

## **EXTRACCIÓN DE Li DESDE $\alpha$ -ESPODUMENO MEDIANTE ACTIVACIÓN MECÁNICA Y LIXIVIACIÓN A BAJA TEMPERATURA EXTRACTION OF Li FROM $\alpha$ -SPODUMENE BY MECHANICAL ACTIVATION AND LOW-TEMPERATURE LEACHING**

Rosales, G.<sup>1,2</sup>, Matteuci N.<sup>1</sup>, Resentera, A.<sup>1</sup>, Wuilloud, R.<sup>2</sup>, Rodriguez, M.<sup>1</sup>, Esquivel, M.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Laboratorio de Metalurgia Extractiva y Síntesis de Materiales (MESiMat), Instituto Interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Padre Contreras 1300, CP 5500, Mendoza, Argentina

<sup>2</sup>Laboratorio de Química Analítica para la investigación y el Desarrollo (QUIANID), Instituto interdisciplinario de Ciencias Básicas (ICB), UNCUYO-CONICET, FCEN, Padre Contreras 1300, CP 5500, Mendoza, Argentina.

<sup>3</sup>Centro Atómico Bariloche, CNEA-CONICET, Av. Bustillo km 9.5, CP 8400, Bariloche, Argentina.

<sup>4</sup>UNCo-Bariloche, Quintral 1250, CP 8400, Bariloche, Argentina.

Contacto: gd\_rosales@hotmail.com.

### **RESUMEN**

En este trabajo se estudió la extracción de litio desde  $\alpha$ -espodumeno mediante activación mecánica con NaF y lixiviación con solución de NaF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a bajas temperaturas ( $\leq 90^\circ\text{C}$ ). Los parámetros operativos investigados fueron: tiempo de activación mecánica, temperatura de reacción y tiempo de lixiviación. El efecto de los parámetros del proceso en la eficiencia de la extracción de litio fue estudiado mediante metodología de superficie de respuesta basada en un diseño *D*-optimal. Los resultados indicaron que el tiempo de molienda, la temperatura y el tiempo de lixiviación tuvieron un efecto positivo en la extracción de litio. La temperatura, el tiempo de lixiviación y su interacción tuvieron un mayor efecto en la extracción de litio. El valor óptimo de extracción de Li alcanzado fue del 81% trabajando con una muestra activada 600 min, y una temperatura y tiempo de lixiviación de 90°C y 240 min, respectivamente.

**Palabras Clave:** litio, espodumeno, activación mecánica, metodología de superficie de respuesta, lixiviación.

### **ABSTRACT**

In this work, the extraction of lithium from  $\alpha$ -spodumene by mechanical activation with NaF and leaching with a NaF / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at low temperatures ( $\leq 90^\circ\text{C}$ ) was studied. The operational parameters investigated were: mechanical activation time, reaction temperature and leaching time. The effect of the process parameters on the efficiency of Li extraction was studied using the response surface methodology based on a *D*-optimal design. The results indicated that milling time, temperature, and leaching time had a positive effect on lithium extraction. Temperature, leaching time and their interaction had a greater effect on lithium extraction. The optimal Li extraction value was 81% working with an activated sample 600 min, and a temperature and leaching time of 90 ° C and 240 min, respectively.

**Keywords:** lithium, spodumene, mechanical activation, response surface methodology, leaching.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente, el único proceso aplicado a escala industrial para la extracción de Li es la digestión ácida con ácido sulfúrico concentrado a altas temperaturas, luego de realizar un cambio de fase del mineral espodumeno mediante calcinación (1000°C). Este proceso es costoso y genera grandes cantidades de pasivos ambientales [1]. En los últimos años se desarrollaron tecnologías hidrometalúrgicas eficientes para la extracción de Li a partir de pegmatitas mediante el uso de ácido fluorhídrico (HF) como agente lixivante. La capacidad de este ácido para romper los enlaces Si-O en los silicatos, favorece ampliamente la disolución de minerales refractarios en condiciones menos energéticas [3].

El estudio del efecto de cada parámetro operativo a través del análisis univariado es una estrategia eficaz para correlacionar la causa y efecto sobre el proceso extractivo. Sin embargo, este proceso requiere un tiempo experimental elevado y un elevado conjunto de ensayos para la optimización. Una forma más eficiente de realizar esta tarea es el diseño multivariado de experimentos (DOE). Esta estrategia ofrece múltiples ventajas en el estudio de los parámetros operativos, tales como la disminución del tiempo de análisis y recursos, y facilita la recopilación de grandes cantidades de información minimizando el número de experimentos. Además, el uso de DOE y metodología de superficie de respuesta (RSM) permite determinar los factores significativos del proceso, revelar sus interacciones, obtener modelos matemático-estadísticos con gran capacidad predictiva y mejorar el proceso de desempeño optimizando los parámetros operativos [6].

En este trabajo se propone la extracción de Li a partir de  $\alpha$ -espodumeno, previamente activado mecánicamente con NaF, utilizando una solución de NaF-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como agente lixivante realizando el proceso a baja temperatura ( $\leq 90^\circ\text{C}$ ). Para modelar los efectos de los tres parámetros del proceso, tiempo de molienda, temperatura y tiempo de lixiviación en la eficiencia de extracción de Li, se empleó un diseño *D*-optimal y RSM para modelar los efectos. Finalmente, los valores de extracción óptimos se determinaron utilizando la función de deseabilidad.

## EXPERIMENTAL

### Materiales

El mineral utilizado fue  $\alpha$ -espodumeno proveniente de la mina “Las Cuevas” ubicada en San Martín, provincia de San Luis, Argentina con un contenido de Li<sub>2</sub>O del 3.01% (p/p). Para la preparación de las mezclas, se empleó NaF, Alkemit 99,1% (p/p). En la Figura 1 se muestra un difractograma de la mezcla mineral/NaF sin activación mecánica.

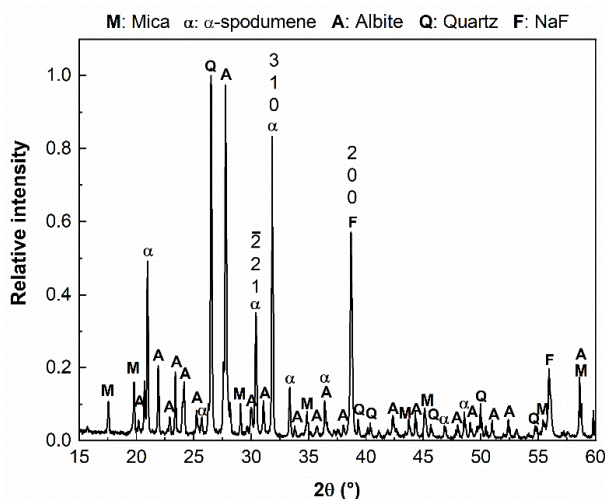


Figura 1. Difractograma de la mezcla de partida  $\alpha$ -espodumeno/NaF.

En el difractograma presentado en la Figura 1 se detecta el mineral espodumeno en su fase alfa (PDF 01-071-1063). Además, se observan las fases de mica (PDF 01-070-1869), albita (PDF 01-076-1819) y cuarzo (PDF 01-078-2315) como parte de la ganga. También se detecta la fase NaF que coincide con el patrón de difracción PDF 01-073-1922.

Para los ensayos de lixiviación se utilizó H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Alkemit al 98% (p/p).

### Equipamiento

Las muestras y los reactivos sólidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX) utilizando un equipo PANalytical Empyrean, Cu-K $\alpha$  operado a 40 kV y 30 mA. Los difractogramas experimentales se ajustaron con el software X'pert High Score 2.1.2.

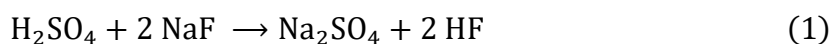
Los experimentos de lixiviación se realizaron en un recipiente abierto de PVC de 500 mL, equipado con agitación magnética y en un baño termostático de aceite.

La determinación de Li se realizó mediante fotometría de llama en un equipo Crudo Caamaño, Ionometer Alfanumérico.

### Procedimiento

Para los ensayos experimentales se prepararon mezclas de  $\alpha$ -espodumeno:NaF con relación molar Li:Na 1:2, respectivamente, en un mortero de cerámica durante 5 minutos. Posteriormente, cada mezcla fue colocada en un molino planetario (Retsch 100) con cámara y bolas de acero inoxidable, en atmósfera de aire. Se estudiaron varios tiempos de molienda que van desde 15 a 600 minutos a una velocidad de rotación constante de 500 rpm.

Luego las muestras activadas fueron sometidas a los ensayos de lixiviación. Para cada prueba, se colocaron 0.6 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.66 g de NaF y 50 mL de agua destilada. La solución obtenida fue calentada en un baño de aceite con agitación (400 rpm) hasta que alcanzó la temperatura de trabajo final (25 – 90 °C). Para generar HF in situ, las cantidades de NaF y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> añadidas en los ensayos de lixiviación se calcularon en base a las ecuaciones (1) y (2) [3].



Una vez alcanzada la temperatura deseada se añadieron 50 mg de la mezcla  $\alpha$ -espodumeno/NaF activada a la solución lixivante. A partir de ese momento se midió el tiempo de reacción. Una vez finalizado el experimento se filtró y el sólido se secó a 75°C.

El porcentaje de extracción de Li se calculó de acuerdo a la ecuación (3) donde Li<sub>m</sub> es la cantidad de Li presente en el mineral y Li<sub>s</sub> es la cantidad de Li presente en la solución una vez finalizada la lixiviación.

$$X\% = \frac{\text{Li}_s}{\text{Li}_m} \times 100 \quad (3)$$

Se utilizó un diseño *D-Optimal* para obtener un modelo matemático predictivo que describa el proceso, revele una correlación entre las variables independientes (factores) y las variables dependientes (respuesta) y optimice la extracción de Li.

Los parámetros operativos de los experimentos fueron temperatura (25-90°C), tiempo de lixiviación (5-240 min) y tiempo de molienda (15-600 min). Los experimentos de lixiviación se diseñaron utilizando el software Design Expert 12 y consistieron en 18 ensayos.

**RESULTADOS**

Los resultados experimentales obtenidos se analizaron estadísticamente mediante análisis ANOVA. Los resultados se presentan en la Tabla 1. Los valores  $p$  indican que el modelo 2FI es significativo, la ecuación para la extracción de Li en términos de factores reales es:

$$Li \% = -5.43261 + 0.118015 T - 0.042853 L_t + 0.028305 M_t + 0.003262 T L_t \quad (4)$$

El análisis ANOVA indica que la interacción T,  $L_t$ ,  $M_t$  y  $TL_t$  son términos de modelo significativos para un alfa de 0.05. resultados experimentales.

Tabla 1. Datos análisis ANOVA para la extracción de Li (%).

	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor F	Valor $p$	
<b>Modelo</b>	10706,57	4	2676,64	1430,30	< 0,0001	Significativo
<b>T</b>	3501,37	1	3501,37	1871,01	< 0,0001	
<b><math>L_t</math></b>	3466,84	1	3466,84	1852,55	< 0,0001	
<b><math>M_t</math></b>	634,42	1	634,42	339,01	< 0,0001	
<b><math>TL_t</math></b>	1119,73	1	1119,73	598,34	< 0,0001	
<b>Residual</b>	24,33	13	1,87			
<b>F. de ajuste</b>	22,01	10	2,20	2,85	0,2105	No significativo
<b>Error puro</b>	2,32	3	0,7723			
<b>Cor Total</b>	10730,90	17				
<b><math>R^2</math></b>	0,9977					
<b><math>R^2</math> ajustado</b>	0,9970					
<b><math>R^2</math> predicho</b>	0,9957					

Los valores  $R^2$  (0,9977) y  $R^2$  ajustados (0,9970) están en un acuerdo razonable entre ellos, lo que demuestra que este modelo tiene una buena capacidad predictiva de la respuesta.

Los gráficos de superficie de respuesta obtenidos de las ecuaciones del modelo se presentan en la Figura 2. Los resultados se representan para dos variables seleccionadas, mientras que una variable se mantiene constante en un nivel intermedio.

La Figura 2 muestra que el tiempo de molienda, la temperatura y el tiempo de lixiviación tienen un efecto positivo en la extracción de litio. Los parámetros T y  $L_t$  tienen el mayor efecto. Estos resultados coinciden con los reportados en trabajos anteriores [3,4], donde se observa que al aumentar la temperatura y el tiempo de reacción, aumenta tanto la reactividad de los sólidos como el contacto mineral/medio lixivante, favoreciendo la reacción de extracción.

Además, la interacción entre la temperatura y el tiempo de lixiviación tiene un efecto conjunto positivo (término  $TL_t$  en la ecuación (6)) que se observa como una superficie cuadrática en la Figura 2 (a)). Este efecto podría deberse a que un aumento de temperatura favorece la

generación de HF (reacción 1), lo que aumenta la concentración de HF en un período más corto, favoreciendo la disolución del mineral.

Las Figuras 2 (b) y 2 (c) muestran tendencias lineales, lo que significa que no hay interacción entre los factores. En ambas figuras se puede ver que la extracción de Li aumenta con el aumento del tiempo de molienda. A medida que el tiempo de molienda es mayor, el tamaño de cristalita del mineral disminuye y la deformación en la estructura aumenta [5]. Estos efectos producen tanto una mayor reactividad del sólido como una mejora en los valores de extracción de Li [7].

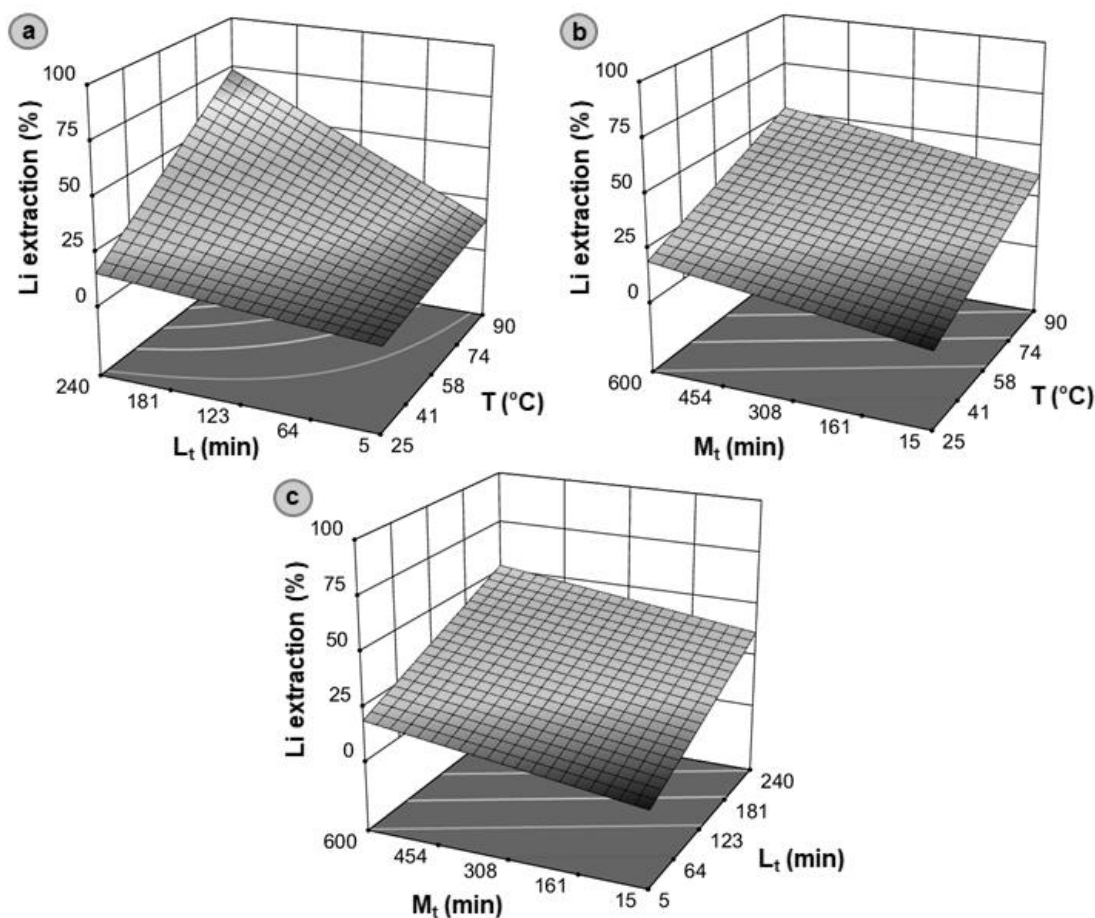


Figura 2. Gráfico de superficie de respuesta para la extracción de Li en función de (a) tiempo y temperatura de lixiviación, (b) tiempo y temperatura de molienda y (c) tiempo de molienda y tiempo de lixiviación.

Las condiciones óptimas de temperatura, tiempo de lixiviación y tiempo de molienda sugeridas por el modelo (temperatura, 90 ° C; tiempo de lixiviación, 240 min y tiempo de molienda, 600 min), predicen una extracción de litio del  $82,3 \pm 3,5\%$  con una deseabilidad de 0,994. Para confirmar estas predicciones se realizaron ensayos en dichas condiciones por triplicado, obteniendo una extracción de litio del  $81,2 \pm 3,0\%$ , lo que confirmó los resultados predichos. Finalmente, teniendo en cuenta la ecuación del modelo (4), el proceso podría adaptarse a diferentes requisitos técnicos y económicos. Por ejemplo, el modelo predice que el tiempo de activación mecánica se puede reducir en 180 min, obteniendo extracciones de Li de  $77,2 \pm 2,1\%$ .

## CONCLUSIONES

En este trabajo se analizó la activación mecánica de la  $\alpha$ -espodumeno con NaF seguida de lixiviación con mezclas de NaF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La optimización del proceso se realizó mediante DOE y RSM para obtener un modelo predictivo de todo el dominio experimental. El modelo de superficie de respuesta se validó y optimizó estadísticamente utilizando la función de deseabilidad.

Se determinó que el tiempo de molienda, la temperatura, el tiempo de lixiviación y la interacción de los dos últimos tienen un efecto positivo en la extracción de litio. La condición óptima (temperatura, 90 ° C; tiempo de lixiviación, 240 min y tiempo de molienda, 600 min) sugerida por el modelo predice una extracción de litio de  $82,3 \pm 3,5\%$  con una deseabilidad de 0,994. La prueba de confirmación coincidió con este resultado logrando una extracción de litio de  $81,2 \pm 3,0\%$ .

Los resultados obtenidos, muestran las bondades del uso de la metodología de superficie de respuesta, que optimiza los tiempos experimentales y por ende de inversión económica y da por resultado una predicción acertada del resultado experimental buscado.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la UNCo PI B202-2017 y a la SIIP-UNCuyo por el aporte financiero a este trabajo de investigación.

## REFERENCIAS

1. A. Karrech, M.R. Azadi, M. Elchalakani, M.A. Shahin, A.C. Seibi. "A review on methods for liberating lithium from pegmatites", *Mineral Engineering*, 145. 2020.
2. B.W. Jaskula. "2016 Minerals yearbook: Lithium (advance release)", USGS, <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2016-lithi.pdf>. 2018.
3. G.D. Rosales, M del C. Ruiz, M. H. Rodriguez. Novel process for the extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by leaching with HF. *Hydrometallurgy*, 147–148, 1–6. 2014.
4. G.D. Rosales, A.C.J. Resentera, J.A. Gonzalez, R.G. Wuilloud, M.H. Rodriguez, Efficient extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by direct roasting with NaF and leaching, *Chemical Engineering Research and Design*, 150 320–326. 2019.
5. G.D. Rosales, A.C.J. Resentera, R.G. Wuilloud, M.H. Rodriguez, M.R. Esquivel. Activación mecanoquímica de  $\alpha$ -espodumeno con NaF". XIV Jornadas Argentinas de Tratamiento de Minerales, Catamarca, Argentina, 2019.
6. A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez. "Low-temperature lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>: Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks". *Chemical Engineering Research and Design*, 167 73–83. 2021.
7. H.J. Gasalla, E. F. Aglietti, J. M. P. Lopez, E. Pereira, E. Changes in physicochemical properties of  $\alpha$ -spodumene by mechanochemical treatment. *Mater Chemistry Physics*. 17, 379–389. 1987.