrofotómetro de flama, excepto que en EAA se requiere de una fuente de radiación necesaria para excitar los átomos del analito. Estos componentes se representan en la figura 2.14.

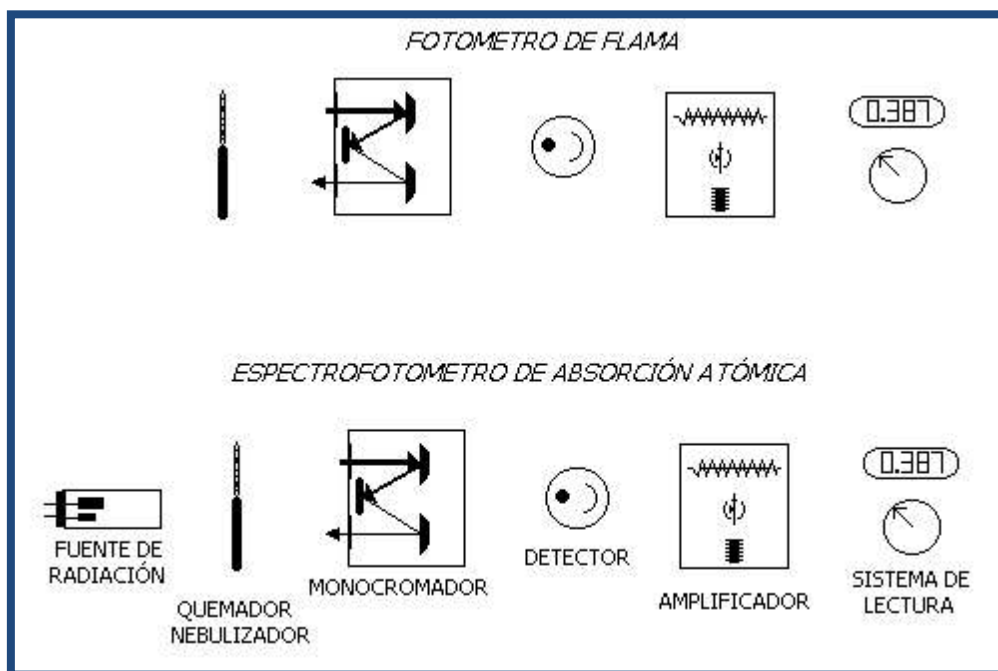


Figura 2.14. Componentes de un Fotómetro de Emisión de Flama y de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica.

2.1.2.1-Descripción de la técnica de espectroscopia de absorción atómica -

La técnica de absorción atómica en flama en una forma concisa consta de lo siguiente: la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido.

Las gotas formadas son conducidas a una flama, donde se produce una serie de eventos que originan la formación de átomos. Estos átomos absorben cualitativamente la radiación emitida por la lámpara y la cantidad de radiación absorbida está en función de su concentración.

La señal de la lámpara una vez que pasa por la flama llega a un monocromador, que tiene como finalidad el discriminar todas las señales que acompañan la línea de interés. Esta señal de radiación electromagnética llega a un detector o transductor y pasa a un amplificador y por último a un sistema de lectura.

2.1.2.2-Fuentes de radiación

Una vez que han sido formados los átomos, la **flama** tiene la misma función que una celda en espectroscopia visible o ultravioleta. Los átomos de la flama absorben radiación de acuerdo a la Ley de Beer si esta corresponde a la diferencia en energía entre los niveles energéticos de algunos de los átomos presentes, de lo contrario, la radiación pasa por la flama sin disminuir la potencia de haz como efecto de los átomos contenidos en ella. El desarrollo de un equipo comercial de absorción atómica fue hasta principio de los cincuentas, ya que aunque su potencial se vislumbra desde fines del siglo pasado, no se sabía aún como tener una fuente de radiación para este tipo de espectroscopia.

2.1.2.3-Niveles cuánticos en átomos

Como ya ha sido mencionado con anterioridad, los átomos de los diferentes elementos tienen líneas bien definidas que corresponden a transiciones entre diferentes niveles atómicos.

Estas transiciones tienen anchos espectrales de décimas o hasta centésimas de nanómetro.

Cada elemento va a responder a la excitación de una radiación de longitud de onda muy específica ya que solo este elemento absorbe o emite tal tipo de radiación, porque esta corresponde a la diferencia en energía entre dos niveles particulares de ese átomo.

La idea de Alan Walsh, el creador de la Espectroscopia de Absorción Atómica fue la siguiente: los átomos absorben y emiten radiación de exactamente la misma frecuencia o longitud de onda, ya que absorben radiación al pasar del estado basal a un estado excitado y teóricamente emiten la misma frecuencia de radiación en el proceso inverso; por lo tanto si se tiene una fuente de excitación en donde el elemento excitado es el mismo que se va a analizar, la radiación emitida va a ser captada únicamente por el elemento que es idéntico al de la fuente luminosa. Por ejemplo: si se desea cuantificar Zn en una flama, se hace irradiar ésta con radiación emitida por átomos de Zn; ésta va a ser absorbida únicamente por los átomos de Zn que se encuentran en la flama y no por los átomos de cobre, cadmio, o níquel o algún otro elemento presente, ya que la radiación que pasa por la flama corresponde únicamente a los niveles energéticos del Zn.

2.1.2.4- Lámpara de cátodo hueco

Este tipo de fuente de radiación es de las ampliamente difundidas en la EAA. Las lámparas de cátodo hueco (LCH o HCL [Hollow Cathode Lamp]) consisten de un cilindro de vidrio sellado al vacío y con un gas inerte en su interior. Dentro de este mismo cilindro se encuentran dos filamentos; uno de ellos es el cátodo y el otro el ánodo. El ánodo generalmente es un alambre grueso hecho de níquel o tungsteno, el cátodo es en forma de un cilindro hueco, en el interior del cual se encuentra depositado en forma de una capa el elemento metálico que se va a excitar.

También regularmente y cuando esto es posible el cátodo está enteramente hecho del metal a analizar. (Figura 2.15)

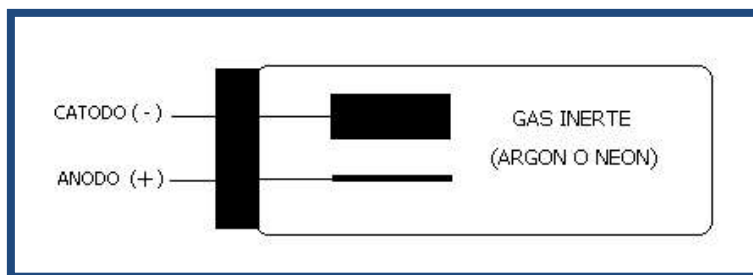


Figura 2.15. Lámpara de cátodo hueco.

El cátodo es la terminal negativa y el ánodo es la positiva, cuando se aplica una diferencia de potencial entre las dos terminales ocurre una serie de eventos que se muestra en la Figura 2.16 y que son descritos a continuación:

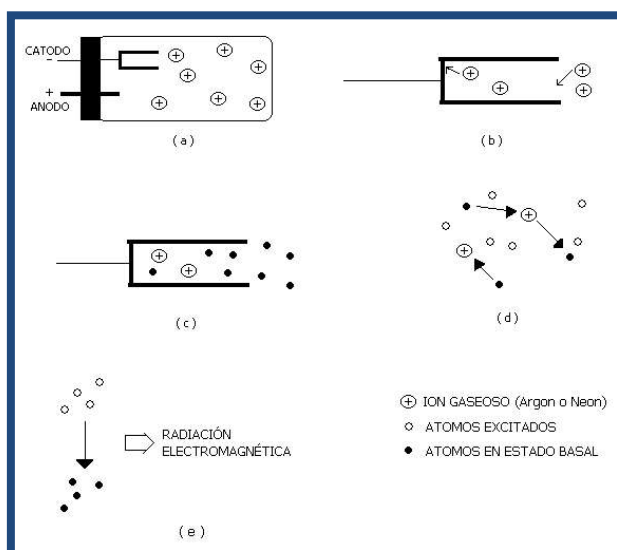


Figura 2.16. Eventos que ocurren en la lámpara de cátodo hueco.

1. Por efecto del voltaje aplicado entre los dos electrodos ocurre una descarga eléctrica. Si el cátodo consiste de dos electrodos paralelos o de un cilindro hueco, bajo circunstancias adecuadas la mayor parte de la descarga ocurre dentro del cátodo.
2. Estas descargas eléctricas aumentan la energía cinética y favorecen la ionización de las moléculas de gas inerte. Estas especies ionizadas requieren carga positiva, por lo cual son atraídas hacia el cátodo.
3. Al chocar los iones de gas inerte (Ar^+ en este caso) con las paredes del cátodo, son desprendidos átomos del metal de que está el cátodo o depositado sobre la superficie del mismo.
4. Después de desprenderse del cátodo, los átomos producidos son excitados por choques moleculares con los iones y átomos de argón.
5. Los átomos excitados no pueden permanecer indefinidamente en un estado de energía superior y procede el paso de emisión electromagnética. A través de esta serie de procesos se obtiene un haz de radiación bien concentrado, ya que casi la totalidad de los eventos ocurren dentro del cátodo de la lámpara. También el resultado final es la obtención de un espectro característico del elemento del que está hecho el cátodo de la lámpara.

2.1.2.5-Lámparas individuales y multielementos-

En el caso de las lámparas de cátodo hueco, es posible tener lámparas individuales de multielementos. Cuando existe la seguridad de que no hay interferencias espectrales interelementos y cuando las propiedades metalúrgicas son adecuadas para hacer la aleación necesaria se pueden construir cátodos con más de un elemento metálico. De esta forma una lámpara puede servir para determinar uno, dos, tres o hasta seis elementos. El costo de una lámpara de multielementos, es menor a la suma del costo de cada una de las diferentes lámparas individuales, desafortunadamente este tipo de lámparas tienen grandes inconvenientes, entre ellos principalmente el que el haz de radiación producido no tiene la intensidad ni la pureza espectral que proporciona una lámpara individual. Otra gran desventaja que tienen, es que aún y cuando se emplee la lámpara para determinar un solo elemento, los elementos concomitantes también se están gastando sin obtener provecho de ellos.

Para elegir entre una lámpara de cátodo hueco individual y una de multielementos deben considerarse factores como: frecuencia de uso, grado de exactitud requerida en los resultados, presupuesto de laboratorio, etc.

2.1.2.6-Lámpara de descarga sin electrodos

Las fuentes de radiación de este tipo tienen la misma finalidad que las lámparas de cátodo hueco, solo que la forma de excitación de los átomos emisores de radiación es diferente.

La lámpara de descarga sin electrodos se construyen colocando una pequeña cantidad de una sal del elemento metálico (generalmente un yoduro), o el elemento metálico mismo si así es más conveniente, en un recipiente de cuarzo, el cual previamente se ha sometido al vacío antes de sellarse. Posteriormente, esta ampollita de cuarzo se coloca dentro de un cilindro de cerámica el cual está acoplado a un generador de radiofrecuencia.

Cuando la lámpara se enciende se forma un campo de microondas el cual causa la volatilización y la excitación de algunos átomos del elemento depositado en la cápsula de cuarzo de la lámpara y así se forma el haz de radiación del elemento específico a determinar. Cuando la lámpara se enciende se forma un campo de microondas el cual causa la volatilización y la excitación de algunos átomos del elemento depositado en la cápsula de cuarzo de la lámpara y así se forma el haz de radiación del elemento específico a determinar. (Figura 2.17)

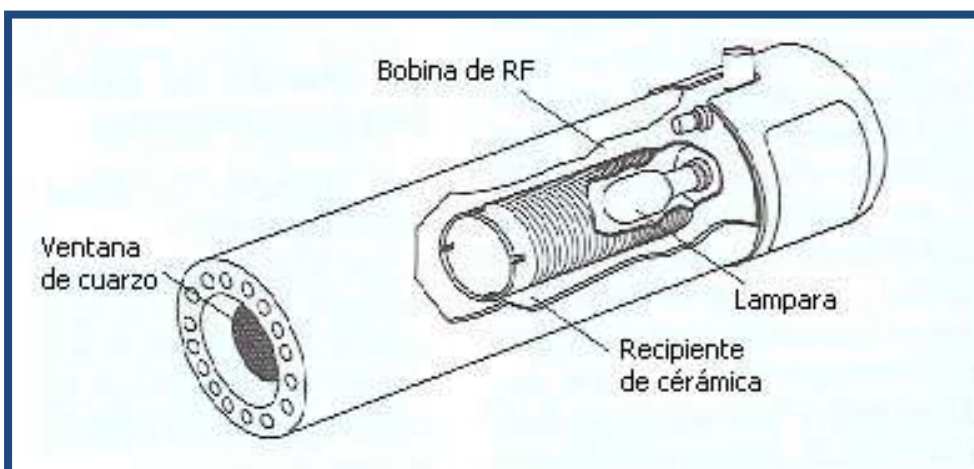


Figura 2.17. Lámpara de descarga sin electrodos.

2.1.2.7-Nebulizador

Cuando una solución acuosa de sales inorgánicas disueltas es aspirada y dirigida hacia una flama, en esta ocurre una serie de eventos que conducen a la formación de átomos en la misma.

El quemador de premezclado o de flujo laminar mostrado en la Figura 2.18 tiene la siguiente secuencia de pasos en su operación: inicialmente la muestra líquida (en la cual están disueltos los componentes en forma de iones positivos y negativos) debe ser conducida al quemador. Para esto se hace uso del efecto **Venturi**. Este efecto se crea cuando el oxidante (por ejemplo aire) se introduce a través de un tubo diseñado de manera tal que se genera un vacío lo cual produce la succión de la muestra líquida a través del tubo capilar.

Este mismo efecto Venturi favorece la formación de pequeñas gotas en forma de rocío, cuando la solución se hace impactar sobre un cuerpo sólido de diseño y geometría adecuada. El combustible necesario, (generalmente acetileno) se introduce directamente a la cámara del nebulizador por medio de un conducto adicional.

Debido a que el oxidante que se introduce a través del nebulizador para el efecto Venturi no es suficiente para una adecuada combustión, el resto requerido se introduce también a la cámara del nebulizador por medio de un conducto adicional. El resultado es que el quemador lleva finalmente una mezcla oxidante (aire) y combustible (acetileno) que transportan pequeñas gotas de rocío de la muestra aspirada.

Otras de las líneas conectadas a la cámara del nebulizador es el tubo de drenaje. La finalidad de este es desechar las gotas que por su tamaño grande condensan en el deflector de flujo o esfera de impacto.

La eficiencia y el grado en que la solución aspirada forma pequeñas gotas de rocío es sumamente importante ya que la reproductibilidad y la sensibilidad de esta técnica depende en gran parte de este paso en la operación del nebulizador.

Las pequeñas gotas formadas, son arrastradas por el flujo de gases (oxidante y combustible) que también entran a la cámara de mezclado del nebulizador y que sustentan la reacción de combustión en el quemador. Únicamente las partículas que tienen tamaños menores de 10 mm, lo que representa solo una pequeña fracción del

volumen de muestra aspirada llega finalmente al quemador, más del 90% de la solución es desechada a través de un tubo de drenaje en que el nebulizador tiene para este fin.

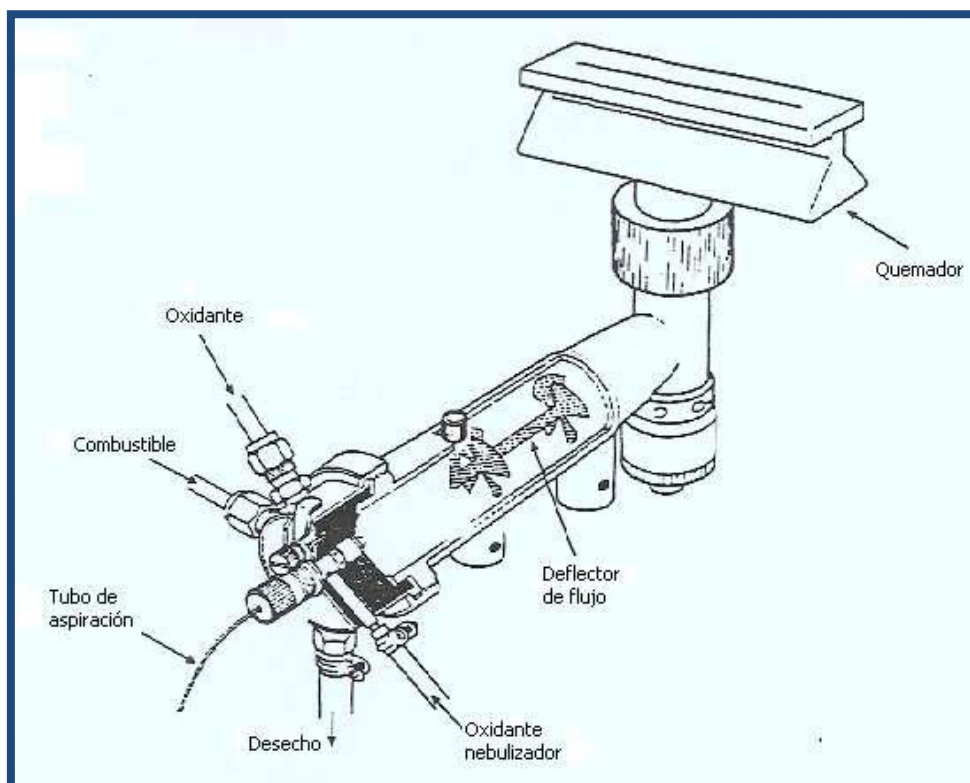


Figura 2.18. Quemador-Nebulizador de premezclado o de flujo laminar

La intención de esto es evitar que partículas demasiado grandes alcancen el quemador. Cuando esto ocurre, debido a que el tiempo de residencia de la gota en la parte más caliente de la flama es de únicamente milésimas de segundo, si la gota es demasiado grande, no se alcanzan a formar átomos a partir de esta, y es muy probable que se originen falsas absorbancias y que la flama sea demasiado ruidosa tanto desde el punto de vista audible como electrónico.

Con las gotas de solución que alcanzan a llegar al quemador ocurren los siguientes eventos:

1. El solvente es vaporizado y se forman los cristales de las sales metálicas que originalmente se encontraban en solución como iones positivos y negativos. La naturaleza de las sales formadas depende principalmente de la constante de producto de solubilidad del compuesto que cristaliza.

2. Una vez formadas las sales, estas son descompuestas por efecto de la temperatura. Y el elemento es reducido al estado metálico sólido.
3. Posteriormente el metal pasa del estado líquido al estado gaseoso y finalmente se tiene en un vapor atómico que es capaz de absorber radiación de longitudes de onda bien definidas.
4. Si la temperatura es lo suficientemente alta y/o el elemento metálico es de bajo potencial de ionización, parte de los átomos del elemento pierden uno o más de sus electrones y se ioniza parcialmente. Esto no es conveniente ya que la ionización es una interferencia en EAA.

Este proceso que se lleva a cabo en la flama está representado en la Figura 2.19.

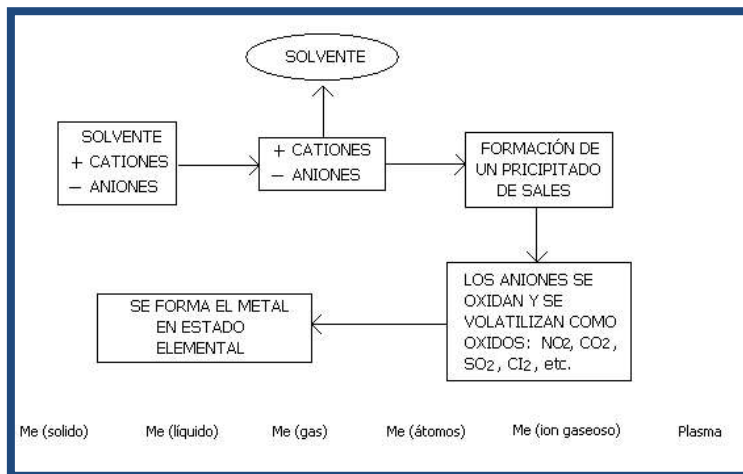


Figura 2.19.Proceso desarrollado en la flama del espectrómetro de Absorción Atómica.

2.1.2.8-Tipos de quemadores

Existen dos tipos de arreglos nebulizador/quemador; de premezclado o flujo laminar y de consumo total. El quemador de premezclado es el que se utiliza más ampliamente en los modernos equipos de EAA. Este tipo de arreglo es el representado en la Figura 2.20 y se le llama de premezclado, debido a que el oxidante y el combustible se combinan en la cámara del nebulizador y llegan como una mezcla al quemador. El flujo de la mezcla gas/aerosol, es el tipo de flujo laminar, por lo que también se le llama quemador de flujo laminar. En este tipo de nebulizador, como ya se ha mencionado con anterioridad, solamente un pequeño volumen de muestra (las gotas de rocío más pequeñas) llega al quemador y el resto se vierte hacia el drenaje.

El quemador de consumo total o quemador de inyección directa, es aquel en el cual el total de la muestra aspirada se hace llegar a la flama. Aunque aparentemente este tipo de quemador es superior al de premezclado, por no desperdiciar nada de muestra, se tienen una serie de desventajas con este quemador de consumo total, que lo hacen objetable.

Las principales desventajas son: que se produce muchos ruidos, hay radiaciones emitidas por efecto de la flama y la señal es muy inestable. La ventaja aparente de tener una señal más intensa al tener una mayor cantidad de muestra en el quemador, es contrarrestada por el hecho de que en el flama no se alcanza la secuencia de pasos necesarios para la atomización, por el tamaño relativamente grandes de las gotas que llegan al quemador, y estas partículas no volatilizadas desestabilizan el entorno de flama.

La principal desventaja del quemador de premezclado es la posibilidad de un “flashback”, anglicismo que tal vez podría ser traducido como “regreso de flama”. El flashback se origina cuando la combustión de la mezcla oxidante/combustible se presenta en un lugar indeseado (generalmente en la cámara del nebulizador), y se produce una explosión. Para evitar el flashback es necesario procurar mezclar los gases en la porción adecuada y en el orden indicado; muy importante es evitar que la ranura de la cabeza del quemador se tape por la acumulación de sales de las soluciones aspiradas.

2.1.2.9-Tipos de flamas

Aunque a lo largo del desarrollo de la EAA se han utilizado diferentes combinaciones de gases para producir la reacción de combustión en el quemador (ejemplo: oxígeno-acetileno, aire-hidrógeno, oxígeno-hidrógeno, etc.), las únicas combinaciones que hoy en día se emplean con fines prácticos son las flamas: aire-propano, aire-acetileno, oxido nitroso-acetileno.

En la figura 2.20 se encuentra el símbolo del elemento a determinar, e inmediatamente abajo la o las líneas recomendadas para su análisis (en nanómetros).

2.1.2.10. Interferencias espectrales

Las interferencias espectrales son originadas, por señales alteradas de la longitud de onda de radiación electromagnética seleccionada. Esta alteración tiene diferentes orígenes, los mismos se detallaran a continuación.

2.1.2.10.1-Traslapamiento de líneas atómicas

En EAA se hace incidir radiación de longitud de onda que corresponde exactamente a la longitud de onda requerida para efectuar una transición específica en los átomos de la especie absorbente. Aunque en teoría existe la posibilidad de que otra especie atómica que no es la que se está analizando absorba la radiación incidente, esta posibilidad es sumamente difícil de que se llegue a presentar debido a que las líneas de absorción de los átomos son sumamente agudas, además de que se tiene bien documentada toda la información de las líneas espectrales de los diferentes elementos, por lo cual casi siempre se sabe de antemano cuando pudiese llegar a ocurrir esta eventualidad.

2.1.2.10.2- Interferencia por dispersión por partículas

Cuando la solución aspirada hacia el quemador tiene un gran número de sólidos disueltos, es probable que se tenga interferencia por dispersión por partículas. Este tipo de interferencia se debe a que si el número de partículas sólidas que llegan al quemador es demasiado grandes es posible que no ocurra en forma completa todos los pasos que producen la descomposición de las partículas que se encuentran en solución.

2.1.2.10.3- Interferencia por traslapamiento de bandas moleculares

Por matriz de la muestra se entiende todo lo que acompaña al analito; el entorno en que se encuentra éste. Por ejemplo: en una muestra de agua, la matriz es el agua y todos los demás sólidos disueltos y en suspensión que se encuentran en la misma. El analito, es el elemento que se va a cuantificar.

Se dice que la matriz es muy compleja ya que tiene gran cantidad de componentes químicos y de sólidos disueltos y/o en suspensión. La interferencia por bandas moleculares ocurre cuando la matriz tiene en cantidades grandes, compuestos moleculares sumamente complejos; por ejemplo: una muestra de orina o de sangre. Al quemarse la muestra en la flama, los componentes orgánicos que se encuentran en la matriz de la muestra producen compuestos y radicales que son potenciales absorbedores de radiación electromagnética. Si las bandas de absorción de estos compuestos caen

dentro del rango de la línea de absorción del elemento a determinar, se tendrá una interferencia de tipo espectral, ya que se registrará una falsa absorbancia.

2.1.2.11-Interferencias no espectrales

Las interferencias no espectrales son aquellas que causan errores y que pueden dar origen a lecturas mayores o menores a los valores normales. Las interferencias de este tipo son las que se detallan a continuación:

2.1.2.11.1-Interferencia por ionización.-

Como ya se ha mencionado con anterioridad, en la flama ocurren una serie de eventos que conducen a la formación de átomos a partir de compuestos en solución, sin embargo, cuando la temperatura de la flama es muy alta y/o el elemento pierde fácilmente uno o más de sus electrones más exteriores ocurre la ionización.

La ionización es indeseable debido al error que causa en las lecturas del analito. Considérese el caso del Sodio atómico y del Sodio ionizado; en este último caso el sodio ha perdido su electrón más externo y se encuentra cargado positivamente. Espectroscópicamente las dos formas de Sodio son completamente diferentes por lo que al hacer incidir radiación de longitud de onda específica esta será absorbida por Sodio atómico más no por el sodio ionizado, ya que los niveles energéticos de este son diferentes. Obviamente esto conlleva a una subestimación en la lectura del analito. La ionización se presenta en los alcalinos, alcalinotérreos, lantánidos y algunos otros elementos de bajos potenciales de ionización.

2.1.2.11.2-Interferencia por propiedades físicas de las soluciones.

Para que dos soluciones de la misma concentración den iguales lecturas de absorbancia deben tener la misma velocidad de aspiración hacia la flama y la proporción de líquido aspirado que finalmente llega al quemador debe ser constante. Considérese por ejemplo que se va a determinar contenido de calcio en una miel. Lógicamente la muestra sin diluir no puede ser aspirada directamente, ya que no puede ser succionada a través del capilar del nebulizador. Si esta se diluye se puede lograr que la muestra sea aspirada, pero al emplearse estándares de calcio preparados con alguna sal de calcio y agua destilada, la proporción de solución aspirada que llega al quemador es diferente en muestras y estándares. Para corregir por este efecto se emplea la técnica de adición de estándar con la finalidad de homogenizar las propiedades físicas de estándares y muestras.

2.1.2.11.3-Interferencias por volatilización de soluto.-

El solvente que acompaña al analito y demás sales, es evaporado en la cámara de nebulización o inmediatamente después de que ha alcanzado la flama, por lo que ocurre en la parte más baja del quemador la formación de partículas sólidas que posteriormente se descomponen hasta la formación de átomos y entidades más simples. Posteriormente a la solvatación y formación de partículas sólidas, ocurre la descomposición de las sales y la formación de átomos. Esto no siempre ocurre así, cuando las sales formadas son de carácter **refractario**, resisten la descomposición a átomos y entidades más simples si la temperatura no es lo suficientemente alta. La formación de entidades químicas de resistencia a la volatilización en flamas comunes originan interferencias, ya que no permiten que el analito sea atomizado eficientemente.

2.1.2.12-Instrumentación en espectroscopia de absorción atómica

2.1.2.12.1-instrumentos de un solo haz

Un instrumento típico de haz sencillo consiste de una lámpara de cátodo hueco, una lámpara de deuterio para corrección por absorción no atómica, un modulador (chopper), un atomizador, un monocromador y un transductor. (Figura 2.21).

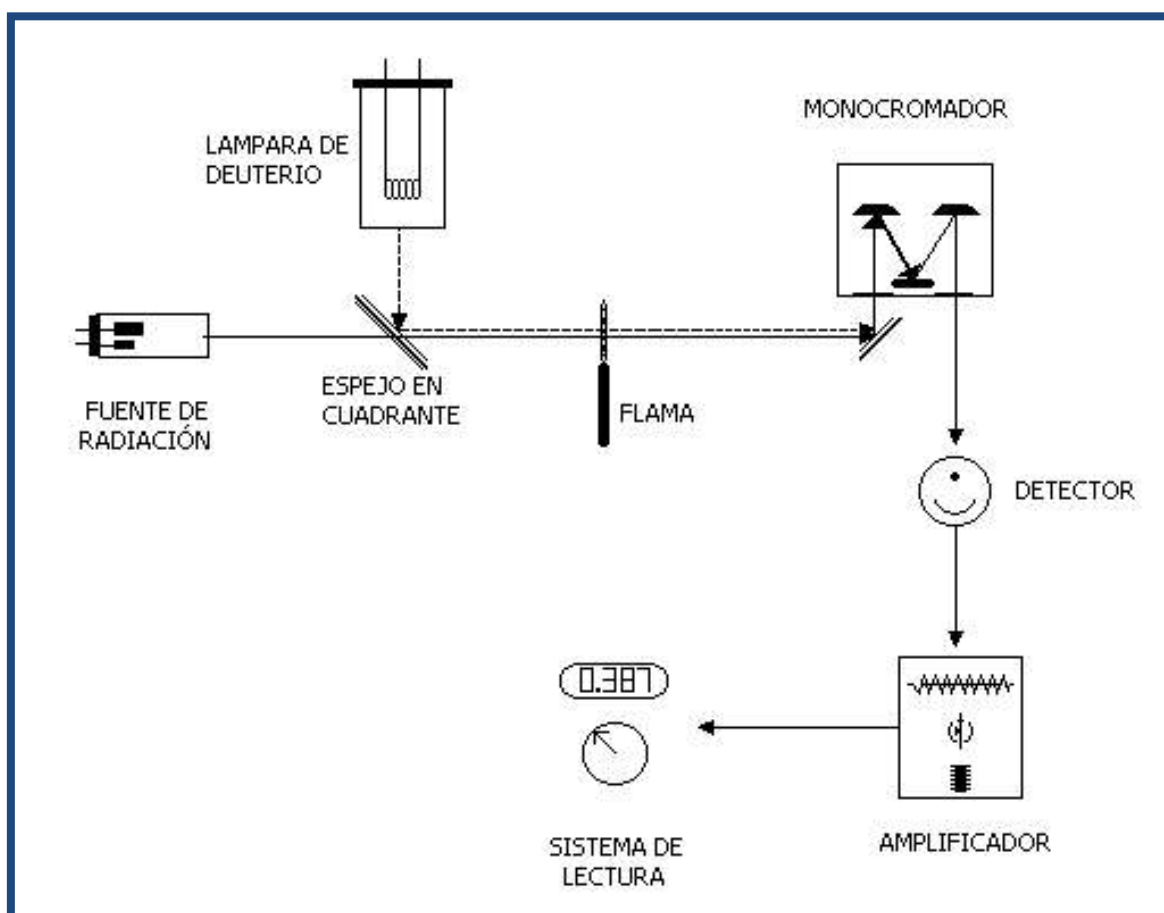


Figura 2.21. Instrumento típico de haz sencillo, con lámpara de deuterio para corrección por absorción no atómica.

Este instrumento es utilizado y está basado en los mismos principios teóricos que un espectrofotómetro convencional. Primero se aspira el blanco y se ajusta la lectura a 100% de transmitancia; posteriormente se aspira la muestra problema y se hace la lectura de absorbancia o transmitancia.

La radiación de la lámpara de deuterio pasa en forma alterna con la radiación de la lámpara de cátodo hueco, para que el detector perciba alternadamente las dos señales. El chopper o cortador, consiste de cuadrantes huecos y cuadrantes con espejos, y es el mecanismo a través del cual es posible que el detector reciba en forma alterna la señal de la lámpara de cátodo hueco y la de la lámpara de deuterio, con respecto al tiempo y compara las dos absorbancias.

2.1.2.12.2-Instrumentos de doble haz

En un instrumento de doble haz, la radiación emitida por la fuente es dividida por un modulador con espejos. Este consiste de una pieza circular con secciones alternadas de espejo y partes huecas; esta pieza está girando, de manera que el haz de la fuente pasa alternadamente por el hueco del modulador y llega a la flama o choca con una sección de espejo del mismo y es reflejado.

Estos dos haces son recombinados en un espejo especial (half-silvered mirror) pasan a través de un monocromador y finalmente la señal es enviada por medio de un fotomultiplicador. Esta señal recibida por el sistema de lectura es la relación entre la señal de referencia y la señal de la muestra misma. Aún y cuando no se encuentre la lámpara de deuterio para corrección por absorción no atómica, el instrumento de doble haz la puede contener como accesorio opcional. La Figura 2.22 es representativa de un instrumento de doble haz.

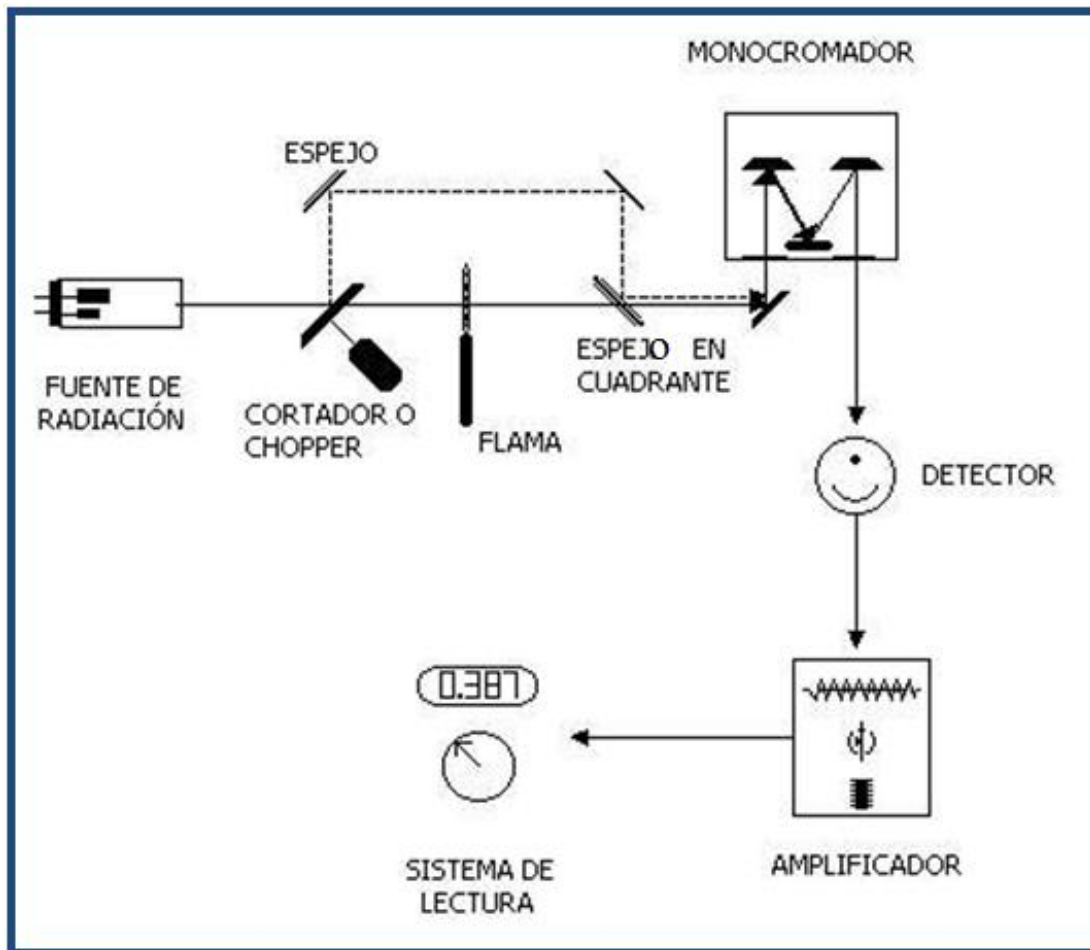


Figura 2.22. Diagrama esquemático de un instrumento de doble haz.

2.1.2.13-Análisis cuantitativo

El análisis cuantitativo en espectroscopia de absorción atómica es semejante al realizado en espectroscopia UV y Visible. Para esto se prepara una serie de estándares y se hace una curva de calibración, con base a esta gráfica se determina la concentración de las soluciones problema.

2.1.2.14-Técnica de adición estándar

Como se mencionó con anterioridad, las propiedades físicas de la solución que se aspira al quemador deberán ser similares entre muestras problemas y soluciones estándar, ya que de lo contrario la eficiencia en atomización de la solución será diferente y esto conducirá a resultados erróneos. Para corregir por este posible efecto se utiliza la técnica de adición de estándar. Esta técnica consiste en agregar volúmenes iguales de solución problema a muestras estándar de conocida pero diferente concentración del elemento a determinar. Otra técnica diferente consiste en agregar a volúmenes iguales de muestra, cantidades variables de estándar de una misma concentración. Existe aún más variaciones, pero todas ellas están encaminadas a homogenizar las propiedades físicas de las soluciones que se aspiran al quemador.

2.1.2.15-Aplicaciones típicas

La espectrofotometría de absorción atómica ha desplazado casi completamente a la fotometría de flama, debido a que esta última es más susceptible de interferencias y la sensibilidad en ambos métodos es similar. La mayor aplicación de la fotometría de flama es en la detección de Sodio y Potasio. Por EAA es posible determinar más de 70 elementos. La espectroscopia de fluorescencia atómica es más sensible que estas dos técnicas espectroscópicas, sin embargo, requiere de fuentes de radiación más intensas. Esta técnica produce mayores efectos de interferencia y este es otro factor limitante de la fluorescencia atómica.

(Rocha, 2000; Skoog et.al., 1998)

2.1.2.16-Instrumentación

El equipo utilizado en el presente trabajo fue un espectrómetro de absorción atómica marca Varian SpectrAA 55.

2.1.3-Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido -SEM- es el mejor método adaptado al estudio de la morfología de las superficies. A diferencia de un microscopio óptico que utiliza fotones del espectro visible, la imagen entregada por el SEM se genera por la interacción de un haz de electrones que "barre" un área determinada sobre la superficie de la muestra.

(http://www.amemi.org/Docs/simposia_materiales/carteles/151_El_Microscopio_electronic_o_de_barrido_un_instrumento_%C3%BA.pdf)

2.1.3.1-Partes de un Microscopio Electrónico de Barrido

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.
- Una salida conectada a una o varias bombas que producen el vacío necesario para que el conjunto funcione adecuadamente.

Además, el microscopio posee diversos sistemas que permiten observar las señales eléctricas procedentes de los detectores, en forma de imágenes en un monitor de TV, fotografía, espectro de elementos, etc.

En la Figura 2.23 se ha dibujado dos detectores. Uno, el de electrones secundarios (a la izquierda), que son los electrones arrancados a la propia muestra por la acción del haz incidente. Con esta señal, se obtienen en un monitor una imagen de la muestra, muy parecida a la visión del ojo humano debido a la gran profundidad de foco de esta señal. El

otro detector (a la derecha), de rayos X, captura este tipo de señal, con la que se obtiene un espectro de elementos, es decir un análisis químico elemental de la muestra.

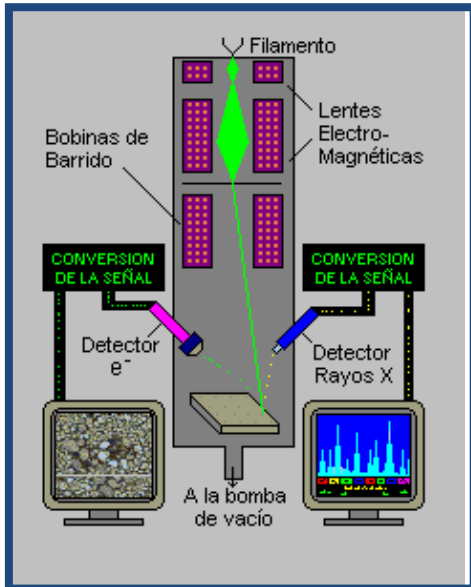


Figura 2.23. Esquema de Microscopio Electrónico de Barrido.



Figura 2.24. Imagen de un microscopio Electrónico de Barrido.

Esencialmente la técnica consiste en hacer incidir en la muestra un haz de electrones. Este bombardeo de electrones provoca la aparición de diferentes señales que, captadas con detectores adecuados, proporcionan información acerca de la naturaleza de la muestra (Figura 2.25).

La señal de electrones secundarios proporciona una imagen de la morfología superficial de la muestra y la de electrones retrodispersados da una imagen cualitativa de zonas con distinto número atómico medio.

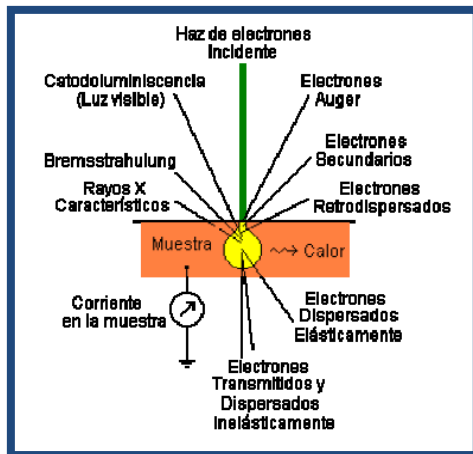


Figura 2.25. Haz de electrones incidiendo sobre una muestra.

2.1.3.2-Electrones Secundarios

La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que proporciona una imagen más real de la superficie que se está estudiando, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV.

2.1.3.3-Electrones Retrodispersados

La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV. Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones.

La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico, mayor intensidad). Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de retrodispersados.

(www.cec.uchile.cl/~mpilleux/id42a/Trabajos/15SEM/15SEM.doc)

2.1.3.4-instrumentación

Las caracterizaciones de las muestras por microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis con sonda de electrones (EPMA), se llevaron a cabo en un equipo LEO 1450VP, provisto de un espectrómetro dispersivo en energía EDAX Génesis 2000 (Figura 2.24).

2.1.4-Microanálisis con sonda de electrones (EDS)

Esta técnica se emplea para analizar químicamente pequeñas áreas seleccionadas de muestras sólidas, en las cuales rayos X son generados por la incidencia de un haz de electrones focalizados.

El espectro de rayos X obtenido contiene líneas que son características de los elementos presentes, lo cual permite realizar un análisis cualitativo de la muestra, y uno cuantitativo si se efectúa una comparación entre las intensidades de estas líneas con las emitidas por un estándar o patrón de concentración conocida. (figura 2.26).

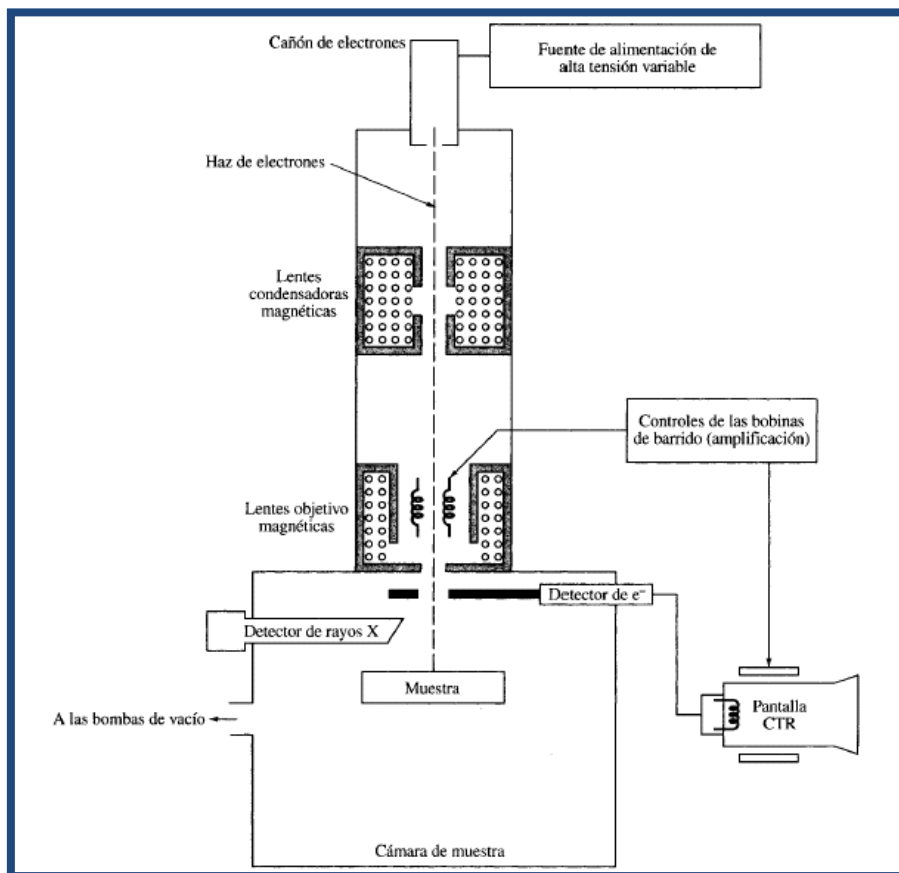


Figura 2.26. Equipo empleado para el análisis SEM y EDS.

(www.cec.uchile.cl/~mpilleux/id42a/Trabajos/15SEM/15SEM.doc)

2.1.5-Microanálisis de Rayos X por Dispersión de Energía (EDS)

La adquisición de un espectro de RX consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de RX que proceden de la muestra, clasificándolos según su energía.

Por último, una vez adquirido el espectro, con la ayuda de patrones o sin ellos y mediante el software adecuado se puede realizar de forma automática el análisis cualitativo, es decir, la identificación de picos y el análisis cuantitativo o cálculo de la concentración de los diferentes elementos.

La preparación de muestras es, en general, sencilla. Los requisitos indispensables que deben cumplir son ausencia de líquidos, es decir, la muestra tiene que estar seca y además debe ser conductora de la corriente eléctrica. Este último se cumple en los metales, pero no así en otro tipo de materiales, para ello se recubre la muestra con una capa de algún material conductor tal como el carbón o el oro. Este recubrimiento ha de ser suficientemente grueso como para que circule la corriente eléctrica que se deposita en la muestra y suficientemente delgado para que no enmascare o tape las características superficiales de interés.

(www.cec.uchile.cl/~mpilleux/id42a/Trabajos/15SEM/15SEM.doc)

2.1.5.1-Instrumentación

El espectrómetro empleado fue un EDAX Génesis 2000 dispersivo en energía, constituido por un semiconductor que mide la radiación incidente por medio de pares iónicos catión-electrón que se ordenan entre dos electrodos.

2.1.6-Fluorescencia de rayos X

2.1.6.1-Fundamentos del método

Los electrones se encuentran en el átomo distribuidos en los distintos niveles y subniveles de energía. Los electrones se sitúan en estos niveles ocupando primero aquéllos de menor energía hasta colocarse todos; a este estado de mínima energía del átomo se le denomina estado fundamental.

Si ahora bombardeamos estos átomos con un haz de electrones o con fotones de rayos X, una pequeña parte de la energía se invierte en la producción del espectro característico de rayos X de los elementos que componen la muestra bombardeada. El proceso de producción de este espectro característico puede esquematizarse del modo siguiente:

Excitación: el choque de un electrón o fotón X incidente con un electrón de las capas internas del átomo, produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado de excitado.

Emisión: este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos de electrones de niveles más externos para cubrir el hueco producido. En este proceso hay un desprendimiento de energía, igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X (figura 2.27).

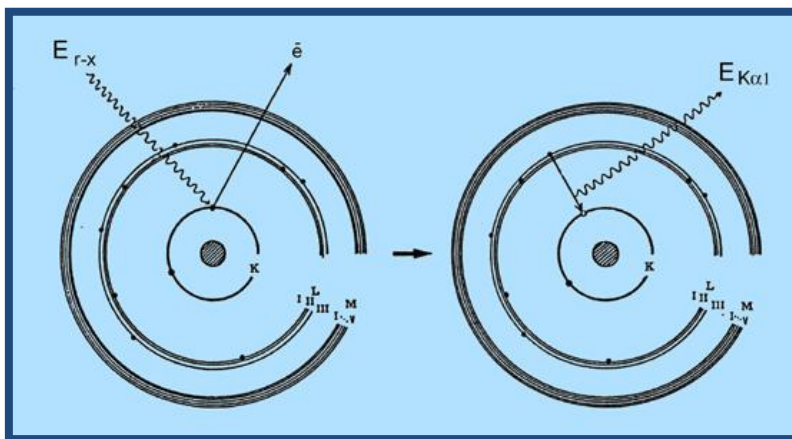


Figura 2.27. Esquema de excitación y emisión de electrones

A la excitación producida por bombardeo de electrones se le denomina excitación primaria, y a la radiación así obtenida se le llama radiación X primaria. Los tubos de rayos X son fuentes de la radiación X primaria; la radiación X primaria se produce también en la microscopía electrónica, al ser irradiada una muestra por un haz de electrones, donde se utiliza para el análisis químico de la muestra (SEM+WDS, microsonda electrónica).

Al proceso de excitación con otra radiación X se le denomina excitación secundaria, y la radiación X producida por excitación de otra radiación X se denomina radiación X secundaria o radiación de fluorescencia. Es la radiación X secundaria característica la que se utiliza para el análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X.

Al ser, las energías de los distintos niveles electrónicos características para cada tipo de átomos, la radiación X emitida será característica para cada elemento, y, en principio, no dependerá de la sustancia química en la que se encuentre, ya que, en general, estas radiaciones están originadas por transiciones entre los niveles electrónicos internos, cuyas energías no se ven afectadas por el tipo de enlace existente.

Cuando la energía de los electrones que inciden sobre un átomo es igual con mayor que la energía del nivel K, puede producirse la expulsión de un electrón de dicha capa K, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a una serie de radiaciones características de longitudes de ondas similares que constituyen la serie K (se denominan $K\alpha$, $K\beta$,...). Es la serie de mayor energía (menor longitud de onda). (Figura 2.28)

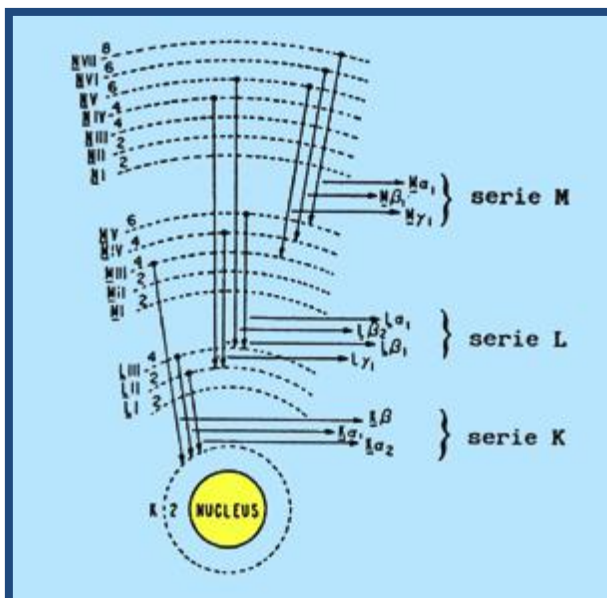


Figura 2.28. Transiciones en los niveles energéticos

Si la vacante se produce en alguno de los subniveles de la capa L, las transiciones desde niveles superiores dan lugar a las radiaciones características de la serie L ($L\alpha$, $L\beta$,...). Lo mismo puede decirse para la capa M.

Aunque el número de radiaciones características posibles para cada elemento es grande, en la práctica la intensidad de muchas de ellas es muy pequeña (probabilidad muy pequeña de que se produzca la transición electrónica que las origina), y no se pueden registrar con los equipos de medida; además, el número de radiaciones que se registran se limita todavía más, debido a que la diferencia de energía entre algunas de ellas es tan pequeña que aparecen juntas. Esto hace que, en la práctica, el espectro característico de

un elemento se deduzca a dos o tres a radiaciones de la serie K, y de cuatro a diez de la serie L. Las radiaciones de la serie M en la zona normal de trabajo únicamente suelen aparecer para los elementos más pesados.

2.1.6.2- Esquema del equipo

Si podemos identificar la longitud de onda o energía de cada una de estas radiaciones características, podemos conocer los elementos que componen la muestra, y si podemos medir sus intensidades, podremos conocer sus respectivas concentraciones. La técnica que se encargue de esta tarea recibe el nombre de espectrometría de fluorescencia de rayos X o, también, espectrometría de rayos X; los equipos instrumentales que se utilizan para este fin son los espectrómetros de fluorescencia de rayos X.

En la siguientes figura (figura 2.29) se muestra el esquema de un espectrómetro de fluorescencia de rayos X clásico o **espectrómetro de rayos X de dispersión de longitudes de onda**, llamando así porque el espectro de fluorescencia policromático emitido por la muestra al ser excitada por un haz de radiación producido por un tubo de rayos X, es descompuesto en sus componentes monocromáticas en función de sus longitudes de onda, al difractarse en un monocristal de espaciado conocido. El haz difractado para cada posición angular del monocristal incide sobre un detector, generalmente un detector de gas proporcional de flujo o de centelleo, que convierte los fotones en impulsos eléctricos. De acuerdo con la **ley de Bragg**:

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

Midiendo el valor del ángulo θ al que se difracta cada una de las radiaciones que constituyen el espectro emitido por la muestra, como el espaciado d del cristal analizador es conocido, se puede calcular lado de onda λ de cada una. Del análisis de estas longitudes de onda se puede conocer la composición cualitativa de la muestra, mientras que la medida de su intensidad nos da la composición cuantitativa.

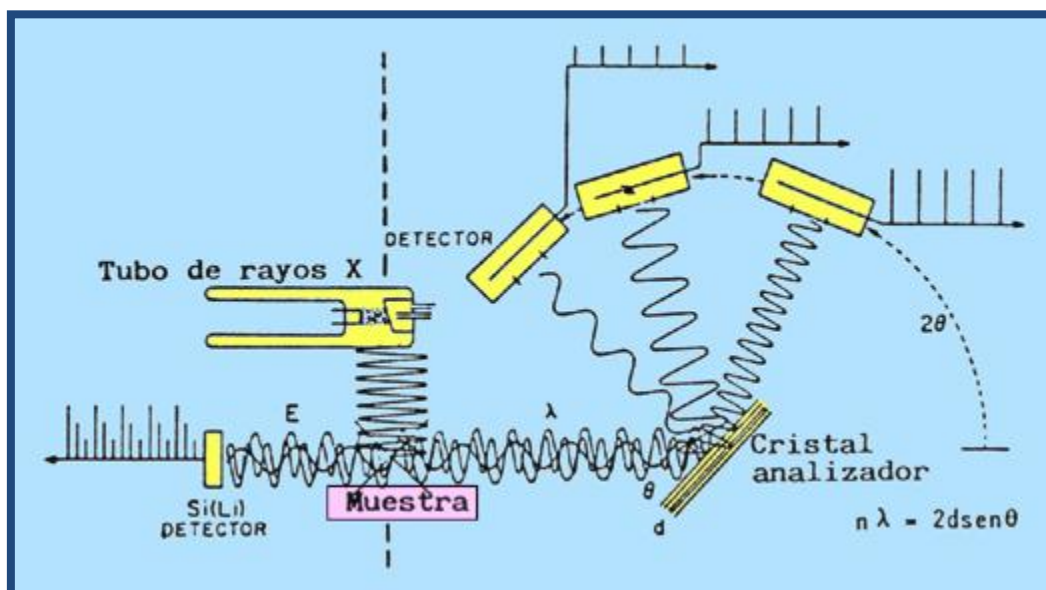


Figura 2.29. Esquema de un equipo de fluorescencia de rayos X

2.1.6.3-Posibilidades del método

Campo de aplicación. Es aplicable a cualquier elemento químico con número atómico mayor de 4(berilio), aunque en los espectrómetros comerciales normalmente utilizados la zona de aplicación está limitada hasta el número atómico 9 (flúor).

Espectro de rayos X. Muchas de las ventajas de esta técnica se derivan de la relativa simplicidad del espectro de emisión de rayos X. En general, cada elemento tiene unas pocas líneas (serie K: 2-3, L: 8-12, M: 2-6), muchas de las cuales son de intensidad muy baja, y además cada serie aparece en zonas de longitud de onda muy diferentes y localizadas. La posición de las líneas no depende del tipo de compuesto en el que se encuentre el elemento (si exceptuamos los 6-8 elementos de menor número atómico), ni por su estado físico.

Interferencias espectrales entre líneas. Debido a la simplicidad del espectro de rayos X, las interferencias espectrales (a no ser que exista un número muy elevado de elementos, 30-40), son relativamente infrecuentes; en el caso de que existan, hay muchas formas de evitarlas o corregirlas.

Efectos de absorción y refuerzo. Los elementos que se encuentran en la muestra junto al que se desea determinar, pueden originar efectos de absorción y de refuerzo de las líneas analíticas (efectos de matriz).

Estos efectos de matriz son los que más problemas causan a la hora de determinar la concentración de un elemento, existiendo distintos métodos de evitarlos y corregirlos, ya que son sistemáticos, previsibles y evaluables.

Método no destructivo. Es un método de destructivo en el sentido en que la muestra no sufre daños durante el análisis. Es, asimismo, no destructivo en el sentido en que, frecuentemente, no es necesaria la toma de muestras; el equipo puede ser dispuesto para acomodar objetos de grandes dimensiones. Las muestras analizadas pueden volver a analizarse las veces que se desee sin que sufran daños (muestras patrones, piedras preciosas, pruebas judiciales, objetos de arte, antigüedades, etc.). Existen ciertas limitaciones a este carácter no destructivo, ya que ciertos materiales pueden deteriorarse cuando están sometidos durante largos periodos a una intensa radiación con rayos X. Así, determinados minerales, vidrios, cerámicas y otros materiales inorgánicos pueden llegar a adquirir un color, normalmente pasajero, distinto del original.

Variedad de muestras. Existen pocos métodos analíticos que permitan tal variedad de formas y tipos de muestras como la fluorescencia de rayos X. Las muestras pueden estar en forma de sólidos, pastillas, polvos, líquidos, películas finas e incluso gases. El material puede ser metal, mineral, cerámico, vidrio, plástico, tela, papel, o prácticamente cualquier tipo. La forma y el tamaño pueden ser muy variables. El método puede ser aplicado en condiciones especiales como altas y bajas temperaturas, atmósferas especiales, etc.

Rango de concentraciones. Es aplicable en un rango extremadamente amplio de concentración y desde el 100% al 0,0001%, en los casos más favorables. Es suficiente la construcción de una única recta de calibración para todo el intervalo de concentraciones sin necesidad de dividirlo en zonas.

Sensibilidad. No se puede dar una norma general pues varía según el elemento y el tipo de muestra. En general, es mayor cuanto mayor es el número atómico del elemento a analizar y menores los números atómicos de los elementos que forman la matriz.

2.1.6.4-Desventajas y limitaciones del método

Necesidad de patrones.

Problemática de los elementos ligeros (menor de 14, Si). Absorción, baja sensibilidad.

Penetración baja - efectos de microheterogeneidad (tamaño de partículas y textura de la superficie - variación de muestra a otra).

Complejidad. Gran número de parámetros analíticos a controlar al establecer la técnica analítica. Efectos de matriz (absorción y refuerzo).

Error y tedio. En función del tipo de espectrómetro: secuencial, multicanal, con ordenador (imprescindible para un análisis multielemental).

Coste - muy elevado, requiere además accesorios caros.

(http://www.uned.es/cristamine/mineral/minbas_mrc.htm)

2.1.6.5-Instrumentación

El dispositivo empleado es un equipo Philips PW 1400 conformado por un tubo de rayos X con ánodo de Rh, un colimador de alta resolución (150 μm entre líneas) y un espectrómetro dispersivo en longitudes de onda. El espectrómetro está constituido por un detector y un cristal en donde los rayos son dispersados acorde a su longitud de onda. El instrumento está programado para moverse en una secuencia de longitudes de onda reajustando la posición del cristal en cada medida. Este equipo da una alta resolución espectral. (Figura 2.30)



Figura 2.30. Equipo de fluorescencia de rayos x

CAPÍTULO III

**MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS
EXPERIMENTALES**

3.1-METODOLOGÍA DE TRABAJO

En el marco del Proyecto Bianual de SeCTyP 06/M059: “Estudio cinético-químico de las reacciones de cloración aplicadas a la extracción de litio” (Resolución N° 2737/11-R) se realizó el presente trabajo referido a la extracción de litio a partir de Espodumeno mediante cloración con cloruro de calcio.

La primera etapa experimental se desarrolló en el Instituto de Ciencias Básicas (ICB) de la Universidad Nacional de Cuyo (UNCuyo) donde las muestras de β -Espodumeno y cloruro de calcio anhidro se calcinaron en un ambiente de oxígeno en un horno propio del establecimiento. En total se emplearon 27 muestras. Los parámetros que se variaron fueron la concentración del reactivo (CaCl_2), la temperatura de calcinación (800°C , 900°C , 1000°C), y el tiempo de calcinación (30 min, 75 min, 120 min).

La segunda etapa experimental se realizó en el Instituto de Tecnología Química, Universidad Nacional de San Luis (UNSL) donde muestras seleccionadas de la primera etapa se caracterizaron mediante difracción de rayos X. Posteriormente se procedió a calcinar la mezcla compuesta por β -Espodumeno con cloruro de calcio anhidro con relación de masas 1:2 respectivamente, en ambiente inerte provisto de una atmósfera de nitrógeno.

La primera fase de tostación se realizó sobre 10 muestras de manera no isotérmica, con un rango de temperatura de 100°C a 1000°C , con incrementos graduales de calcinación de 100°C . El tiempo de calcinación fue de 30 minutos una vez alcanzada la temperatura final.

La segunda fase de calcinación fue isotérmica y se realizó sobre 11 muestras a temperaturas de 700°C , 800°C , 900°C y 1000°C durante tiempos variables de 30 minutos, 75 minutos y 120 minutos para cada temperatura mencionada. A estas muestras se las caracterizó por difracción de rayos X (DRX) y se procedió a la lixiviación de los mismos, donde luego tanto el residuo de cada filtración como así también el sobrenadante previamente cristalizado fueron caracterizados por difracción de rayos X.

Finalmente muestras previamente seleccionadas (pertenecientes al residuo de la filtración) fueron acondicionadas para ser analizadas mediante espectrometría de absorción atómica con el objetivo de poder medir la cantidad de litio remanente en la estructura del β -Espodumeno y con este dato poder calcular el porcentaje de litio extraído. También se analizó la morfología de las partículas de las muestras calcinadas y

las pertenecientes a los residuos de las calcinaciones mediante un análisis SEM. Con un espectroscopio acoplado al microscopio del equipo, se efectuaron análisis EDS (microanálisis de barrido electrónico) con el objeto de verificar si los residuos contenían cloro, lo que indicaría la cloración de litio, encontrándose en los residuos como cloruro de litio. (Figura 3.1)

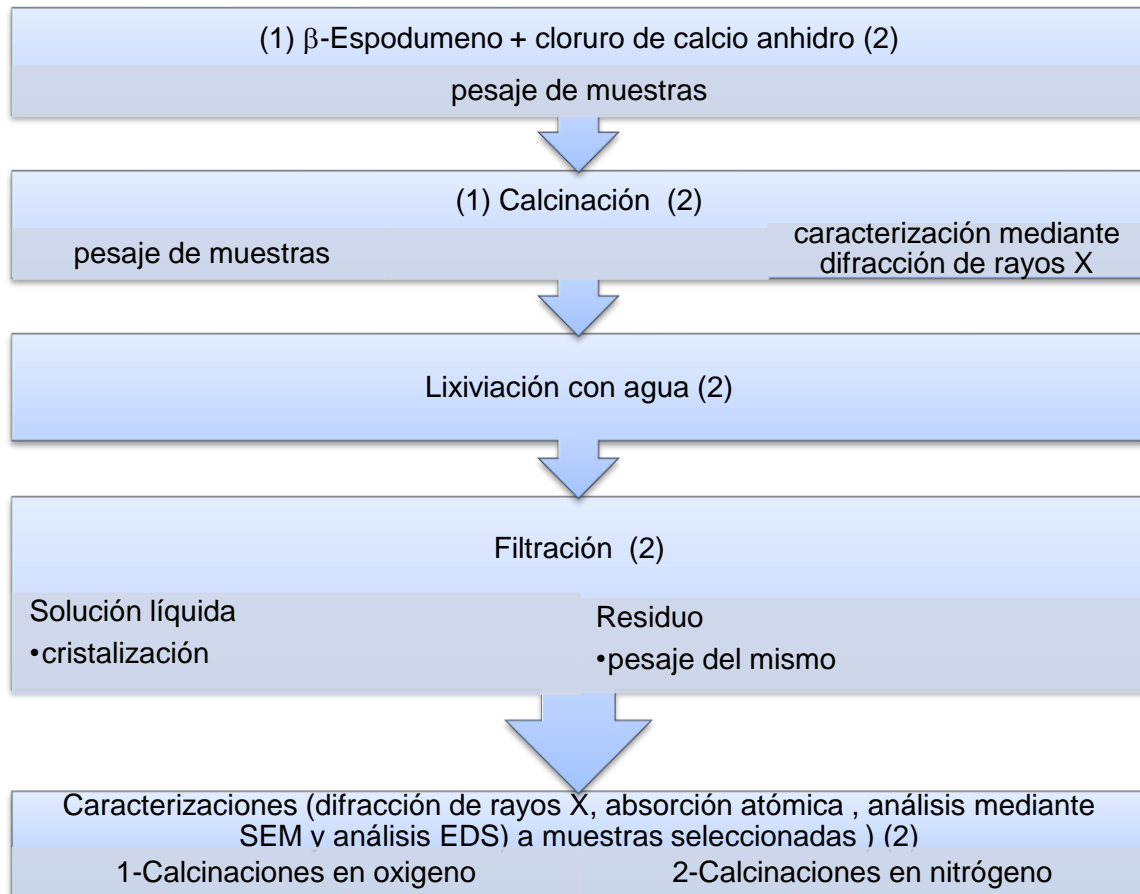


Figura 3.1. Esquema de la metodología de trabajo.

3.2-CALCINACIONES EN OXÍGENO Y NITRÓGENO

3.2.1-Calcinaciones en oxígeno

3.2.1.1-Materiales y procedimientos experimentales

El mineral utilizado en este estudio fue el Espodumeno, obtenido de los depósitos situados en la Provincia de San Luis, Argentina (Angelelli y Rinaldi, 1963). Los resultados del análisis de la composición química del mineral realizados mediante fluorescencia de rayos x se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 1

Composicion quimica del mineral Espodumeno	
Componentes	%P/P
•SiO ₂	•66.2
•Al ₂ O ₃	•22.3
•Fe ₂ O ₃	•0.95
•CaO	•0.28
•MgO	•0.25
•K ₂ O	•0.03
•Na ₂ O	•0.4
•Li ₂ O	•7.2
•TiO ₂	•0.06

El patrón de difracción de rayos X del mineral en bruto muestra que los principales minerales son α -Espodumeno ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) y cuarzo (Si_2O).

De acuerdo con el análisis cuantitativo, la composición mineralógica de esta muestra es: 95,5% de α -Espodumeno y 4,5% de cuarzo. Este mineral fue molido a un tamaño de partícula más pequeño y luego fue calcinado a 1180 °C durante dos horas con el fin de producir un cambio en la estructura cristalina; es decir, la transformación polimórfica de α -Espodumeno (monoclínico) en β -Espodumeno (tetragonal), que es menos denso y más reactivo. La figura 3.2 muestra el patrón de difracción de rayos X del mineral de origen y luego de su calcinación.

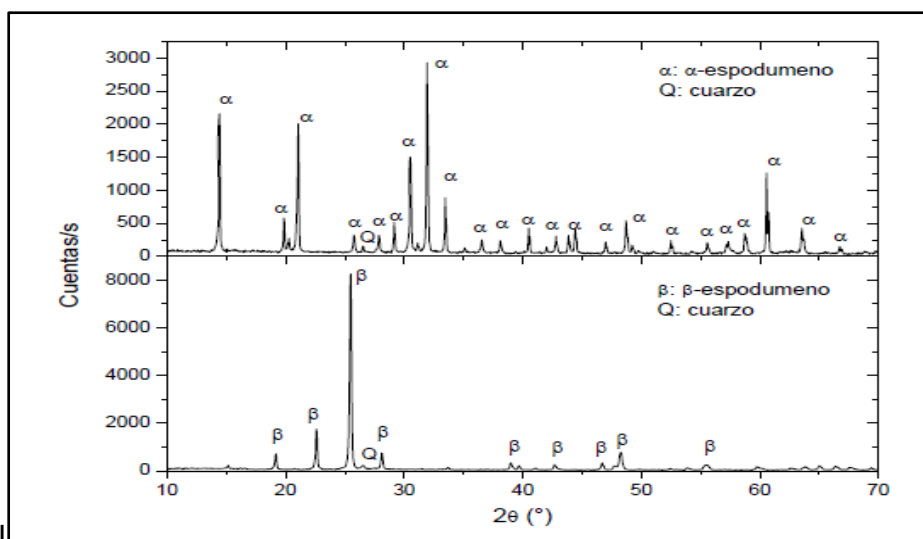


Figura 3.2. Difractogramas α -Espodumeno y β -Espodumeno respectivamente.

Las fases detectadas del producto en el difractograma son β -Espodumeno y cuarzo. Esto indica que la calcinación del mineral de Espodumeno llevada a cabo a 1180°C durante dos horas es suficiente para producir la transformación polimórfica. Las caracterizaciones se realizaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microanálisis con sonda de electrones (EDS).

Las siguientes figuras muestran las imágenes por SEM de α y β -Espodumeno respectivamente.

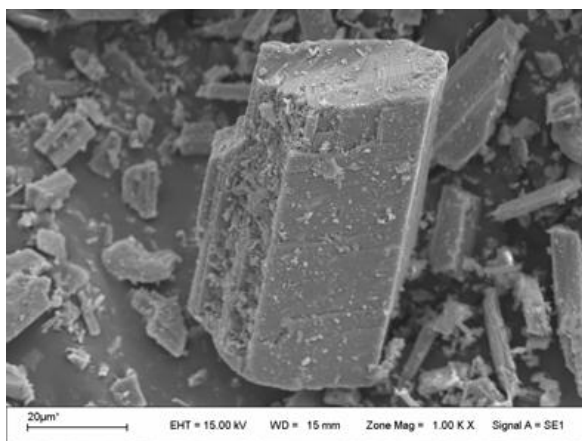


Figura 3.3 .Imagen α - Espodumeno

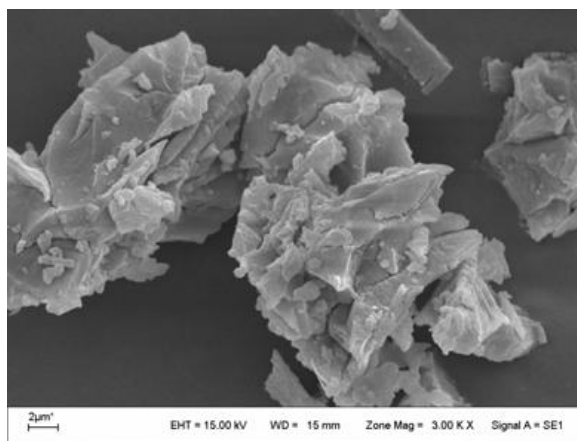


Figura 3.4.Imagen β -Espodumeno

En estas figuras puede observarse el cambio morfológico en las partículas, producto de la transformación de fase de alfa a beta con el correspondiente aumento del 30% de volumen perteneciente al β -Espodumeno.

El reactivo empleado fue cloruro de calcio dihidratado ($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con una pureza de 99%, proveniente de la empresa MALLINCKRODT CHEMICAL WORKS.

Para realizar la calcinación en oxígeno se utilizaron tres mezclas compuestas del mineral β -Espodumeno y cloruro de calcio previamente deshidratado. Las mismas fueron homogeneizadas en un mortero.

Los cálculos respectivos para determinar el porcentaje expresado en peso de las partes (reactivo/mineral) de cada mezcla se muestran en el anexo 2.

La composición de las mezclas entre el mineral y el reactivo, el tiempo y la temperatura de calcinación se detalla en el siguiente cuadro.

Referencia

- 1:1-Composición constituida por un mol de β -Espodumeno y un mol de cloruro de calcio anhidro.
- 1:2-Composición constituida por un mol de β -Espodumeno y dos moles de cloruro de calcio anhidro.
- 1:3-Composición constituida por un mol de β -Espodumeno y tres moles de cloruro de calcio anhidro.
- T: Temperatura de calcinación
- t: tiempo de calcinación

T: 800°C			
t	1:1	1:2	1:3
•30 minutos	•muestra 1	•muestra 10	•muestra 19
•75 minutos	•muestra 2	•muestra 11	•muestra 20
•120 minutos	•muestra 3	•muestra 12	•muestra 21

900°C			
t	1:1	1:2	1:3
•30 minutos	•muestra 4	•muestra 13	•muestra 22
•75 minutos	•muestra 5	•muestra 14	•muestra 23
•120 minutos	•muestra 6	•muestra 15	•muestra 24

1000°C			
t	1:1	1:2	1:3
•30 minutos	•muestra 7	•muestra 16	•muestra 25
•75 minutos	•muestra 8	•muestra 17	•muestra 26
•120 minutos	•muestra 9	•muestra 18	•muestra 27

El procedimiento seguido para cada muestra se menciona a continuación:

- 1) Primero se pesó el crisol de porcelana en una balanza analítica, luego se taró la balanza, posteriormente se agregó la muestra de relación 1:1 de aproximadamente un gramo y se registró el pesaje, posteriormente se sacó el

crisol, también se lo identificó con el número de la muestra detallada en el cuadro anterior. Se realizó lo mismo con dos muestras más. Nuevamente este proceso se efectuó dos veces más con las muestras de relación 1:2 y 1:3.

- 2) Para evitar la hidratación del cloruro de calcio presente en la muestra se aisló el contenido del crisol de porcelana tapándolo con un vidrio reloj (ver anexo 3).
- 3) Luego se la ubicó dentro del horno refractario del establecimiento a una temperatura ambiente y se le sacó el vidrio-reloj. Este paso como así también el paso 2 fue aplicado a las demás muestras mencionadas en el paso 1.
- 4) Una vez ubicadas las muestras y cerrada la puerta del horno, estando este encendido se lo programó para que llegue a una temperatura de 800°C.
- 5) Cuando se llegó a la temperatura deseada, se comenzó a contar el tiempo de calcinación hasta 30 minutos, se abrió la puerta del horno y se sacaron las muestras que debían cumplir ese tiempo de calcinado. Se cerró el horno y se siguió midiendo el tiempo incluyendo los transcurridos hasta llegar a los 75 minutos.
- 6) Se esperó que las muestras ya calcinadas se enfriaran y se pesó el crisol de porcelana de cada una, luego se registró el dato leído proveniente de la balanza analítica.
- 7) El paso anterior se repitió con las muestras que debían llegar a los 75 minutos.
- 8) Una vez sacadas las muestras a ese tiempo, se cerró la puerta del horno y el tiempo de calcinado cumplió los 120 minutos restantes sin volver a iniciar el conteo, sino considerando los minutos pasados.
- 9) Finalmente se sacaron las últimas muestras y se volvió a realizar el paso número seis (6)
- 10) Cada muestra ya calcinada y registrada se transfirió del crisol de porcelana a un tubo ependorf, el cual fue etiquetado con el correspondiente número de muestra. Una vez realizada esta tarea, se caracterizaron las muestras por difracción de rayos X.

Se siguieron los mismos pasos para las calcinaciones de 900°C y 1000°C.

Con el registro de datos se determinó el porcentaje de la pérdida de masa, previamente antes de esto, para obtener el valor de la masa final se realizó un cálculo debido a que el pesaje luego de la calcinación incluía el peso del crisol de porcelana. (Detallado en anexo 2).

El registro de datos antes de la calcinación y luego de la misma, como así también su posterior análisis se detalla en el siguiente capítulo.

3.2.2- Calcinationes en nitrógeno

3.2.2.1- Calcinationes no isotérmicas e isotérmicas

3.2.2.1.1- Materiales y procedimientos experimentales

El Espodumeno usado en esta segunda etapa experimental como así también el cloruro de calcio dihidratado presentan las mismas características antes mencionadas.

Los ensayos experimentales se realizaron en un reactor tubular de cuarzo calefaccionado con un horno eléctrico.

Se aplicó una corriente de nitrógeno a 50 cc/min constante durante el proceso de calcinación.

Para realizar la calcinaciones no isotérmicas e isotérmicas se utilizó una mezcla madre compuesta por el mineral β -Espodumeno y el reactivo cloruro de calcio previamente deshidratado (debido a que se disponía de cloruro de calcio dihidratado) en una estufa de secado. La composición molar de las mezclas entre el mineral y el reactivo fue de relación 1:2 respectivamente. Las mismas fueron homogeneizadas en un mortero.

Los cálculos respectivos para determinar el porcentaje expresado en peso de cada elemento que constituye la mezcla se muestran en el anexo 4.

El tipo de calcinación, el número de muestra, el tiempo y la temperatura de calcinación se detalla en el siguiente cuadro.

Referencia

- 1:2- Composición constituida por un mol de β -Espodumeno y dos moles de cloruro de calcio anhidro.
- M: número de muestra
- t: tiempo de calcinación
- T: Temperatura de calcinación

CALCINACIONES EN NITRÓGENO (1:2)					
No isotérmicas			Isotérmicas		
t (min.)	M	T(°C)	T(°C)	M	t (min.)
30	1	100	700	1	30
	2	200		2	75
	3	300		3	120
	4	400	800	4	30
	5	500		5	75
	6	600		6	120
	7	700	900	7	30
	8	800		8	75
	9	900		9	120
	10	1000	1000	10	30
				11	75

El procedimiento seguido para cada muestra se menciona a continuación:

- 1) Primero se retiró el recipiente que contenía la muestra madre de la estufa de secado y el mismo fue llevado al lugar donde se ubicaba la balanza analítica junto con la espátula y el reactor, donde se cargaría la alícuota.
- 2) La balanza analítica fue encendida, luego se taró la balanza, posteriormente se pesó el reactor y se registró el pesaje, nuevamente se taró la balanza sin quitar el reactor. Posteriormente se agregó la mezcla con el uso de la espátula, estimando un pesaje aproximado de 0,5 gramos. El pesaje fue registrado con el correspondiente número de muestra.
- 3) El reactor fue llevado al horno cilíndrico, el cual ya estaba previamente calentado a la temperatura programada según el tipo de calcinación y el número de muestra y con la corriente de nitrógeno.
- 4) El mismo fue incorporado al interior del tubo de cuarzo del horno cilíndrico ocupando la zona media, y fue aislado del ambiente mediante la corriente de nitrógeno, juntada a través de un tubo de vidrio que conectaba el circuito del nitrógeno con el tubo de cuarzo, generándose un sistema aislado de cualquier otra partícula reactiva que pudiera intervenir en la calcinación.
- 5) Posteriormente se cerró el circuito y se comenzó a contar el tiempo de calcinación según el tipo de calcinación y número de muestra

- 6) En este lapso, la muestra madre fue llevada a la estufa de secado.
- 7) Una vez cumplido el tiempo fijado, se abrió el circuito que unía el nitrógeno con el cuarzo y la muestra fue sacada, luego se volvió a cerrar el circuito. Se esperó que la muestra ya calcinada se enfriara y se pesó el reactor. Finalmente se registró el dato leído proveniente de la balanza analítica.
- 8) La balanza analítica fue apagada.
- 9) La muestra ya calcinada y registrada se transfirió del reactor al tubo ependorf, el cual fue etiquetado con el correspondiente número de muestra. Una vez realizada esta tarea, se caracterizó la muestra por difracción de rayos X.
- 10) El reactor fue lavado para otra nueva calcinación.
- 11) Con el registro de datos se determinó el porcentaje de la pérdida de masa, previamente antes de esto, para obtener el valor de la masa final se realizó un cálculo debido a que el pesaje luego de la calcinación incluía el peso del reactor de cuarzo (Detallado en anexo 5).
- 12) Muestras seleccionadas en las calcinaciones isotérmicas se filtraron mediante lixiviación con agua. El residuo y el filtrado líquido previamente cristalizado en un cristizador llevado a una estufa de secado fueron caracterizados mediante difracción de rayos x. Parte de estas mismas muestras fueron tratadas para analizarlas mediante microscopía electrónica de barrido y análisis EDS.

El registro de datos antes de la calcinación y luego de la misma, como así también su posterior análisis se detalla en el siguiente capítulo.

3.2.2.2- Calcinaciones isotérmicas en nitrógeno para conversión en óxido de litio

Estos cálculos se realizan porque es la forma de verificar cuantitativamente la eficiencia de extracción del litio del mineral mediante la reducción del porcentaje de óxido de litio que se encuentra inicialmente en el β -Espodumeno.

3.2.2.2.1- Materiales y procedimientos experimentales

Estas calcinaciones se efectuaron utilizando los mismos materiales y procedimientos que en las calcinaciones no isotérmicas e isotérmicas.

El siguiente esquema detalla el procedimiento experimental, incluyendo los pasos que se desarrollaron anteriormente para calcinaciones no isotérmicas e isotérmicas.

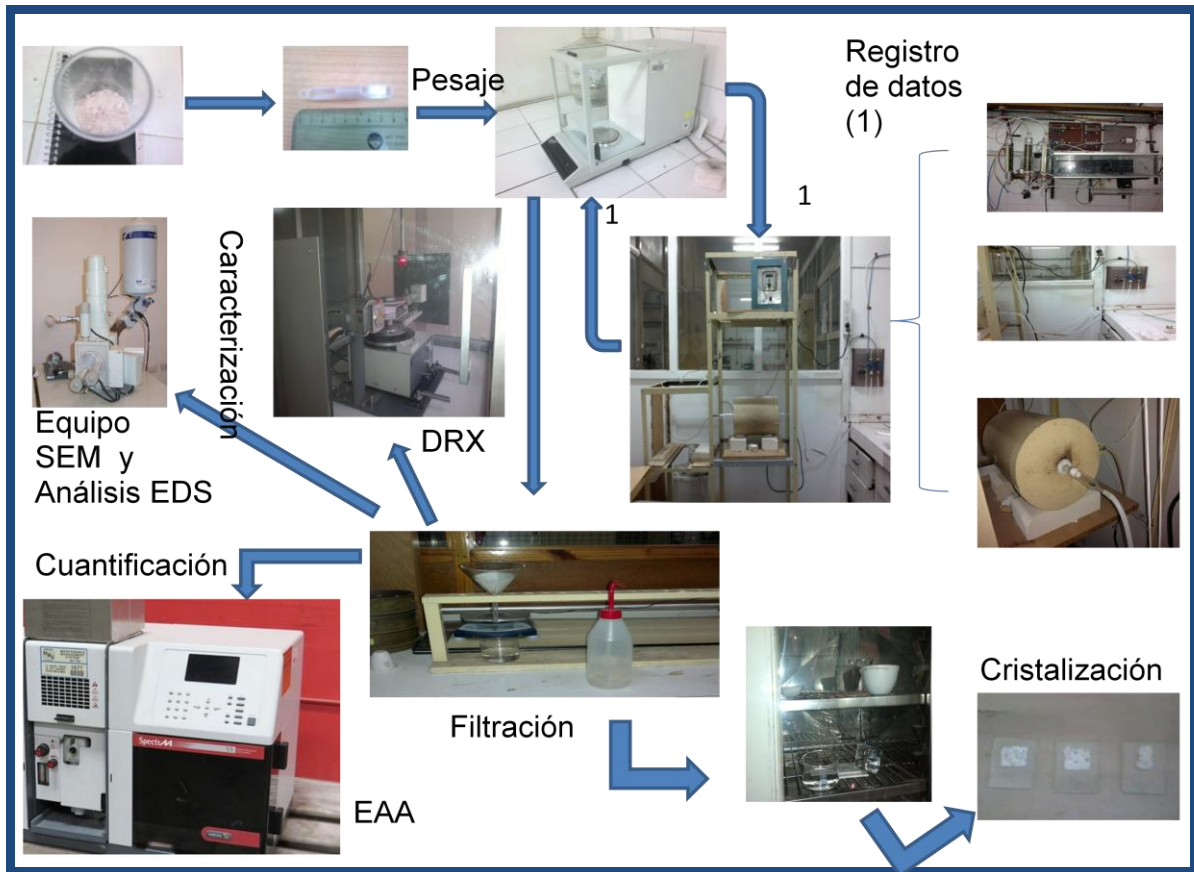


Figura 3.1. Esquema de trabajo

Las calcinaciones de muestras seleccionadas fueron isotérmicas pero en este caso no fueron caracterizadas por difracción de rayos x, sino que se empleó un espectrómetro de absorción atómica para la cuantificación de los residuos luego de la filtración. A continuación el siguiente cuadro muestra el registro de la masa, pero para obtener el valor de la masa final se realizó un cálculo debido a que el pesaje luego de la calcinación incluía el peso del reactor (Detallado en anexo 6).

Referencia

- 1:2-Composición constituida por un mol de β -Espodumeno y dos moles de cloruro de calcio anhidro.
- $$\% \Delta m: \frac{(masa\ inicial - masa\ final) \times 100\%}{masa\ inicial}$$

Calcinaciones isotérmicas en nitrógeno para conversión en óxido de litio				
muestra	tiempo(min)	Relación 1:2		
		masa inicial(g)	masa final(g)	%Δm
		700 °C		
	0			0
1	30	0,5006	0,4273	14,6424
2	120	0,5	0,4039	19,22
		800 °C		
	0			0
3	30	0,5035	0,4267	15,2532
4	120	0,502	0,3895	22,4104
		900 °C		
	0			0
5	30	0,5002	0,4149	17,0532
6	120	0,5014	0,3498	30,2353
		1000 °C		
	0			0
7	75	0,5017	0,3451	31,21387

Posteriormente estas muestras fueron filtradas.

El siguiente cuadro detalla todos los datos necesarios para realizar el cálculo de las conversiones en óxido de litio.

El registro de datos de las filtraciones también es detallado.

Referencias

- Obtención del porcentaje de cada reactivo perteneciente a la muestra.

Masa molar de β -Espodumeno: 186 g

Masa molar de dos moles de cloruro de calcio anhidro: 222 g.

Masa molar de la mezcla: 408 g.

$$\frac{186 \text{ g } \beta\text{-Espodumeno} \times 100\%}{408 \text{ g mezcla}} = 45,60 \% \text{ de } \beta - \text{Espodumeno}$$

El porcentaje de cloruro de calcio anhidro se obtiene por diferencia de porcentajes:

$$100\% - 45,60\% = 54,40\% \text{ de } CaCl_2$$

La presencia de óxido de litio en el mineral β -Espodumeno proveniente de la provincia de San Luis es de 7,2 % (Barbosa et. al., 2013).

- Masa de cloruro de calcio = masa inicial – masa β -Espodumeno
- Masa de β -espodumeno = masa inicial x 45,60 %
- Masa de óxido de litio contenido en la masa inicial = masa β -Espodumeno x 7,20%

COMPOSICIÓN DE LA MUESTRA ORIGINAL				
BETA ESPODUMENO		45,60%		
CLORURO DE CALCIO (CaCl ₂)		54,40%		
ÓXIDO DE LITIO		7,20%		
COMPOSICIÓN DE LAS MUESTRAS EN ESTUDIO				
MUESTRA	MASA INICIAL - MI-(g)	MASA DE CLORURO DE CALCIO(g)	MASA DE β -ESPODUMENO CONTENIDO EN LA MI(g)	MASA DE ÓXIDO DE LITIO CONTENIDO EN LA MI(g)
1	0,5006	0,2723264	0,2282736	0,0164
2	0,5	0,272	0,228	0,0164
3	0,5035	0,273904	0,229596	0,0165
4	0,502	0,273088	0,228912	0,0165
5	0,5002	0,2721088	0,2280912	0,0164
6	0,5014	0,2727616	0,2286384	0,0165
7	0,5017	0,2729248	0,2287752	0,0165

MUESTRA	MASA INICIAL (g)	MASA FINAL(g)		
1	0,5006	0,4273		
2	0,5	0,4039		
3	0,5035	0,4267		
4	0,502	0,3895		
5	0,5002	0,4149		
6	0,5014	0,3498		
7	0,5017	0,3451		
FILTRACIONES				
MUESTRA	MASA ANTESDE LA FILTRACIÓN (porción de masa final)(g)	MASA LUEGO DE LA FILTRACIÓN MÁS PAPEL DE FILTRO(g)	PAPEL DE FILTRO (g)	MASA LUEGO DE LA FILTRACIÓN (no soluble)(g)
1	0,3684	0,8577	0,6423	0,2154
2	0,357	0,9071	0,6508	0,2563
3	0,3739	0,8591	0,6436	0,2155
4	0,3438	0,8619	0,6158	0,2461
5	0,3447	0,8474	0,6431	0,2043
6	0,2814	0,8637	0,6363	0,2274
7	0,2577	0,8757	0,6352	0,2405

Parte de esta masa no soluble fue utilizada para realizar la absorción atómica mediante un procedimiento detallado a continuación.

Materiales: cápsula de platino, pipeta, vaso de 250 mL, papel de filtro, embudo, matraz aforado de 250 mL.

Soluciones: ácido sulfúrico concentrado, ácido fluorhídrico concentrado (48 %)

Procedimiento:

1. Se transfirió una parte de masa no soluble a la cápsula de platino. La misma fue pesada.
2. Se calentó la cápsula y el contenido a aproximadamente 1000°C durante 30 minutos y luego se enfrió.
3. Se agregó uno a dos mililitros de ácido sulfúrico concentrado

4. Se agregó ácido fluorhídrico concentrado gota a gota con un tiempo suficiente entre gota y gota que permita que la reacción vigorosa disminuya.
5. Se le agregó aproximadamente 5 mL más de ácido fluorhídrico para asegurarse que no queden fluoruros y para llegar a la sequedad de la muestra en tratamiento.
6. Se pipeteó 5 mL de ácido sulfúrico concentrado sobre el residuo y el contenido de la cápsula se calentó hasta que se produjeron humos de trióxido de azufre sobre una placa caliente.
7. Después de enfriar el ácido y el residuo se lavaron en un vaso de 250 mL con agua destilada.
8. La cápsula se lavó muchas veces agregando todos los lavados al volumen de la solución.
9. Se agregó agua destilada para llevar al volumen final, aproximadamente 100 mL y la solución resultante se calentó hasta ebullición sobre una placa caliente hasta que la solución fuera clara.
10. La solución se filtró sobre un matraz aforado de 250 mL y se lavó muchas veces con agua.

Una vez realizados estos pasos las muestras quedaron acondicionadas para su posterior lectura mediante absorción atómica.

Por otro lado se procedió a la preparación de la solución estándar necesaria para absorción atómica empleando el método de la curva de calibrado, el mismo consistió en la introducción de concentraciones exactamente conocidas del analito y se registró la señal instrumental.

La técnica consistió en disolver 0,5324 g de Li_2CO_3 en un volumen mínimo de 1:5 de ácido nítrico en un vaso de precipitado. Para aplicar el ácido nítrico se empleó una pipeta graduada de plástico empleando una propipeta. Este procedimiento fue realizado bajo campana.

Luego se fue añadiendo agua destilada hasta detectar el enfriamiento de la reacción.

Finalmente mediante un embudo se transfirió el líquido a un matraz aforado de 100 mL, enjuagando con agua destilada el embudo para que no quedaran restos del líquido. De esta forma se elaboró una solución estándar con una concentración de 1000 $\mu\text{g/mL}$ equivalente a 1000 ppm.

Posteriormente se formaron alícuotas con concentraciones menores empleando dicha solución patrón, según lo detallado en el siguiente cuadro con sus respectivos datos.

Referencia

Cálculo de los volúmenes necesarios para formar las concentraciones diluidas.

$$\text{Volumen concentrado}(V_c) = \frac{\text{Volumen diluido}(V_d) \times \text{Concentración del } V_d}{\text{Concentración del } V_c}$$

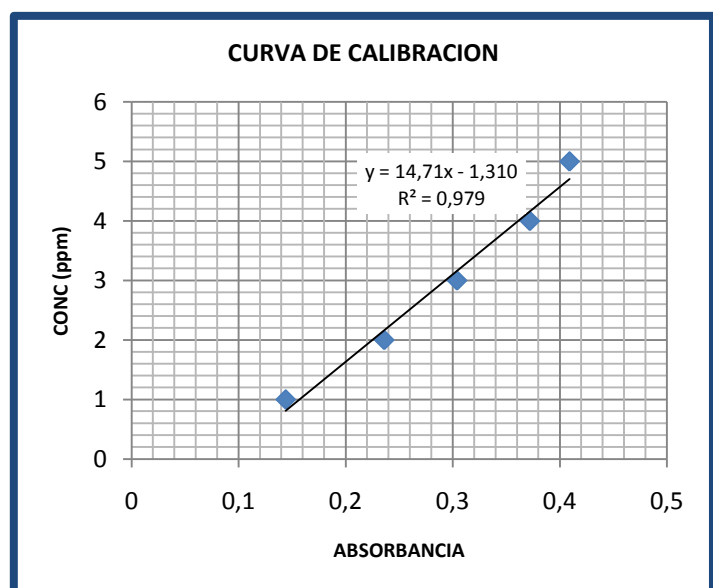
Vd (mL)	Concentración del Vd(ppm)	Concentración del Vc(ppm)	Vc(mL)
50	0,5	1000	0,025
50	1	1000	0,05
50	2	1000	0,1
50	3	1000	0,15
50	4	1000	0,2
50	5	1000	0,25

Una vez determinado el valor del volumen para preparar la concentración respectiva según el cuadro, de la solución patrón se extrajo esa cantidad mediante una micropipeta de calidad analítica.

Posteriormente se transfirió a un tubo contenedor graduado el cual fue enrasado hasta llegar a 50 mL.

Finalmente fueron llevados al equipo de medición y se procedió a la construcción de la gráfica.

CURVA DE CALIBRACION	
CONC (ppm)	ABSORBANCIA
1	0,144
2	0,236
3	0,304
4	0,372
5	0,409



Con las muestras acondicionadas y la curva de calibración elaborada se procedió a la lectura de dichas muestras.

Referencias

M: muestra

D1, D2: dilución 1, dilución 2

La dilución 2 se realizó sobre la dilución 1 porque la concentración de litio en la dilución 1 excedía los rangos de la gráfica.

FD: factor de dilución

AD: absorbancia de la dilución

AM: absorbancia muestra

M	D 1	D 2	F D	AD	AM	CONCENTRACION DILUCIÓN (ppm)	CONCENTRACIÓN DE LITIO EN LA MUESTRA (ppm)
1	1/5	-	5	0,165		1,11678	5,58
3	1/5	-	5	0,17		1,19034	5,95
4	1/5	-	5	0,148		0,866676	4,33
6	1/1	1/2	2,22222222	0,237		2,176044	4,84
7	1/1	1/2	2,22222222	0,304		3,161748	7,03
9	-	-	-		0,346		3,78
11	-	-	-		0,377		4,24

Para determinar la conversión de litio de la reacción de calcinación de β -espodumeno y en presencia de CaCl_2 , se necesitó determinar el contenido de litio en la porción de masa luego de la filtración (PDMLDLF), en este caso se obtuvo como dato la concentración de litio en partes por millón (ppm) detallada anteriormente.

Para que sea entendible como se realizaron los cálculos para obtener el porcentaje de litio contenido en la PDMLDLF, a continuación se detallará el procedimiento aplicado a la muestra 1, se aclara que es aplicable a las restantes muestras.

Referencias

Concentración de litio en ppm (C de Li)= 5,58 ppm= 5,58 $\mu\text{g}/\text{mL}$

Volumen de dilución (VD) =100mL

Con estos dos datos fue posible obtener los mg de litio contenido en la dilución según la siguiente fórmula:

$$\text{concentración de Li en el VD} = C \text{ de Li} \times \text{VD} = \frac{5,58\mu\text{g}}{\text{mL}} \times 100\text{mL} = 558 \mu\text{g} \frac{1\text{mg}}{1000 \mu\text{g}} = 0,56 \text{ mg}$$

Significa que hay 0,56 mg de litio contenida en 100mL de dilución y estos mg de litio son los que están contenidos en la PDMLDLF, por lo que 0,56 mg de litio están contenidos en 0,1235 g de muestra. Solo restaba saber cuántos mg de litio estaban contenidos en 100g de muestras para calcular el porcentaje en peso (g/g). Con las correspondientes conversiones y arreglos de unidades de masa se procedió a tal fin:

$$\frac{x \text{ mg de Li contenidos en PDMLDLF}}{y \text{ g de PDMLDLF}} \times 100\text{g muestra} = \frac{0,56\text{mg}}{0,1235 \text{ g}} \times 100 \text{ g} = 451,8218 \text{ mg} \frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} = 0,45\text{g}$$

Quiere decir que hay 0,45 g litio contenido en 100 g de muestra, esto expresado en peso es:

$$\%p/p \text{ Li} = \frac{z \text{ g de Li}}{100\text{g}} \times 100\% = \frac{0,45 \text{ g}}{100 \text{ g}} \times 100\% = 0,45\%$$

Muestra	porción de masa luego de la filtración (g)- (PDMLDLF)	Volumen de dilución (mL)	Concentración (ppm)	masa de litio(mg) contenida en la dilución	mg de litio contenido en 100 gramos de la PDMLDLF	%peso/peso (g/g) de litio contenido en la PDLMLDLF
1	0,1235	100	5,58	0,56	451,8218	0,45
3	0,0573	50	5,95	0,30	519,197	0,52
4	0,1232	100	4,33	0,43	351,4610	0,35
6	0,1183	100	4,84	0,48	409,1293	0,41
7	0,1119	100	7,03	0,70	628,2394	0,63
9	0,1003	100	3,78	0,38	376,8693	0,38
11	0,1213	100	4,24	0,42	349,5465	0,35

Una vez obtenido el porcentaje de litio contenido en la PDMLDLF restaba saber el porcentaje de óxido de litio contenido en la PDMLDLF, para este cálculo se tuvo en cuenta la masa molar de los implicados:

Referencias

La masa molar del óxido de litio es: 29,878 g/ mol

La masa molar del litio es: 6,939 g/ mol, pero como se necesitaba saber el porcentaje de óxido de litio contenido en la PDMLDLF se considera que hay dos moles de litio por cada mol de óxido de litio por lo que hay 13,878 g de litio contenido en 29,878 g de óxido de litio.

La fórmula usada fue la siguiente:

$$\% \frac{p}{p} \text{ de } Li_2O = \% \frac{p}{P} Li \times \frac{29,878 \text{ g de } Li_2O}{13,878 \text{ g de } Li} = 0,45\% \text{ de } Li \times \frac{29,878 \text{ g de } Li_2O}{13,878 \text{ g de } Li} = 0,9688\%$$

Para calcular la masa de óxido de litio contenido en la PDMLDLF simplemente se multiplicó el porcentaje obtenido por el peso de la PDMLDLF. Se realizó el siguiente cálculo:

$$\text{masa de } Li_2O = \% \frac{p}{p} \text{ de } Li_2O \times PDMLDLF (g) = \frac{0,9688g}{100g} \times 0,1235 g = 0,001196476 g$$

Este valor es el peso contenido en 0,1235 g de muestra, posteriormente para calcular el peso de óxido de litio contenido en la totalidad de la masa luego de la filtración se realizó el siguiente cálculo:

M Li₂O CELMLDLF: masa de óxido de litio contenido en la muestra luego de la filtración

$$M Li_2O_{CELMLDLF} = \frac{\text{masa de } Li_2O \text{ contenido en PDMLDLF (g)}}{\text{masa de la PDMLDLF (g)}} \times \text{masa luego de la filtración}$$

$$M Li_2O_{CELMLDLF} = \frac{0,001196476g}{0,1235 g} \times 0,2154g = 0,00208681g$$

% PESO/ PESO DE LITIO CONTENIDO EN LA PDLMLDLF	% PESO/PESO DE ÓXIDO DE LITIO CONTENIDO EN PDLMLDLF	MASA DE ÓXIDO DE LITIO CONTENIDO EN PDLMLDLF(g)	MASA LUEGO DE LA FILTRACIÓN (no soluble)(g)	MASA DE ÓXIDO DE LITIO CONTENIDO EN LA MUESTRA LUEGO DE LA FILTRACIÓN (MASA NO SOLUBLE, g)
0,45	0,9688	0,001196476	0,2154	0,00208681
0,52	1,1195	0,000641479	0,2563	0,002869304
0,35	0,7535	0,000928332	0,2155	0,001623828
0,41	0,8827	0,001044223	0,2461	0,002172302
0,63	1,3563	0,001517733	0,2043	0,002770981
0,38	0,8181	0,000820558	0,2274	0,001860367
0,35	0,7535	0,000914015	0,2405	0,001812207

A continuación se determinó el porcentaje de masa no soluble teniendo en cuenta el peso de la porción de masa antes y luego de la filtración, según el siguiente cálculo:

$$\% \text{ de masa no soluble} = \frac{\text{Masa luego de la filtración (no soluble)}(g)}{\text{Masa antes de la filtración (porción de masa final)}(g)} \times 100\% =$$

$$\frac{0,2154 \text{ g}}{0,3684 \text{ g}} \times 100\% = 58,4691\%$$

Muestra	Masa antes de la filtración (porción de masa final)	Masa luego de la filtración (no soluble)	Porcentaje de masa no soluble (%)
1	0,3684	0,2154	58,4691
3	0,357	0,2563	71,7927
4	0,3739	0,2155	57,6357
6	0,3438	0,2461	71,5823
7	0,3447	0,2043	59,2689
9	0,2814	0,2274	80,8102
11	0,2577	0,2405	93,3256

Estos porcentajes calculados pertenecen a una fracción de la masa final, por lo tanto fue válido aplicarlos a la totalidad de la masa final para determinar efectivamente el valor de masa no soluble, mediante la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \text{masa no soluble perteneciente a la masa final} &= \text{masa final} \times \text{porcentaje de masa no soluble} \\ &= 0,4273g \times 58,4691\% = 0,2498g \end{aligned}$$

Una vez calculado este pesaje se deseaba averiguar la masa de óxido de litio contenido en la masa final, en este caso se tuvo en cuenta el valor de la masa no soluble perteneciente a la masa final y el porcentaje de óxido de litio contenido en la masa final, que es el mismo al obtenido para la porción de masa luego de la filtración.

El cálculo fue el siguiente:

$$\text{masa de Li}_2\text{O contenido en MF} = \text{masa no soluble perteneciente a MF} \times \% \text{ de Li}_2\text{O contenido en la MF}$$

$$0,2498 g \times 0,9688\% = 0,0024 g$$

MUESTRA	MASA FINAL(g)	PORCENTAJE DE MASA NO SOLUBLE PERTENECIENTE A LA MASA FINAL	MASA NO SOLUBLE(g) PERTENECIENTE A LA MASA FINAL	PORCENTAJE DE ÓXIDO DE LITIO CONTENIDO EN LA MASA FINAL	MASA DE ÓXIDO DE LITIO CONTENIDO EN LA MASA FINAL(g)
1	0,4273	58,4691	0,2498	0,9688	0,0024
3	0,4039	71,7927	0,2900	1,1195	0,0032
4	0,4267	57,6357	0,2459	0,7535	0,0019
6	0,3895	71,5823	0,2788	0,8827	0,0025
7	0,4149	59,2689	0,2459	1,3563	0,0033
9	0,3498	80,8102	0,2827	0,8181	0,0023
11	0,3451	93,3256	0,3221	0,7535	0,0024

Finalmente con el valor de la masa de óxido de litio contenido en la masa final y el valor de la masa de óxido de litio contenido en la masa inicial se determinó el porcentaje de conversión en óxido de litio. Este resultado se muestra en el siguiente capítulo.

Los pasos efectuados anteriormente se detallan en el siguiente esquema.

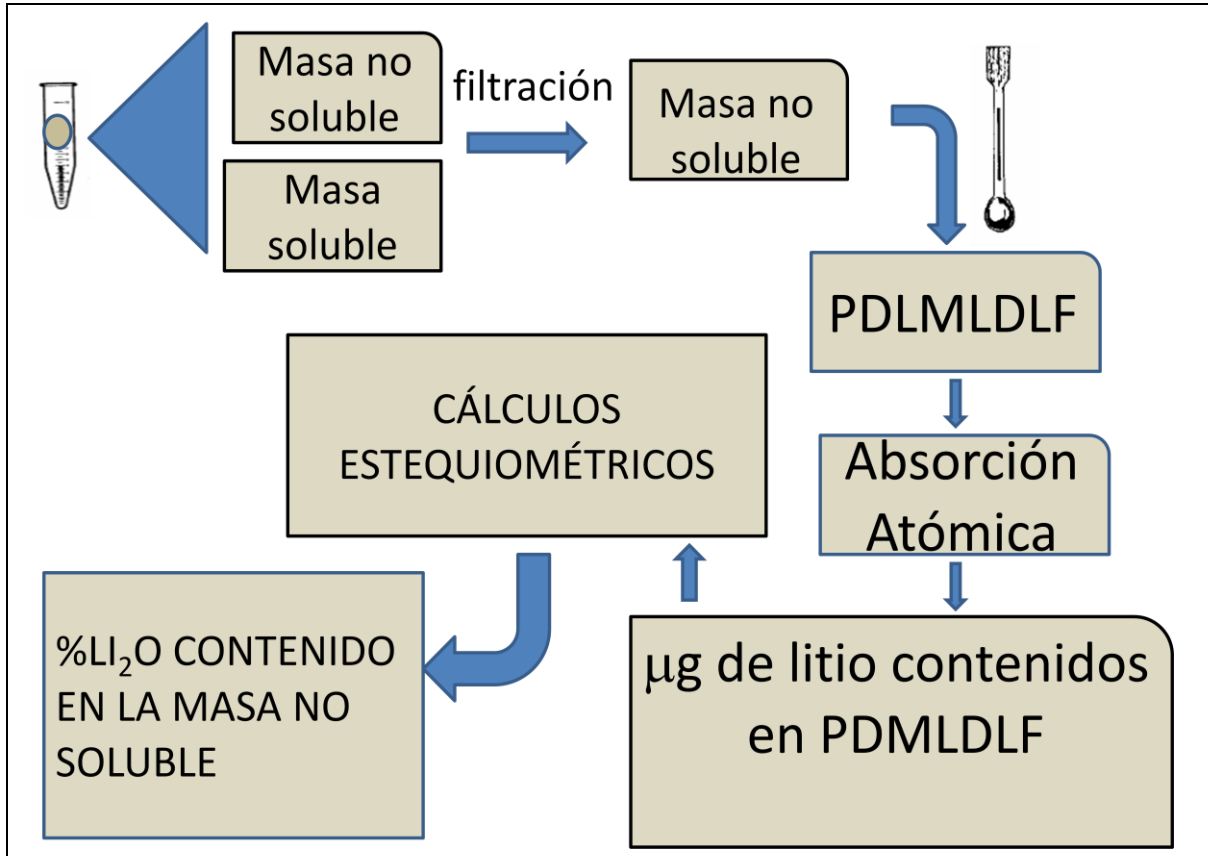


Figura 3.2. Esquema resumen del procedimiento efectuado.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.-CALCINACIONES EN OXÍGENO Y NITRÓGENO

Los resultados obtenidos durante las etapas experimentales se presentan en este capítulo.

Las calcinaciones en oxígeno se realizaron como ensayos exploratorios para observar que tipo de reacción se llevaba a cabo entre el cloruro de calcio y el β -espodumeno, en este caso el objetivo fue observar los cambios de masa, las fases formadas y a partir de esto inferir si efectivamente se produce la cloración del litio.

A partir de estas determinaciones se diseñaron calcinaciones en ambiente de nitrógeno, con mayor detalle procediendo a realizar tales calcinaciones en condiciones no isotérmicas e isotérmicas.

Los resultados obtenidos de los difractogramas en ambas calcinaciones se realizaron bajo iguales condiciones experimentales y las mezclas fueron extraídas de la misma muestra matriz.

4.1.1-Calcinaciones en oxígeno

Las siguientes tablas detallan las condiciones operativas y los resultados expresados como porcentaje de pérdida de masa. Posteriormente se presentan estos resultados volcados en una gráfica de porcentaje de pérdida de masa versus tiempo. Finalmente se analizan dichas gráficas.

Referencias

- 1:1-Composición constituida por un mol de β -espodumeno y un mol de cloruro de calcio anhidro.
- 1:2-Composición constituida por un mol de β -espodumeno y dos moles de cloruro de calcio anhidro.
- 1:3-Composición constituida por un mol de β -espodumeno y tres moles de cloruro de calcio anhidro.
- $\% \Delta m$: porcentaje de pérdida de masa

$$\% \Delta m = \frac{(masa\ inicial - masa\ final) \times 100\%}{masa\ inicial}$$

Tabla perteneciente a la calcinación en oxígeno con relación 1:1.

muestra	tiempo(min)	Relación 1:1		
		Masa inicial(g)	Masa final(g)	% Δ m
		800 °C		
	0			0
1	30	1,004	0,7717	23,1375
2	75	1,004	0,7388	26,4143
3	120	1,0001	0,7377	26,2374
900 °C				
	0			0
4	30	1,0028	0,7251	27,6925
5	75	1,0029	0,7484	25,3764
6	120	1,0015	0,7531	24,8028
1000 °C				
	0			0
7	30	1,0099	0,7096	29,7356
8	75	1,0326	0,7468	27,6777
9	120	1,0032	0,7318	27,0534

Tabla perteneciente a la calcinación en oxígeno realizada con relación 1:2.

muestra	tiempo(min)	Relación 1:2		
		masa inicial(g)	masa final(g)	% Δ m
		800 °C		
	0			0
10	30	1,0009	0,6909	30,9721
11	75	1,0003	0,6479	35,2294
12	120	1,0005	0,6371	36,3218
900 °C				
	0			0
13	30	1,0173	0,6503	56,4355
14	75	1,0012	0,619	61,7447
15	120	1,0032	0,5998	67,2558
1000 °C				
	0			0
16	30	1,0017	0,6039	39,7125
17	75	1,0026	0,5983	40,3252
18	120	1,0041	0,6187	38,3826

Tabla perteneciente a la calcinación en oxígeno realizada con relación 1:3.

muestra	tiempo(min)	Relación 1:3		
		masa inicial	masa final	% Δ m
		800 °C		
	0			0
10	30	1,0415	0,8798	15,5257
11	75	1,0019	0,5237	47,7293
12	120	0,8294	0,475	42,7297
		900 °C		
	0			0
13	30	1,0008	0,5359	46,4528
14	75	1,0031	0,5437	45,7980
15	120	1,009	0,5591	44,5887
		1000 °C		
	0			0
16	30	1,0005	0,3253	67,4863
17	75	1,0048	0,5107	49,1740
18	120	1,006	0,5435	45,9742

A continuación se presentan las respectivas gráficas de porcentaje de pérdida de masa versus tiempos pertenecientes a los esquemas detallados anteriormente.

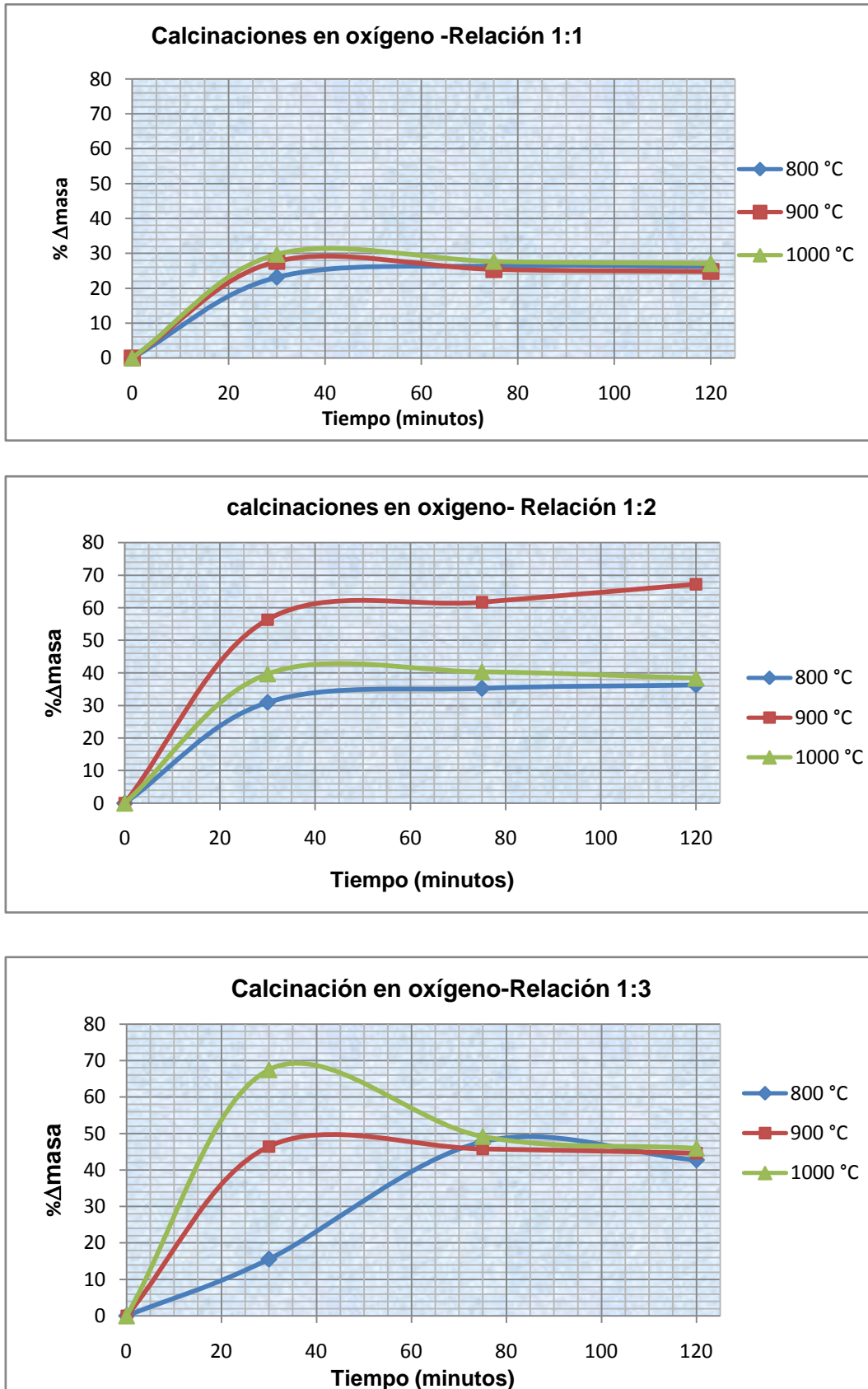


Figura 4.1. Comparación de las calcinaciones en oxígeno realizada a diferentes temperaturas.

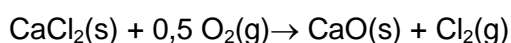
Del análisis de estos resultados es posible afirmar que la mejor relación de trabajo corresponde a la muestra 1:2, mostrándose que a un tiempo de 30 minutos prácticamente se ha producido la mayor pérdida de masa. Además la presencia de dos moles de reactivo por un mol de β -Espodumeno aseguraría contar con la suficiente cantidad de reactivo necesaria para efectuar la reacción de forma óptima. Puede observarse también que una temperatura apropiada de calcinación es de 900°C.

Como hipótesis se establece que esta pérdida de masa podría corresponder a la volatilización del LiCl proponiéndose la siguiente reacción:



El aluminosilicato de calcio formado fue detectado en los difractogramas que se muestran más adelante.

Por otra parte, en el rango de temperatura estudiado y en ambiente de oxígeno es posible apreciar la formación de óxido de calcio como producto de una reacción paralela dada por la siguiente ecuación:



Consecuentemente el óxido de calcio formado puede ocupar el lugar del cloruro de calcio para intervenir en la siguiente reacción química:



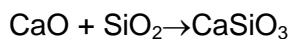
Esta reacción es claramente desfavorable para el objetivo planteado en este trabajo, debido a la eliminación del elemento clorante, fundamental para la obtención de cloruro de litio. Al beneficiar la formación de óxido de litio, compuesto muy inestable en comparación con el cloruro de litio.

Por su parte la descomposición del mineral β -Espodumeno se lleva a cabo según la siguiente ecuación química:



Esta descomposición se corrobora debido a la presencia de un aluminosilicato de litio observado en los difractogramas realizados sobre las muestras, que se exponen más adelante.

A su vez, el dióxido de silicio formado reaccionaría con el óxido de calcio dando como resultado:



En los difractogramas correspondientes es posible apreciar la presencia de silicato de calcio, formando la fase Wollastonita.

Por lo expuesto es permitido afirmar que la presencia de oxígeno desfavorece la formación del cloruro de litio, trayendo aparejada además la pérdida de masa por motivos que escapan al objetivo principal de este trabajo y que no pueden cuantificarse fácilmente debido a la evaporación de una parte de los productos.

Debido a los resultados obtenidos y luego de un minucioso análisis se decidió realizar las calcinaciones en nitrógeno empleando la relación 1:2.

A continuación se muestran los difractogramas correspondientes a la muestra original y a los residuos que quedaron luego de la calcinación.

La caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) de la muestra utilizada fue llevada a cabo en un difractómetro Rigaku D-Max III C, operado a 35 kV y 30 mA, usando la radiación $K\alpha$ del Cu y filtro de Ni, $\lambda = 0,15418\text{nm}$. La muestra fue analizada con un paso de $0,05^\circ$. Los resultados respectivos de la caracterización de la muestra se presentan en la Figura 4.2.

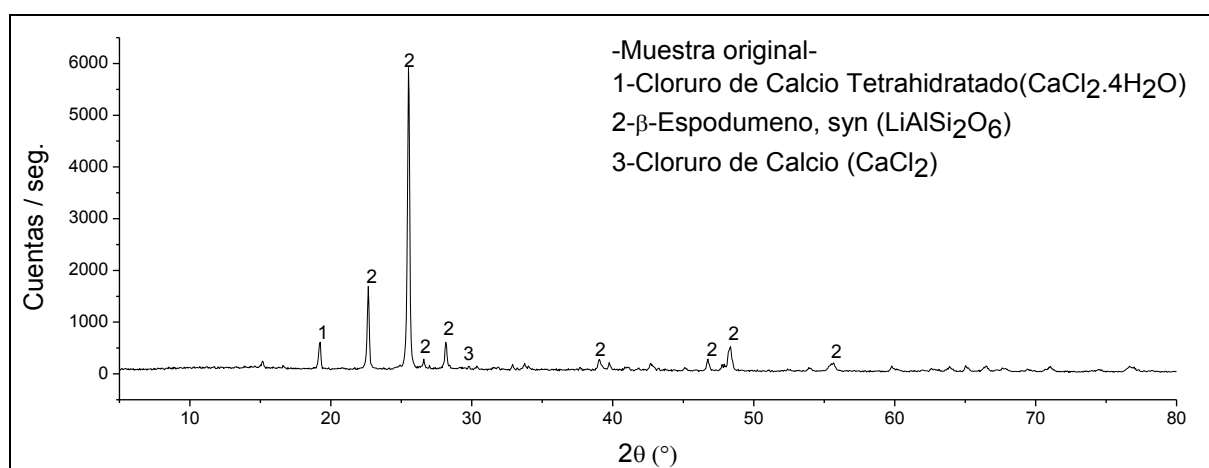


Figura 4.2. Muestra original de la mezcla.

En este caso se pueden detectar los dos reactivos participantes sin calcinar, es necesario aclarar que el cloruro de calcio tetrahidratado pudo haberse formado por el contacto con el ambiente cuando fue preparado para su caracterización debido a su higroscopicidad.

A continuación se presentan los difractogramas correspondientes a las calcinaciones efectuadas a 800°C, y a los tiempos que se detallan en cada uno de ellos.

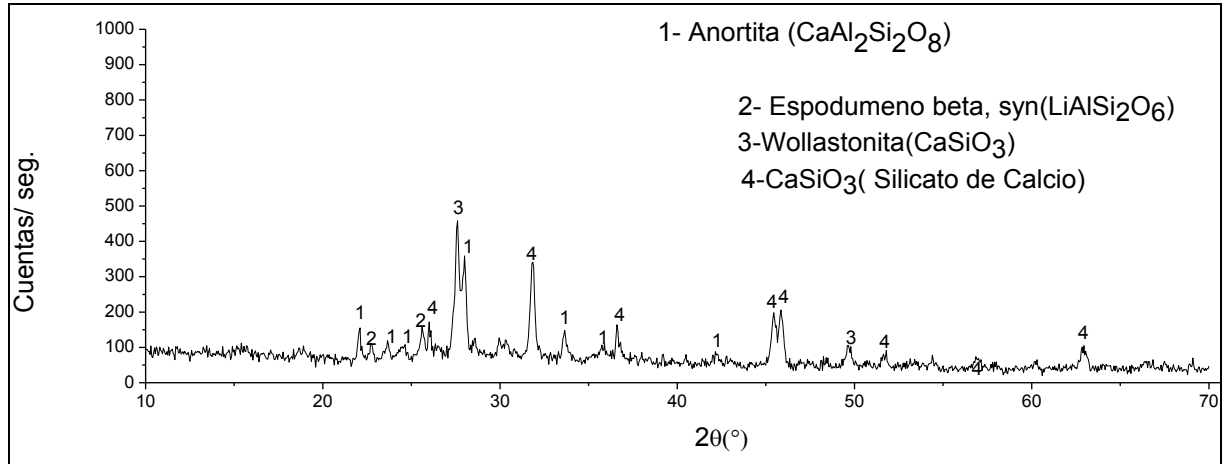


Figura 4.3. Calcinación en oxígeno a 800°C-30 minutos.

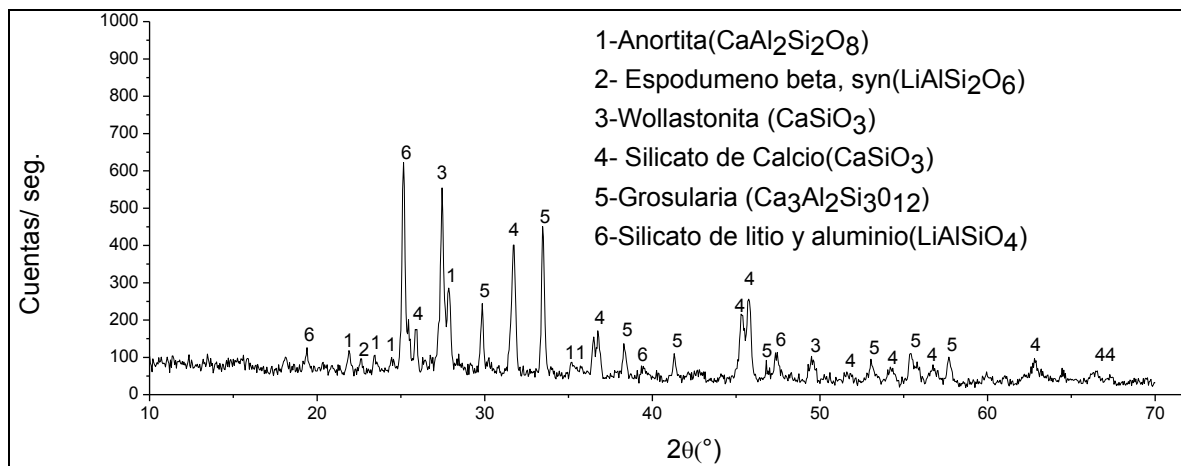


Figura 4.4. Calcinación en oxígeno a 800°C-75 minutos.

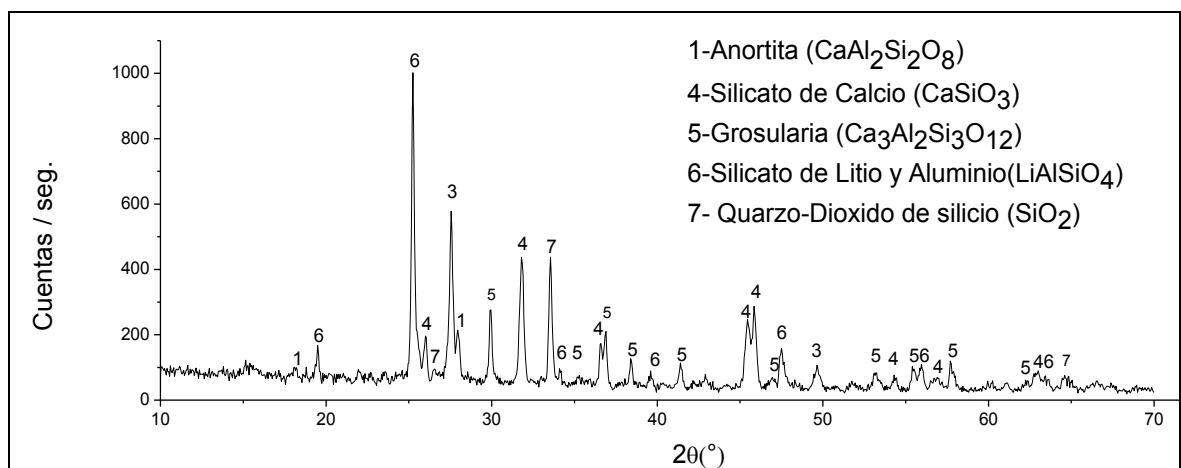


Figura 4.5. Calcinación en oxígeno a 800°C-120 minutos.

Del análisis de los DRX es posible afirmar que a 800°C y con un tiempo de exposición de 30 minutos comienza a producirse la apertura del β -espodumeno formándose un aluminosilicato de calcio apreciándose además, la formación de silicatos de calcio. Posteriormente a un tiempo de exposición de 75 minutos se observa la formación de nuevas fases, entre ellas Anortita. La presencia de este compuesto indica que se está produciendo una reacción de desplazamiento donde existe un reemplazo del litio por el calcio y confirmando la reacción propuesta en el análisis de pérdida de masa donde es posible observar como producto al cloruro de litio y a un aluminosilicato de litio. Los silicatos como Wollastonita pueden confirmar la reacción paralela propuesta anteriormente. Con respecto al β -Espodumeno, a los 75 minutos prácticamente no se detecta, desapareciendo totalmente en un tiempo de exposición de 120 minutos, esto implica que a 800°C con un tiempo de 75 minutos ya es factible la extracción del litio como cloruro de litio.

Se observa que aumentando el tiempo de calcinación se favorece la formación de silicato de calcio y de un aluminosilicato de aluminio (LiAlSiO_4), notándose la formación de picos más intensos, que en términos cualitativos significaría mayor presencia en cantidad de los mismos en el residuo.

A continuación se presentan los difractogramas correspondientes a las calcinaciones efectuadas a 900°C, y a los tiempos que se detallan en cada uno de ellos.

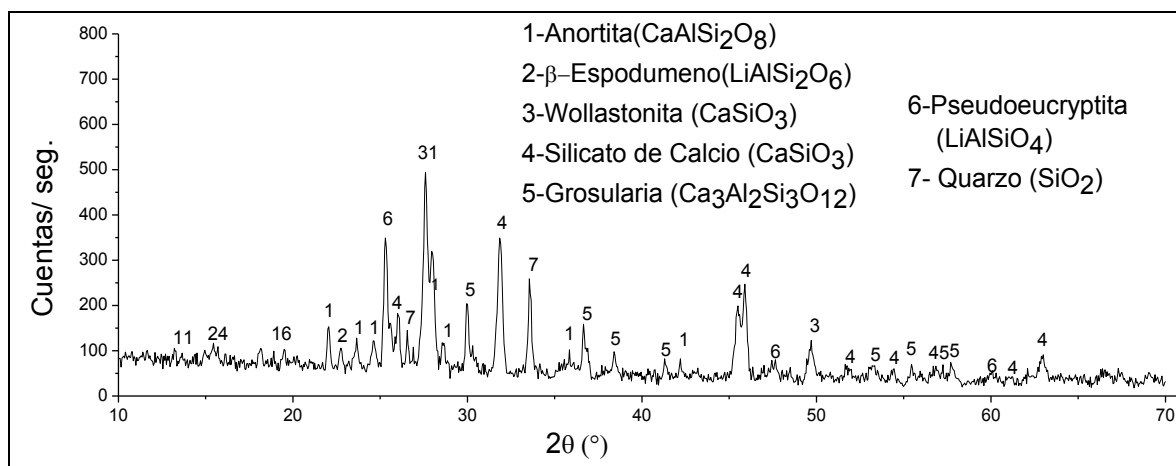


Figura 4.6. Calcinación en oxígeno a 900°C-30 minutos.

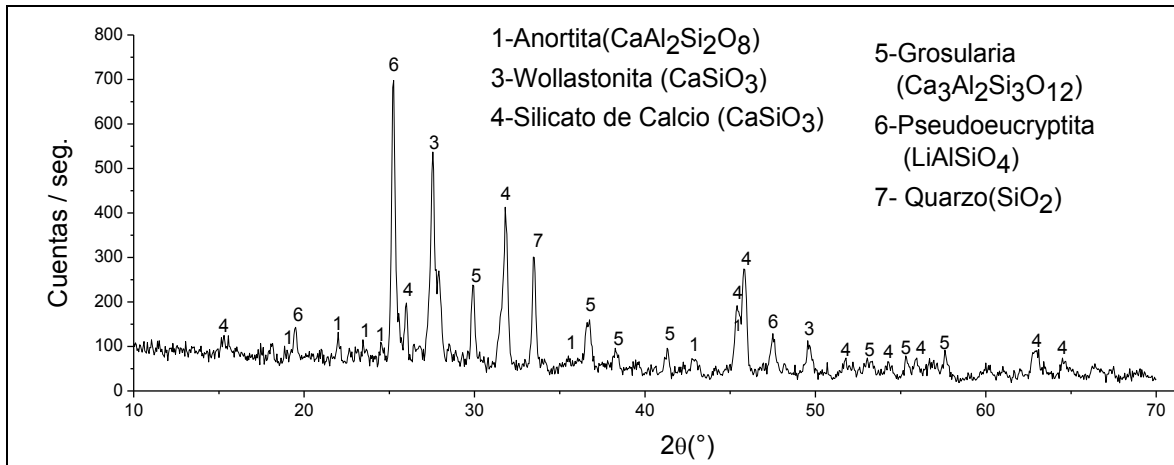


Figura 4.7. Calcinación en oxígeno a 900°C-75 minutos.

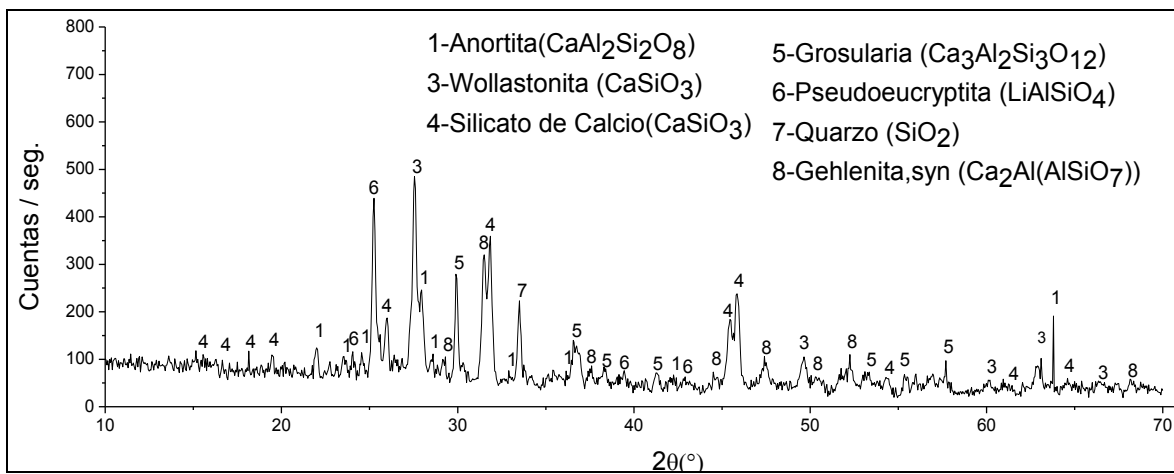


Figura 4.8. Calcinación en oxígeno 900°C-120 minutos.

A partir de los resultados obtenidos por DRX se puede indicar que a los 30 minutos de calcinación se aprecia la fase Anortita y demás silicatos, corroborando nuevamente las reacciones propuestas y confirmando el desplazamiento del litio por el calcio en la estructura del mineral. También se puede ver que la intensidad de picos de los distintos silicatos aumenta a los 75 minutos y disminuye a los 120 minutos. Otro dato interesante es que a los 120 minutos aparecen nuevas fases como Gehlenita. Con respecto a la Anortita permanece con bajas intensidades para los distintos tiempos de exposición. La presencia de β -Espodumeno ya no se observa a los 75 minutos. En base al análisis de las intensidades de los picos, se puede decir que la composición de los residuos varía a medida que aumenta el tiempo de calcinado indicando que se están produciendo nuevas reacciones dando lugar a otros compuestos DRX como Gehlenita.

A continuación se presentan los difractogramas correspondientes a las calcinaciones efectuadas a 1000°C, y a los tiempos que se detallan en cada uno de ellos.

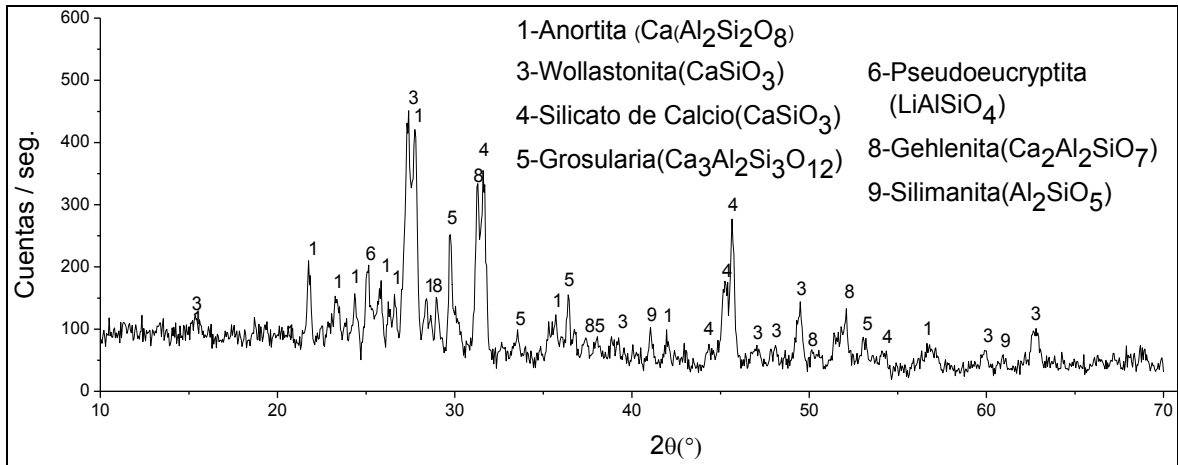


Figura 4.9. Calcinación en oxígeno 1000°C-30 minutos.

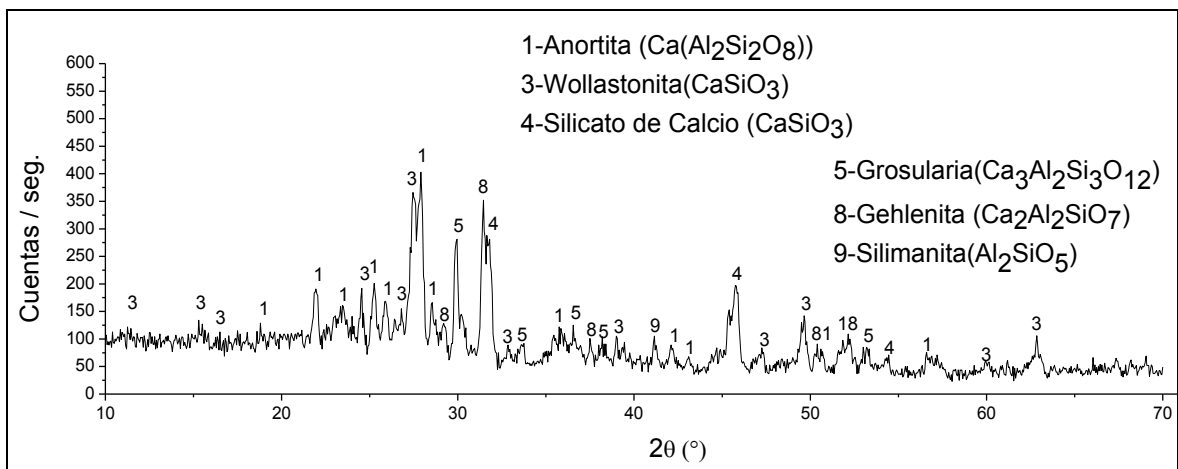


Figura 4.10. Calcinación en oxígeno 1000°C-75 minutos.

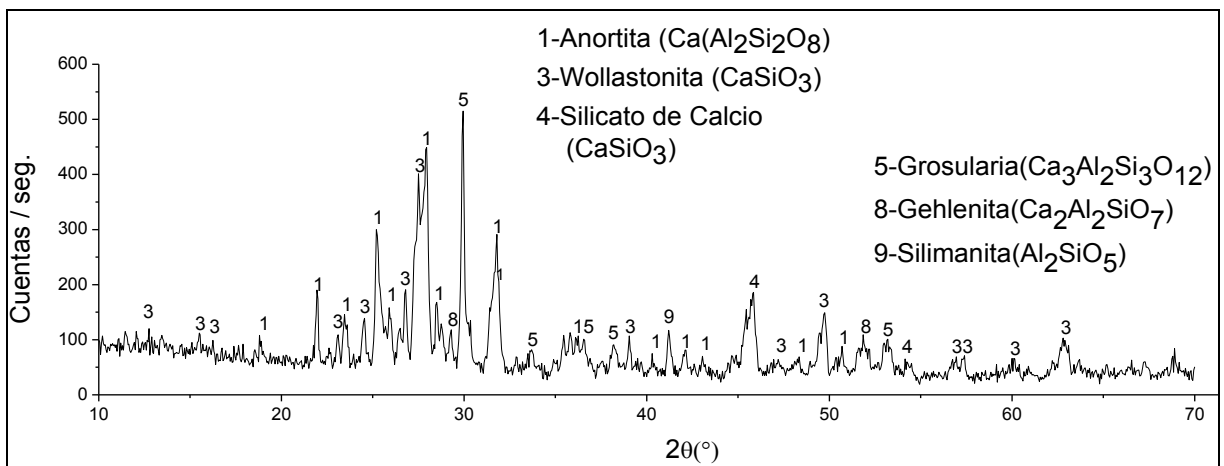


Figura 4.11. Calcinación en oxígeno 1000°C-120 minutos.

Los análisis por DRX para esta muestra indicaron que a 30 minutos ya no hay presencia de β -Espodumeno, pero sí puede ser apreciada la fase Anortita como así también la presencia de silicatos como Wollastonita y Silimanita. También es importante notar que la intensidad de picos de la fase Wollastonita aumenta con el tiempo de calcinado y su

intensidad es mayor en comparación con los picos de las fases Gehlenita y Anortita. Estos datos indicarían que los silicatos predominarían en los residuos.

En términos generales y en base al análisis de las gráficas y de los difractogramas se puede concluir que la cloración de β -Espodumeno efectivamente se produce porque se fueron observando cambios en la estructura del mineral y que es posible la extracción del litio como cloruro de litio. Esto se evidencia con la presencia de las fases Anortita y Gehlenita. Estas fases pueden surgir como resultado de una reacción de desplazamiento donde es reemplazado el litio por el calcio.

La presencia de oxígeno podría estar favoreciendo la formación de silicatos como se mencionó en el análisis de las gráficas de pérdida de masa en función del tiempo.

4.1.2-**Calcinaciones en nitrógeno**

Este tipo de calcinaciones se efectuaron con el fin de investigar la eficiencia de extracción del litio como cloruro de litio, partiendo con la afirmación de que existe cloración según lo detallado anteriormente.

4.1.2.1-**Calcinaciones no isotérmicas**

Este tipo de calcinación se realizó con el propósito de esclarecer a qué se debe la pérdida de masa y corroborar cuales son las nuevas fases que podrían formarse debido a los cambios de temperatura. Con tal fin se trabajó utilizando un rango de temperatura que varió de 100°C a 1000°C, manteniendo el tiempo constante de 30 minutos para cada intervalo de temperatura.

Los resultados obtenidos se vuelcan en la siguiente tabla:

Referencias

$$\% \Delta m = \frac{(masa\ inicial - masa\ final) \times 100\%}{masa\ inicial}$$

Calcinación no isotérmica en nitrógeno –relación 1:2				
Muestra	Temperatura (°C)	Masa inicial(g)	Masa Final (g)	%Δmasa
1	100	0,5019	0,498	0,7770
2	200	0,5002	0,4903	1,9792
3	300	0,5008	0,4865	2,8554
4	400	0,5003	0,483	3,4579
5	500	0,51	0,491	3,7255
6	600	0,5001	0,4801	3,9992
7	700	0,5001	0,4779	4,4391
8	800	0,5006	0,466	6,9117
9	900	0,5	0,4475	10,5000
10	1000	0,4915	0,4257	13,3876

A continuación se presenta la siguiente gráfica correspondiente al esquema detallado. La segunda gráfica detalla la proyección de sus respectivas pendientes.

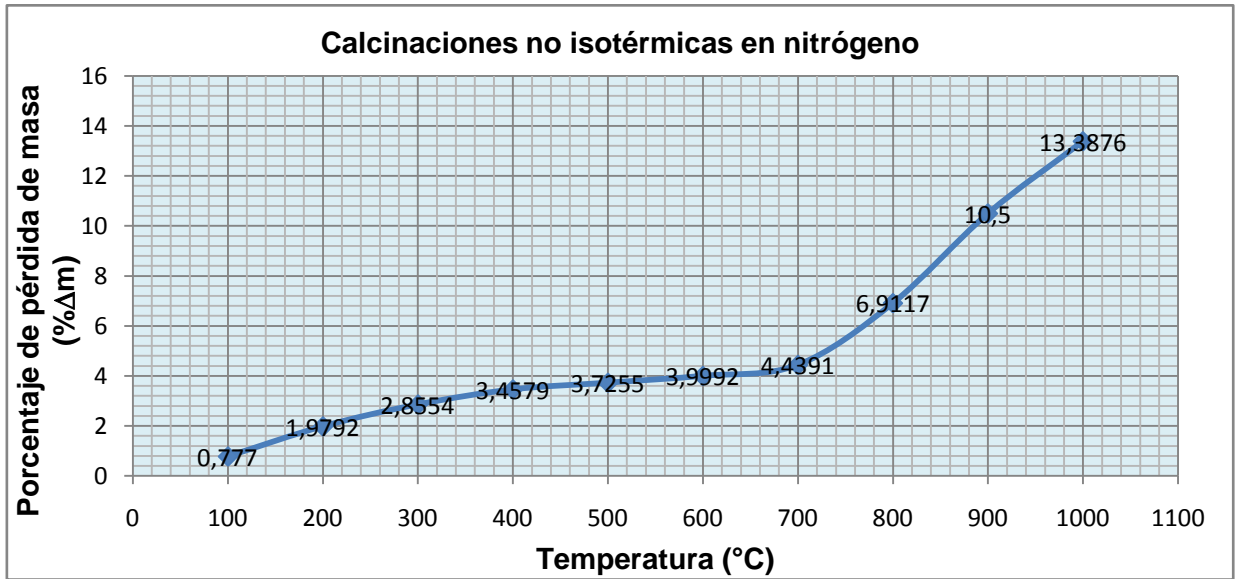


Figura 4.12. Porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura.

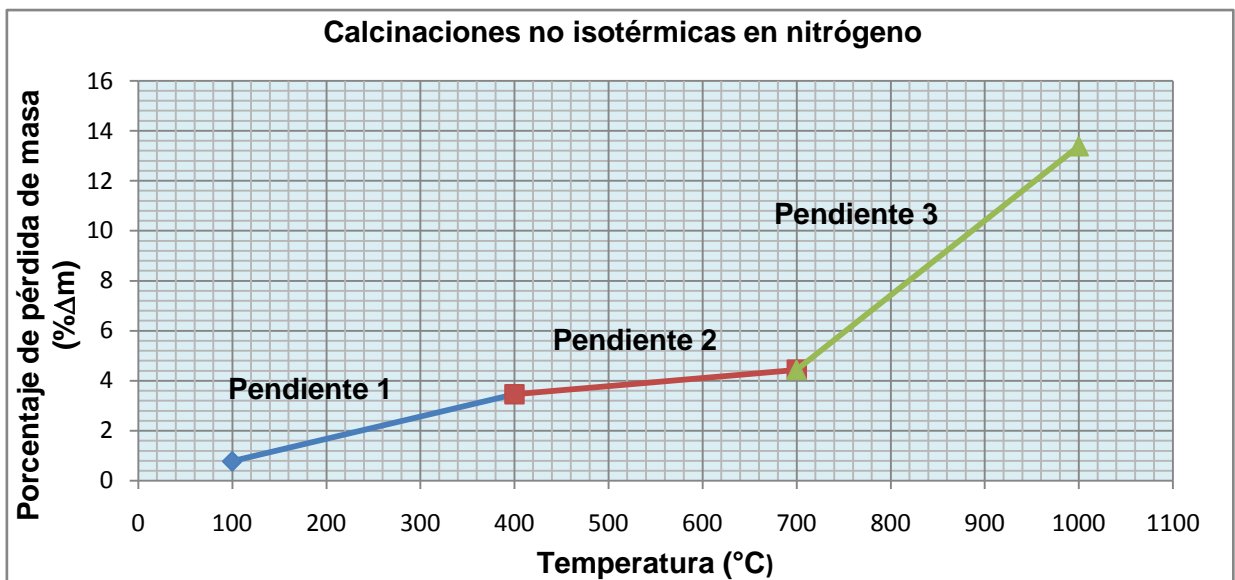
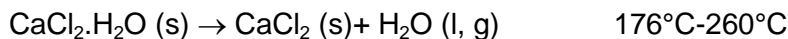
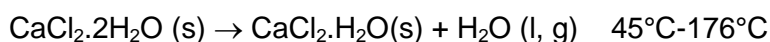


Figura 4.13. Proyección en forma de pendiente del porcentaje de pérdida de masa en función de la temperatura.

De la observación de las graficas se puede apreciar que la curva presenta tres pendientes claramente diferenciadas.

Pendiente 1: comienza a los 100°C y finaliza a los 400°C. Se estima que la pérdida de masa se debe a la disminución del agua que se reincorpora en el cloruro de calcio (perteneciente a la mezcla), durante el tiempo transcurrido luego del pesaje antes de su entrada al horno.

La descomposición de los hidratos puede ocurrir dentro de las condiciones estudiadas, las cuales dependen del grado de hidratación del cloruro de calcio. (Fraissler et.al., 2008)



Pendiente 2: comienza a los 400°C y finaliza a los 700°C. La leve inclinación observada permite considerar a esta zona como una meseta, en donde la pequeña pérdida de masa puede atribuirse a diferentes razones:

- i. La continuidad de la deshidratación del cloruro de calcio. Esto se estaría produciendo a partir de una descomposición del mismo para formar hidroxiclорuro de calcio.

Mediante el análisis de pérdida de masa de la muestra calcinada a 600°C se deduce que al momento de ingresar el reactor al horno, el cloruro de calcio perteneciente a la mezcla se encuentra monohidratado, correspondiendo el valor de pérdida de masa registrado a la eliminación de un mol de agua por un mol de cloruro de calcio, pero con un valor menor. Esto se debe a que hubo un lapso de tiempo luego de la calcinación donde la misma tuvo que enfriarse para luego ser pesada, recuperando masa a causa de la higroscopicidad del cloruro de calcio. Como se presentó anteriormente este valor fue de 0,02 g (correspondiente al 3,9992 % de pérdida de masa) y el valor teórico de pérdida de masa del cloruro de calcio monohidratado es de 0,044 g y se obtuvo mediante el siguiente cálculo:

$$0,272 \text{ g de } \text{CaCl}_2 \frac{129 \text{ g } \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{111 \text{ g } \text{CaCl}_2} = 0,3161 \text{ g } \text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$$

La masa inicial de la muestra fue de 0,5001 g de la cual el 54,4 % pertenecía al cloruro de calcio (detallado en el capítulo anterior), a partir de este dato se determinó el peso en masa expresado en gramos del cloruro de calcio.

$$0,5001 \text{ g} \times 54,4\% = 0,272 \text{ g de } \text{CaCl}_2$$

El último paso fue establecer la pérdida de masa restando ambos resultados:

$$0,3161 \text{ g} - 0,272 \text{ g} = 0,044 \text{ g}$$

- ii. Por otro lado se podría pensar en la posibilidad de que a esta temperatura comience alguna reacción entre los componentes de la mezcla, desde la superficie del sólido. No obstante, no ha sido posible aún establecer fehacientemente esta suposición por lo cual se requiere continuar con el análisis del sistema a partir de nuevas caracterizaciones fisicoquímicas.

Pendiente 3: comienza a los 700°C y finaliza a los 1000°C. La pendiente aumenta bruscamente debiéndose probablemente a la volatilización del cloruro de litio. A esta temperatura ya existen evidencias que permiten asegurar que la reacción de desplazamiento del calcio por el litio se está produciendo.

A continuación se presentan los respectivos difractogramas correspondientes a las calcinaciones no isotérmicas.

Los difractogramas realizados sobre las muestras en el rango de temperatura comprendido entre 100 °C y 300 °C fueron similares, esto indica que no existe reacción alguna entre el mineral y el reactivo, debido a que ambos fueron identificados. A continuación se muestra un difractograma representativo.

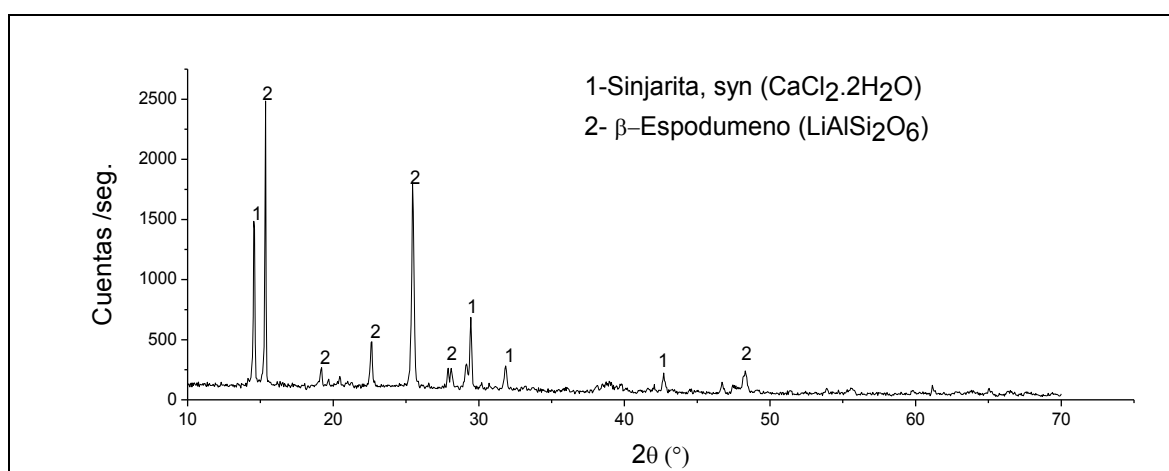


Figura 4.14 Calcinación en nitrógeno 300 °C-30 minutos.

Este difractograma permite corroborar las afirmaciones propuestas para el rango de temperatura correspondientes a la primera pendiente.

En los difractogramas correspondientes al siguiente rango de temperatura (400 °C a 600°C) se observa la aparición de nuevos picos. No obstante ello, no se les ha asignado ninguna estructura ya que como se expuso antes, es necesario contar con más herramientas de estudio, obtenidas por caracterizaciones fisicoquímicas y que se espra puedan ser concretadas en un futuro próximo.

A continuación se muestra un difractograma representativo. Es necesario aclarar que los picos no identificados aparecen para las tres temperaturas estudiadas en este intervalo. Los mismos son señalados por medio de un círculo.

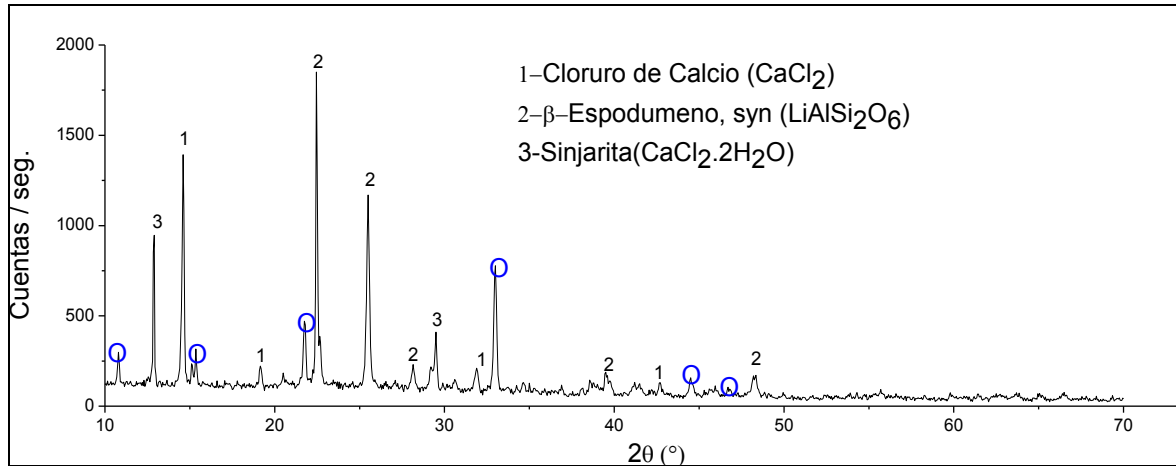


Figura N°4.15. Calcinación en nitrógeno 400°C-30 minutos.

A continuación se presentan los difractogramas correspondientes al rango de temperatura de 700°C a 1000°C, respectivamente.

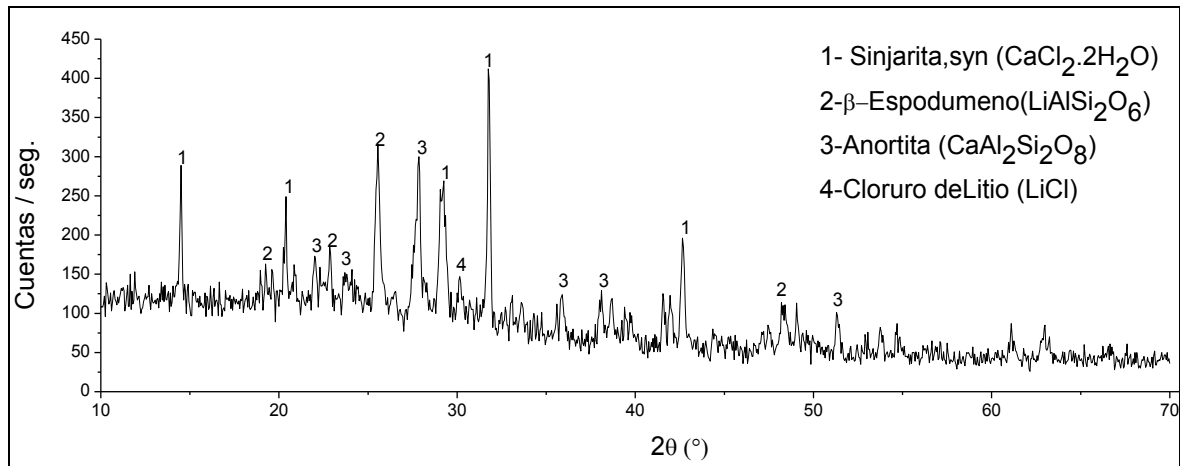


Figura 4.16. Calcinación no isotérmica 700°C-30 minutos.

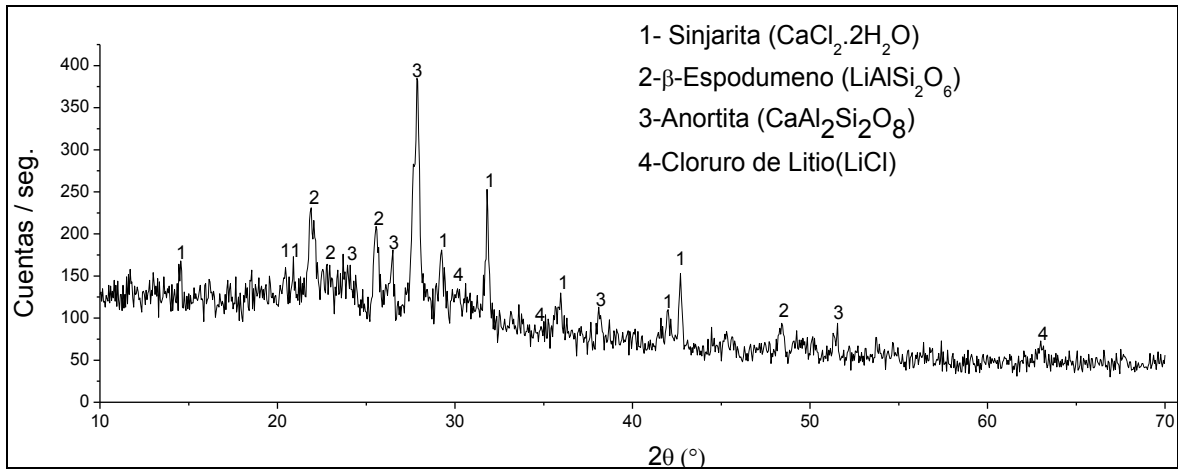


Figura 4.17. Calcinación no isotérmica 800°C-30 minutos.

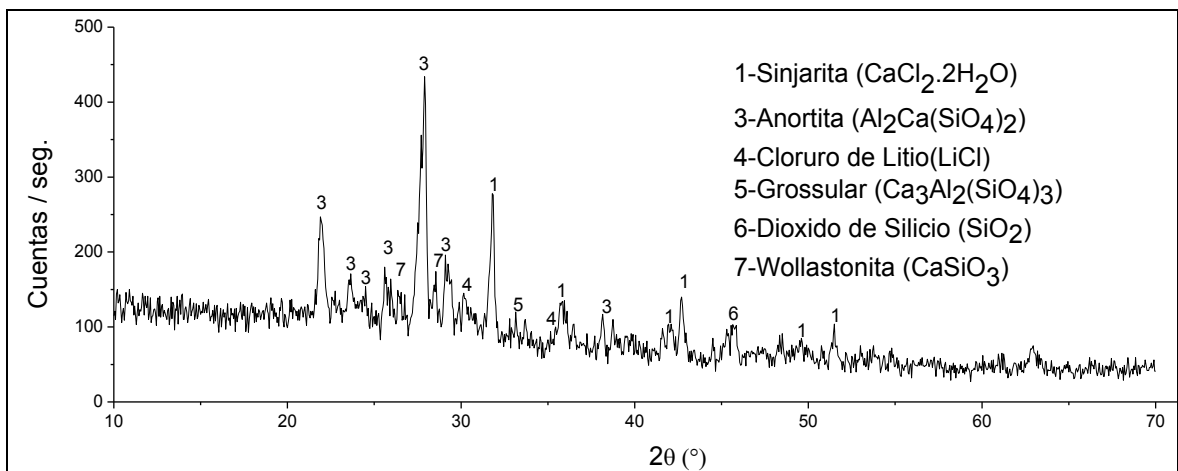


Figura 4.18. Calcinación no isotérmica 900°C-30 minutos.

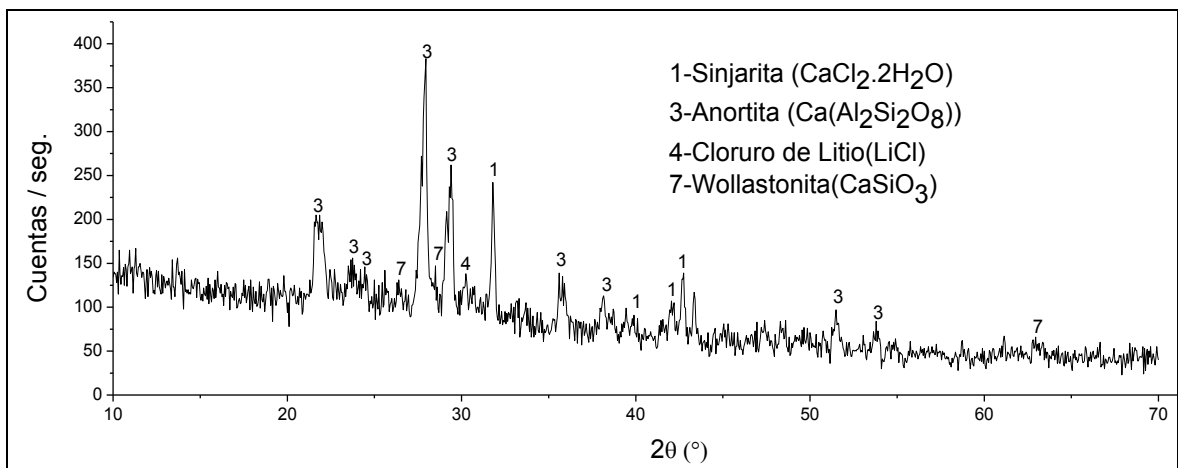


Figura 4.19. Calcinación no isotérmica 1000°C-30 minutos.

Una conclusión general de los difractogramas obtenidos trabajando en forma no isotérmica es que a las temperaturas inferiores (700°C-800°C) se sigue observando la presencia del mineral, el cual desaparece a temperaturas superiores.

Se observa la presencia de cloruro de litio en el residuo, indicio de que se produce la reacción de desplazamiento mencionada en calcinaciones en oxígeno.

Comienzan a detectarse las fases correspondientes a aluminosilicatos.

4.1.2.2-Calcinaciones isotérmicas

En virtud de los datos anteriores se decidió realizar las siguientes experiencias isotérmicas donde se utilizaron como variables la temperatura y el tiempo de tostación.

Esto se efectuó con el propósito de profundizar el análisis de las distintas fases que aparecen, la extracción cuantitativa del litio y la caracterización de las calcinaciones mediante SEM

Los resultados se vuelcan en la siguiente tabla:

Referencias

$$\% \Delta m = \frac{(masa\ inicial - masa\ final) \times 100\%}{masa\ inicial}$$

Calcinaciones isotérmicas en nitrógeno				
muestra	tiempo(min)	Relación 1:2		
		masa inicial(g)	masa final(g)	%Δm
		700 °C		
	0			0
1	30	0,5006	0,468	6,51219
2	75	0,5027	0,4644	7,61886
3	120	0,5	0,4491	10,18000
		800 °C		
	0			0
4	30	0,5035	0,457	9,2354
5	75	0,5026	0,4304	14,3653
6	120	0,502	0,4218	15,9761
		900 °C		
	0			0
7	30	0,5002	0,4451	11,0156
8	75	0,5004	0,4426	11,5508
9	120	0,5014	0,4256	15,1177
		1000 °C		
	0			0
10	30	0,5004	0,4414	11,7906
11	75	0,5017	0,4024	19,7927

A continuación se presenta la siguiente gráfica correspondiente a los datos de la tabla detallada anteriormente.

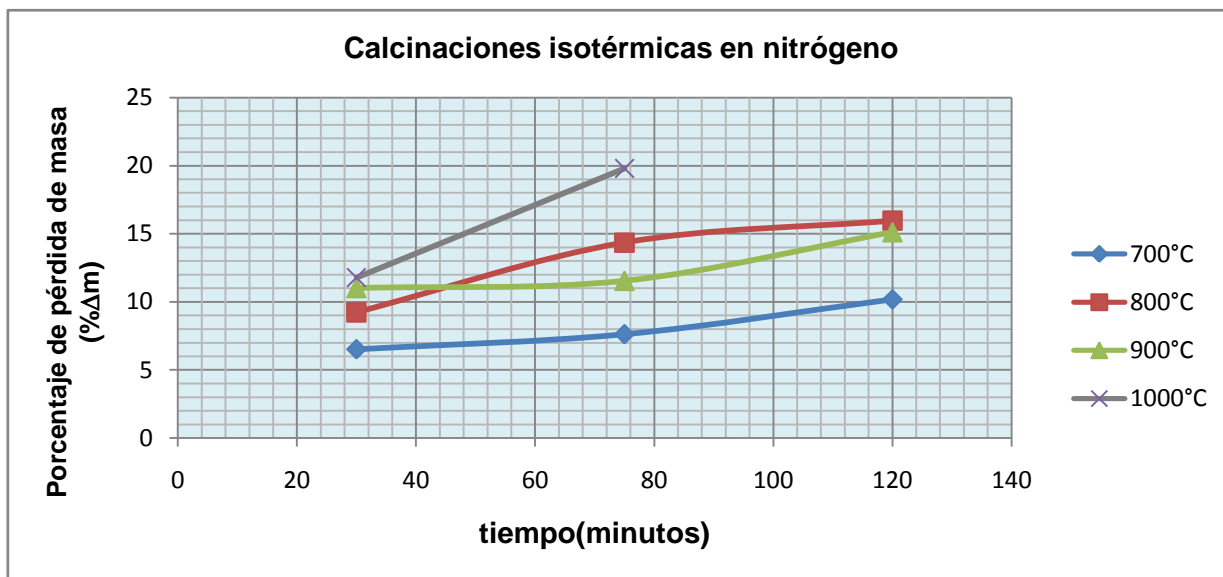


Figura 4.20. Porcentaje de pérdida de masa en función del tiempo para diferentes temperaturas.

Se puede apreciar que a un tiempo de 30 minutos y a medida que se aumenta la temperatura de calcinación se produce una mayor pérdida de masa, esto puede deberse a que el cloruro de litio se está volatizando.

A tiempos mayores y a 900°C se aprecia que la pérdida de masa es menor que a 800°C, esto podría deberse al reemplazo del Ca por el Li en la estructura del mineral y también se supone que pudiesen existir algunas reacciones paralelas debido a la presencia de impurezas con contenido de hierro, reemplazando al litio y formando cloruro de hierro (III), si bien no se puede apreciar en los difractogramas debido a que no forma una estructura cristalina.

Resulta conveniente aclarar que no se realizó la calcinación correspondiente a los 1000°C con un tiempo de calcinación de 120 minutos porque a este tiempo se estima que todo el cloruro de litio se ha volatilizado.

Con respecto a la formación del FeCl_3 , tendría que provenir de la cloración de la impureza de Fe_2O_3 que tiene la mena de Espodumeno. La eliminación de impurezas de Espodumeno, usando el proceso de cloración con gas cloro se ha utilizado en procesos industriales para purificar el mineral a través de un adecuado control de la temperatura, lo que evita la extracción de litio (Garret, 2004). Sin embargo en este caso el agente

clorante es CaCl_2 , por lo tanto, para verificar que se haya extraído la impureza de FeCl_3 se monitoreó la concentración de Fe_2O_3 de la muestra original y de los residuos de cloración mediante FRX.

A continuación se muestran los resultados obtenidos volcados en la tabla siguiente. Posteriormente se realiza la gráfica correspondiente a dicha tabla.

%de pérdida de Fe_2O_3 (valores expresados en gramos)							
Muestra original (0 min.)	temperatura de las calcinaciones						
	700 °C		800 °C		900 °C		1000 °C
	30 min.	120 min.	30 min.	120 min.	30 min.	120 min.	75 min.
0,4332	0,2761	0,1381	0,2548	0,1241	0,2476	0,1106	0,0940

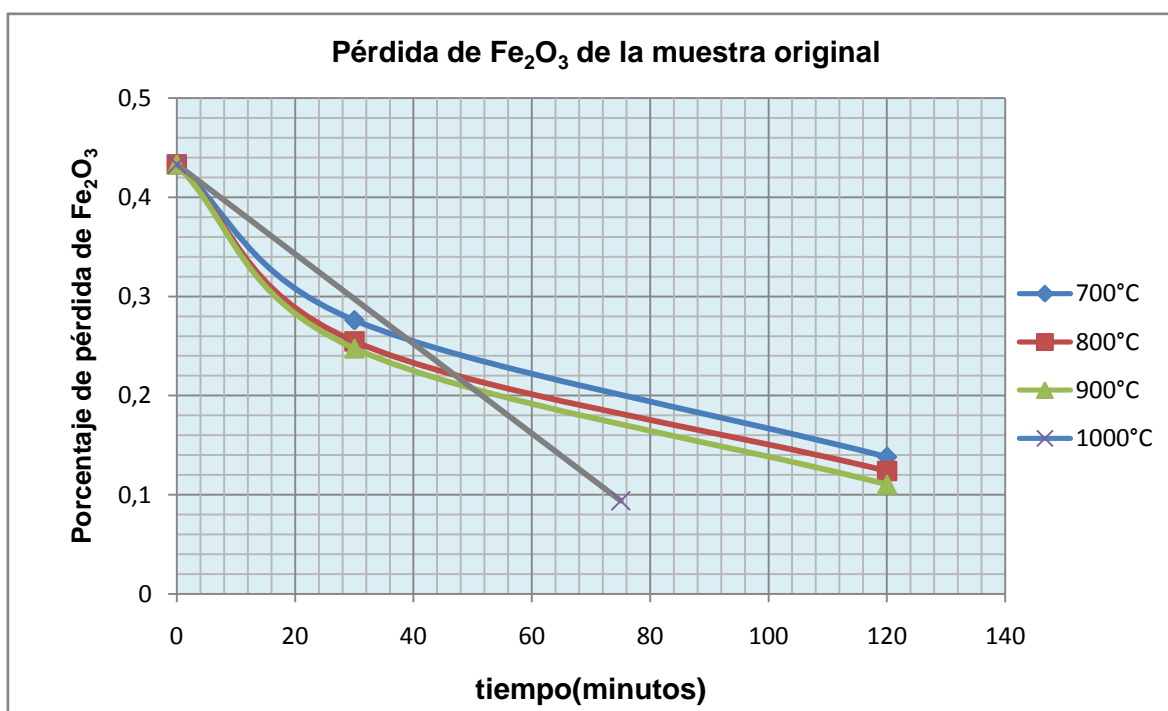


Figura 4.21. Porcentaje de pérdida de Fe_2O_3 en función del tiempo para diferentes temperaturas.

Los resultados comprueban experimentalmente la disminución de Fe_2O_3 en todo el rango de temperatura estudiado.

La disminución es progresiva a medida que se aumenta la temperatura y el tiempo de calcinado indicando que la cloración del hierro se ve favorecida con el aumento de las variables operativas compitiendo con la cloración del litio.

Los resultados concuerdan con lo observado en la gráfica de la figura 4.20 en la cual se consigna pérdida de masa en función del tiempo. La razón de esta anomalía podría deberse a la formación de cloruro de hierro, el cual se deposita para formar parte del residuo.

De acuerdo con el análisis termodinámico de la reacción de cloración de Fe_2O_3 con CaCl_2 . En Figura 4.22 se muestra la energía libre estándar en función de la temperatura de las siguientes reacciones:

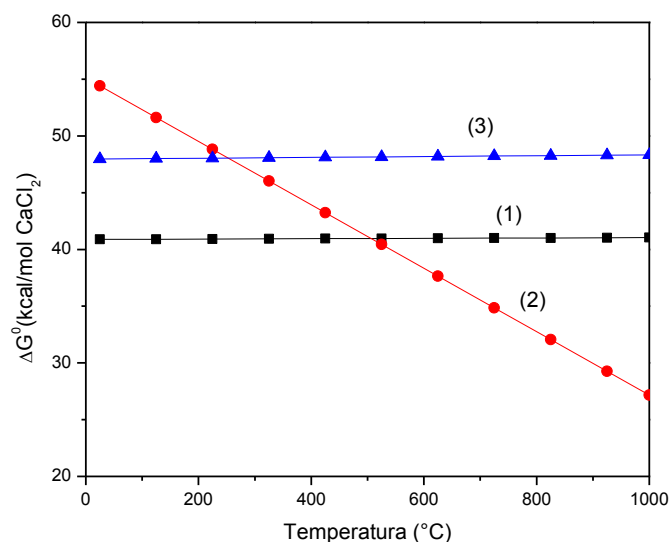


Figura 4.22. Gráfica de la energía libre Gibbs en función de la temperatura.

En esta figura se observa que la formación de cloruro férrico a partir de la cloración de Fe_2O_3 con CaCl_2 no es termodinámicamente factible en el intervalo de temperatura investigado, debido a que este óxido es altamente refractario (reacciones 1 a 3). La variación de energía libre estándar para este tipo de reacciones es generalmente positiva para todas las temperaturas debido a que los óxidos son invariablemente más estables

que los respectivos cloruros (Gupta, 2003). Sin embargo se ha encontrado experimentalmente que la cloración de este óxido en otros sistemas ocurre a temperaturas cercanas a 700°C por tratarse de un sistema de flujo que impide llegar a las condiciones de equilibrio (Gennari et al, 1996; González et al., 2006; Orosco et al., 2011). En estos casos ΔG^0 va a depender principalmente de la presión de vapor de FeCl_3 (g), que en el equilibrio va a ser mucho menor que 1, pero sí va a tener un valor suficiente para que un sistema de flujo sea arrastrado por la corriente gaseosa favoreciendo la formación de mas FeCl_3 (g) volátil. Por lo que se considera que en este caso se produce efectivamente la formación del cloruro de hierro.

A continuación se muestran los difractogramas correspondientes a las calcinaciones en ambiente de nitrógeno que se realizaron a distintas temperaturas (700°C, 800°C, 900°C, 1000°C) variando en cada una de ellas el tiempo de tostación (30, 75, 120 minutos).

Los difractogramas que se presentan en cada temperatura y tiempo corresponden al residuo de la calcinación y al filtrado que quedó luego de la lixiviación del primero en agua, donde el sobrenadante fue evaporado en un cristalizador y luego preparado para su posterior análisis (referencia en DRX: sobrenadante). El residuo que quedó luego de la filtración también fue caracterizado por DRX, no obstante no se informa en este apartado debido a que no se observaron modificaciones apreciables con referencia a las muestras calcinadas.

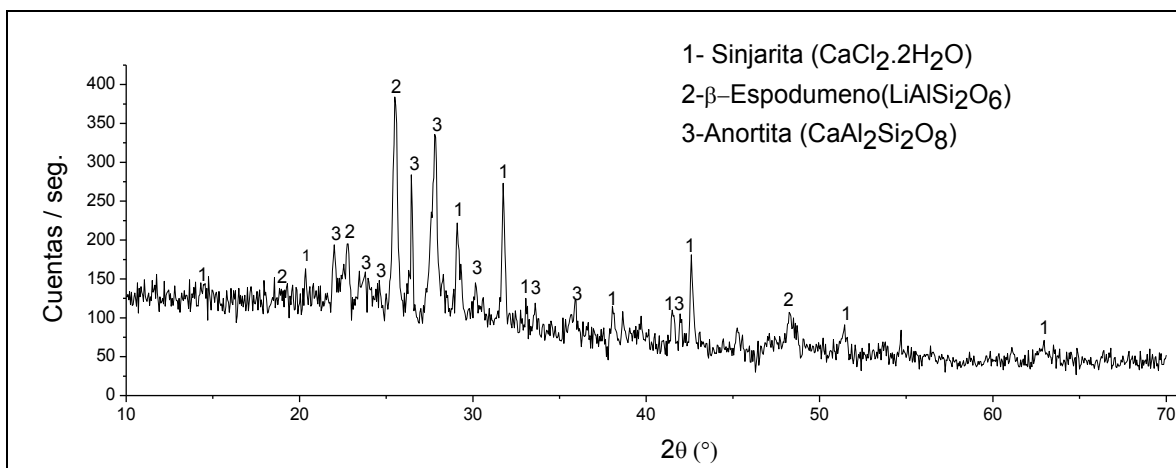


Figura 4.23. Calcinación isotérmica en nitrógeno 700°C-30 minutos.

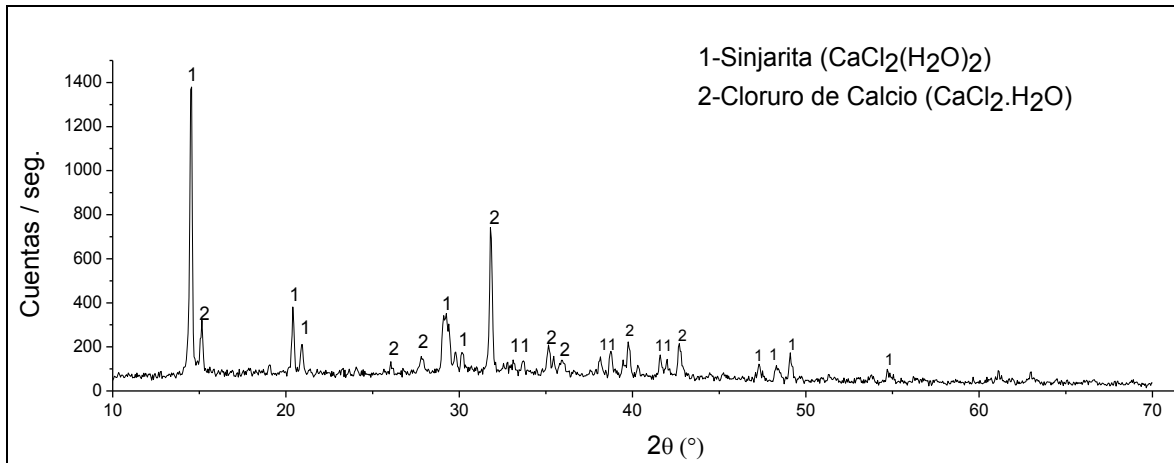


Figura 4.24. Calcinación isotérmica en nitrógeno 700°C-30 minutos (sobrenadante).

En el primer difractograma se puede observar que todavía se encuentra el mineral β -espodumeno, no obstante comienzan a apreciarse la fase anortita. En el sobrenadante solo se observa el reactivo.

Posteriormente se realizaron los estudios SEM y EDS de las calcinaciones isotérmicas en N_2 de la mezcla 1:2 $LiAlSi_2O_6/CaCl_2$. Este análisis se repitió en otras calcinaciones, los mismos se verán con el desarrollo de este capítulo.

Referencia general

- Los puntos donde se realizaron los análisis EDS están marcados con una cruz y un círculo.
- T: temperatura de calcinación
- t: tiempo de calcinación
- Wt%: porcentaje en términos de óxidos
- At%: porcentaje atómico

A continuación se presentan los análisis SEM y EDS de la calcinación efectuada.

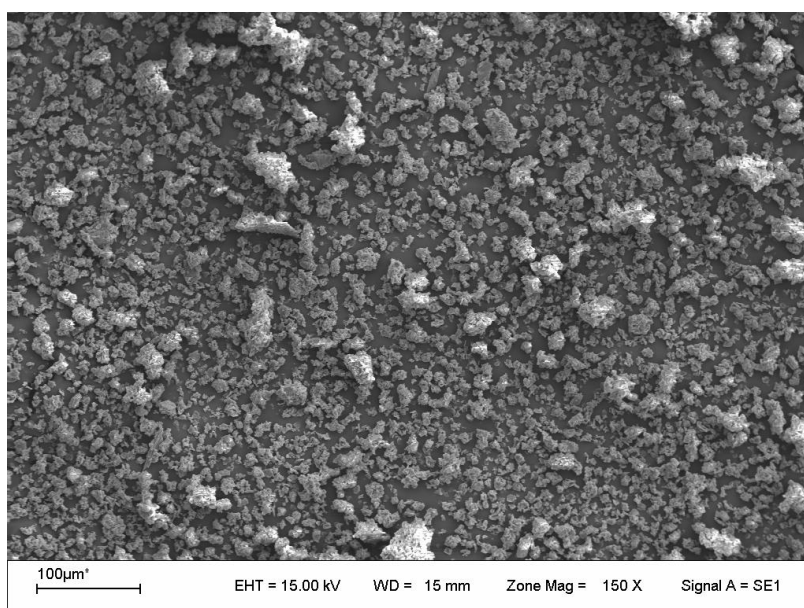


Figura 4.25. Vista general (T = 700 °C, t = 30 min)

Se pueden observar partículas de diferentes tamaños y de forma irregular.

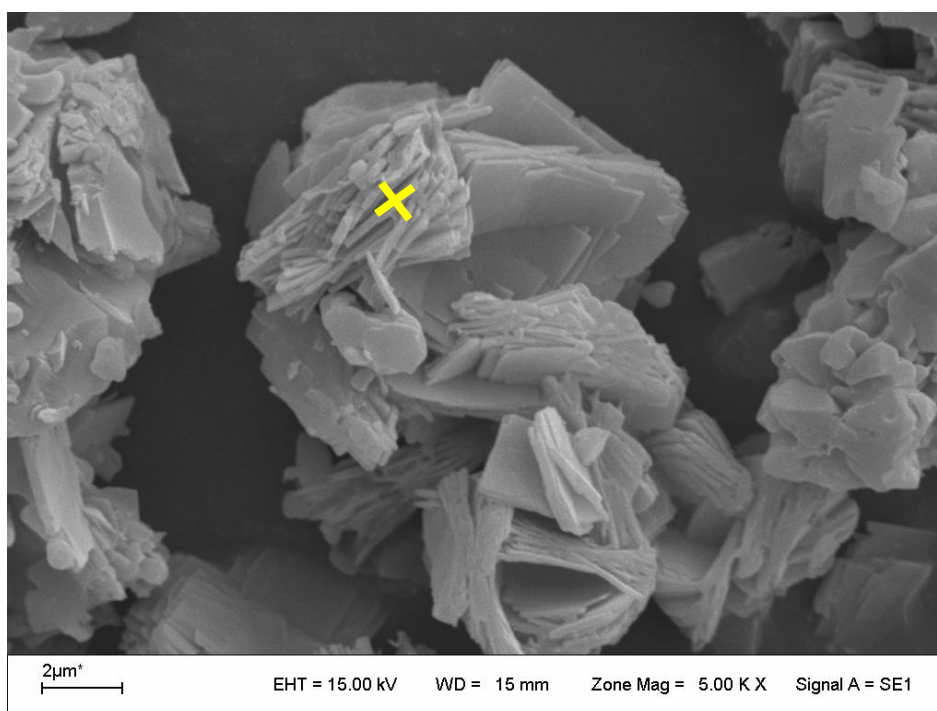


Figura 4.26. Micrografía detallada (T: 700°C, t: 30 min.)

Esta partícula de forma irregular está compuesta por paquetes de láminas acomodadas sin un orden determinado.

Se realizó el análisis EDS donde indica la cruz, cuya composición química se indicó en la tabla 4.1. La relación Al/Ca es aproximadamente 2 y O/Ca aproximadamente 8, coincidente con la estequiometría de Anortita que es una de las fase que se identificaron mediante difracción de rayos X.

Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	35.97	50.82	0.50	2.08	0.24	0.56
Al	16.85	14.12				
Si	35.14	28.28	O/Ca			
Ca	12.04	6.79	7.48			
Total	100	100				

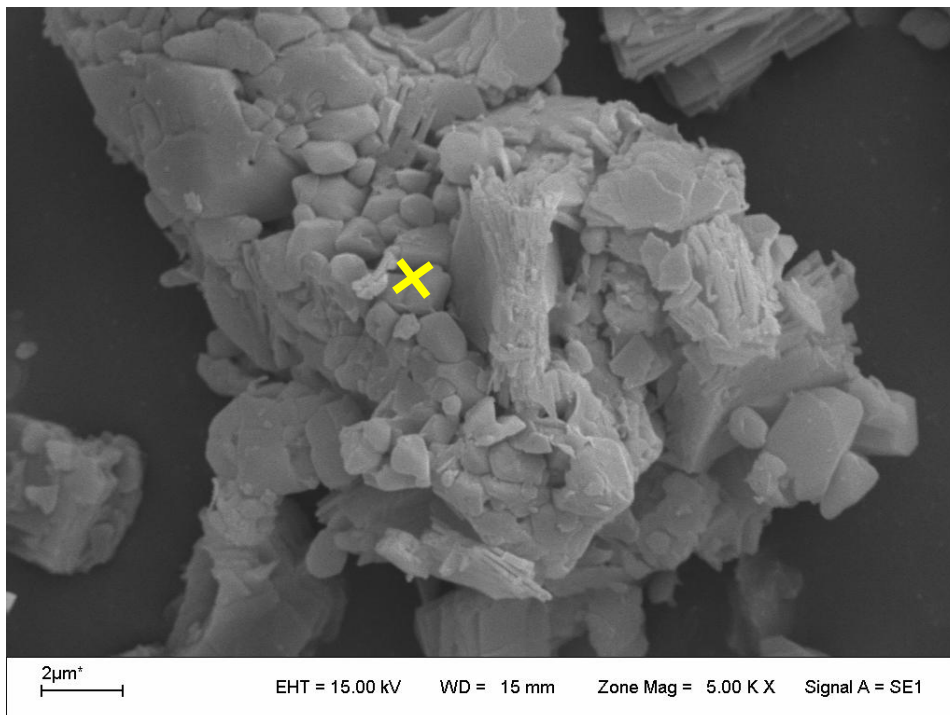


Figura 4.27. Micrografía detallada (T: 700°C, t: 30 min.)

En esta micrografía se pueden observar dos tipos de morfología: una poliédrica y otra laminar de contorno irregular.

Se realizó un análisis EDS sobre las partículas de morfología poliédrica (Tabla 4.2), como indica la cruz y que se muestra en la tabla. La cantidad de Ca determinada es muy baja,

por otro lado las cantidades de Si, Al y O podrían presuponer que se trata de un aluminio silicato de Li probablemente sea espodumeno sin reaccionar. Las láminas están intercaladas en los poliedros lo que podría indicar que crecen a expensas de estos por algún tipo de difusión.

Tabla 4.2. Símbolo: cruz (Análisis EDS)						
Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	38.24	52.34	0.31	5.06	0.06	0.66
Al	13.4	10.87				
Si	44.43	34.64				
Ca	3.93	2.15				
Total	100	100				

A continuación se muestran los difractogramas de las calcinaciones realizadas a los 75 minutos.

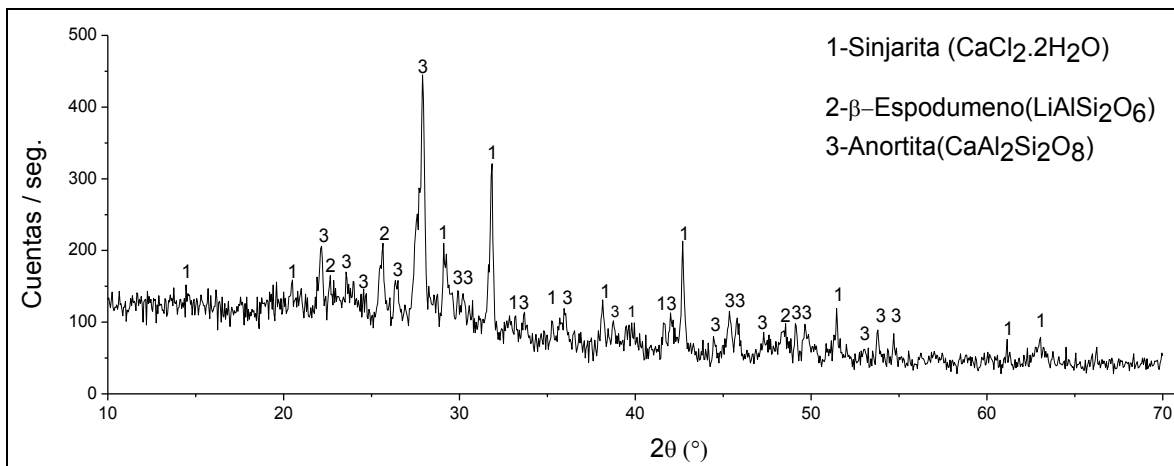


Figura 4.28. Calcinación isotérmica en nitrógeno 700°C-75 minutos

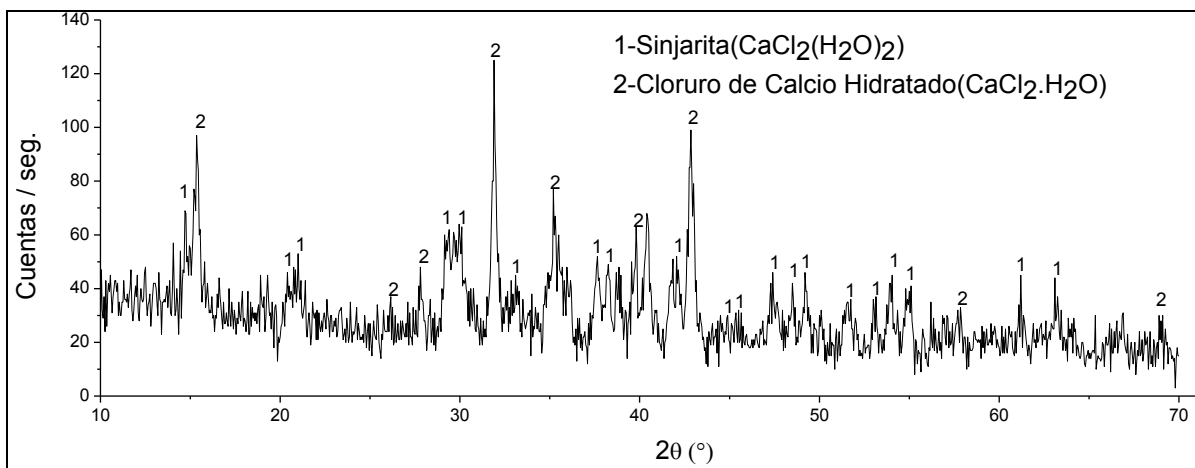


Figura 4.29. Calcinación isotérmica en nitrógeno 700°C-75 minutos (sobrenadante)

En este caso ambos difractogramas presentan las mismas características que en la calcinación anterior.

A continuación se muestran los difractogramas de las calcinaciones realizadas a los 120 minutos.

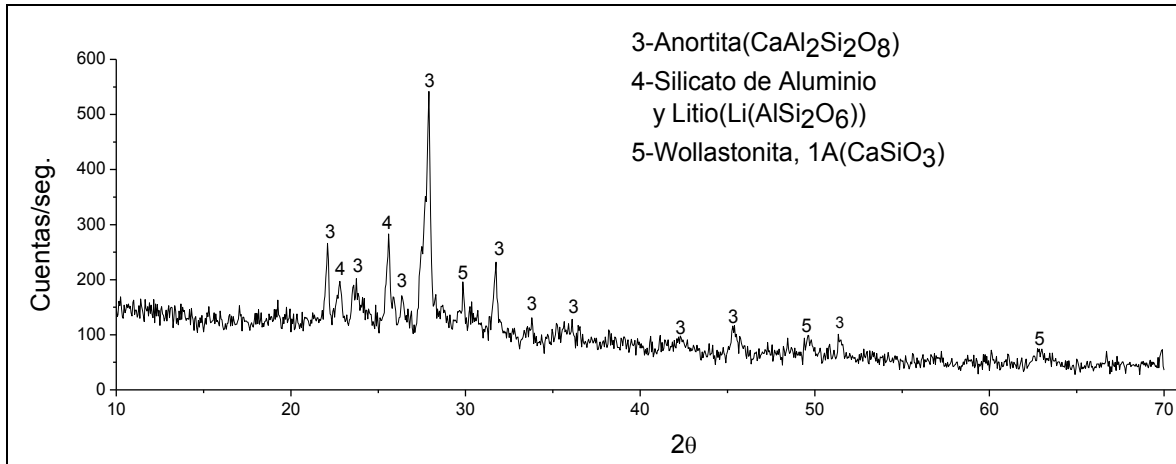


Figura 4.30. Calcinación isotérmica en nitrógeno 700°C-120 minutos

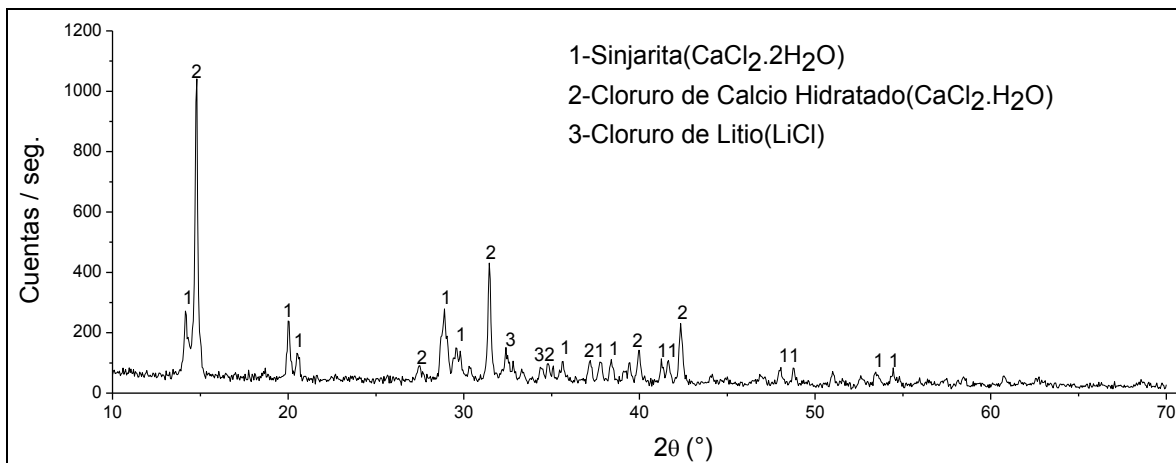


Figura 4.31. Calcinación isotérmica en nitrógeno 700°C-120 minutos (sobrenadante)

En este caso en el primer difractograma se puede apreciar que desaparece la fase espodumeno y esto se debe al tiempo de exposición. En el segundo difractograma se aprecia la presencia de cloruro de litio, lo que indica que este se ha depositado en el residuo.

Comprando los tres difractogramas detallados anteriormente se observa que la intensidad de Anortita aumenta con el tiempo de calcinación y cualitativamente hablando esto podría significar un aumento de este compuesto en el residuo, con una disminución progresiva de la intensidad de la fase β -Espodumeno.

A continuación se detalla los análisis SEM y EDS de la calcinación realizada anteriormente por DRX.

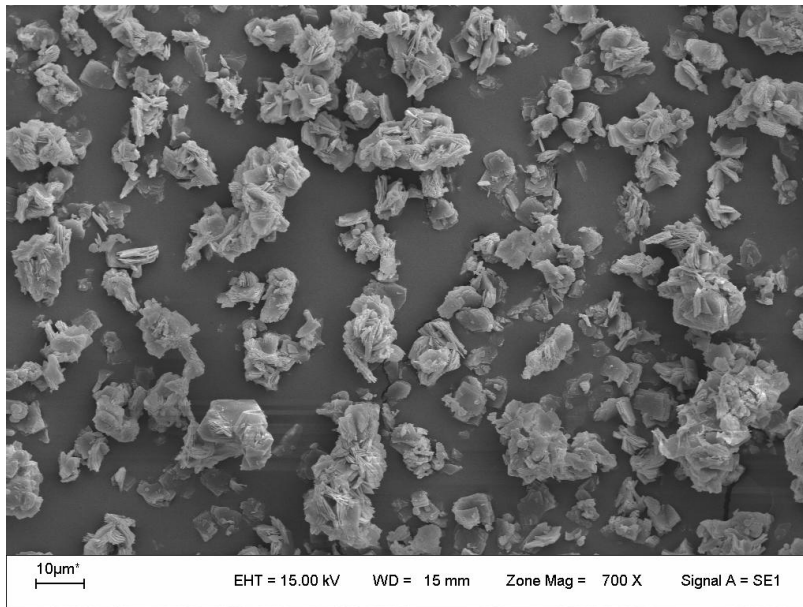


Figura 4.32. Vista general (T = 700 °C, t = 120 min)

En esta micrografía se observan partículas de diferente tamaño y de morfología irregular.

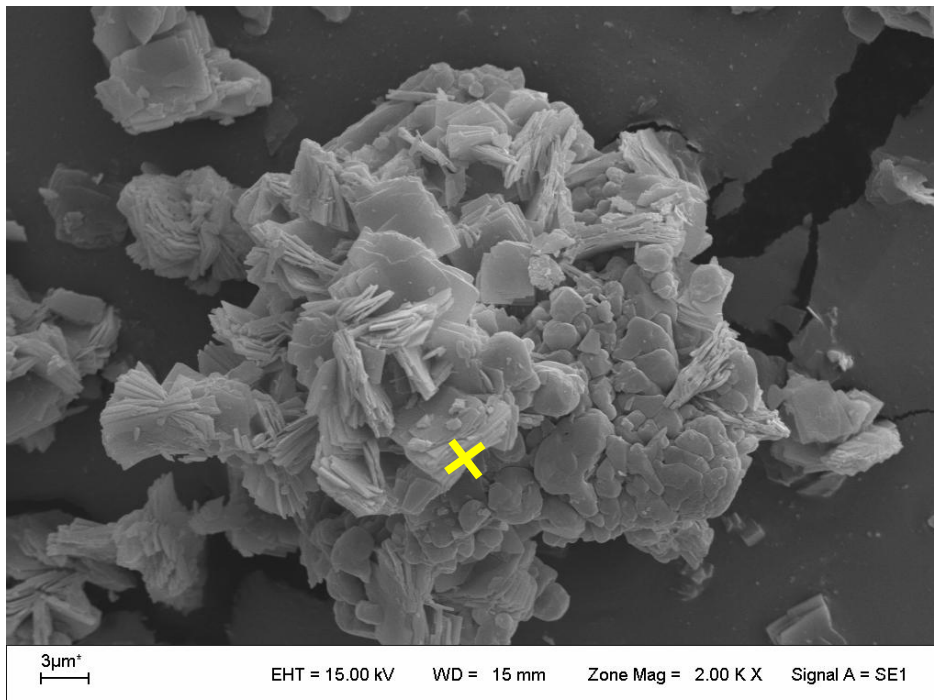


Figura 4.33. Micrografía detallada (T: 700°C, t: 120 min.)

Esta partícula está compuesta por láminas de contorno irregular y otras pequeñas láminas escalonadas de contorno de elíptico a circular que están germinando (zona de reacción). Se realizó un análisis EDS en una lámina de contorno elíptico (Tabla 4.3). En este caso la composición es intermedia a la mezcla de reactivos y productos por lo que el sector de análisis está tomando diferentes tipos de partículas por ej. CaCl_2 y $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ sin reaccionar y $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anortita).

Tabla 4.3. Símbolo: cruz (Análisis EDS)						
Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	27.03	39.5	0.24	9.39	0.03	1.20
Al	13.12	11.36				
Si	56.75	47.24				
Cl	1.03	0.68				
Ca	2.08	1.21				
Total	100	100				

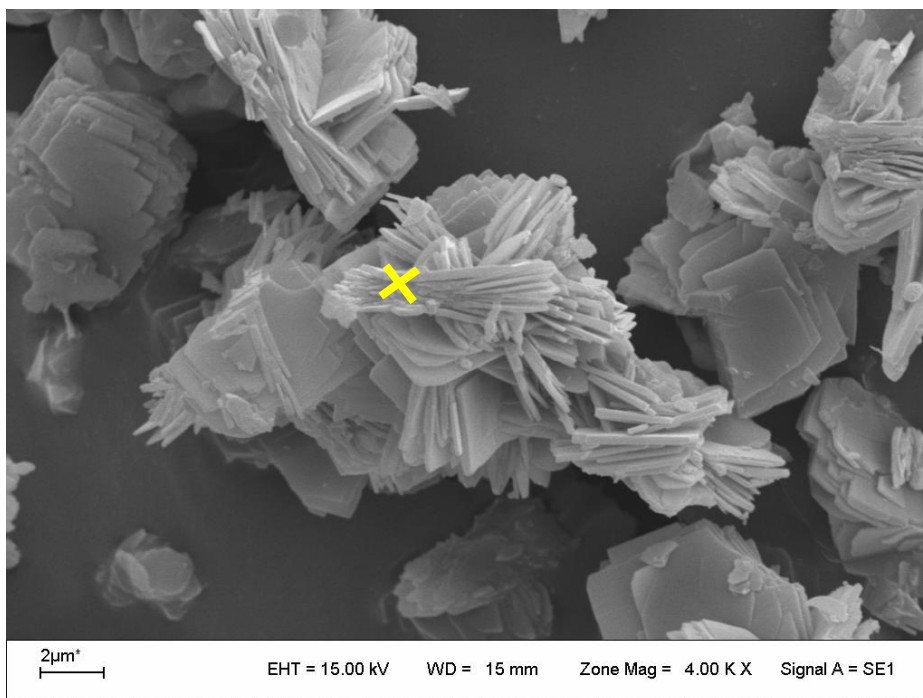


Figura 4.34. Vista detallada de una parte de la micrografía general (T: 700°C, t: 120 min.)

Esta partícula está compuesta por apilamientos de láminas ubicados al azar. Es una estructura que está bien definida. Se realizó el análisis EDS donde indica la cruz (Tabla 4.4). Los valores de las relaciones de Al/Ca y O/Ca están un poco alejados a la

estequiometría de la anortita, fase identificadas mediante difracción de rayos X, sin embargo, presenta una morfología similar a la partícula de la figura 4.26 claramente identificada como Anortita.

Tabla 4.4 Símbolo: cruz (Análisis EDS)

Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	40.21	55.2	0.57	2.41	0.24	0.45
Al	17.36	14.13				
Si	31.73	24.81	O/Ca			
Ca	10.71	5.87	9.4			
Total	100	100				

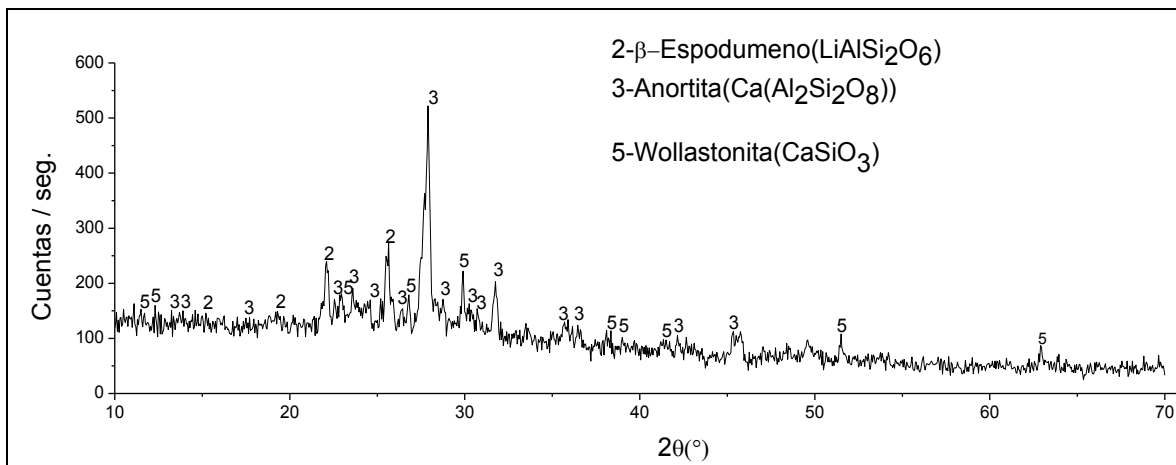


Figura 4.35. Calcinación isotérmica en nitrógeno 800°C-30 minutos

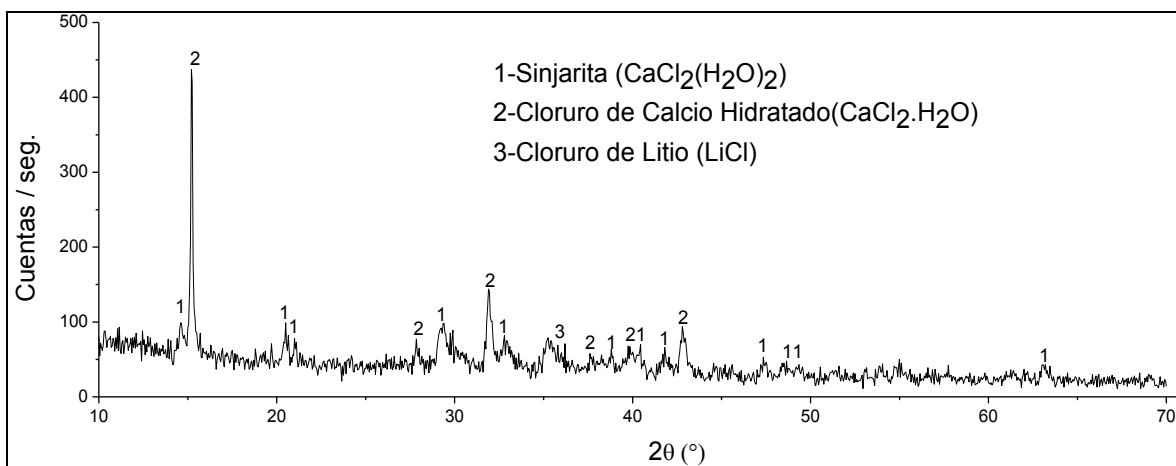


Figura 4.36. Calcinación isotérmica en nitrógeno 800°C-30 minutos (sobrenadante)

En ambos difractogramas se aprecia que los resultados obtenidos son similares a la calcinación a 700°C y 120 minutos.

A continuación se detalla el correspondiente análisis por SEM y EDS.

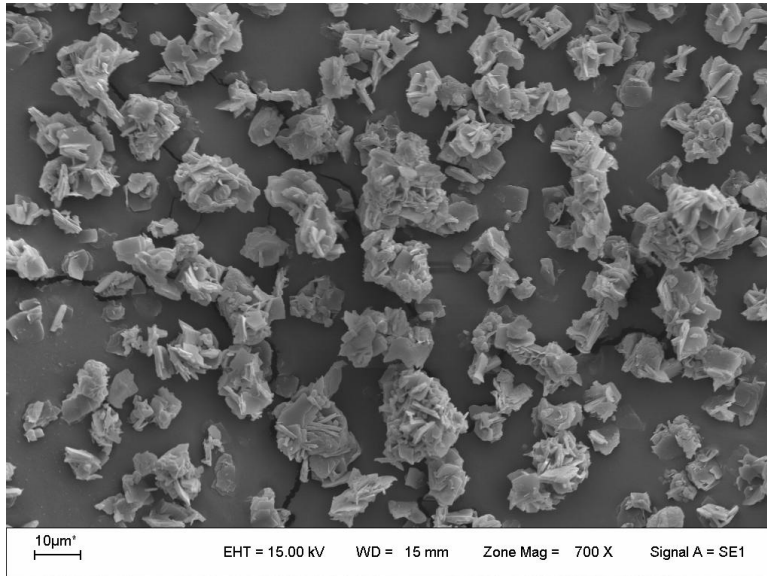


Figura 4.37. Vista general (T: 800°C, t: 30 min.)

En esta micrografía se observan partículas de forma irregular de diferente tamaño. Todas las partículas parecerían ser de la misma naturaleza.

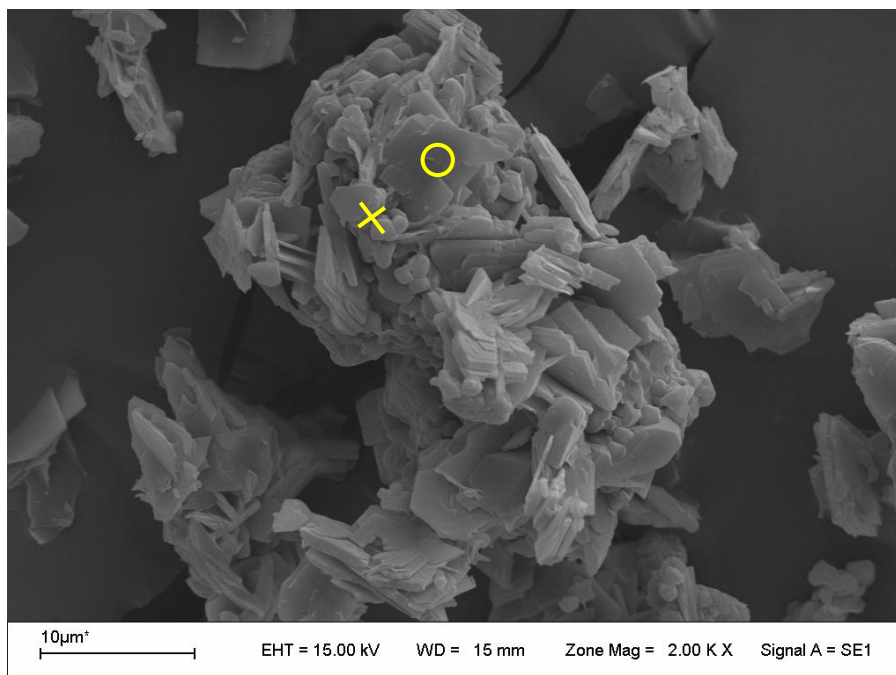


Figura 4.38. Vista detallada de una parte de la micrografía general (T: 800°C, t: 30 min.)

Esta micrografía muestra una partícula de forma irregular formada por apilamiento de láminas. Se puede observar que el espesor es mayor que aquél visto en las láminas de micrografías anteriores. También se observan algunas partículas de contorno casi circular; sobre éste tipo de partículas se realizó el análisis EDS donde muestra la cruz (Tabla 4.5). También se realizó el análisis EDS sobre una de las láminas como indica el círculo (Tabla 4.6).

Tabla 4.5. Símbolo: cruz (Análisis EDS)						
Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	33.93	47.59	0.23	5.39	0.04	0.87
Al	11.26	9.37				
Si	51.7	41.31				
Ca	3.1	1.74				
Total	100	100				

Los valores de At % de Si y O indican que probablemente se trate de sílice vítrea.

Tabla 4.6. Símbolo: círculo (Análisis EDS)						
Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	29.35	43.17	0.43	2.16	0.20	0.81
Al	17.18	14.99				
Si	41.65	34.9	O/Ca			
Ca	11.82	6.94	6.22			
Total	100	100				

Los valores de las relaciones Al/Ca y O/Ca están aún más alejados de la estequiometría de Anortita, sin embargo está dentro del margen de error para este análisis. Además presenta una morfología laminar similar al resto de las partículas identificadas como Anortita.

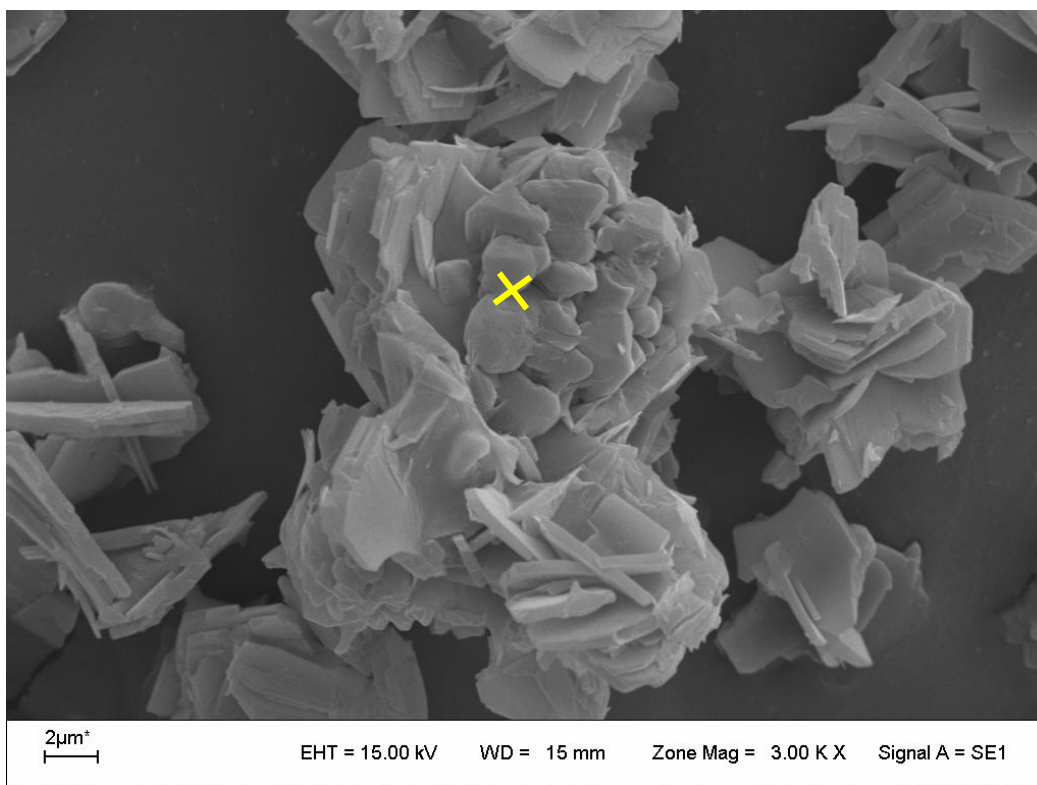


Figura 4.39. Vista detallada de una parte de la micrografía general (T: 800°C, t: 30 min.)

Esta partícula de forma irregular parece presentar un sinterizado incipiente, las láminas no están bien definidas. En la superficie se observan escalones de forma casi circular; sobre uno de estos escalones se realizó el análisis EDS (Tabla 4.7). Se observa una composición con At% bajo para Al y Ca, y casi el mismo At % para Si y O. Posiblemente queda una fracción de espodumeno sin reaccionar.

Tabla 4.7. Símbolo: cruz (Análisis EDS)

Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	31.01	44.16	0.20	8.12	0.02	1.03
Al	10.76	9.09				
Si	56.26	45.63				
Ca	1.97	1.12				

A continuación se muestran los difractogramas de las calcinaciones realizadas a los 75 minutos.

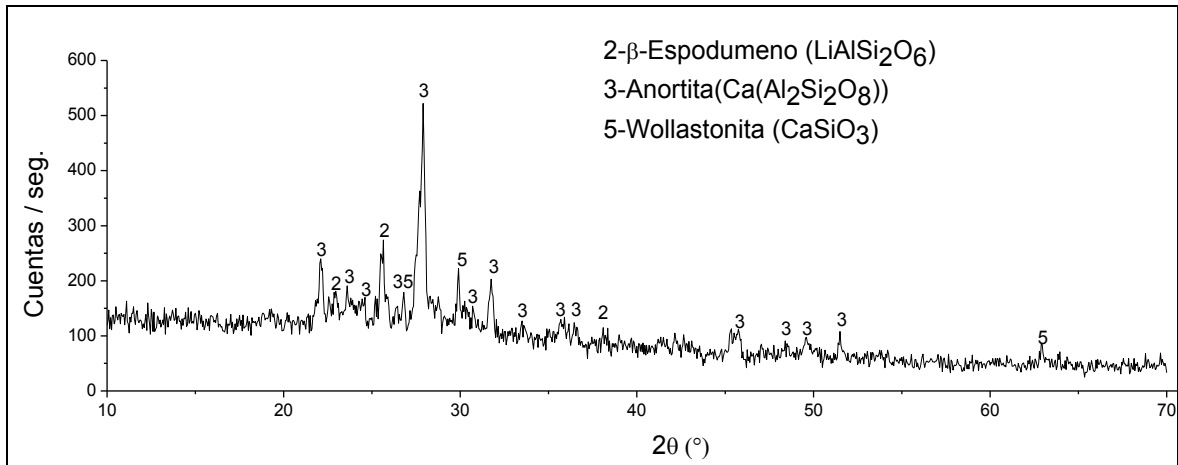


Figura 4.40. Calcinación isotérmica en nitrógeno 800°C-75 minutos.

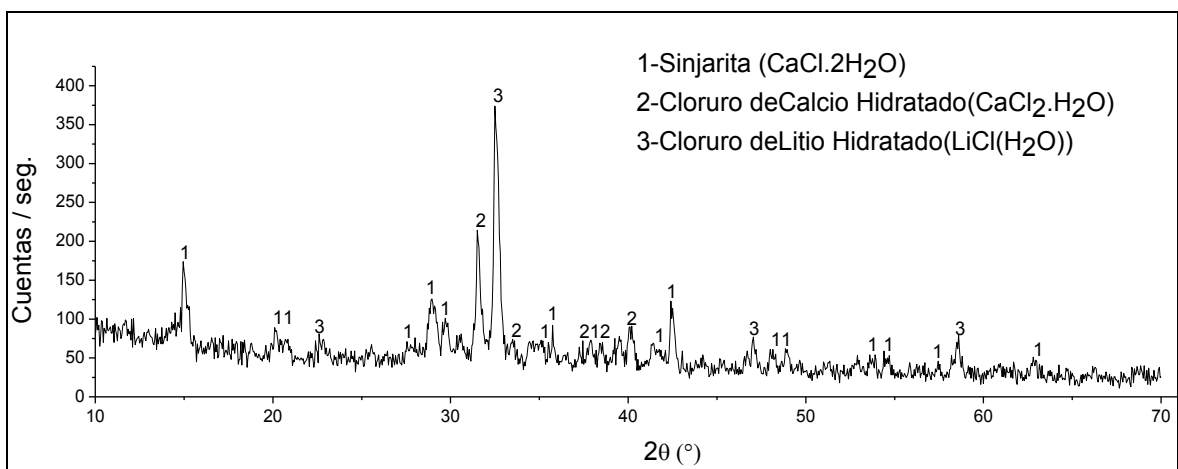


Figura 4.41. Calcinación isotérmica en nitrógeno 800°C-75 minutos (sobrenadante).

En este caso ambos difractogramas presentan las mismas características que en la calcinación anterior, no se observa ningún cambio apreciable.

A continuación se muestran los difractogramas correspondientes a los 120 minutos.

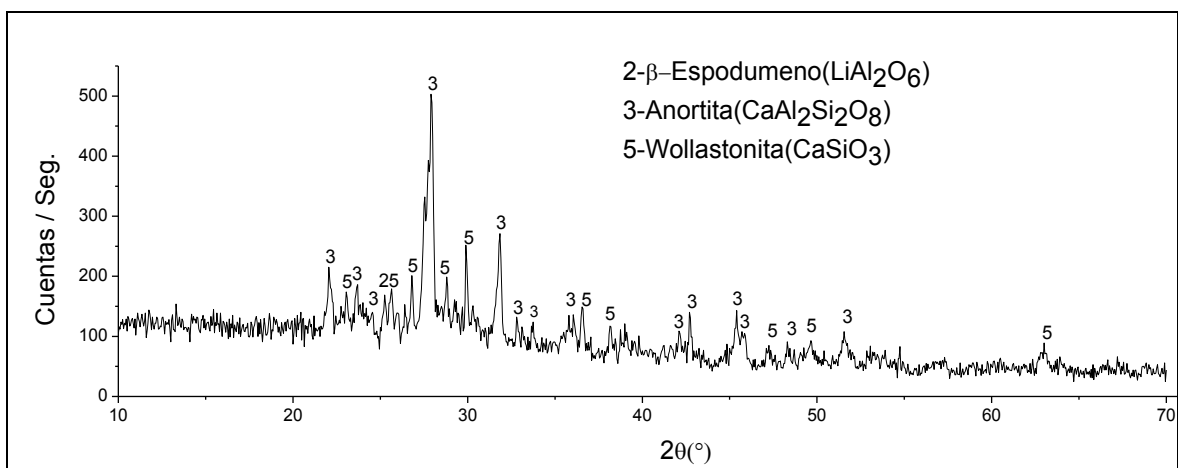


Figura 4.42. Calcinación isotérmica en nitrógeno 800°C-120 minutos.

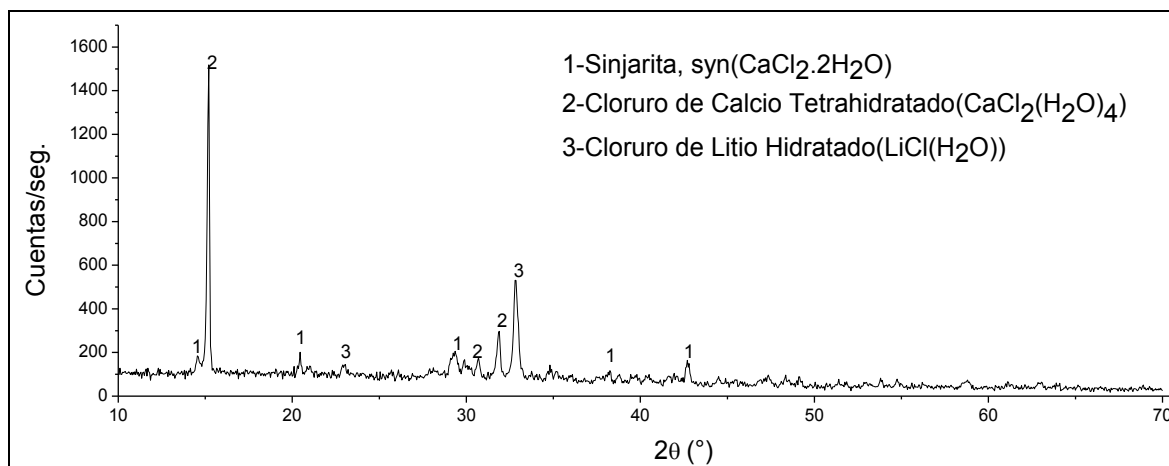


Figura 4.43. Calcinación isotérmica en nitrógeno 800°C -120 minutos (sobrenadante).

En estos difractogramas no se aprecia cambios apreciables, de hecho presenta prácticamente los mismos resultados que en los calcinados anteriores.

A nivel general por difracción de rayos x se observa una disminución en intensidad de la fase anortita, esto podría significar que la misma se está descomponiendo y por tal motivo su presencia en cantidad podría verse disminuida, además se puede apreciar un aumento en intensidad de la fase Wollastonita, esto significaría un aumento de este compuesto en el residuo. También la disminución progresiva de la fase β -Espodumeno indica que a esta temperatura sigue existiendo la reacción de desplazamiento.

A continuación se muestra el análisis por SEM y EDS de la respectiva calcinación.

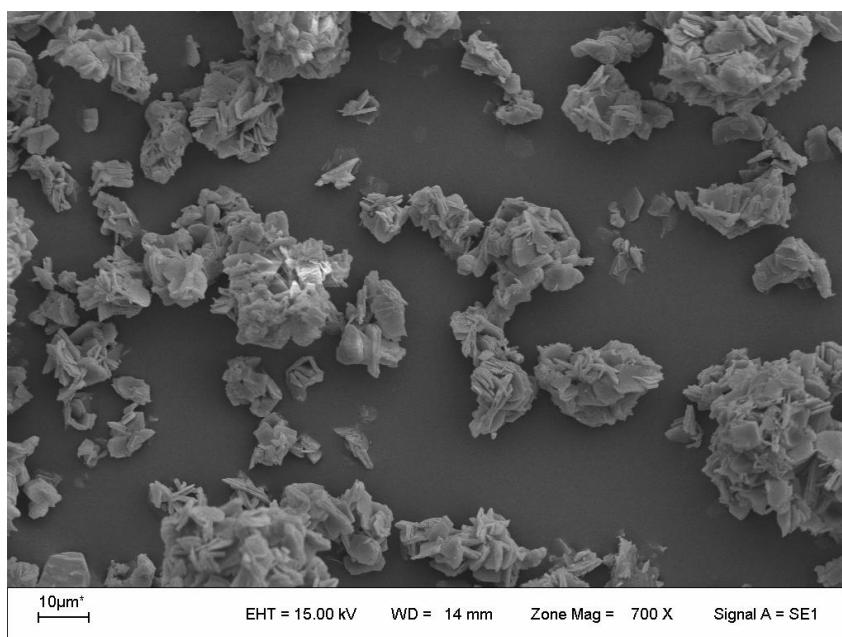


Figura 4.44. Vista general de la micrografía (T: 800°C , t: 120 min.).

Se observan partículas de diferentes tamaños que presentan forma irregular y parecen ser de la misma naturaleza compuestas por paquetes de láminas.

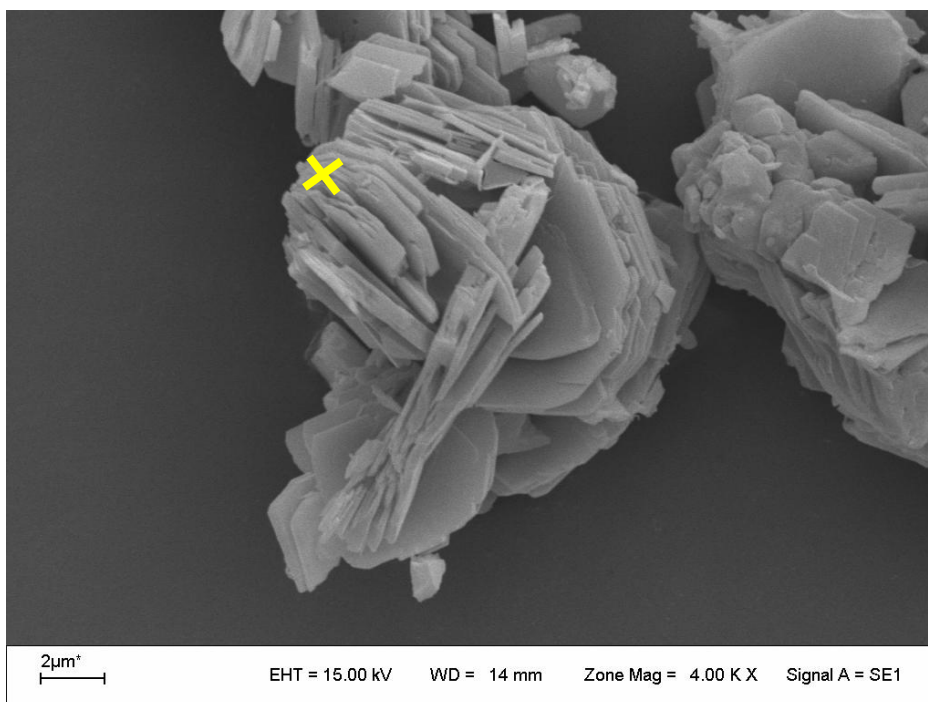


Figura 4.45. Vista detallada de una parte de la micrografía general (T: 800°C, t: 120 min.).

Esta partícula está compuesta por láminas que presentan un mayor orden. Se puede observar como un paquete de láminas atraviesan otro casi en forma transversal. Se realizó el análisis EDS donde indica la cruz (Tabla 4.8). La relación Al/Ca es cercana a 2 coincidente con la Anortita.

Tabla 4.8. Símbolo: cruz (Análisis EDS)						
Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	22.43	35.02	0.55	1.71	0.32	0.99
Al	20.54	19.02				
Si	39.15	34.82	O/Ca			
Ca	17.88	11.15	3.14			
Total	100	100				

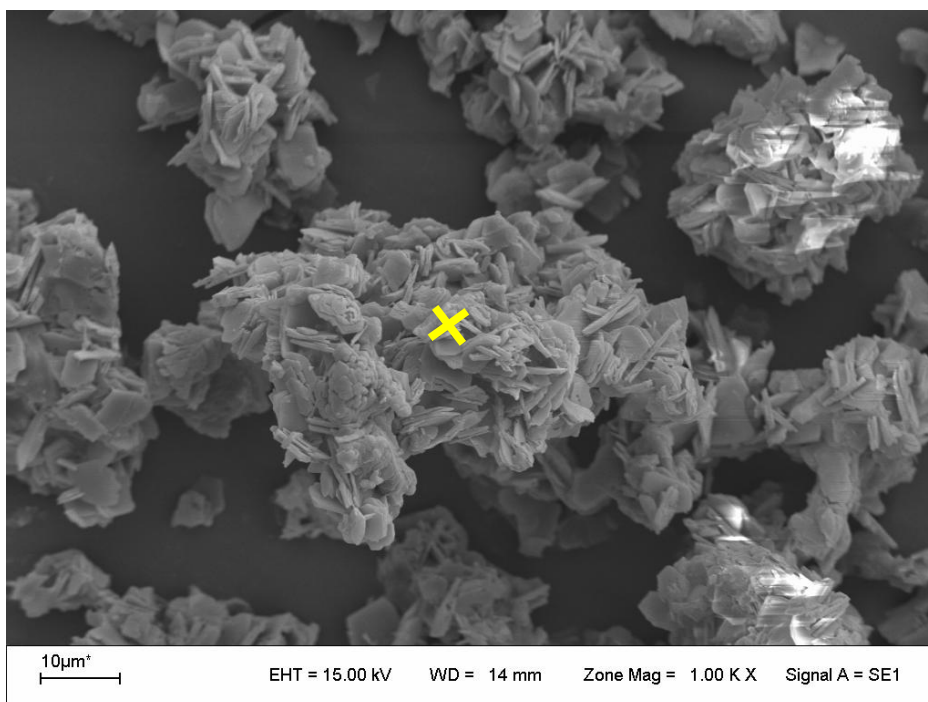


Figura 4.46. Vista detallada de una parte de la micrografía general (T: 800°C, t: 120 min.).

Esta partícula está compuesta por aglomerados de láminas. Se realizó el análisis EDS donde indica la cruz (Tabla 4.9). Las relaciones Al/Ca y O/Ca están bastante alejadas de la estequiometría de la Anortita. Por difracción de rayos X se identificó además en esta muestra Wollastonita (CaSiO_3). Posiblemente esta partícula sea de Anortita y wollastonita lo que explica los valores de At% que se presentan en la Tabla 4.9.

Tabla 4.9. Símbolo: cruz (Análisis EDS)

Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	22.72	36.04	0.54	1.11	0.48	0.88
Al	18.04	16.97				
Si	35.07	31.69	O/Ca			
Ca	24.17	15.3	2.35			
Total	100	100				

A continuación se presentan los difractogramas correspondientes a las calcinaciones a 900°C. En este primer caso es la calcinación correspondiente a los 30 minutos.

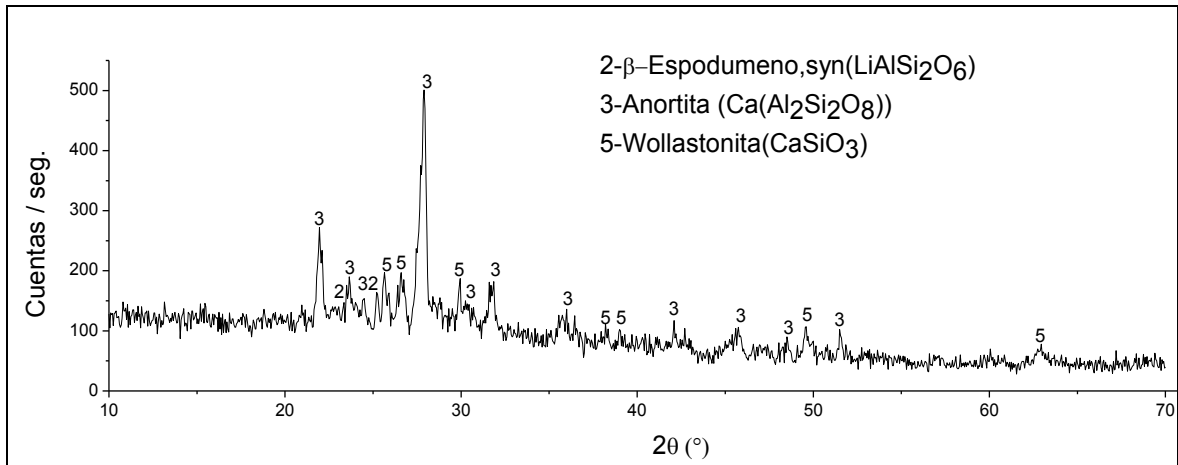


Figura 4.47. Calcinación isotérmica en nitrógeno 900°C-30 minutos.

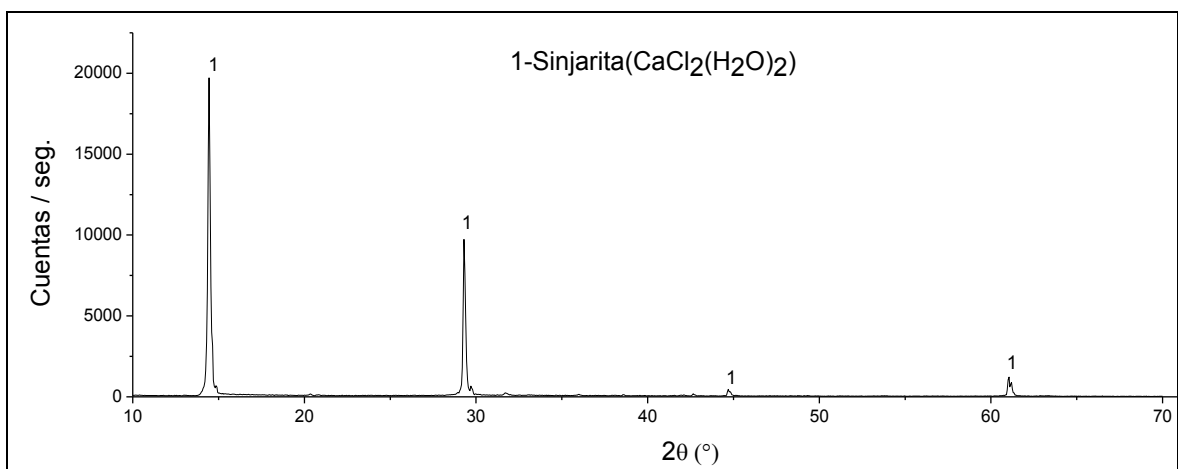


Figura 4.48. Calcinación isotérmica en nitrógeno 900°C-30 minutos (sobrenadante).

Los resultados obtenidos en el primer difractograma son similares a las calcinaciones anteriores. En el segundo difractograma se puede observar la presencia de la fase Sinjarita

A continuación se detalla el correspondiente análisis SEM y EDS.

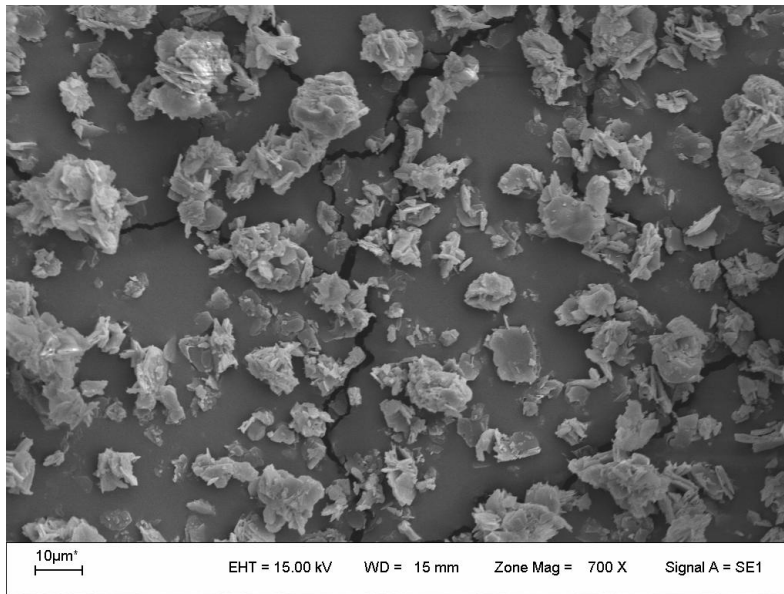
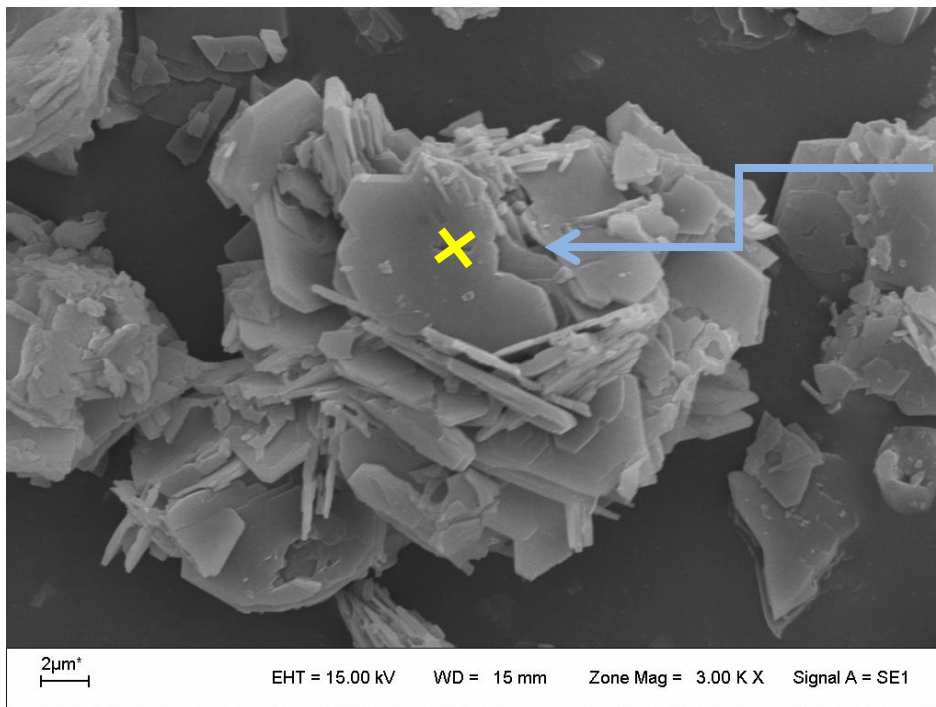


Figura 4.49. Vista general de la micrografía (T: 900°C, t: 30 min.).

Se observan partículas de diferente tamaño y morfología irregular. No se alcanzan a distinguir las láminas como en las muestras anteriores.



Éste tipo de hueco es común en los sistemas de reacción mineral - cloro

Figura 4.50. Vista detallada de parte de la micrografía general (T: 900°C, t: 30 min.).

Posteriormente se presenta la tabla correspondiente al análisis EDS.

Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	23.36	35.9	0.51	2.15	0.24	1.02
Al	20.61	18.78				
Si	41.79	36.58	O/Ca			
Ca	14.24	8.74	4.1			
Total	100	100				

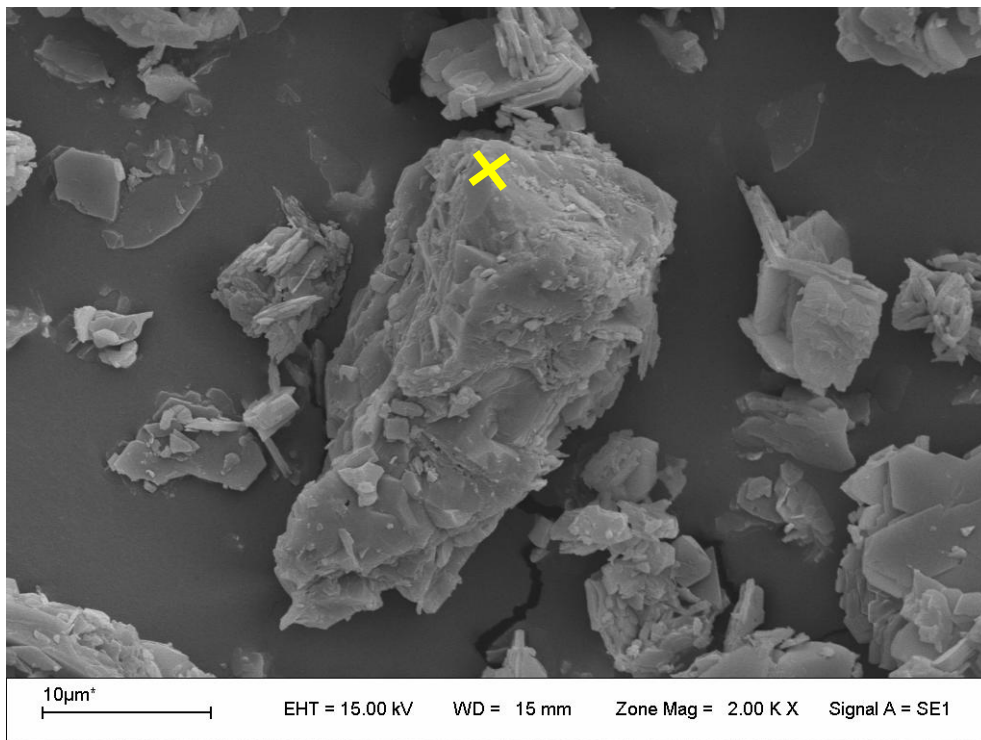


Figura 4.51. Vista detallada de parte de la micrografía general (T: 900°C, t: 30 min.).

Esta partícula presenta una morfología distinta a todas las anteriores. El At % bajo de Al y los valores de At% de Ca, Si, y O indicarían que se trata de un silicato de calcio (Tabla 4.11).

Tabla 4.11. Símbolo: cruz (Análisis EDS)						
Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	27.19	43.05	0.15	0.22	0.66	0.73
Al	4.96	4.66				
Si	34.88	31.46	O/Ca			
Ca	32.97	20.83	2.06			
Total	100	100				

A continuación se presentan los difractogramas correspondientes a los 75 minutos de calcinado.

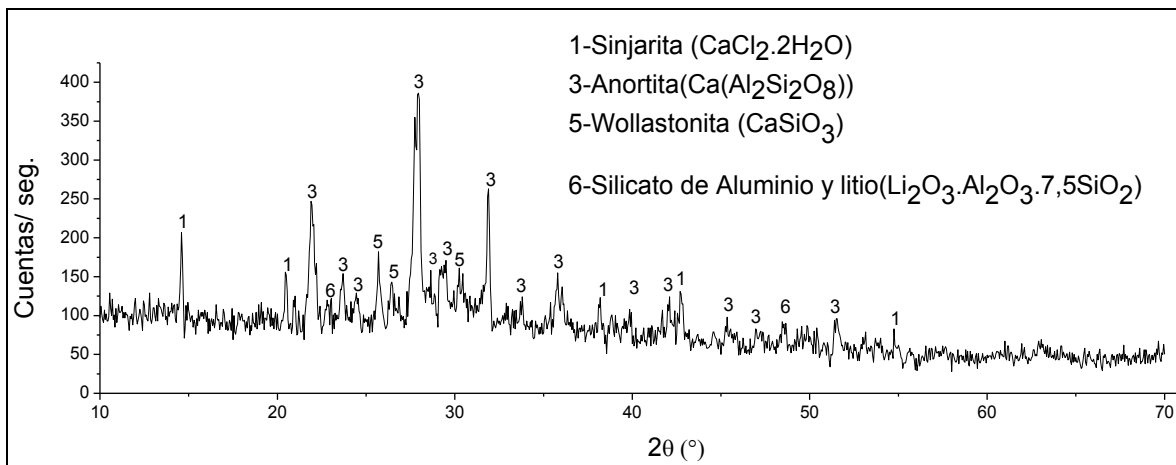


Figura 4.52. Calcinación isotérmica en nitrógeno (T: 900°C, 75 minutos).

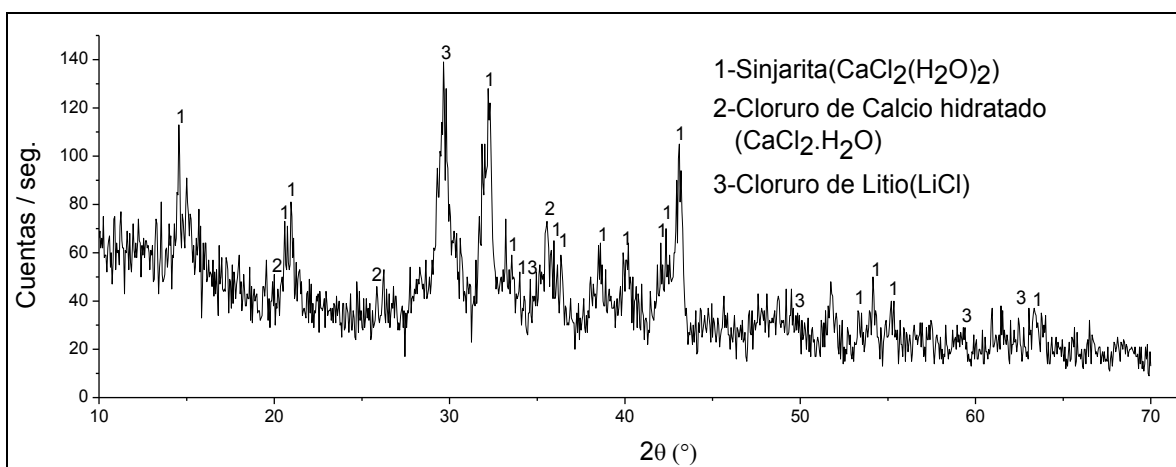


Figura 4.53. Calcinación isotérmica en nitrógeno 900°C-75 minutos (sobrenadante).

En estos difractogramas no se observan cambios apreciables, lo importante de destacar es la ausencia de β -Espodumeno.

A continuación se presentan los difractogramas correspondientes a los 120 minutos de calcinado

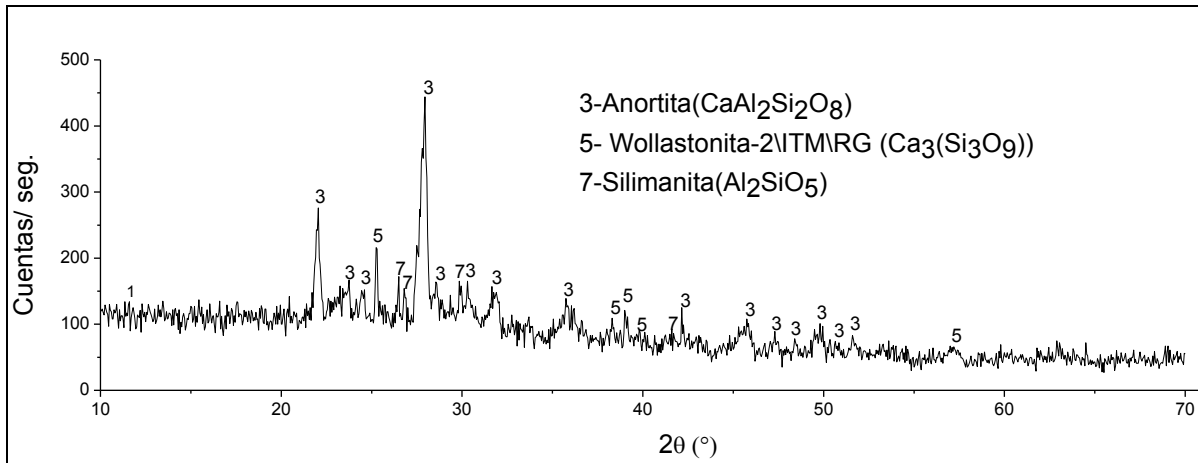


Figura 4.54. Calcinación isotérmica en nitrógeno 900°C-120 minutos.

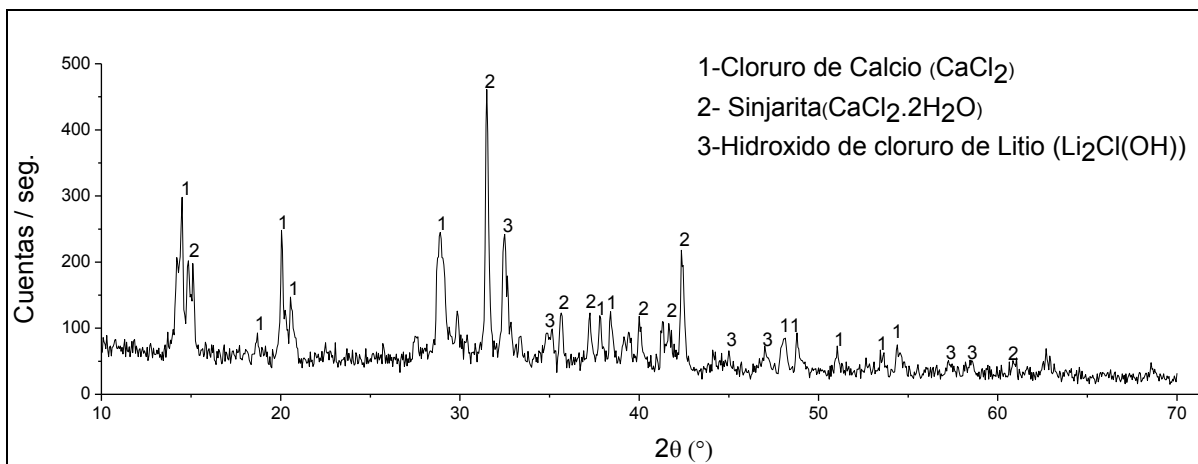


Figura 4.55. Calcinación isotérmica en nitrógeno 900°C-120 minutos (sobrenadante).

En estos difractogramas no se observan cambios apreciables, pero si se observa que ya no hay β -espodumeno. También se observa la formación de la fase Silimanita.

A esta temperatura la comparando los difractogramas se concluye que a medida que se aumenta el tiempo de calcinado se presenta una disminución progresiva en intensidad de las fases Anortita y Wollastonita, esta situación lleva a suponer que efectivamente la reacción de desplazamiento ha culminado a los 75 minutos (porque no se observa la fase β -Espodumeno a este tiempo) o se han acoplado otras reacciones alternas(en conjunto con la reacción mencionada) dando lugar a la descomposición de Anortita y Wollastonita.

Esta situación indicaría la aparición de otros compuestos que no han sido detectados por DRX y con consecuente disminución en cantidad de estas fases en el residuo.

Posteriormente se muestran las micrografías SEM y análisis EDS.

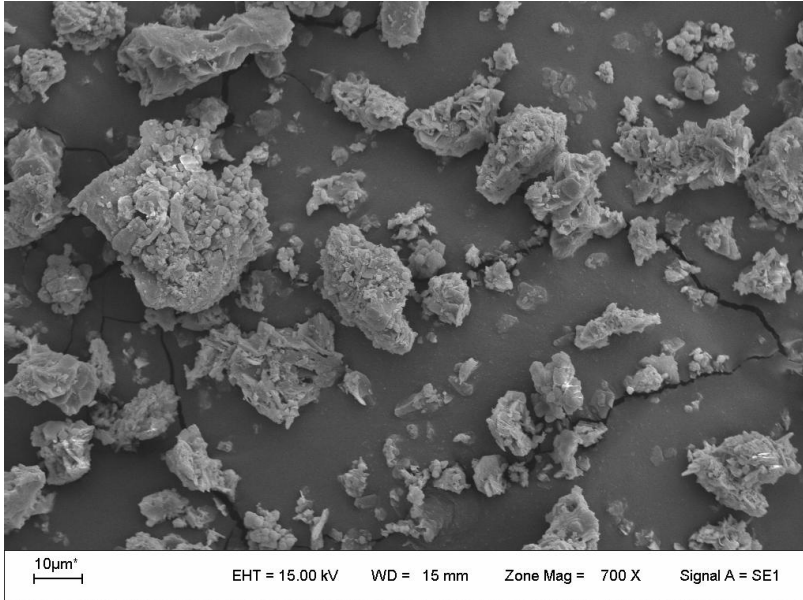


Figura 4.56. Vista general de la micrografía (T =900 °C, t =120 min)

En esta micrografía se observan partículas de diferentes tamaños y de morfología irregular. Se distinguen partículas de diferente naturaleza.

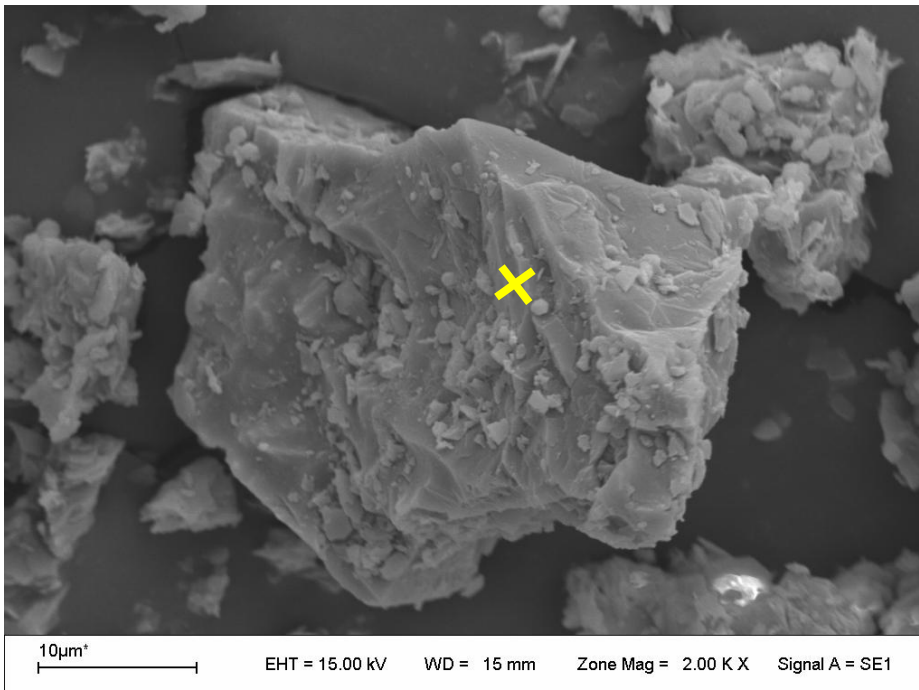


Figura 4.57. Vista detallada de una parte de la micrografía general (T: 900°C, t: 120 min.)

Esta partícula presenta una morfología irregular con bordes afilados. Los valores de Al/Ca y O/Ca y la presencia de Cl podrían indicar que se trata de una partícula compuesta por Anortita y cloruro de calcio sin reaccionar (tabla 4.12). A continuación de la tabla se presenta una nueva imagen SEM.

Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	34.56	50.36	0.48	1.15	0.42	0.49
Al	13.63	11.78				
Si	29.76	24.7				
Cl	4.39	2.89	O/Ca			
Ca	17.66	10.27	4.90			
Total	100	100				

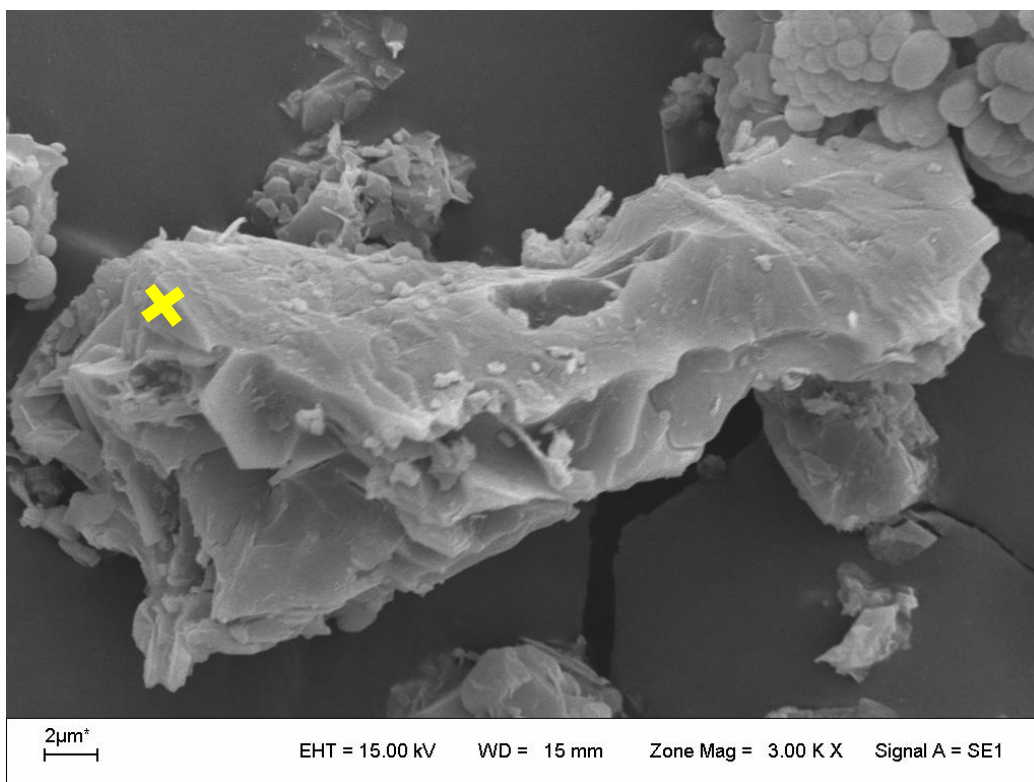


Figura 4.58. Vista particular de una parte de la micrografía general (T: 900°C, t: 120 min.).

Esta partícula presenta morfología alargada con huecos y hendiduras en su superficie. Se realizó el análisis EDS donde indica la cruz (Tabla 4.13). Los valores de Al/Ca y O/Ca y la presencia de Cl indicaría que se trata de cloruro de calcio rellenando la estructura de Anortita.

Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	31.57	46.81	0.47	1.24	0.38	0.58
Al	14.69	12.92				
Si	32.25	27.24				
Cl	3.96	2.65	O/Ca			
Ca	17.53	10.38	4.5			
Total	100	100				

A continuación se presenta los difractogramas pertenecientes a las calcinaciones correspondientes a los 1000°C y sus respectivos tiempos.

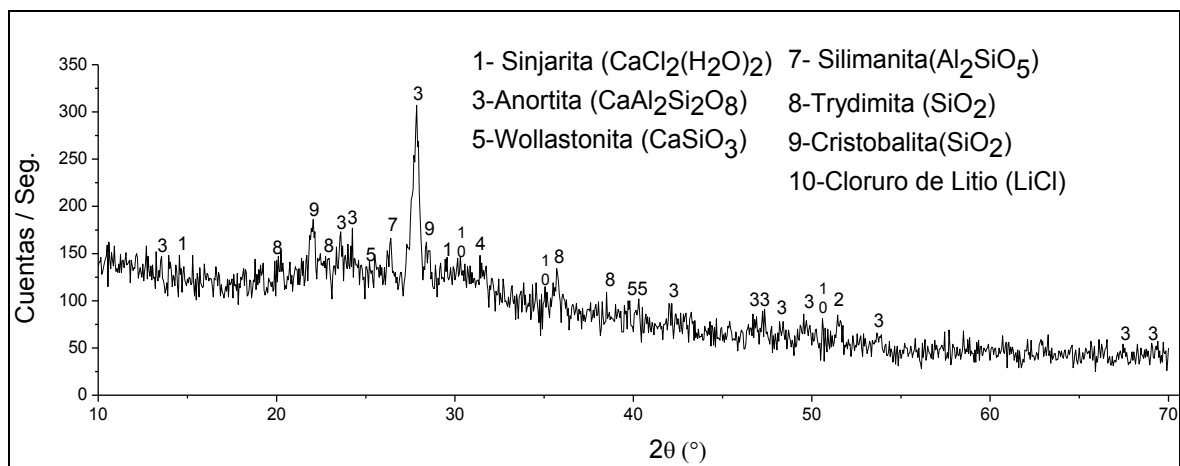


Figura 4.59. Calcinación isotérmica en nitrógeno 1000°C-30 minutos.

En este difractograma se puede apreciar la formación de distintas fases, como Trydimita, Cristobalita. No se encuentra la fase β -Espodumeno significando que ha reaccionado todo. Se sigue observando cloruro de calcio dihidratado. Sigue apareciendo la fase Anortita.

A continuación se presenta los difractogramas correspondientes a los 75 minutos de calcinado.

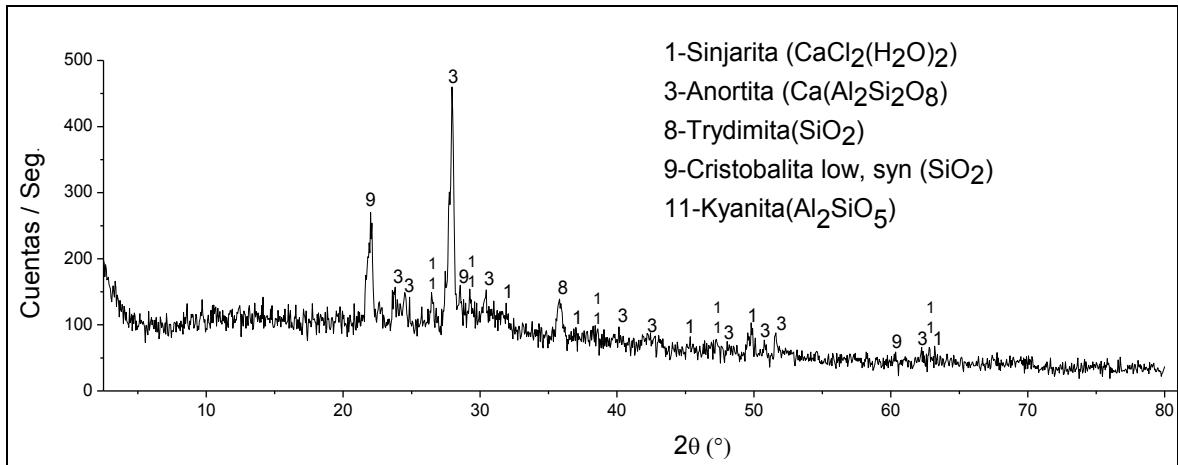


Figura 4.60. Calcinación isotérmica en nitrógeno 1000°C-75 minutos.

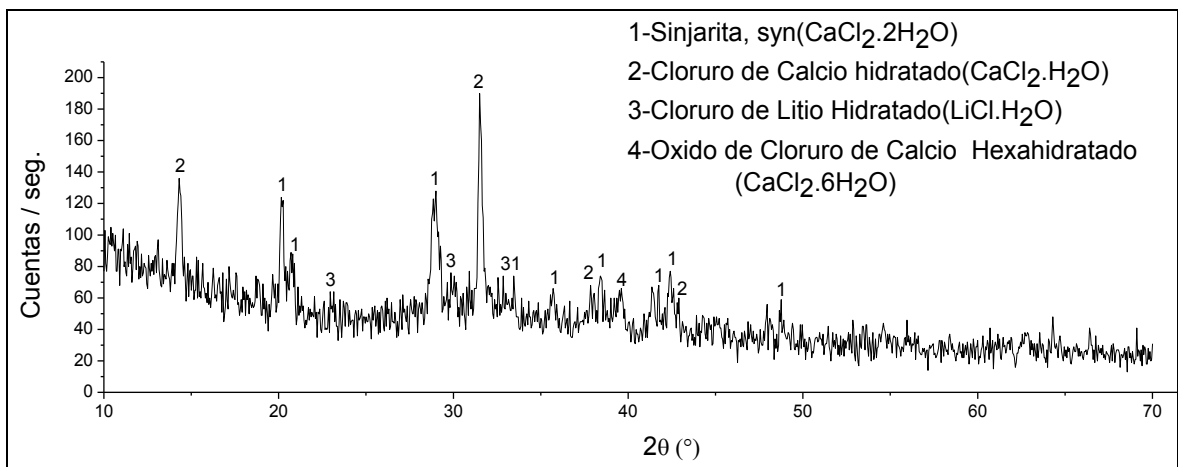


Figura 4.61. Calcinación isotérmica en nitrógeno 1000°C-75 minutos (sobrenadante).

En el primer difractograma se puede apreciar que la fase Anortita sigue apareciendo, además comienza a visualizarse la fase Kyanita, también se observa la presencia de Cristobalita. En el segundo difractograma aparece la fase Sinjarita y el cloruro de litio hidratado.

Siguiendo la misma metodología se procede a comparar los difractogramas realizados a 900°C, en este caso es posible observar la aparición de otros compuestos no detectados en las tres calcinaciones anteriores. Con respecto a la fase Anortita se puede apreciar que se encuentra con bajas intensidades y la fase Wollastonita a 75 minutos no es vista, implicaría menor presencia en los residuos en ambos casos cualitativamente hablando.

Las fichas utilizadas en los difractogramas durante todo este capítulo se detallan en el anexo 7.

A continuación se detallan los análisis por SEM y EDS respectivos.

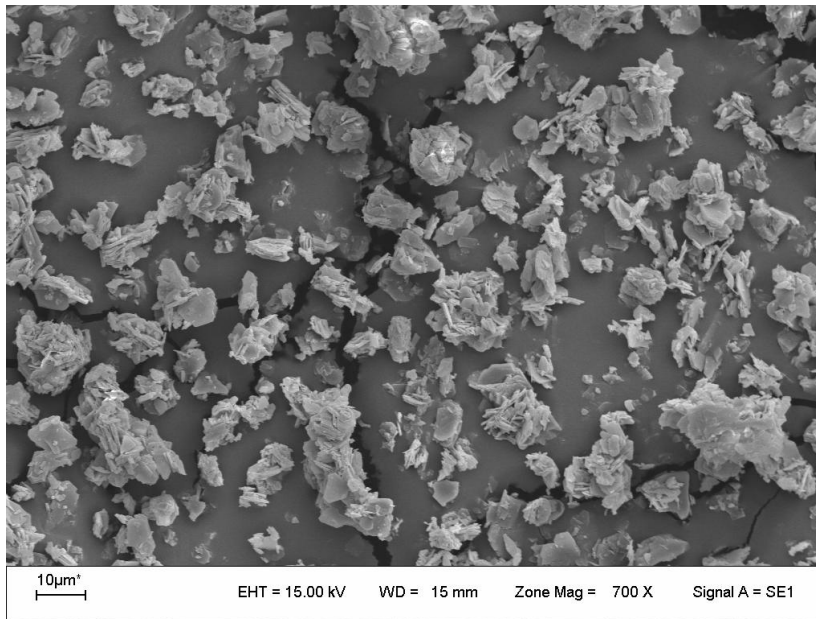


Figura 4.62. Vista general de la micrografía

Se observan partículas de diferente tamaño y de morfología irregular. En este caso las estructura laminares son distinguibles.

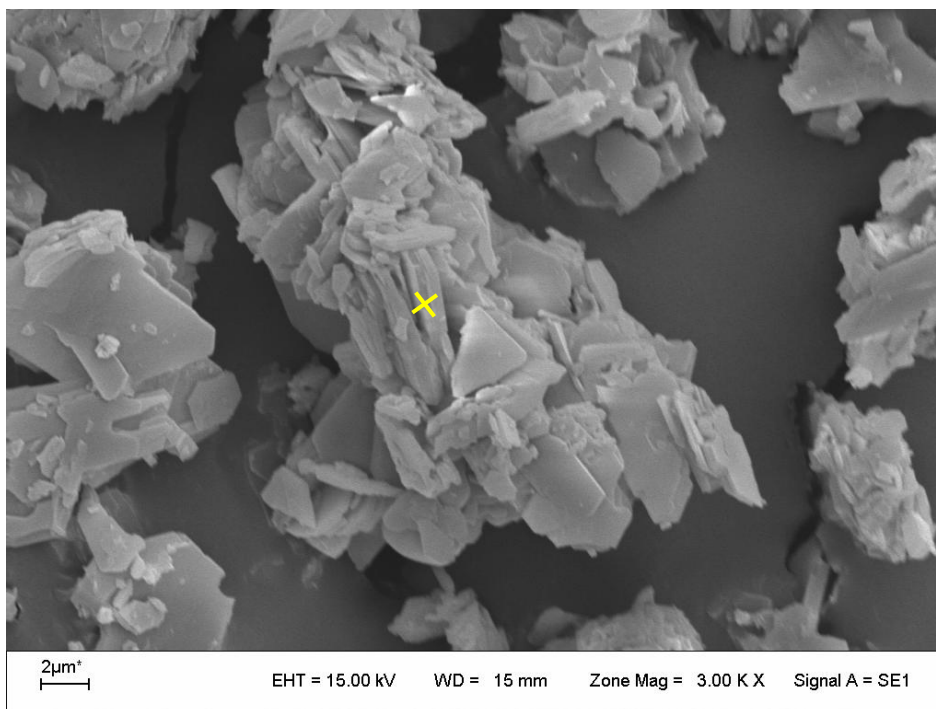


Figura 4.63. Vista detallada de una parte de la micrografía general (T: 1000°C, t: 75 min.)

Esta partícula de morfología irregular está compuesta por láminas ordenadas al azar. Los valores de las relaciones Al/Ca y O/Ca (Tabla 4.14) indicarían que la partícula está

compuesta por Anortita principalmente. Las partículas parecen haber crecido un poco más o haberse fusionado.

Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	28.92	43.26	0.58	1.60	0.36	0.68
Al	19.07	16.91				
Si	34.33	29.26	O/Ca			
	17.69	10.56	4.09			
Total	100	100				

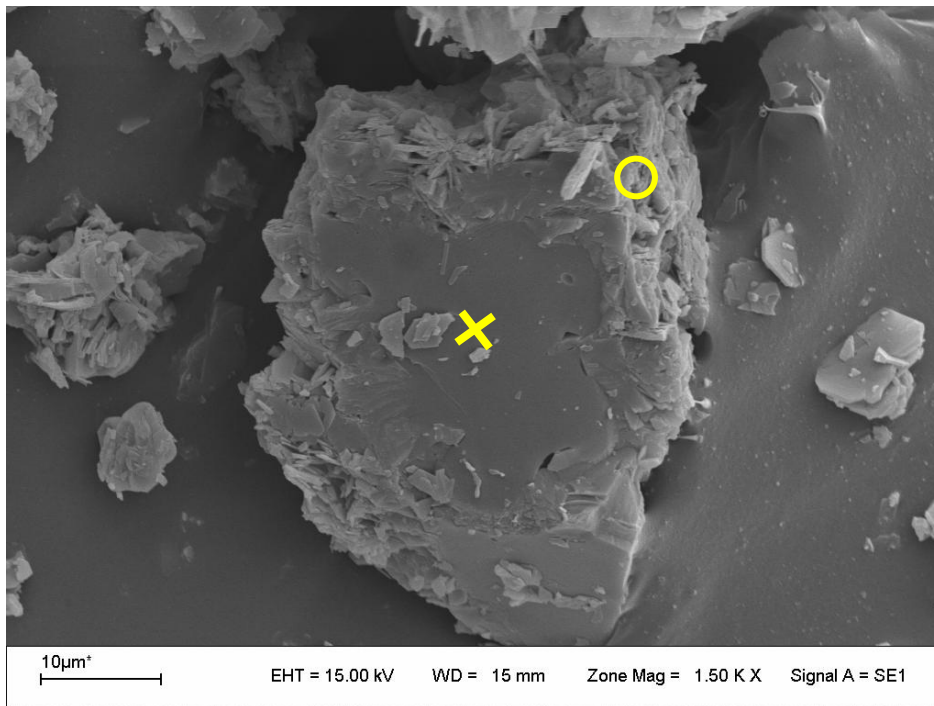


Figura 4.64. Vista detallada de una parte de la micrografía general (T: 1000°C, t: 75 min.)

Esta partícula presenta morfología irregular, su superficie es prácticamente lisa. El estudio EDS sobre la superficie donde indica la cruz (Tabla 4.15) indicaría que está compuesta por un silicato de calcio. Los resultados que se muestran en tabla 4.16 indicarían que se trata de una partícula cristobalita segregada.

Tabla 4.15. Símbolo: cruz (Análisis EDS)

Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	22.52	37.92	-	-	0.86	0.88
Si	34.86	33.43	O/Ca			
Ca	42.62	28.65	1.32			
Total	100	100				

Tabla 4.16. Símbolo: círculo (Análisis EDS)

Elemento	Wt %	At %	Al/Si	Al/Ca	Ca/Si	Si/O
O	31.11	44.21	-	-	-	1.26
Si	68.89	55.79				
Total	100	100				

En base a todo lo visto anteriormente se puede decir que la fase β -Espodumeno ya no se registra a los 900°C, 75 minutos. Esto significa que el grado de reacción de β -Espodumeno es elevada, a tal medida que no puede apreciarse en los difractogramas, significa que este sería el reactivo limitante porque a calcinaciones mayores sigue apreciándose la presencia del cloruro de calcio dihidratado.

La fase Anortita comienza a aparecer a los 700°C y 30 minutos, esto indica que se está produciendo el reemplazo de litio por el calcio, significa que en este rango es efectiva la volatilización del litio como cloruro de litio, pero aún no puede visualizarse en los difractogramas.

La fase Wollastonita comienza a visualizarse a 700°C y 120 minutos.

La reacción de desplazamiento experimental propuesta en base a todos los resultados detallados es:



La misma es igual a la descrita en las calcinaciones en oxígeno. Se aprecia que la presencia de nitrógeno favorece este tipo de reacción, la cual predomina en el rango de temperatura estudiado.

La presencia de otras fases comienza a observarse a los 1000°C y 30 minutos. Esto nos dice que se deben estar produciendo reacciones paralelas que no están involucradas con

la formación del cloruro de litio. También se puede ver con claridad en los sobrenadantes de todos los difractogramas la presencia de cloruro de calcio con distintos tipos de hidrataciones.

El cloruro de litio se ha volatilizado completamente a los 1000°C y 30 minutos.

4.1.2.3-Resultado de las conversiones de litio expresadas en óxido de litio

Luego de calcular la masa de óxido de litio presente en la masa final, aquella que se obtuvo luego de la calcinación, solo restaba determinar el porcentaje de pérdida de litio en la muestra expresado en óxido de litio.

Para tal fin se utilizó la siguiente ecuación con el correspondiente ejemplo empleado en el capítulo anterior

$$\%Conv(Li_2O) = \frac{[(mLi_2O(MI) - mLi_2O(MF))]}{mLi_2O(MI)} \times 100\% = \frac{(0,0164 - 0,0024)g}{0,0164 g} \times 100\% = 85,37\%$$

Donde:

MI: masa inicial

MF: masa final

En la siguiente tabla se detalla los resultados obtenidos

Referencias

MI: masa inicial

MF: masa final

Muestra	T: temperatura de calcinación(°C) , t: tiempo de calcinación(minuto)	Masa de Li ₂ O contenido en la MI(g)	Masa de Li ₂ O contenido en la MF(g)	Porcentaje de conversión expresada en Li ₂ O (%)
1	T: 700, t: 30	0,0164	0,0024	85,37
2	T:700, t:120	0,0164	0,0032	80,49
3	T:800, t: 30	0,0165	0,0019	88,48
4	T:800, t: 120	0,0165	0,0025	84,85
5	T:900, t: 30	0,0164	0,0033	79,88
6	T:900, t: 120	0,0165	0,0023	86,06
7	T:1000, t : 75	0,0165	0,0024	85,45

En base a estos resultados se puede decir que la mayor pérdida de óxido de litio se produce a los 800°C y 30 minutos.

Estos parámetros son bastante buenos en comparación con otros ensayos similares realizados con el propósito de obtener litio por medio de la pirometalurgia e hidrometalurgia:

- “Estudio preliminar de la extracción de litio de Espodumeno mediante cloración”. Los ensayos isotérmicos de carbocloración en el reactor tubular y en atmósfera de Cl₂ puro mostraron que luego de 5 horas a 980 °C, se produjo un apreciable ataque del mineral β-Espodumeno con una pérdida de masa de mineral del 30%.(Barbosa et.al., 2010). En este caso a 800°C y a menor temperatura se aprecia un razonable ataque del mineral.
- “Extracción de litio a partir de Lepidolita por medio de calcinación en Ambiente provisto de cloro seguido de un proceso de lixiviación con agua”. A partir de la mezcla formada por Lepidolita, cloruro de calcio y cloruro de sodio con relación molar de 1 mol, 0,6 mol , 0,4 mol de cada compuesto respectivamente) calcinada a 880°C en un tiempo de 30 minutos se obtuvo cloruro de litio con una eficiencia de

extracción del 92,09 % (Qun-xuan, 2012). Si bien este valor es elevado en comparación con el obtenido en el presente trabajo es necesario considerar que en el presente trabajo la temperatura de calcinación es más baja y sólo se empleó un reactivo, lo que implica un beneficio económico.

- “Extracción de litio por sulfatación y tostación seguido de lixiviación con agua”. A partir de La mezcla formada por Lepidolita, sulfato de sodio, sulfato de potasio y óxido de calcio (con relación molar de 1mol, 0,5 mol, 0,1 mol, 0,1 mol de cada compuesto respectivamente) calcinada a 850°C en un tiempo de 30 minutos se obtuvo cloruro de litio con una eficiencia de extracción del 91,61 % (Qun-xuan, 2012). Si bien este valor es elevado en comparación con el obtenido en el presente trabajo es necesario considerar que la temperatura de calcinación es más baja y sólo se empleó un reactivo lo que implica un beneficio económico. Además se debe pensar que formar eutécticos demanda un mayor tiempo de preparación que utilizar mezclas con un solo reactivo.

De todo lo discutido en este capítulo es posible afirmar que el grado de selectividad en este trabajo es mayor que utilizando otro agente clorante u otros métodos.

Si bien existen impurezas de hierro y aluminio presentes en el mineral que pueden interferir en la extracción del litio, no son relevantes porque el porcentaje de extracción detallado ha sido elevado. Por otra parte el aluminio para ser clorado necesita de temperaturas más elevadas.

Según bibliografía consultada los resultados de los cálculos termodinámicos indican que la cloración de Al_4C_3 o Al_4O_4C posiblemente procede a una temperatura 1300° C bajo una presión de 5-50 Pa. Los resultados experimentales mostraron que el aluminio podría ser producido por la cloración de Al_4C_3 o Al_4O_4C y la descomposición de $AlCl_3$ (g) (Wenzhan et.al., 2011). Por lo tanto, se estima que no es posible la formación de cloruro de aluminio en el rango de temperatura estudiado.

Por otra parte, a la salida del reactor pudo apreciarse depositado cloruro de litio puro, esto se produjo porque parte del cloruro de litio, debido a su presión de vapor pudo abandonar la zona de reacción junto con la corriente gaseosa de nitrógeno, luego se depositó en las zonas frías del reactor (Figura 4.65).

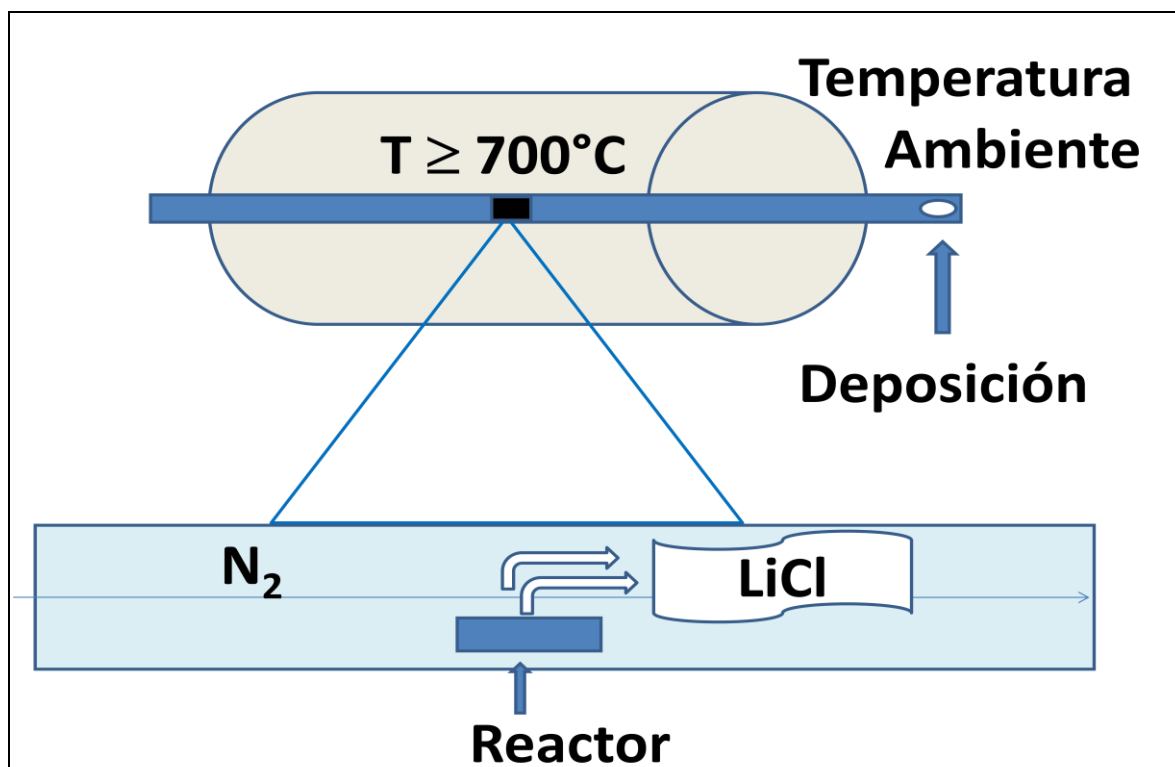


Figura 4.65. Esquema representativo de la volatilización del cloruro de litio.

Al final de todos los ensayos isotérmicos éste LiCl se fue acumulando, y finalmente recolectado para hacer una determinación por DRX.

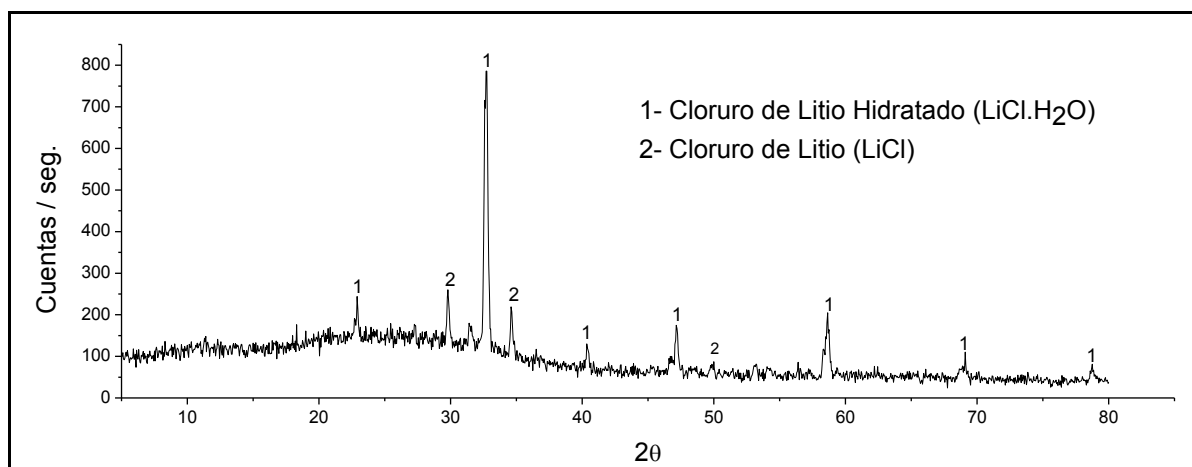


Figura 4.66. Difractograma del residuo encontrado en el reactor.

También se observó que el reactorcito utilizado sufrió un cambio en su estructura volviéndose quebradizo, una vez realizada las calcinaciones a temperaturas superiores. Por tal motivo el mismo se molió y luego se lo caracterizó mediante difracción de rayos x. Se puede apreciar que están presentes las siguientes fases de SiO_2 : cuarzo, cristobalita y keatita (figura 4.67).

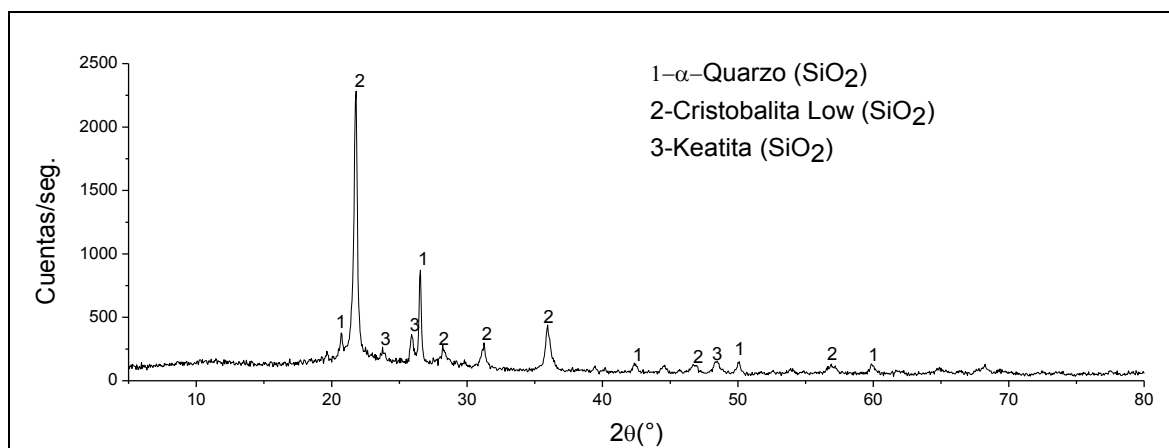


Figura 4.67. Diffractograma del reactorcito.

Se estima que el cuarzo del reactorcito ha sufrido un proceso de transformación polimórfica. Esto puede deberse a la presencia de metales tales como Li y Ca. La presencia de la fuente de Li puede provenir de los vapores de LiCl producto de la reacción de cloración del mineral. Zhao et al. ha demostrado experimentalmente que los vapores de Li catalizan la cristalización (transformación polimórfica) de la sílice amorfa (Zhao, 2007). Por lo tanto el reactor debería estar construido por un material refractario básico (por ej. MgO) o bien uno neutro (por ej. Al_2O_3) y no ácido como es el caso del SiO_2 .



Figura 4.68. Reactorcito molido

4.1.2.4. Estudio termodinámico

El estudio de la composición de equilibrio basado en la minimización de energía del sistema para el sistema Si:Al:Li:O:Ca:Cl considerando las especies presentes en la base de datos HCS Chemistry for Windows en sus fases sólido, líquido y gas, se realizó entre T ambiente y 1000 °C. Se tuvo en cuenta para el cálculo 1 kmol de CaCl_2 y 1 kmol de beta espodumeno. La siguiente figura muestra la composición de equilibrio de las especies predominantes, el resto de las especies poseen valores muy bajos. A partir de dicha figura se concluye lo siguiente:

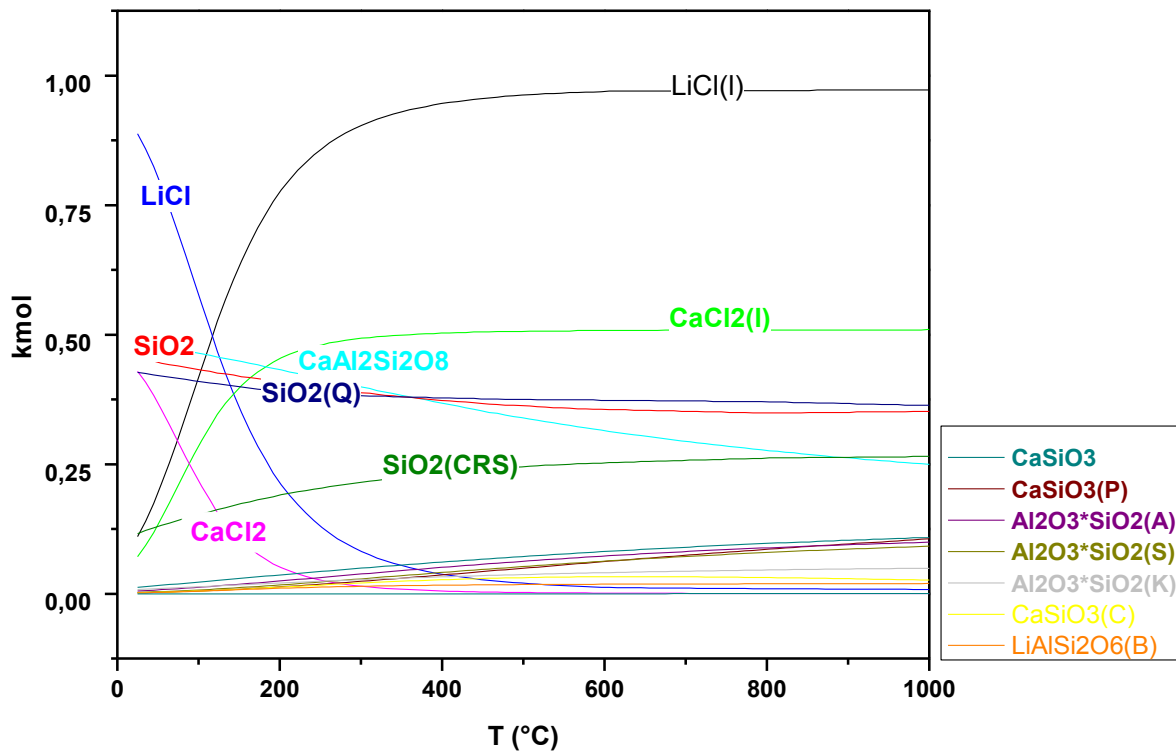
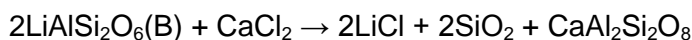


Figura 4.68. Estudio termodinámico.

- 1) El litio es termodinámicamente favorable en su reacción de cloración en todo el rango de temperatura estudiado, formando LiCl en su correspondiente fase según la temperatura.
- 2) Durante el proceso de cloración de litio con cloruro de calcio, se segrega sílice vítrea (SiO_2) y además se forma un silicato estable, anortita ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Así, la ecuación de la variación de la energía libre de Gibbs por mol de CaCl_2 (HSC, 2002) es:

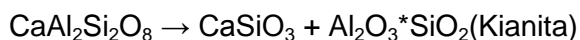


$$\Delta G^0 = 0.00539 (T) - 6.2755 \text{ (kcal/mol de CaCl}_2\text{)}$$



$$\Delta G^0 = -0.02548 (T) - 3.18466 \text{ (kcal/mol de CaCl}_2\text{)}$$

- 3) Se observa que Anortita además se podría estar descomponiendo en las fases Andalusita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2(\text{A})$), Silimanita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2(\text{S})$), o Kianita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2(\text{K})$) dependiendo de la temperatura, con predominio de la fase Andalusita y en las fases Wollastonita (CaSiO_3), Pseudowollastonita ($\text{CaSiO}_3(\text{P})$), o Ciclowollastonita ($\text{CaSiO}_3(\text{C})$) predominando la Wollastonita en el rango de temperatura estudiado. De esta manera, la estequiometría de la reacción y la ecuación de variación de la energía libre de Gibbs por mol de anortita es:



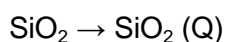
$$\Delta G^0 = 0,00596(T) + 5,18677 \text{ (kcal/mol de anortita)}$$

- 4) A su vez el cambio de fase de Kianita a Silimanita esta favorecido termodinámicamente en todo el rango de temperatura estudiado:

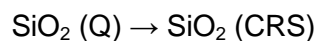


$$\Delta G^0 = -0,00228(T) + 0,65261$$

- 5) También se observa que las fases Cuarzo ($\text{SiO}_2 (\text{Q})$) y Cristobalita ($\text{SiO}_2 (\text{CRS})$) están en equilibrio. La sílice vítrea podría estar sufriendo un reordenamiento cristalino, transformándose a la fase cuarzo y a su vez el cuarzo en Cristobalita. A continuación se presenta la ecuación de variación de energía libre de Gibbs de estas transformaciones en el rango de temperatura estudiado:



$$\Delta G^0 = -0,000163(T) + 0,14357$$



$$\Delta G^0 = -0,000496 (T) + 0,77215$$

- 6) Se observa que el aluminio y el silicio no forman compuestos clorados en concentraciones apreciables en el rango de temperatura estudiado.

Los resultados experimentales obtenidos del análisis de difracción de rayos X de los residuos sólidos de cloración coinciden con lo estimado termodinámicamente:

- Se detectaron las fases de Anortita y Wollastonita. El LiCl fue identificado en el filtrado de los residuos sólidos.
- La fase Cristobalita fue observada recién a los 1000 °C.
- Mientras que a 900 y 1000 °C se observó la aparición de las fases Silimanita y Kianita, respectivamente.
- Se identificaron en el filtrado del residuo a 1000 °C picos de baja intensidad correspondientes al cloruro de aluminio.

Referencia:

HSC Chemistry for Windows, version 5.1, Outokumpu Research, 2002, Finland.

CAPÍTULO V
CONCLUSIONES

Las conclusiones generales del presente trabajo se indican a continuación:

CALCINACIONES EN OXÍGENO

- Las pérdidas de masa indicaron que la mejor relación de trabajo es la relación 1:2.
- Con respecto a los productos formados predomina la formación de silicatos en todas las condiciones de trabajo evaluadas.
- A 800°C se produce la extracción del litio, esto se justifica por la presencia de la fase Anortita.

CALCINACIONES EN NITRÓGENO

Calcinaciones no isotérmicas

- Se observa una curva de pérdida de masa con tres pendientes bien diferenciadas. La menor pendiente corresponde a la pérdida de agua y la mayor pendiente se atribuye a la pérdida de masa por volatilización de cloruro de litio.
- La presencia de Anortita indica que el litio se está volatilizando.

Calcinaciones isotérmicas

- Se obtuvieron resultados similares trabajando a temperaturas menores (700°C) con altos tiempos de exposición con aquellos alcanzados a mayor temperatura (900°C) con tiempo de exposición menores.
- En ambiente de nitrógeno se favorece la formación de aluminosilicatos como la Anortita.
- En condiciones de trabajo de 700°C y 30 minutos comienza a evidenciarse la volatilización del cloruro de litio por la presencia de Anortita.
- De acuerdo a los resultados obtenidos por absorción atómica es posible afirmar que la mayor eficiencia de extracción se produce a los 800°C y 30 minutos.
- Los resultados experimentales obtenidos presentan concordancia con el análisis termodinámico.
- Las calcinaciones en nitrógeno son favorables en comparación con las calcinaciones en oxígeno, esto se observa por la eliminación de reacciones paralelas que se producen en las calcinaciones en oxígeno. Las mismas no se observan en las calcinaciones en nitrógeno.
- La presencia de cloruro de litio puro depositado a la salida del reactor evidencia que este método de extracción de litio por cloración es ampliamente efectivo y selectivo.
- El cloruro de calcio detectado en los filtrados indica que se encuentra en exceso con respecto al mineral.

Perspectivas futuras

- Realizar ensayos similares en ambiente de nitrógeno empleando como agentes clorantes eutécticos conformados por cloruro de magnesio y cloruro de calcio, con un rango de temperatura similar al estudiado en el presente trabajo.
- Estudiar en profundidad las calcinaciones en condiciones no isotérmicas y comprobar la veracidad de cada una de las hipótesis propuestas, para tal fin es necesario contar con los recursos necesarios.
- Desarrollar un sistema propicio que soporte la corrosión que se genera cuando está presente el cloruro de calcio, de manera tal que el reactor donde se realizan los análisis térmicos no sufra modificaciones en su estructura.
- Diseñar un equipo que pueda recuperar el cloruro de litio volatilizado durante las calcinaciones, de manera tal que el proceso pueda ser aplicado a nivel industrial.
- Maximizar la eficiencia del método propuesto en el presente trabajo, cuando se trabaja en ambiente de oxígeno con el objeto de evitar las interferencias detectadas tales como las reacciones que evitan la formación del cloruro de litio.

Bibliografía

ANGELELLI, V., 1963. Yacimientos de minerales de litio de las provincias de San Luis y Córdoba, Informe N° 91, Comisión Nacional de Energía Atómica. Bs. As.

Arenas G.C, 2007. "Introducción a la hidrometalurgia". Universidad de Atacama, Copiapó, Chile.

C. L. Miranda, 2009. "Antecedentes para una Política Pública en Minerales Estratégicos: Litio (DE/12/09)". Comisión Chilena del Cobre (COCHILCO), Dirección de Estudios y Políticas Públicas. Registro de Propiedad Intelectual © N° 184.825.

Carter D., Mortland M. and Kemper W, 1986. "Specific Surface". American Society of Agronomy, pp. 413-423

D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, 2003. "Principios de análisis instrumental". Editorial McGraw Hill. 5º edición.

DUNN and VAN JAHNKE, 2005. "Cyclical vacuum chlorination processes including lithium extraction", WO094289A2, Patent.

E. L. Delgado, Agosto 1998. "Importancia de la investigación científico tecnológica en la metalurgia." Revista del instituto de investigación de la facultad de geología, minas, metalurgia y ciencias geográficas, Perú.

F. Genari. . 1998 Tesis Doctoral. Facultad de Ingeniería, UNLP.

Federación Internacional de Trabajadores de las Industrias Metalúrgicas (FITIM), Diciembre 1999. "Perspectiva de la Industria Metalúrgica Mundial". Instituto de Investigación Prognos de Basilea, Suiza.

G. Fraissler, M. Joller, T. Brunner, Obernberger, 2008. Influence of dry and humid gaseous atmosphere on the thermal decomposition of calcium chloride and its impact on the remove of heavy metals by chlorination. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.

Garrett, D., Handbook of lithium and natural calcium chloride. Their deposits, processing, uses and properties, 1st edn. 2004, Elsevier Ltd.

Gennari, F. C., Pasquevich, D. M.; 1996. Kinetics of the chlorination of hematite, Thermochemica Acta, 284, 325-339.

González, J. A. y Ruiz, M. del C.; 2006. Bleaching of kaolins and clays by chlorination of iron and titanium, Applied Clay Science, 33, 219-229.

Gupta, C.K., Chemical Metallurgy: Principles and Practice, 2003, Wiley-VCH , Weinheim.

HABASHI, F., 1997. Handbook of Extractive Metallurgy. Volumes I, II, III y IV. Wiley-VCH, Weinheim.

I. Wilkomirsky, 2008. "Extracción y refinación de metales no ferrosos: litio". Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Concepción.

J. Andrade Gamboa, 1994. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, UNLP..

L. Barbosa, G. Valente, M. del C. Ruiz y J. González, 2010. "Estudio preliminar de la extracción de litio de espodumeno mediante cloración". X Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales. Salta, Argentina.

L.I. Barbosa, G. Valente, R.P. Orosco, J. A. González, 2013. Lithium extraction from β -spodumene through chlorination with chlorine gas. International Journal of Mineral Processing.

Millas I.G., 2000. "La industria del litio en Chile". Dpto. de Ingeniería Química, Universidad de Antofagasta, Chile.

Orosco, R. P.; Perino, E.; Ruiz, M. del C.; González J. A., 2011. A thermogravimetric study of refractory clays chlorination, International Journal of Mineral Processing. 98, 195-201.

P. Lima, Agosto 2010. "Litio: el nuevo oro blanco". Muy interesante, num.298.

Pérez Gracia, María de la Vega; 2001. "Radar de subsuelo. Evaluación para aplicaciones en arqueología y en patrimonio histórico-artístico". Anexo 1. Tesis Doctoral, pp. 783-796

Rayner-Canham G., 2000. Química Inorgánica Descriptiva, 2da Edición. Editorial Pearson Prentice Hall.

ROCHA Castro E.; 2000.Principios básicos de espectroscopia; Editorial UACH, México , pág. 123-203.

Rosales D., 2010; "Síntesis y caracterización de Perovskitas del tipo $\text{La}_{1-x}\text{Ag}_x\text{MnO}_3$ ". Tesis de Licenciatura

S. Bustamante, S. Campusano, F. Muñoz, V. Ortega, E. Santoro, Prof. F. Acosta, 2012. "Litio: producción, demanda y precio". Universidad de Chile, Unidad de Formación General.

SQM, 2009. "SQM Lithium Resources and View of the Lithium Industry". Presentación de Patricio de Solminihac, Vice-Presidente Ejecutivo SQM S.A. En la Conferencia "Lithium Supply Markets Weinheim, Santiago.

Wenzhan Yu, Bin Yang, Fulong Zhu, Wenlong Jiang, Qinchun Yu, Baoqiang Xu, 2011. Investigation of chlorination process in aluminum production by carbothermic-chlorination reduction of Al_2O_3 under vacuum.Elsevier.com.

YAN Qun-xuan, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, WANG Jie-xi, GUO Hua-jun, HU Qi-yang, PENG Wen-jie, WU Xi-fei, 2012. Extraction of lithium from lepidolite using chlorination roasting water leaching process. Elsevier.

YAN Qun-xuan, LI Xin-hai, WANG Zhi-xing, WANG Jie-xi, GUO Hua-jun, HU Qi-yang, PENG Wen-jie, WU Xi-fei, 2012. Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching. International Journal of Mineral Processing.

Zhao, L.; Li, N.; Langner, A.; Steinhart, M.; Tan, T.; Pippel, E.; Hofmeister, H.; Tu, K.; Gösele, U.; 2007. Crystallization of Amorphous SiO₂ Microtubes Catalyzed by Lithium, Advanced Functional Materials, 17, 1952-1957.

ANEXOS

ANEXO 1: Cálculo de las composiciones estequiométricas (calcinaciones en O₂)

Masa molar de β-Espodumeno (LiAlSi₂O₆)= 186 g/mol.

Masa molar del cloruro de calcio dihidratado (CaCl₂·2H₂O)= 147g.

Masa molar del cloruro de calcio (CaCl₂)=111 g.

Preparación de la mezcla formada por un mol de β-Espodumeno y un mol del reactivo

La masa molar de la mezcla es de (186 +111 g): 297 g

En este caso se necesitó preparar 10 gramos de la mezcla.

Se calculó el peso de cloruro de calcio necesario:

$$\frac{\frac{111g}{mol} CaCl_2 \times 10 g mezcla}{297 g \frac{mezcla}{mol}} = 3,74 g CaCl_2$$

Pero el cloruro de calcio disponible estaba dihidratado, significa que era necesario calcular el pesaje real considerando la hidratación del cloruro de calcio, para este caso se utilizó la siguiente fórmula:

$$\frac{3,74 g CaCl_2 \times \frac{147 g}{mol} CaCl_2 \cdot 2H_2O}{\frac{111g}{mol} CaCl_2} = 4,953 g 2. CaCl_2H_2O$$

El siguiente paso fue calcular la cantidad de β-Espodumeno, la misma se calculó por diferencia de pesaje:

$$10g de la mezcla - 3,74 g de CaCl_2 = 6,26 g de \beta - Espodumeno$$

La mezcla final quedó conformada por 6,26g de β-espodumeno y 3,74 g de CaCl₂.

Es necesario aclarar que el cloruro de calcio dihidratado una vez pesado se lo dejó en una estufa de secado a una temperatura elevada donde perdió la hidratación, luego de este paso recién se procedió a la preparación de la mezcla. Este paso se realizó también en los próximos cálculos de esta tanda de calcinaciones en oxígeno.

Preparación de la mezcla formada por un mol de β -Espodumeno y dos moles del reactivo

La masa molar de la mezcla es de $(186 + 222 \text{ g})=408 \text{ g}$

En este caso se necesitó preparar 10 gramos de la mezcla.

Se calculó el peso de cloruro de calcio necesario:

$$\frac{\frac{222}{\text{mol}} \text{ g CaCl}_2 \times 10 \text{ g mezcla}}{408 \text{ g} \frac{\text{mezcla}}{\text{mol}}} = 5,44 \text{ g CaCl}_2$$

Pero el cloruro de calcio disponible estaba dihidratado, significa que era necesario calcular el pesaje real considerando la hidratación del cloruro de calcio, para este caso se utilizó la siguiente fórmula:

$$\frac{5,44 \text{ g CaCl}_2 \times \frac{147 \text{ g}}{\text{mol}} \text{ CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\frac{222 \text{ g}}{\text{mol}} \text{ CaCl}_2} = 7,21 \text{ g CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

El siguiente paso fue calcular la cantidad de β -Espodumeno, la misma se calculó por diferencia de pesaje:

$$10 \text{ g de la mezcla} - 5,44 \text{ g de CaCl}_2 = 4,56 \text{ g de } \beta - \text{Espodumeno}$$

La mezcla final quedó conformada por 4,56g de β -espodumeno y 5,44 g de CaCl_2 .

Preparación de la mezcla formada por un mol de β -Espodumeno y tres moles del reactivo

La masa molar de la mezcla es de $(186 + 333 \text{ g})=519 \text{ g}$

En este caso se necesitó preparar 10 gramos de la mezcla.

Se calculó el peso de cloruro de calcio necesario:

$$\frac{\frac{333 \text{ g}}{\text{mol}} \text{ CaCl}_2 \times 10 \text{ g mezcla}}{519 \text{ g} \frac{\text{mezcla}}{\text{mol}}} = 6,42 \text{ g CaCl}_2$$

Pero el cloruro de calcio disponible estaba dihidratado, significa que era necesario calcular el pesaje real considerando la hidratación del cloruro de calcio, para este caso se utilizó la siguiente fórmula:

$$\frac{6,42\text{g } CaCl_2 \times \frac{147\text{g}}{\text{mol}} CaCl_2 \cdot 2H_2O}{\frac{333\text{g}}{\text{mol}} CaCl_2} = 8,496\text{ g } CaCl_2 \cdot 2H_2O$$

El siguiente paso fue calcular la cantidad de β -Espodumeno, la misma se calculó por diferencia de pesaje:

$$10\text{g de la mezcla} - 6,42\text{ g de } CaCl_2 = 3,58\text{ g de } \beta - \text{Espodumeno}$$

La mezcla final quedó conformada por 3,58g de β -espodumeno y 6,42 g de $CaCl_2$.

ANEXO 2: Obtención de la masa final luego de la calcinación en oxígeno

Referencia

$$\text{Masa final} = [\text{Peso crisol} + \text{muestra calcinada (g)}] - [\text{peso crisol (g)}]$$

muestra	peso crisol+ muestra calcinada(g)	peso crisol (g)	masa final (g)
1	13,2303	12,4586	0,7717
2	12,486	11,7472	0,7388
3	12,1694	11,4317	0,7377
4	13,1836	12,4585	0,7251
5	12,4978	11,753	0,7448
6	12,169	11,4109	0,7581
7	13,1756	12,466	0,7096
8	12,4978	11,751	0,7468
9	12,1393	11,4075	0,7318
10	22,8304	22,1395	0,6909
11	18,4777	17,8298	0,6479
12	20,0226	19,3855	0,6371
13	22,7945	22,1442	0,6503
14	18,4411	17,8221	0,619
15	19,9838	19,384	0,5998
16	22,7582	22,1543	0,6039
17	18,419	17,8207	0,5983
18	20,0033	19,3846	0,6187
19	31,952	31,0722	0,8798
20	33,3148	32,7911	0,5237
21	21,8047	21,3297	0,475
22	30,8356	30,2997	0,5359
23	33,3342	32,7905	0,5437
24	21,8765	21,3174	0,5591
25	30,8202	30,4949	0,3253
26	33,3839	32,8732	0,5107
27	21,8813	21,3378	0,5435

ANEXO 3

CLORURO DE CALCIO

(CALCIUM CHLORIDE)

PROPIEDADES FÍSICO QUÍMICAS

Propiedades físicas

Estado de agregación Sólido

Apariencia sólido blanco o incoloro

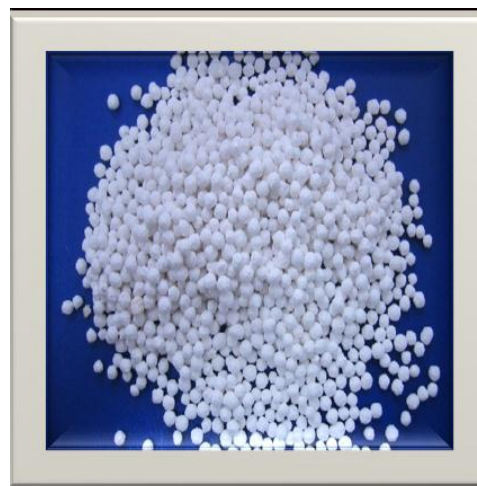
Densidad 2150 kg/m³; 2,15 g/cm³

Masa molar 110,99 g/mol

Punto de fusión 1045,15 K (772 °C)

Punto de ebullición 2208,15 K (1935 °C)

Estructura cristalina octaédrico, rutilo deformado



Propiedades químicas

Presenta alta solubilidad en agua 74,5 g/100 ml (20 °C).

Una de las principales características del Cloruro de Calcio es la de ser un compuesto higroscópico (absorbe humedad del aire y materiales), deliquescente (es capaz de disolverse en la humedad que absorbe) y que forma soluciones con bajo punto de congelamiento. Estas características permiten que sea utilizado en diversas operaciones asociadas al control de humedad y como agente anticongelante. El Cloruro de Calcio tiene importantes aplicaciones químicas y biológicas relacionadas principalmente con el aporte de calcio que puede hacer.

Fuentes: Dakinperú.com, http://www.barmexinc.com/cloruro_de_calcio.html

ANEXO 4: Cálculo de las composiciones estequiométricas (calcinaciones en N₂)

Masa molar de β-Espodumeno (LiAlSi₂O₆)= 186 g/mol.

Masa molar del cloruro de calcio dihidratado (CaCl₂·2H₂O)= 147g.

Masa molar del cloruro de calcio (CaCl₂)=111 g.

Preparación de la mezcla formada por un mol de β-Espodumeno y dos moles del reactivo

La masa molar de la mezcla es de (186 g + 222 g)=408 g

En este caso se necesitó preparar 50 gramos de la mezcla.

Se calculó el peso de cloruro de calcio necesario:

$$\frac{\frac{222\text{g}}{\text{mol}} \text{ CaCl}_2 \times 50\text{g mezcla}}{408 \text{ g} \frac{\text{mezcla}}{\text{mol}}} = 27,20 \text{ g CaCl}_2$$

Pero el cloruro de calcio disponible estaba dihidratado, significa que era necesario calcular el pesaje real considerando la hidratación del cloruro de calcio, para este caso se utilizó la siguiente fórmula:

$$\frac{27,20 \text{ g CaCl}_2 \times \frac{147 \text{ g}}{\text{mol}} \text{ CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}}{\frac{222\text{g}}{\text{mol}} \text{ CaCl}_2} = 36,02 \text{ g CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

El siguiente paso fue calcular la cantidad de β-Espodumeno, la misma se calculó por diferencia de pesaje:

$$50 \text{ g de la mezcla} - 27,20 \text{ g de CaCl}_2 = 22,8 \text{ g de } \beta - \text{Espodumeno}$$

La mezcla final quedó conformada por 22,8 g de β-espodumeno y 27,20 g de CaCl₂.

Esta mezcla madre se empleó para las calcinaciones no isotérmicas e isotérmicas y cada vez que fue utilizada posteriormente se la guardó en una estufa de secado con una temperatura de 70°C, para que la mezcla no se hidratara. En este caso también se tomó en cuenta el peso del reactivo hidratado para la preparación de la mezcla, luego fue puesta en dicha estufa de sacado.

ANEXO 5: Obtención de la masa final luego de las calcinaciones en nitrógeno

Referencia

$$\text{Masa final} = [\text{Peso reactor} + \text{muestra calcinada (g)}] - [\text{peso reactor(g)}]$$

Calcinaciones no isotérmicas en nitrógeno

muestra	peso reactor+ muestra calcinada(g)	peso reactor (g)	masa final (g)
1	3,9193	3,4213	0,498
2	3,9113	3,421	0,4903
3	3,9076	3,4211	0,4865
4	3,9149	3,4319	0,483
5	3,8074	3,3164	0,491
6	3,9009	3,4208	0,4801
7	3,8988	3,4209	0,4779
8	3,8953	3,4293	0,466
9	3,8795	3,432	0,4475
10		4 3,2714	0,4257

Calcinaciones isotérmicas en nitrógeno

muestra	Peso reactor+ muestra calcinada(g)	peso reactor (g)	masa final (g)
1	4,0132	3,5452	0,468
2	4,0101	3,5457	0,4644
3	3,9976	3,5485	0,4491
4	4,0105	3,5535	0,457
5	3,9994	3,569	0,4304
6	4,0044	3,5826	0,4218
7	4,0286	3,5835	0,4451
8	4,0308	3,5882	0,4426
9	4,0309	3,6053	0,4256
10	4,0564	3,615	0,4414
11	3,9505	3,5481	0,4024

ANEXO 6: Obtención de la masa final luego de las calcinaciones en nitrógeno para conversión en óxido de litio

Referencia

$$\text{Masa final} = [\text{Peso reactor} + \text{muestra calcinada (g)}] - [\text{peso reactor(g)}]$$

muestra	peso reactor+ muestra calcinada(g)	peso reactor (g)	masa final (g)
1	4,0566	3,6293	0,4273
2	3,6639	3,26	0,4039
3	4,0384	3,6117	0,4267
4	4,0062	3,6167	0,3895
5	3,6819	3,267	0,4149
6	3,6337	3,2839	0,3498
7	3,6338	3,2887	0,3451

ANEXO 7: JCPD de las fichas utilizadas en los difractogramas

Calcinaciones en oxígeno

- 1) Anortita [00-020-0020]
- 2) β -Espodumeno [01-074-1106]
- 3) Wollastonita [00-002-0506]
- 4) CaSiO_3 [01-084-0655]
- 5) Grosularia [01-073-2372]
- 6) Pseudoeucryptita [01-023-2328]
- 7) Cuarzo [00-003-0427]
- 8) Gehlenita,syn [01-079-1725]
- 9) Silimanita [01-074-0274]

Calcinaciones en nitrógeno

Calcinaciones no isotérmicas

- 1) Sinjarita ,syn [01-071-2058]
- 2) β -Espodumeno [00-001-0989]

Calcinación no isotérmica (700°C/1000°C)

- 1) Sinjarita, syn [00-001-0989]
- 2) β -Espodumeno [01-074-1106]
- 3) Anortita [00-002-0537]
- 4) LiCl [01-089-3611]
- 5) Grosularia [01-072-1251]
- 6)
- 7) Wollastonita [01-073-1110]

Calcinaciones isotérmicas

- 1) Sinjarita, syn [00-001-0989]
- 2) β -Espodumeno [01-076-0921]
- 3) Anortita [00-041-1486]
- 4) Silicato de Aluminio y litio [01-080-1560]
- 5) Wollastonita [01-073-1110]
- 6) Silicato de aluminio y litio [00-053-1278]
- 7) Silimanita [01-088-0893]
- 8) Trydimita [01-075-1323]
- 9) Cristobalita [01-077-1316]
- 10) LiCl [00-004-0664]
- 11) Kyanita [01-083-1569]

Sobrenadantes

- 1) Sinjarita [01-070-0385]
- 2) Cloruro de calcio hidratado [00-001-1104]
- 3) Cloruro de litio (00-002-0640), cloruro de litio hidratado perteneciente a la calcinación efectuada a 800°C y 75 minutos -120 minutos [01-073-1273], hidróxido de cloruro de litio perteneciente a la calcinación efectuada a 900°C y 120 minutos [00-052-1159]
- 4) Cloruro de calcio hexahidratado [00-002-0298]