

ENSAYOS PRELIMINARES DE LIXIVIACIÓN DE β -ESPODUMENO EN UN AUTOCLAVE DE LABORATORIO

Mario H. Rodríguez^b, Gustavo D. Rosales^b y María del Carmen Ruiz^a

^aInstituto de Investigaciones en Tecnología en Química (INTEQUI)-UNSL-CONICET
CC 290, CP 5700 San Luis-Capital

^bInstituto de Ciencias Básicas (ICB) UNCuyo, Av. Libertador 80, CP 5500 Mendoza.
e-mail: mrodriguez@uncu.edu.ar; mruiz@unsl.edu.ar

RESUMEN

El espodumeno ocurre naturalmente bajo la forma α , la cual es resistente al ataque de agentes químicos ya sean estos líquidos o gaseosos, se transforma a la fase β por medio de una calcinación a 1100°C, siendo esta última fase mucho más reactiva y menos resistente a los agentes químicos comunes.

En este trabajo se presentan los resultados preliminares de los ensayos de disolución de β -espodumeno, en un autoclave de laboratorio, utilizando diferentes medios lixiviantes. Los disolventes utilizados fueron soluciones acuosas de HF, H₂SO₄, H₂C₂O₄ y una mezcla de NaF-H₂C₂O₄. Los experimentos fueron llevados a cabo en dos niveles de temperaturas, para dos concentraciones del agente lixivante: 75 y 123°C, y 10 y 30% v/v, respectivamente. Las demás variables operativas fueron mantenidas constantes en los siguientes valores: velocidad de agitación, 330 rpm; tiempo de reacción, 80 min y relación sólido-líquido, 1,8% p/v.

Los resultados obtenidos mostraron que los mejores valores de disolución del β -espodumeno se logran utilizando HF como agente lixivante, y que la disolución del mineral con H₂SO₄ y H₂C₂O₄ es baja en las condiciones de trabajo investigadas. A una temperatura de 25°C y con una concentración de HF del 5% v/v se obtiene una disolución del β -espodumeno de aproximadamente 83%. Por otro lado, también se observó que el aumento de la temperatura de lixiviación y de la concentración del agente lixivante incrementan, en todos los casos, la disolución del mineral.

Palabras Clave: β -espodumeno, disolución, autoclave, medio ácido, litio

INTRODUCCIÓN

El litio se encuentra en la corteza terrestre en un porcentaje del 0,006%, y está dentro de los veintisiete elementos más abundantes de la naturaleza. Los minerales más importantes del litio son la amblygonita, la lepidolita, el espodumeno y la petalita, siendo los dos últimos los más utilizados en la industria. También se pueden encontrar grandes concentraciones de cloruro de litio en salares producidos por procesos de lixiviación y evaporación natural. Éstos salares son una importante fuente de este elemento, Galliski y col., 1989; Habashi, 1997.

El espodumeno presenta la fórmula LiAlSi₂O₆ con un contenido teórico de Li₂O del 8,03%. Normalmente, este contenido es menor, o sea del 6 al 7,5%, ya que algunos cationes Li⁺¹ son remplazados por Na⁺¹ y K⁺¹. Este mineral posee una estructura monoclínica del tipo piroxeno que consiste en cadenas de SiO₃ unidas a través de iones Al⁺³, donde el balance de cargas positivas lo proveen los iones Li⁺¹. Puede tener colores que

van desde blanco hasta un gris verdoso, dependiendo de la pureza del mineral. A temperaturas superiores a las 1000°C la fase natural α -espodumeno sufre un cambio irreversible a la fase β -espodumeno, con un aumento de volumen del 30%, Brian and Howard, 1960.

Sólo unos pocos países en el mundo producen litio, siendo Chile y Estados Unidos los mayores productores. Australia, Canadá, China, Portugal, Rusia, Zimbawe lo producen en cantidades importantes y Argentina, Brasil y Namibia sólo producen pequeñas cantidades. En Argentina, los principales yacimientos de espodumeno se encuentran en las provincias de Salta, San Luis y Córdoba, y se caracterizan por tener una gran variabilidad mineralógica. En todos ellos el mineral aparece asociado a cuarzo, feldespato potásico, plagioclasas (oligoclasas y albitas), muscovitas y biotitas, además de la participación de amblygonita y a veces, berilo; Galliski, 1994; Joyce, 2006.

Los procesos industriales más comunes de extracción de litio son la digestión ácida y alcalina, y el método de intercambio iónico. Dependiendo del agente lixivante, los productos obtenidos pueden ser, carbonato de litio, hidróxido de litio y cloruro de litio. La digestión ácida del mineral se realiza con ácido sulfúrico concentrado a una temperatura superior a 250°C, en tanto que el tratamiento alcalino se lleva a cabo con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ concentrado a 1040°C; y en el proceso de intercambio iónico el β -espodumeno es calentando con sales de sodio o potasio entre 825 y 875°C dependiendo del tipo de sal que se utilice, Habashi, 1997; Garrett, 2004.

Entre otras aplicaciones, al litio y a sus compuestos se los emplea en la elaboración de lubricantes, en la fabricación de vidrios y de aleaciones especiales y en los sistemas de refrigeración. Además, forma parte de la formulación de medicamentos utilizados en medicina psiquiátrica. La aplicación de litio que mayor crecimiento experimenta en la actualidad, es en la fabricación de baterías eléctricas, debido a que posee un bajo potencial electroquímico. Esta importante propiedad lo convierte en un metal apto para fabricar este tipo de componentes, confiriéndoles gran capacidad de almacenamiento y poca pérdida de la carga con el tiempo.

El objetivo de este trabajo es realizar un estudio preliminar a cerca del efecto de las variables operativas sobre la disolución de β -espodumeno en un sistema cerrado en medio ácido, con la finalidad de evaluar esta metodología para la obtención de litio usando recursos mineros de la región de Cuyo.

DESARROLLO DEL TRABAJO

Los ensayos experimentales fueron realizados en un reactor Parr construido en aleación Monel, de 450 ml de capacidad, provisto de un sistema de agitación electromagnética, un manto calefactor y una unidad de control.

El mineral usado fue la fase β obtenida por tratamiento térmico del α -espodumeno proveniente de las minas situadas en el Departamento San Martín en la Provincia de San Luis, Argentina.

La caracterización del mineral mediante difracción de rayos X (DRX) fue llevada a cabo en un difractómetro Rigaku D-Max III C, operado a 35 kV y 30 mA, usando la radiación K_{α} del Cu y filtro de Ni, $\lambda = 0,15418$ nm. El análisis morfológico del mineral, fue realizado a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) en un microscopio LEO 1450VP equipado con un espectrómetro de rayos X dispersivo en energía EDAX, Genesis 2000, el cual fue usado para la determinación de la composición semicuantitativa de los residuos mediante microanálisis con sonda de electrones (EPMA).

En la Figura 1 se muestran los DRX de las dos fases del mineral: a) α -espodumeno (JCPDS 33-786) y b) β -espodumeno (JCPDS 35-797) obtenido después de la calcinación. En los difractogramas no se detectó la existencia conjunta de ambas especies, ni la

presencia de impurezas que podrían acompañar a la muestra.

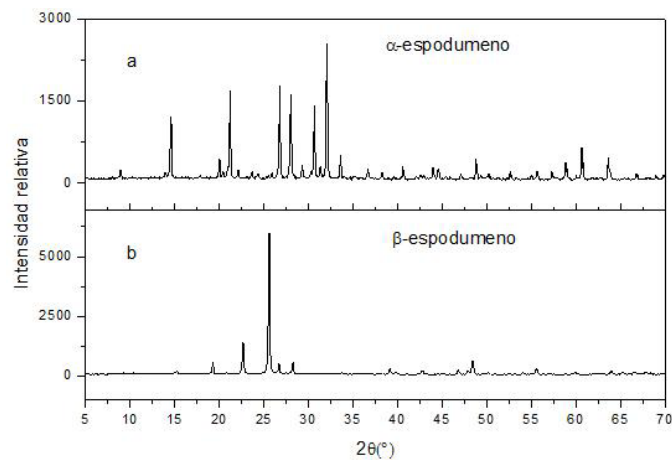


Figura 1. Diffractogramas del mineral a) α -espodumeno y b) β -espodumeno

La Figura 2 muestra la micrografía correspondiente al β -espodumeno, en ella se observa que las partículas de mineral sin tratar exhiben una forma irregular y una estructura laminar.

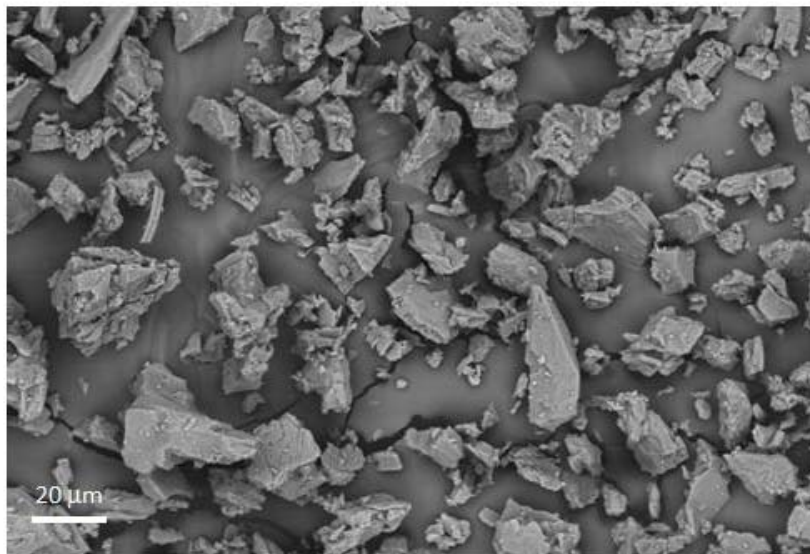


Figura 2. Micrografía del β -espodumeno.

Procedimiento

Una masa conocida de mineral se colocó en el reactor y se le añadió un volumen de 275 ml de la solución lixiviante. Luego, se hizo burbujear N_2 con el objeto de eliminar el aire y disminuir así los efectos corrosivos sobre el reactor del O_2 disuelto en el medio ácido caliente. La mezcla fue posteriormente calentada con agitación y un programa de calentamiento comprendido entre 5 y 10°C/min, según la temperatura de trabajo. El tiempo de reacción se tomó a partir del momento en que se alcanzó la temperatura fijada para cada ensayo. Luego de transcurrido este lapso, se dejó enfriar el reactor durante aproximadamente 25 min sin agitación. El contenido del reactor fue filtrado, secado a 50°C y luego pesado.

Algunos residuos fueron caracterizados mediante DRX, SEM y EPMA.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El transcurso de la reacción de disolución fue seguido usando la siguiente expresión para definir la extensión de la disolución:

$$X\% = (m_i - m_f / m_i) \times 100 \quad (1)$$

Donde $X\%$ es la conversión porcentual, m_i es la masa inicial del mineral y m_f es la masa final del residuo después de la lixiviación.

Las variables operativas estudiadas fueron: diferentes medio lixiviantes; temperatura de lixiviación; relación sólido-líquido; velocidad de agitación y tiempo de reacción. El tamaño de partícula fue -270 mesh para todos los ensayos.

Los agentes lixiviantes utilizados fueron: HF; H₂C₂O₄; H₂ SO₄, NaF y NaF-H₂C₂O₄.

Efecto del medio lixivante

La Tabla 1 muestra comparativamente los valores de disolución obtenidos a 123°C en los diferentes medios lixiviantes usados, para una relación sólido-líquido de 1,82 % (p/v), 330 rpm y 120 min de reacción.

Tabla 1. Efecto del agente lixivante

Agente lixivante	Disolución X%
HF (15% v/v)	93
H ₂ SO ₄ (10% v/v)	4
NaF (2% p/v)	<1
H ₂ C ₂ O ₄ (10% p/v)	<1
H ₂ C ₂ O ₄ (10% p/v) y NaF (2% p/v)	58

La Tabla 1, muestra que en las condiciones de trabajo investigadas, solo el HF ejerce un marcado efecto sobre la lixiviación del β-espodumeno, lográndose una disolución del 93%.

La influencia de las demás variables de operación investigadas fueron estudiadas usando únicamente HF, a distintas concentraciones, como agente lixivante.

Efecto de la temperatura de reacción

La influencia de la temperatura de reacción sobre la disolución del β-espodumeno se muestra en la Tabla 2. Para estos ensayos el tiempo de reacción fue de 120 min, la relación sólido líquido 1,82% p/v, la velocidad de agitación de 330 rpm y el agente lixivante fue HF al 15% v/v.

Tabla 2. Efecto de la temperatura de reacción en medio HF al 15% v/v

Temperatura (°C)	Disolución X%
25	87
50	91
75	91
123	93

En la Tabla 2 se observa que el aumento de la temperatura de reacción provoca un

leve aumento en la disolución del mineral. Estos resultados son los esperados dado que en las reacciones de disolución el incremento de la temperatura produce un aumento en la solubilidad de los productos formados y en la reactividad de los sólidos, Habashi, 1980 y Quiroga y col., 1996.

Efecto de la concentración del agente lixiviante

Los ensayos de lixiviación del mineral con diferentes concentraciones HF fueron realizados a 25°C y 75°C, usando una relación sólido-líquido de 1,82 % (p/v) y velocidad de agitación de 330 rpm. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Efecto de la concentración de HF a 25°C y 75°C

Concentración (%v/v)	Temperatura (°C)	Disolución X%
5	25	83
	75	89
10	25	88
	75	90
15	25	86
	75	91
20	75	92
30		93

En la Tablas 3, se puede observar que el incremento en la concentración del agente lixiviante produce un pequeño aumento en la disolución del mineral. Ello permite decir que a 75°C y una concentración del 5% v/v se alcanza prácticamente el máximo grado de disolución del β -espodumeno.

En ambos casos, el pequeño aumento en la disolución del mineral con el aumento de la concentración del agente lixiviante puede estar dado por una mayor disponibilidad de iones para formar los productos solubles. Este incremento, también se ve favorecido por el aumento de la temperatura.

Efecto del tiempo de reacción

Los tiempos de reacción investigados fueron 80 y 120 minutos. Se realizaron ensayos a 25°C en dos niveles de concentración de HF (5% v/v y 15% v/v) y se dejaron constantes la velocidad de agitación, 330 rpm y la relación sólido líquido, 1,82% (p/v).

Tabla 4. Efecto del tiempo de reacción

Tiempo de reacción (min)	Concentración (%v/v)	Disolución X%
80	5	81
	15	84
120	5	83
	15	87

Los resultados obtenidos (Tabla 4) muestran que al aumentar el tiempo de reacción se produce un incremento en la disolución del mineral, hecho que es de esperar dado que el aumento del tiempo de contacto con el agente lixiviante conduce a observar una mayor disolución del sólido cuando los productos formados son solubles .

Efecto de la velocidad de agitación

En la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos, a 25°C, al variar la velocidad de agitación, manteniendo constantes el tiempo de reacción, 80 min; la concentración de HF, 5% (v/v) y la relación sólido-líquido, 1,82% (p/v).

Tabla 5. Efecto de la velocidad de agitación

Velocidad de agitación (rpm)	Disolución X%
110	54
330	83
550	84

Los resultados de la Tabla 5, muestran que al aumentar la velocidad de agitación entre 110 y 330 rpm se produce un aumento en la disolución del mineral, luego a valores mayores de velocidad agitación la disolución del β -espodumeno es levemente afectada. Ello indica que por encima de 330 rpm el espesor de la película que rodea al sólido no afecta la velocidad de transferencia del HF desde el seno de la solución hasta la partícula.

Efecto de la relación sólido líquido

Los ensayos de lixiviación del mineral fueron realizados a 25°C, en medio HF al 5% (v/v) usando diferentes relaciones sólido-líquido, y a una velocidad de agitación de 330 rpm. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Efecto de la relación sólido-líquido

Relación Sólido-Líquido (%p/v)	Disolución X%
0,91	93
1,82	83
3,64	65

En la Tabla 6, se puede observar que al disminuir la relación sólido-líquido se produce un aumento en la disolución del mineral, ello se debe a la mayor disponibilidad de iones F^- y H^+ para reaccionar con el β -espodumeno y formar los compuestos solubles.

Caracterización de los residuos

La caracterización de los residuos se presenta en la Figura 3. Los difractogramas corresponden al mineral tratado a 75°C, 330 rpm, relación sólido-líquido 1,82% (p/v) y concentraciones de 15% y 20% (v/v) de HF.

Se puede apreciar la desaparición casi completa del β -espodumeno, a su vez también puede observarse la formación de una nueva estructura, cuyas líneas de difracción coinciden con las de la criolitionita (JCPDS 22-416, de fórmula: Na_2LiAlF_6). Esta fase se forma luego de la disolución del mineral, debido a la reacción entre los iones en solución con el HF. Cuando la lixiviación se realiza con HF al 5% (v/v) solamente se detectó por DRX la presencia de cuarzo y β -espodumeno.

La caracterización mediante SEM de los residuos provenientes de los ensayos realizados a 25 y 75°C, concentraciones de HF 5 y 30% (v/v), velocidad de agitación 330 rpm y relación sólido-líquido 1,82% (p/v), se muestran en las Figuras 4 y 5.

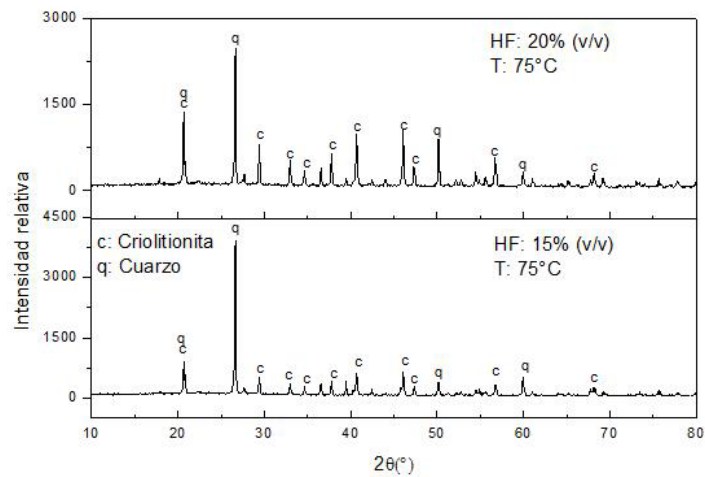


Figura 3. DRX residuos de la lixiviación de β -espodumeno.

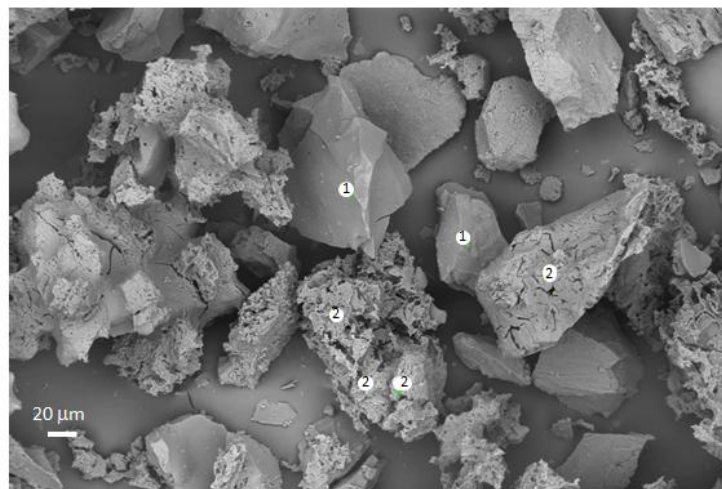


Figura 4. Micrografía del residuo de la lixiviación con HF 5% (v/v) a 25°C.

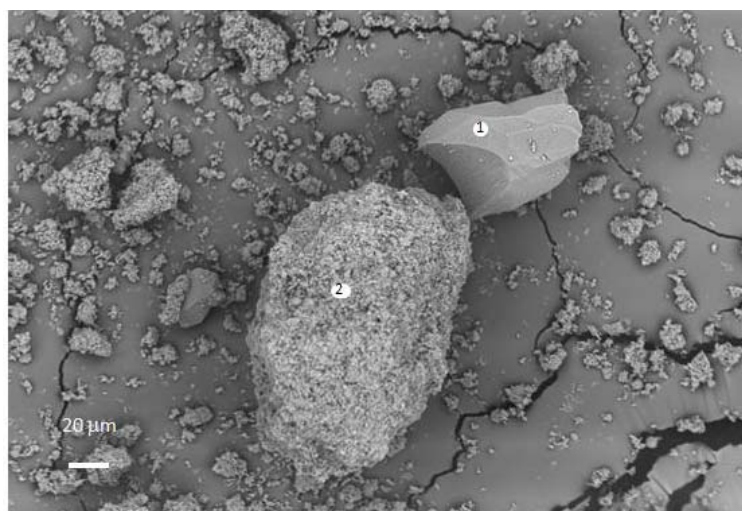


Figura 5. Micrografía del residuo de lixiviación con HF 30% a 75°C

La comparación de las micrografías de las Figuras 4 y 5 con la correspondiente al mineral sin tratar (Figura 2) permite apreciar la formación de nuevas estructuras las cuales fueron detectadas por DRX. El análisis semicuantitativo de las partículas marcadas con el

número "1" indica que presentan altos contenidos de Si y O, en coincidencia con la fórmula química del cuarzo. Las marcadas con el número "2" poseen cantidades importante de Li, Al, Na, y F, en una relación molar similar a la del complejo conocido con el nombre de criolitionita.

CONCLUSIONES

1. La lixiviación con HF en un autoclave permite la disolución del β -espodumeno.
2. Las condiciones para lograr una disolución del 87% del mineral son: HF, al 5% (v/v); temperatura de trabajo, 25°C; velocidad de agitación, 330 rpm; relación sólido-líquido, 1,82% y tiempo de reacción, 80 min. Además, permiten la separación de cuarzo el cual se concentra en el residuo.
3. La temperatura de lixiviación, el tiempo de reacción, la velocidad de agitación y la concentración de la fase fluida tienen marcada influencia sobre la disolución del mineral.
4. La lixiviación del mineral con altas concentraciones de HF producen la formación de un precipitado que contiene Li, ello conduce a una disminución de la extracción del metal del mineral.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de San Luis, al Instituto de Ciencias Básicas de la Universidad Nacional de Cuyo, al Fondo para la Investigación Científica y Tecnológica (FONCyT) y al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el soporte financiero brindado.

REFERENCIAS

- BRIAN, J.S. and HOWARD, T.E. *Crystal chemistry of β -spodumene solid solutions on the joint $\text{Li}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* . Am. J. Sci., Vol. 258 A, 312-324, 1960.
Card N° 33-786 JCPDS Powder Diffraction File, 1993.
Card N° 35-797 JCPDS Powder Diffraction File, 1993.
Card N° 33-1161 JCPDS Powder Diffraction File, 1993.
- GALLISKI, M. *La Provincia Pegmatítica Pampeana. I: Tipología y distribución de sus distritos económicos*. Revista de la Asociación Geológica Argentina. 49 (1-2), 99-112, 1994.
- GALLISKI, M. *La Provincia Pegmatítica Pampeana. II. Metalogénesis de sus distritos económicos*. Revista de la Asociación Geológica Argentina. 49 (1-2): 113-122, 1994.
- GARRET, D.E. *Handbook of lithium and natural calcium chloride*. Vol. I, Elsevier Ltd., Gran Bretaña. 2004.
- HABASHI, F. *Principles of Extractive Metallurgy*. Vol. II. Gordon and Breach Science Publishers, Inc. New York. 1980.
- HABASHI, F. *Handbook of extractive metallurgy*. Vol. IV. Wiley-VCH, República Federal de Alemania. 1997.
- JOYCE A. OBER. *Lithium Minerals and Brine*. World Production, Estados Unidos, 2006.
- QUIROGA, O. D., AVANZA J. R. and FUSCO, A. J. *Modelado Cinético de las Transformaciones Fluido-Sólido Reactivo*. Editorial Universitaria de la Universidad del Nordeste (EUDENE), Corrientes, 1996.
- Card N° 22-416 JCPDS Powder Diffraction File. 1993.