



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

INGENIERÍA EN GEOLOGÍA AMBIENTAL

TESIS

**“CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS MINERALES DE  
LITIO PROVENIENTES DE ROCAS PEGMATÍTICAS  
SOMETIDAS A TRATAMIENTOS METALÚRGICOS”**

TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO  
EN INGENIERÍA EN GEOLOGÍA AMBIENTAL

PRESENTA

Ing. MEJÍA GONZÁLEZ ELIZABETH

ASESOR

DRA. AISLINN MICHELLE TEJA RUIZ

CODIRECTOR

DR. JULIO CESAR JUAREZ TAPIA

Mineral de la Reforma, Hgo., México., noviembre  
2024



Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo  
Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Mineral de la Reforma, Hgo., a 14 de noviembre de 2024

Número de control: ICBI-D/1404/2024

Asunto: Autorización de impresión.

**MTRA. OJUKY DEL ROCÍO ISLAS MALDONADO**  
**DIRECTORA DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR DE LA UAEH**

Con fundamento en lo dispuesto en el Título Tercero, Capítulo I, Artículo 18 Fracción IV; Título Quinto, Capítulo II, Capítulo V, Artículo 51 Fracción IX del Estatuto General de nuestra Institución, por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Egresada de la Licenciatura en Ingeniería en Geología Ambiental **Elizabeth Mejía González**, quien presenta el trabajo de titulación "**Caracterización de muestras minerales de litio provenientes de rocas pegmatíticas sometidas a tratamientos metalúrgicos**", después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, firman de conformidad los integrantes del Jurado:

**Presidente:** Dr. Julio César Juárez Tapia

**Secretario:** Dr. Oscar Javier Hernández Ortiz

**Vocal:** Dra. Aislinn Michelle Teja Ruiz

**Suplente:** Dr. Jesús Iván Martínez Soto

Sin otro particular por el momento, reciba un cordial saludo.

Atentamente  
"Amor, Orden y Progreso"

Mtro. Gabriel Vergara Rodríguez  
Director de ICBI



GVR/YCC



Ciudad del Conocimiento, Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5 Colonia Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo, Mexico C.P. 42184  
Teléfono: 771 71 720 00 Ext. 40001  
direccion\_jcb@uaeh.edu.mx  
vergara@uaeh.edu.mx

uaeh.edu.mx

## **Agradecimientos.**

Al finalizar este proyecto, quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que han sido un pilar fundamental en esta etapa tan significativa de mi vida.

A mi mamá María Esther González León, por su amor y su apoyo incondicional en cada momento de este camino. Gracias por estar siempre presente, por tus consejos y por tu ejemplo de dedicación y entrega que me han inspirado profundamente.

A mi papá Jaime Mejía Hernández, quien con su esfuerzo y ejemplo me ha enseñado el valor del trabajo y la perseverancia.

A mis profesores de la carrera, por su guía y por compartir sus conocimientos con generosidad y paciencia. Gracias por motivarme a crecer tanto académica como personalmente, y por su apoyo en cada etapa de esta travesía.

A mis amigos, quienes me acompañaron en los días de estudio, en los retos y en los momentos de descanso. Gracias por ser esa familia que elijo, por sus palabras de ánimo, por cada risa y por el apoyo incondicional.

Resumen .....	2
Abstract .....	3
1. Introducción. ....	7
2. Planteamiento del Problema .....	11
3. Justificación .....	12
4. Objetivo general .....	13
<b>4.1. Objetivos particulares. ....</b>	<b>13</b>
5. Estado del Arte .....	14
<b>5.1 Caracterización de minerales con contenidos de litio. ....</b>	<b>18</b>
<b>5.2 Pretratamiento pirometalúrgico .....</b>	<b>20</b>
<b>5.3. Lixiviación de litio.....</b>	<b>24</b>
5.3.1 Lixiviación de litio a partir de salmueras .....	24
5.3.2 Lixiviación de litio a partir de pegmatitas.....	26
5.3.3 Lixiviación ácida .....	29
5.3.4 Lixiviación alcalina.....	29
6. Desarrollo Experimental .....	32
<b>6.1 Caracterización Química .....</b>	<b>35</b>
6.1.1 Digestión de las muestras .....	36
6.1.2 Análisis Químico por Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP) .....	36
6.1.3 Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	37
<b>6.2 Caracterización Mineralógica .....</b>	<b>38</b>
6.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	38
6.2.2 Microscopia Electrónica- Análisis de energías dispersivas (MEB-EDS) 41	
<b>6.3 Estudio químico computacional y determinación de estequiometria... 45</b>	
<b>6.4 Análisis térmico .....</b>	<b>45</b>
6.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA) .....	46
7. Discusión y resultados.....	48
<b>7.1 Caracterización química.....</b>	<b>48</b>
7.1.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX).....	48
7.1.2 Espectroscopia de plasma con acoplamiento inductivo (ICP).....	50
<b>7.2 Difracción de Rayos X (DRX).....</b>	<b>51</b>

<b>7.3 Microscopia Electrónica de Barrido y Análisis de Energías Dispersivas (MEB- EDS).....</b>	<b>54</b>
<b>7.4 Estudio termodinámico .....</b>	<b>60</b>
<b>7.5 Estudio químico computacional.....</b>	<b>63</b>
<b>7.6 Determinación de estequiometría (Método de Job).....</b>	<b>65</b>
<b>7.7 Análisis termogravimétrico.....</b>	<b>66</b>
<b>7.8 Pruebas experimentales.....</b>	<b>68</b>
8. Conclusiones.....	72
9. Referencias.....	74

## Resumen

Se realizó la caracterización química mineralógica de las muestras minerales pegmatíticas de kunzita y lepidolita empleando las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (FRX), espectrometría de emisión de plasma acoplada por inducción (ICP), Microscopia Electrónica- Análisis de energías dispersivas (MEB-EDS) y Difracción de Rayos X (DRX). Mediante estas técnicas se identificaron las especies minerales espodumena ( $\text{AlLiSi}_2\text{O}_6$ ) y lepidolita ( $\text{KLiSi}_2\text{O}_5$ ), también se logró observar la presencia de elementos como O, F, Na, Si y Al, los cuales son consistentes con elementos presentes en las fases minerales antes mencionadas, además se reconocieron elementos trazas como Rb, Cs, K y F.

Posteriormente se aplicó un Análisis Termogravimétrico (TGA) para evaluar la descomposición de las muestras a altas temperaturas y se realizó la simulación termodinámica sobre la disponibilidad del litio en solución utilizando el software HCS chemistry, lo que permitió la construcción de diagramas de Pourbaix que demuestran la disponibilidad del ion de interés en un amplio rango de pH y potencial. En el caso del método de Job usando espectroscopía UV-Vis se confirmó la presencia del complejo con una relación molar Glicina (Gly): Litio (Li) 1:1.

Finalmente, los resultados experimentales indicaron que el porcentaje máximo de disolución de litio a partir de la muestra kunzita fue del 41.31%, al emplear el pretratamiento de tostación a dicha muestra se obtuvo un incremento del 8.96%, por otro lado, en el caso de la muestra lepidolita se logró un porcentaje máximo de disolución de litio del 43.3% y que aumentó un 24.91% respecto a la muestra sin pretratamiento, destacando la eficiencia del tratamiento previo a la lixiviación.

## Abstract

The chemical-mineralogical characterization of pegmatitic kunzite and lepidolite mineral samples was carried out using X-ray Fluorescence (XRF), Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry (ICP), Scanning Electron Microscopy with Energy-Dispersive Analysis (SEM-EDS), and X-ray Diffraction (XRD). Through these techniques, the mineral species spodumene ( $\text{AlLiSi}_2\text{O}_6$ ) and lepidolite ( $\text{KLiSi}_2\text{O}_5$ ) were identified, and the presence of elements such as O, F, Na, Si, and Al was observed, consistent with elements in the previously mentioned mineral phases. Additionally, trace elements such as Rb, Cs, K, and F were detected.

Subsequently, Thermogravimetric Analysis (TGA) was applied to assess the decomposition of the samples at high temperatures, and thermodynamic simulation was performed on lithium availability in solution using HCS Chemistry software. This allowed for the construction of Pourbaix diagrams that demonstrate the availability of the ion of interest over a wide pH and potential range. In the case of the Job's method using UV-Vis spectroscopy, the presence of the complex with a molar ratio Glycine (Gly): Lithium (Li) 1:1 was confirmed.

Finally, the experimental results indicated that the maximum lithium dissolution percentage from the kunzite sample was 41.31%. With the roasting pretreatment of this sample, an increase of 8.96% was obtained. In the case of the lepidolite sample, a maximum lithium dissolution percentage of 43.3% was achieved, which increased by 24.91% compared to the untreated sample, highlighting the efficiency of pretreatment before leaching.

## Lista de figuras.

<b>Figura 1.</b> Pronóstico de crecimiento impulsado por la movilidad electrónica hasta el 2030 .....	15
<b>Figura 2.</b> Obtención del $\text{Li}_2\text{CO}_3$ utilizando salmueras del salar de Atacama (secretaría de Economía, 2019).....	25
<b>Figura 3.</b> Diagrama de flujo donde se muestra las etapas llevadas a cabo en la extracción de litio a partir de pegmatitas.....	26
<b>Figura 4.</b> Diagrama de flujo sobre el diseño experimental para la disolución de litio a partir de muestras pegmatíticas.....	33
<b>Figura 5.</b> Lugar de origen de la muestra de la lepidolita; Ensenada Baja California, México. ....	34
<b>Figura 6.</b> Lugar de origen de la muestra de kunzita; Provincia de Nuristán, país de Afganistán.....	35
<b>Figura 7.</b> Espectrómetro de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción. ....	37
<b>Figura 8.</b> Difractómetro de Rayos X. ....	41
<b>Figura 9.</b> Interacciones de electrones con la materia. ....	42
<b>Figura 10.</b> Microscopio electrónico de Barrido JEOL JSM6010-LA.....	44
<b>Figura 11.</b> Analizador térmogravimétrico. ....	47
<b>Figura 12.</b> Difractograma del filosilicato relacionado con el contenido de litio...51	
<b>Figura 13.</b> Difractograma del inosilicato relacionado con el contenido de litio...52	
<b>Figura 14.</b> Difractogramas en comparativa de la muestra mineral de inosilicatos sometidos al proceso de calcinación.....	53
<b>Figura 15.</b> Difractogramas en comparativa de la muestra mineral de inosilicatos sometidos al proceso de calcinación.....	54
<b>Figura 16.</b> Micrografía obtenida con electrones secundarios de la especie mineral espodumena. ....	54
<b>Figura 17.</b> Micrografía obtenida con electrones retrodispersados de la especie mineral Espodumena. ....	55
<b>Figura 18.</b> Análisis de Energía Dispersivas de la especie mineral Kunzita.....	56
<b>Figura 19.</b> Mapeo de la especie mineral Kunzita.....	56
<b>Figura 20.</b> Micrografía obtenida con electrones secundarios de la especie mineral Lepidolita. ....	57



<b>Figura 21.</b> Micrografía obtenida con electrones Retrodispersados de la especie mineral Lepidolita. ....	<b>58</b>
<b>Figura 22.</b> Análisis de Energías Dispersivas de la especie mineral Lepidolita.....	<b>59</b>
<b>Figura 23.</b> Mapeo de la especie mineral Lepidolita. ....	<b>60</b>
<b>Figura 24.</b> Diagrama de Pourbaix de la especie lepidolita en medio acuoso con predominancia en el elemento Li. ....	<b>61</b>
<b>Figura 25.</b> Diagrama de Pourbaix de la especie lepidolita en medio acuoso con predominancia en el elemento K.....	<b>61</b>
<b>Figura 26.</b> Diagrama de Pourbaix de la especie kunzita en medio acuoso con predominancia en el elemento Li. ....	<b>62</b>
<b>Figura 27.</b> Diagrama de Pourbaix de la especie kunzita en medio acuoso con predominancia en el elemento Al. ....	<b>63</b>
<b>Figura 28.</b> Estructuras optimizadas mediante B3LYP/6-31G (d, p) de a) glicina y b) complejo glicina-litio. c) Espectros de absorción teóricos de la glicina y el complejo Gly-Li obtenido mediante $\omega$ -B97XD/6-31g (d, p) considerando como disolvente el agua. ....	<b>64</b>
<b>Figura 29.</b> Mapeo de potencial electrostático (ESP) de a) glicina, b) Gly-Li .....	<b>64</b>
<b>Figura 30.</b> A) Espectros de absorción de las soluciones con diferente relación molar Li:Gly. B) Absorbancia vs relación molar Li:Gly. ....	<b>65</b>
<b>Figura 31.</b> A) Espectros de absorción de las soluciones con diferente relación molar Gly:Li. B) Absorbancia vs relación molar Gly:Li. ....	<b>66</b>
<b>Figura 32.</b> A) TGA/DTG y b) DTA de muestra de Kunzita. ....	<b>67</b>
<b>Figura 33.</b> A) TGA/DTG y b) DTA de muestra de Lepidotita.....	<b>67</b>
<b>Figura 34.</b> Disolución de litio en el sistema glicina a partir de la muestra de kunzita.....	<b>68</b>
<b>Figura 35.</b> Disolución de litio en el sistema glicina a partir de la muestra de kunzita calcinada a 850 °C.....	<b>69</b>
<b>Figura 36.</b> Disolución de litio en el sistema glicina a partir de la muestra de lepidolita. ....	<b>69</b>
<b>Figura 37.</b> Disolución de litio en el sistema glicina a partir de la muestra de lepidolita calcinada a 850 °C.....	<b>70</b>
<b>Figura 38.</b> Gráfico comparativo de la disolución de litio en el sistema glicina a partir de las distintas muestras pegmatíticas.....	<b>71</b>

## **Lista de tablas**

<b>Tabla 1.</b> Contenido elemental de la muestra de filosilicatos obtenido por FRX... 49
<b>Tabla 2.</b> Contenido elemental de la muestra de inosilicato obtenido por FRX..... 49
<b>Tabla 3.</b> Análisis del contenido de litio en la muestra de Kunzita..... 50
<b>Tabla 4.</b> Análisis del contenido de litio en la muestra de Lepidolita ..... 51
<b>Tabla 5.</b> Análisis semicuantitativo de la especie mineral espodumena. .... 57
<b>Tabla 6.</b> Análisis semicuantitativo de la especie mineral Lepidolita..... 59

## 1. Introducción.

Los depósitos de litio en otros países, como las pegmatitas de Australia y Finlandia, o las salinas de Chile, Argentina y China figuran como productores de este metal a nivel global, actualmente se calcula que México cuenta con reservas de litio estimadas en 8.8 millones de toneladas, de las cuales 84,700 fueron extraídas para su comercialización, tan solo en 2018, denotando un aumento del 24% en comparación con años anteriores. Aunado a ello, se muestran avances en proyectos relacionados con entidades como Baja California, San Luis Potosí y Zacatecas (Secretaría de Economía, 2019) lo que implica una industria inaugural que abre la puerta a un abanico de áreas de oportunidad, resaltando el depósito de Bacanora, Sonora, considerado un yacimiento potencial en vías de explotación que, además, cuenta con una ventajosa posición geográfica.

La mineralogía con la que se relaciona la extracción del litio incluye más de cien especies minerales, de las cuales solo algunas funcionan como mineral de mena, como es el caso de la espodumena ( $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ ), ambligonita ( $\text{LiAlFPO}_4$ ), lepidolita ( $\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{K}(\text{Li},\text{Al})(\text{O},\text{OH},\text{F})$ ) y petalita ( $\text{LiAl}(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ ) (Secretaría de Economía, 2021). La alta reactividad, el bajo punto de fusión y el carácter ligero del litio, se ve reflejado en sus múltiples aplicaciones como polvos fundentes, grasas, aleaciones, polímeros, fármacos, cerámicos y almacenamiento de energía a partir de baterías (Dana H., 1959). Es por ello que el litio juega un papel fundamental en el impulso de ciertos rubros de la economía mexicana favorecidos por su inminente crecimiento en el campo de las tecnologías renovables (Behera et al., 2019; Khodaei et al., 2022).

Tanto el litio como el cobalto son recursos industrialmente estratégicos, cuya elevada demanda se ve reflejada en la rentabilidad de los proyectos de extracción. Tan et al. establecen que las baterías representan una potencial fuente de extracción secundaria debido a su alto contenido en cobalto y litio en comparación con los minerales (Tan et al., 2019; Cerdas et al., 2018). Sin embargo, la complejidad química que implica la extracción de estos elementos a partir de minerales requiere de procesos de caracterización exhaustivos y métodos de

extracción selectivos que aseguren el alto beneficio de las fuentes primarias (Mengjun et al., 2021; Nayakaa et al., 2016).

Tanto en el beneficio de fuentes primarias como secundarias se registran la aplicación de tecnologías de carácter pirometalúrgico, biometalúrgico e hidrometalúrgico debido a que se posibilitan la recuperación de constituyentes menores en minerales de forma económica. (Esfahanian et al, 2019; Diaz et al. 2019); el primero de estos procesos consiste en un método de incineración simple capaz de eliminar las impurezas y eliminar los materiales constituyentes de las baterías de litio, no obstante, implica una fuerte inversión con respecto a equipos y requerimiento energético, sin mencionar el impacto ambiental que involucra la liberación de residuos gaseosos como dioxinas, furanos y otros gases contaminantes (Chen et al. 2019).

Por otra parte, el uso de la biometalurgia para la extracción de litio, involucra un mayor costo-beneficio esto debido a la menor infraestructura y recurso que se necesita. No obstante, el monitoreo de las condiciones operativas mantiene el proceso a nivel laboratorio (Heydarian et al., 2018; Biswal et al., 2018).

La vía hidrometalúrgica muestra ciertas ventajas como la reducción de costos, flexibilidad y una fácil industrialización, sin embargo, el uso de ácidos inorgánicos implica el desgaste prematuro de los equipos o en su defecto un mayor índice de inversión con respecto al equipamiento (Chen et al. 2015; Sattar et al., 2019). Algunos de los reactivos utilizados para la extracción de litio a nivel industrial son el ácido sulfúrico, el ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico, siendo los dos últimos los más usados en las plantas de extracción para minerales de mena. Cada uno de estos reactivos resultan altamente corrosivos, lo que impacta en altos requisitos de equipamiento e involucran un riesgo ambiental al no ser neutralizados y almacenados adecuadamente (Peng et al., 2018; Peng et al., 2019; Barik et al., 2017; Pinna et al. 2017; Wang et al., 2017). Ejemplo de ello, son los estudios realizados en 2019 por Guo et al., quienes desarrollaron un método de lixiviación de litio a partir de  $\alpha$ -espodumena usando como sistema complejante una mezcla de ácido sulfúrico y ácido fluorhídrico, la cinética de lixiviación fue favorecida por altas temperaturas usando un rango de 50 a 90°C, lo que resulta

congruente con el modelo de núcleo decreciente tras llevar a cabo el monitoreo de la reacción mediante la disolución de Li, Al y Si. Tras la caracterización de los sólidos residuales se identificó un alto índice de productos insolubles como la criolitionita ( $\text{Na}_3\text{Li}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$ ), especie mineral cuya caracterización demuestra la permanencia del litio en los residuos sólidos de la disolución (Guo et al., 2019; Yuding et al., 2021).

El mismo Año, Rosales et al. estudiaron la disolución de litio a partir del mineral espodumena mediante un proceso pirometalúrgico de tostación a 540 °C-600°C por 60 minutos con la adición de NaF (1:2), para posteriormente someter el mineral tostado a un proceso de lixiviación, la mezcla de espodumena / NaF fue estudiada por termogravimetría simultánea y análisis térmico diferencial. El proceso de lixiviación fue llevado a cabo mediante una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a 10% v/v logrando la extracción de 90% del litio contenido en la muestra mineral (Rosales et al., 2019). Han et al., proponen el uso de residuos de lixiviación de litio a partir de espodumena para la adsorción selectiva de iones de  $\text{Li}^+$  a partir de la salmuera debido al efecto memoria del residuo mineral, conformado por un aluminosilicato ( $\text{HAlSi}_2\text{O}_6$ ) con una adsorción teórica de 37.7 mg/g de litio y ajustándose al modelo químico de monocapa, alcanzando 25,40 mg/g, es decir, 68,65% más de lo propuesto por su absorción teórica a un pH de 12.95, 90 °C y 36 horas de reacción, después de 5 ciclos (Guofei et al., 2018).

Aunque el sistema glicina ha sido utilizado para la extracción de litio y cobalto a partir de fuentes secundarias como las baterías, los elementos presentes en las baterías no se encuentran asociados a otros elementos, como sucede en las muestras mineralógicas relacionadas a aluminosilicatos y fosfatos (Tanda et al., 2017) a los cuales se les podría atribuir características refractarias, por lo que es necesario la búsqueda de alternativas selectivas que aseguren el contacto del agente complejante con el metal de interés. Además de la ventaja que conlleva la aplicación de un sistema básico, en lugar de un medio ácido, la glicina requiere de un medio oxidativo que promueva la complejación de los metales es por ello que se ha reportado la adición de peróxido de hidrogeno y glutamato de sodio como reguladores del medio (Marino et al., 2006; Oraby et al., 2020). Por otra parte, el sistema glicina en medio alcalino con la adición de peróxido de hidrogeno ha sido utilizado en la disolución de minerales de cobre en búsqueda de una extracción

selectiva de cobre, obteniendo Au como subproducto contenido en la mezcla mineral de pórfidos de cobre. Mediante este sistema se alcanzó una disolución de 98% tras 48 h de reacción y un pH de 10.5 a 11 (Oaby et al., 2014; Oaby et al., 2015), aunque el proceso requiere de largos periodos de contacto del mineral con respecto al medio acuoso, a diferencia de otros sistemas altamente corrosivos el sistema glicina implica un menor impacto ambiental (Aksu et al., 2021; Du et al., 2004; Ein-Eli et al., 2004).

Ante el crecimiento incipiente de la industria minera con respecto a la producción de litio, y los altos costos que implica su extracción a partir de pegmatitas, las cuales contienen mayor concentración del metal a diferencia de las salmueras (Garcés- Millan, 2000; Ocampo, 2022), la búsqueda de alternativas de recuperación a partir de minerales mexicanos se vuelve fundamental, bajo la expectativa de aumentar la rentabilidad de este tipo de depósitos, principalmente se trata de procesos hidrometalúrgicos donde el requerimiento energético es menor (Ballester et al, 2003; Burroughs-Gill, 1989), usando alternativas selectivas que impacten de manera sostenible al bienestar social, dentro de las normas de regulación medioambientales vigentes.

## **2. Planteamiento del Problema**

Actualmente el litio ha ganado protagonismo debido a su uso en baterías, impulsado por sus ventajas como la capacidad de almacenar energía, su portabilidad, alta eficiencia energética y su prolongado tiempo de vida comparado con las baterías de ácido. Las baterías de litio se usan principalmente en dispositivos electrónicos como automóviles, teléfonos celulares, computadoras portátiles, tabletas electrónicas, solo por mencionar algunos.

La distribución actual de litio estimada globalmente es de 58% en salares, 26% en pegmatitas, 7% de arcillas y 9% en salmueras geotermales e hidrocarburíferas, siendo los salares uno de los más explotados dejando en segundo plano a las pegmatitas, la problemática principal a la cual se enfrenta la obtención de litio a partir de salares es la cantidad excesiva de agua que se requiere, ejemplo; la evaporación en piletas requiere aproximadamente 2 millones de litros de agua por cada tonelada de litio producida, sin tomar en cuenta el agua que se pierde durante el bombeo de la salmuera y los procesos finales para obtener carbonato de litio, este tipo de explotación también pone en riesgo el delicado equilibrio natural entre las masas de agua dulce y salobre, lo que representa una amenaza a la disponibilidad de agua para los ecosistemas y la población humana, sin dejar a lado la biodiversidad que habita en estos ambientes como los estromatolitos los cuales constituyen una fuente importante de información sobre la vida en la tierra.

El propósito de este trabajo es obtener litio a partir de minerales de origen pegmatítico, aprovechando un campo que no ha sido explorado en profundidad.

### **3. Justificación**

Actualmente se estima que México cuenta con reservas de litio estimadas en 8.8 millones de toneladas, de las cuales 84,700 fueron extraídas para su comercialización tan solo en 2018, denotando un aumento del 24% en comparación con años anteriores, además, se han registrado avances en proyectos como el depósito de Bacanora, Sonora (Secretaría de Economía, 2019), considerándolo un yacimiento en vías de explotación que cuenta con una ventajosa posición geográfica, lo que implica una industria inaugural que abre la puerta a un abanico de áreas de oportunidad.

Con el crecimiento de la producción minera de litio y los altos costos asociados a su extracción de pegmatitas las cuales contienen mayores concentraciones de litio en comparación con las salmueras (Garcés- Millan, 2000; Ocampo, 2022), la búsqueda de alternativas de recuperación a partir de minerales mexicanos se vuelve fundamental, bajo la expectativa de aumentar la rentabilidad y que impacte de manera sostenible al bienestar social, dentro de las normas de regulación medioambiental vigentes.

El presente proyecto busca describir las alteraciones composicionales y estructurales de minerales de litio relacionados con yacimientos pegmatíticos a partir de un detallado proceso de caracterización, este tipo de minerales se distinguen por su resistencia química y mecánica lo que dificulta la extracción del litio., sin embargo, son especies minerales con leyes superiores a las que ofrecen otras fuentes primarias como las salmuera. Los polvos minerales de las muestras inicialmente caracterizadas serán sometidos a una etapa de calcinación y posteriormente a un proceso hidrometalúrgico en medio alcalino que, podría implicar un cambio en las condiciones operacionales del beneficio de litio, al establecer un proceso de disolución menos corrosivos y con un requerimiento energético menor.



#### **4. Objetivo general**

Realizar la caracterización química mineralógica de especies minerales de origen pegmatítico para generar una propuesta de disolución de litio empleando el sistema glicina mediante las condiciones teóricas obtenidas a partir del estudio termodinámico y termogravimétrico de las muestras minerales.

##### **4.1. Objetivos particulares.**

- 1) Caracterizar química y mineralógicamente las muestras minerales con contenido de litio provenientes de rocas pegmatíticas, mediante las técnicas de ICP, FRX, DRX y MEB para establecer la especie mineral de interés y la composición elemental de cada muestra.
- 2) Realizar la simulación química y termodinámica usando el software HCS chemistry 5.11, Gaussian 09w y su interfaz gráfica GaussView 5.0 para establecer las condiciones operativas de lixiviación para el sistema glicina-litio y confirmar la disponibilidad del ion  $\text{Li}^{1+}$  ante el agente complejante.
- 3) Aplicar el método de Job, empleando espectroscopia UV-Vis, para determinar la relación molar glicina:litio del posible complejo formado.
- 4) Realizar el análisis térmico y el estudio comparativo de las curvas de disolución de las muestras minerales de litio mediante la técnica de TGA y la aplicación de pruebas experimentales en el sistema glicina para establecer el cambio estructural que sufre la especie mineral y el requerimiento de tratamientos pirometalúrgicos.

## 5. Estado del Arte

La creciente demanda de litio en las últimas décadas, impulsada principalmente por su aplicación en baterías de ion-litio para dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos, ha destacado la importancia de este metal como recurso estratégico (Ebensperger et al., 2005; Peiro et al., 2013). Las propiedades del litio y su capacidad para almacenar grandes cantidades de energía lo convierten en un componente esencial en las tecnologías de almacenamiento de energía renovable, que son fundamentales para la reducción de emisiones de carbono y el avance hacia un futuro más sostenible (Grosjean et al., 2012; Scrosati & Garche, 2010). En respuesta a esta creciente demanda, la investigación y el desarrollo en la exploración, caracterización y extracción de minerales de litio se han intensificado, especialmente en los depósitos de pegmatitas, que representan una fuente importante de este metal (Jaskula, 2015; Torre et al., 2018).

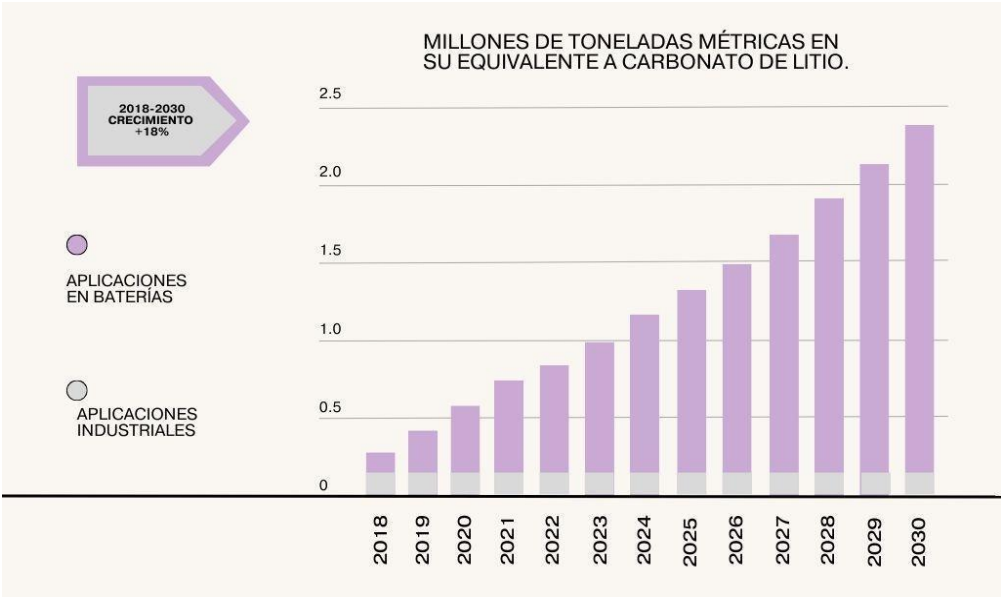
El litio (Li) fue descubierto en 1817 por el sueco Johan Arfvedson, es conocido por ser el metal más liviano y reactivo, este no se encuentra en la naturaleza en estado metálico puro sino en forma de compuestos, el litio actualmente se extrae de dos fuentes principales: las salmueras y las rocas duras o pegmatitas. Las primeras son aguas con sales inorgánicas en altas concentraciones (cloruros); las segundas son extraídas de pegmatitas en las cuales se encuentran compuestos como la espodumena ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ) y lepidolita ( $\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ ) minerales con litio, silicio y aluminio. (Calvo, et al, 2019).

El litio, el metal alcalino más ligero, se utiliza ampliamente en diversas industrias como cerámica, producción de vidrio, lubricantes, productos farmacéuticos y baterías. Su bajo coeficiente de expansión térmica, alta capacidad calorífica y alto potencial electroquímico lo hacen altamente deseable (Ebensperger et al., 2005; Meshram et al., 2014). Con la creciente demanda de baterías primarias y secundarias en dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos, el consumo mundial de litio representa ahora el 56% del mercado de uso final (USGS, Resúmenes de materias primas minerales, febrero de 2019).

La importancia del litio en México radica en el potencial que este elemento muestra para reemplazar al petróleo como recurso natural no renovable y factor

estratégico en el rubro energético, convirtiéndose en un commodity base de la cuarta revolución industrial. El comportamiento de aquellos sectores privados, con apego a las normas y contratos con que se rija este elemento, será esencial para el beneficio de los mexicanos (a través del Estado) o de las empresas extranjeras. Es tal el interés estratégico por el litio, que la Unión Europea lo incluyó entre los 41 metales y minerales considerados materias primas “críticas”, tanto por ser un insumo relevante para la industria europea como por sus dificultades de suministro.

Diversos estudios defienden que de aquí a 2030 la demanda de litio aumentará hasta 93%, como se muestra en la figura 1.



**Figura 1.** Pronóstico de crecimiento impulsado por la movilidad electrónica hasta el 2030. (Fuente: Elaboración propia. Adaptado de: Canaccord Genuity lithium 2019 recharge)

Considerando que, actualmente, el país se encuentra en vías de desarrollo para la explotación de este elemento que cuenta con fuentes de extracción variables como las pegmatitas, salmueras, pozos petrolíferos, campos geotérmicos y arcillas, es importante emprender programas de exploración y vías de extracción eficientes, debido a que la demanda se encuentra en crecimiento. Por otra parte, la cercanía con el mercado de los Estados Unidos propicia una ventaja para la exportación y comercio del metal, debido a que la salida natural del Pacífico permite una

infraestructura portuaria disponible y es posible complementar las inversiones nacionales con recursos externos.

Los ambientes pegmatíticos son cruciales para los yacimientos de litio ya que propician minerales ricos en sílice e hidroxilos, tales como las micas, en este caso particular, la lepidolita. Estos ambientes, formados a una temperatura entre 500 a 600 °C, se caracterizan por una alta concentración de volátiles y una alta migración iónica. Los yacimientos formados a partir de estos ambientes son generados a partir de soluciones residuales de origen magmático, los yacimientos de lepidolita se encuentran principalmente asociado a pegmatitas graníticas. El 26% de los recursos mundiales de litio se encuentran en este tipo de depósitos. Las pegmatitas tienen normalmente forma de filones planos simples y complejos, en raras ocasiones se encuentran en lentes, bolsas y chimeneas, presentan textura de grano grueso e irregular a menudo con acciones cuarzo-feldespáticas.

Desde el punto de vista económico la importancia de estos depósitos de origen pegmatítico viene dada por tres aspectos:

- 1.- Las rocas conformadas principalmente por feldespatos, cuarzo y micas, son fuente de materia prima en la industria cerámicas, debido a que su formación en grandes cristales facilita su separación.
- 2.- Explotabilidad de elementos como el Li, Be, Rb, Nb, Ta, Cs, Sn, U, Th y Hf.
- 3.- Explotabilidad en gemas como el topacio y las esmeraldas.

El mineral de roca dura que contiene litio se extrae a través de la explotación de minas a cielo abierto o subterránea, usando las técnicas mineras tradicionales. El mineral es procesado y se concentra usando una variedad de métodos antes de su uso directo o su posterior transformación en compuestos de litio. (secretaría de Economía, 2019).

El procedimiento para la extracción de litio de pegmatita o mineral de roca dura es caro, lo que significa que dichos depósitos se encuentran en desventaja en comparación con los depósitos de salmuera; sin embargo, la concentración de litio en pegmatitas es considerablemente más alto que en las salmueras, de tal manera que depósitos con valores extremadamente altos de litio pueden todavía ser

económicamente viables. La producción de otros recursos, como el estaño y el tantalio, puede ayudar a compensar los costos de procesamiento.

La explotación de litio se encuentra principalmente en dos fuentes, la primera se sitúa en los salares, esta se han convertido en la principal debido al bajo costo de producir carbonato de litio si se compara al costo de obtenerlo a partir de minerales, sin embargo la extracción de este tipo es total dependiente del agua, lo que impacta directamente al ambiente dando como resultado la disminución de fuentes de agua disponibles, incremento de estrés sobre el sistema hidrológico, al igual que la formación de los salares y sus salmueras de litio requieren de una combinación, *sine qua non*, de tres elementos geológicos importantes (Kogel, et al., 2006).

- a) Rocas volcánicas riolíticas con cierto contenido en litio en ellas para después ser expuestas por la meteorización, lixiviado y transportado hasta el salar donde ese litio se pueda ir acumulando.
- b) Propiamente un salar.
- c) Todo el proceso debe estar situado en una zona desértica, que contenga altos índices de evaporación.

Dicho esto, se puede afirmar que la tasa de producción de litio depende principalmente de las cuestiones meteorológicas de la zona.

El litio se encuentra principalmente en salmueras, pegmatitas y arcillas, cada una de las cuales presenta características distintivas de extracción y procesamiento. Las salmueras, que representan alrededor del 60% de la producción mundial de litio, son ampliamente explotadas en regiones como el Triángulo del Litio (Bolivia, Argentina y Chile), mientras que los depósitos de pegmatita proporcionan el restante porcentaje de la producción (Torre et al., 2018; Bale & May, 1989). Dentro de los depósitos de pegmatita, el espodumeno, la lepidolita y la petalita se destacan como minerales ricos en litio, con concentraciones que alcanzan entre un 1.25% y 4% de  $\text{Li}_2\text{O}$  en depósitos explotables (Bulatovic, 2015; Peiro et al., 2013).

Además, estos minerales de litio en pegmatitas son objeto de especial interés en regiones como Australia y Canadá, que lideran la producción global de

concentrados de litio a partir de roca dura (Jaskula, 2015; US Geological Survey, 2018).

Las pegmatitas de tipo LCT (litio-cesio-tantalio) constituyen uno de los principales tipos de yacimientos de litio en roca dura. Estas formaciones geológicas se caracterizan por su enriquecimiento en elementos incompatibles como el litio, el cesio y el tantalio, y por contener minerales como el espodumeno, la petalita y la lepidolita, los cuales presentan altas concentraciones de litio (Cerný & Ercit, 2005; Galliski et al., 2012). Este tipo de pegmatitas se encuentra en intrusiones ígneas, especialmente en la Cordillera Oriental y el Altiplano, y han sido aprovechadas debido a su composición mineralógica compleja y su elevado contenido de litio, que facilita su explotación económica (Torre et al., 2018).

La lepidolita es un mineral del grupo de los filosilicatos, los yacimientos a los cuales se encuentra relacionada son los pegmatíticos, los minerales asociados a la lepidolita son turmalina (elbaita), espodumena y/o ambligonita.

### **5.1 Caracterización de minerales con contenidos de litio.**

La caracterización detallada de los minerales de litio es esencial para comprender su naturaleza y su disposición estructural, ya que estas características afectan directamente los procesos de beneficio y extracción. Las técnicas de caracterización mineralógica como la difracción de rayos X (XRD), la microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de dispersión de energía (SEM-EDS) y la espectrometría de emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP) son ampliamente utilizadas para identificar las fases minerales y cuantificar su concentración de litio y otros elementos asociados (Melgarejo et al., 2010; Torre et al., 2018). Estos métodos no solo ayudan a identificar las especies minerales presentes, sino que también proporcionan información sobre la estructura y disposición de los elementos dentro de los minerales, lo cual es fundamental para diseñar métodos de extracción eficientes.

Por ejemplo, el XRD ha permitido determinar que el espodumeno en su fase natural ( $\alpha$ -espodumeno) debe transformarse en la fase  $\beta$  mediante un tratamiento térmico para hacer el litio más accesible en el proceso de lixiviación (Bulatovic,

2015). Asimismo, la combinación de SEM-EDS e ICP ha permitido identificar elementos traza y analizar la distribución de impurezas, optimizando así la pureza del producto final (Tadesse et al., 2019). Estos estudios refuerzan la importancia de la caracterización detallada, ya que permite definir métodos de beneficio y reducir costos, además de mitigar el impacto ambiental asociado a la extracción del litio.

Por otro lado, Etcheverry et al., en 2023 describió las características geoquímicas y mineralógicas de los principales tipos de depósitos de litio en Argentina, incluyendo salmueras, pegmatitas y arcillas, además de explorar fuentes alternativas como las salmueras geotermales e hidrocarburíferas. Se presenta un análisis exhaustivo del mercado mundial y regional del litio, resaltando la creciente demanda del metal para la fabricación de baterías en la industria automotriz, así como las perspectivas para Argentina en función de los depósitos identificados. Este estudio también detalla los minerales típicos de litio en pegmatitas argentinas, como el espodumeno y la lepidolita, y subraya la importancia de evaluar los recursos y reservas de estos depósitos, así como de implementar líneas de base ambiental en estas áreas.

En otros estudios, Souza, S. O. D en 2002, realizó el análisis por difracción de rayos X de muestras naturales de kunzita sometidas a tratamientos térmicos entre 500 y 900°C ven afectada su estructura cristalina, manteniendo la cristalinidad, pero produciendo un reordenamiento en los planos de reflexión y tamaño de grano. Este reordenamiento en su red cristalina, principalmente en algunos planos de reflexión, no solo es visible en el difractograma de rayos X, sino que también afecta las propiedades de termoluminiscencia, los tratamientos térmicos a altas temperaturas influyen en la estructura cristalina de la kunzita natural, vista por difracción de rayos X, la desvitrificación operada a altas temperaturas produce espodumena artificial con una variedad de ordenamiento de la red cristalina, es decir, la red cristalina varía.

Por su parte, Gasalla et al., (1897) utilizó las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja (IR), análisis térmico diferencial (TGA), microscopía electrónica de barrido (MEB) y determinaciones de capacidad de

intercambio catiónico para identificar los cambios texturales y estructurales de una muestra de  $\alpha$ -espodumeno ( $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}$ ) sometida a un proceso de molienda de impacto y fricción que produjo una reducción del tamaño del tamaño de partícula y por consiguiente aumento el área superficial. Se reportó una distorsión en la red cristalina de manera progresiva que afectó las propiedades espectroscópicas del mineral y aumento su reactividad química ante un medio de contacto ácido. El análisis térmico permitió identificar que la fase  $\gamma$ -espodumeno, la cual no se observa en la secuencia  $\alpha \rightarrow \beta$ , aparece a  $800^\circ\text{C}$  del tratamiento térmico aplicado a la espodumeno  $\alpha$ .

Posteriormente, Manrique-Carreño et al., 2023. examinó las características geoquímicas de las salmueras con contenido de litio en Guaranda, Ecuador, destacando la importancia de estas fuentes hidrotermales como posibles depósitos de litio aún sin explotar económicamente. Mediante el uso de técnicas de espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y difracción de rayos X (XRD), se analizaron muestras sólidas y líquidas, revelando concentraciones de litio que son comparables a depósitos explotables a nivel mundial. Este estudio sugiere que los altos contenidos de litio en Guaranda podrían estar asociados con interacciones agua-roca y fluidos hidrotermales relacionados con el volcanismo activo, posicionando esta área como un recurso potencial para el aprovechamiento del litio en Ecuador.

## **5.2 Pretratamiento pirometalúrgico**

La extracción de litio a partir de minerales de pegmatitas requiere de procesos complejos que incluyen pretratamientos y métodos de separación avanzada para optimizar su recuperación. A diferencia de las salmueras, estos minerales presentan una estructura más compleja y demandan etapas previas, como la flotación y la separación en medios densos, seguidas de tratamientos térmicos y químico, que facilitan la liberación del litio contenido. En particular, el tratamiento térmico aplicado a minerales como la espodumena permite una transformación estructural clave, que potencia la extracción mediante lixiviación en condiciones controladas.



Además, avances recientes han enfocado sus esfuerzos en reducir el consumo energético y el impacto ambiental de estos procesos, explorando técnicas de tostación salina, cloración, y métodos alcalinos. En este contexto, se busca no solo maximizar la eficiencia en la recuperación de litio, sino también considerar la viabilidad económica y la generación de subproductos, adaptando los procesos para enfrentar los desafíos específicos de los minerales pegmatíticos.

A continuación, se describen los antecedentes relacionados a los pretratamientos aplicados a los minerales pegmatíticos de litio para su posterior lixiviación.

La extracción de litio a partir de pegmatitas requiere de un pretratamiento que incluye la separación física mediante flotación y separación en medios densos, seguido de procesos de lixiviación que liberan el litio de su matriz mineral. En minerales como el espodumeno, el tratamiento térmico previo que convierte la fase  $\alpha$  en  $\beta$ -espodumeno es crucial para mejorar la eficiencia de extracción en condiciones de lixiviación en medio ácido o alcalino (Rosales et al., 2014; Bulatovic, 2015). Estas técnicas optimizan la recuperación del litio en depósitos de pegmatita, permitiendo una producción rentable y reduciendo la necesidad de reactivos en el proceso de lixiviación (Tadesse et al., 2019).

En otros estudios, Gao et. al., en 2023, plantean la dificultad de extraer litio a partir de minerales pegmatíticos en comparación con las salmueras. Por lo que realizaron una revisión profunda sobre los métodos de extracción de litio propuestos en la última década, considerando a demanda de recursos, los costos de producción y el impacto ambiental de estos procesos a partir de diversos minerales como espodumena, lepidolita, petalita y zinnwaldita, lo que incluye la aplicación de medios ácidos y alcalinos, tostación salina y cloración.

En el caso de los métodos alcalinos y de cloración logran reaccionar con los minerales que resultan menos eficientes en cuanto al índice de extracción, pero presentan un requerimiento energético menor. En el uso de medios ácidos resalta la aplicación de ácido sulfúrico en cuanto a los índices de extracción, sin embargo, presenta un complicado manejo en planta y alto consumo de energía. Procesos como la tostación salina y la calcinación, requieren ajustar la proporción de sulfato

y reducir costos, ya que el mayor inconveniente que presentan es el impacto ambiental de residuos gaseosos emitidos por la energía fósil.

Según Botto et al, en 1985, la espodumena natural al ser sometida a tratamiento térmico normalmente alrededor de 1080 °C se transforma en  $\beta$  espodumena la cual es más reactiva, y esto permite el intercambio iónico de  $H^+$  por  $Li^+$ . Posteriormente, los polvos residuales de la calcinación fueron sometidos a una digestión con ácido sulfúrico concentrado a una temperatura aproximada 250 °C, que permitió la lixiviación de litio. A partir de este estudio se determinó que a altas temperaturas, la espodumena también aparece como la fase  $\gamma$  y hexagonal que forma parte de la solución sólida de cuarzo alto (high-quartzss) en el sistema  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  (LAS), y a veces se denomina  $\gamma$ -espodumena, como el derivado del cuarzo  $\beta$ .

Abdullah et al., (2019), establecen las reacciones de transformación por las que pasa la espodumena fase Alfa de alta calidad, ( $\alpha$ -LiAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) con la finalidad de refinar la especie mineral y hacerla químicamente más reactiva, la caracterización de los polvos resultantes de la calcinación realizada a 842°C fue analizados mediante la técnica de DRX, radiación de tubo catódico y sincrotrón. Este estudio reporta que a 1025°C se presenta una especie de  $\gamma$ -espodumena que recrystaliza a partir de espodumena amorfa, para posteriormente transformarse en  $\beta$ -espodumeno, la fase más reactiva de este mineral (obtenida a 975°C) y propicia para etapa de extracción. Los autores denotan la importancia de la velocidad de calentamiento y la molienda de la muestra a tamaños de partícula finos.

En 2021, los autores Kuai et al, proponen la calcinación de lepidolita a 850 °C en adición de  $K_2CO_3$  que logra eliminar 80% del flúor presente en la muestra mineral y permite la extracción de 95.52% de Li y 95.7% de K. durante la calcinación se formó un silicato de aluminio y potasio ( $KAlSiO_4$ ) soluble en condiciones ácidas y un silicato de litio y potasio ( $Li_2SiO_3/K_2SiO_3$ ) soluble en agua. El mecanismo de la reacción se planteó de manera teórica mediante un estudio termodinámico y se exploró mediante las técnicas de DRX y TG-EDC: Reportando las siguientes fases en transformación: trilitonita  $\rightarrow$  fase de lepidolita  $\rightarrow$   $KAlSi_2O_6 \rightarrow KAlSiO_4$ , destacando la liberación de silicio a partir de la estructura mineral. Aunque parte de los silicatos

se logran retirar con agua, aun es necesario un medio ácido para alcanzar altas recuperaciones de Li.

Zhang et al., en 2022, establece la importancia de aprovechar la naturaleza multielemental de la lepidolita al extraer rubidio, cesio y potasio como subproducto del beneficio de minerales de litio. Tras el estudio sistemático de los parámetros de extracción se obtuvo una concentración máxima de 92% para el litio, el resto de subproductos superaron el 82% de recuperación a una temperatura de 675°C durante 90 minutos. Los polvos minerales fueron acotados a <74% y la tostación adicionada con sulfato y hierro se manejó con una relación de 2:1 con respecto a la lepidolita. Este método implica un requerimiento energético menor en comparación al utilizado a nivel industrial.

Ese mismo año, Liu et. al., (2022) propuso el estudio termodinámico de las condiciones experimentales de un proceso de tostación sulfatada a 900 °C para reducir el alto consumo de ácido sulfúrico, medio en el que la separación de litio y aluminio se ve disminuida. Mediante este proceso se logró la extracción de 90.5% de Li, además de, de 91.2% de rubidio y 89.4% de cesio, sin alterar el contenido de hierro y aluminio en los sólidos residuales que fueron caracterizados por DRX y SEM-EDS. Los licores obtenidos de la disolución fueron sometidos a un proceso de extracción por solventes para retirar impurezas que contenían cesio, rubidio y potasio. Tras la tostación, la separación de elementos alcalinos se realizó únicamente con la adición de agua desionizada.

En un estudio realizado por Zhang en 2023, se propuso un nuevo método de extracción de litio para  $\alpha$ -espodumena mediante la combinación de tostado activado y lixiviación con ácido sulfúrico, lo primero realizado fue un proceso de tostado para convertir el  $\alpha$ -espodumeno a  $\beta$ -espodumeno para después hacerlo reaccionar con CaO para producir  $\text{LiAlSiO}_4$  el cual es soluble en ácido, también produjo  $\text{CaSiO}_3$  de manera residual. La adición de CaO redujo la temperatura de fusión, lo que promovió la transformación estructural de  $\beta$ -espodumeno y posteriormente se realizó una lixiviación ácida con la que se logró una disolución de 96,18% de Li en condiciones óptimas: 20% CaO, temperatura de tostado de 1200 °C.

### **5.3. Lixiviación de litio**

La lixiviación de litio es un proceso clave en la recuperación de este elemento estratégico, especialmente en un contexto de creciente demanda para aplicaciones tecnológicas como baterías de vehículos eléctricos y dispositivos electrónicos. Este método implica la disolución controlada de litio desde su matriz mineral o salina hacia una solución, facilitando su separación y purificación posterior. La elección del medio de lixiviación, ya sea ácido, alcalino o incluso salino, depende en gran medida de la composición del mineral de partida, así como de las condiciones de operación que optimicen la recuperación del litio. Los avances en la lixiviación han permitido explorar técnicas que mejoran la eficiencia del proceso, reducen la cantidad de reactivos necesarios y minimizan el impacto ambiental. En este contexto, la lixiviación se presenta como un proceso versátil y altamente adaptable que permite una extracción eficiente de litio en diversas fuentes minerales, haciendo posible el aprovechamiento de recursos naturales de manera sostenible y rentable.

A continuación, se describen los estudios relacionados a los procesos de lixiviación de litio, a partir de diversas fuentes.

#### **5.3.1 Lixiviación de litio a partir de salmueras**

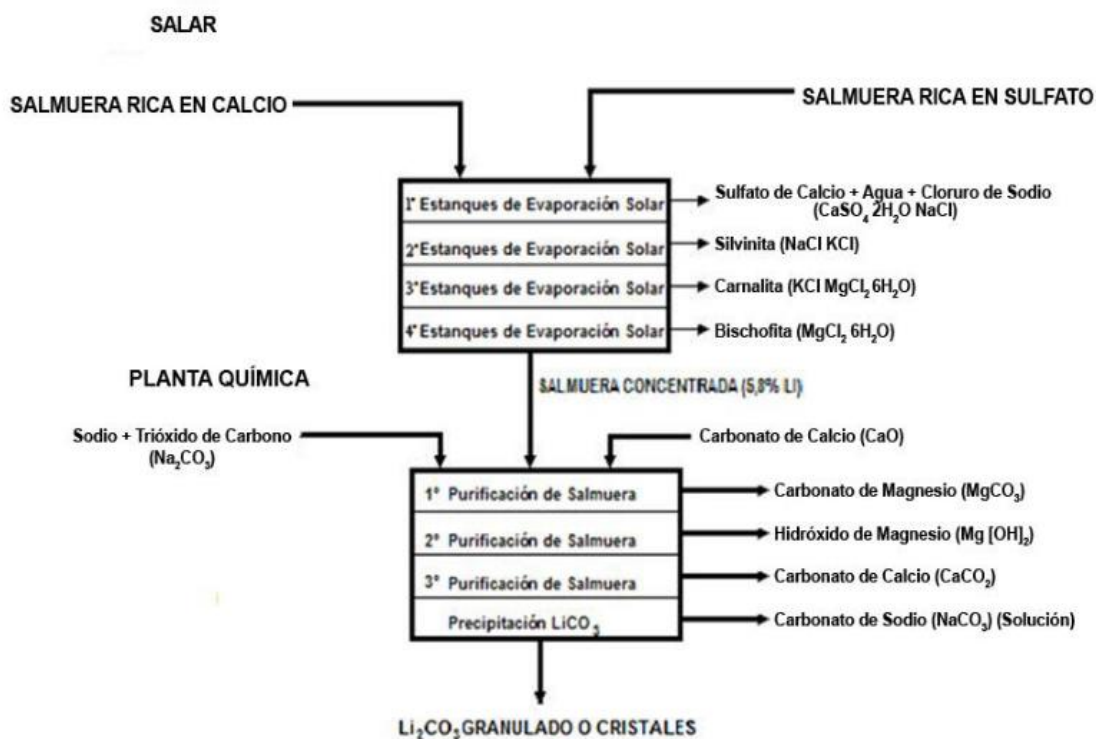
El desarrollo del proceso de recuperación del litio a partir de salmueras tuvo un fuerte impacto en la industria, al constituir este proceso una fuente de litio con costos mucho más bajos en comparación a la obtención de litio a partir de los minerales pegmatíticos.

La composición de las salmueras en cuanto a los niveles de contenidos de litio varía considerablemente, también en la presencia de otros elementos como potasio, sodio, calcio, magnesio, hierro, boro, bromo, cloro, nitratos, cloruros, sulfatos y carbonatos, lo cual requiere que cada salmuera sea tratada en forma particular, de acuerdo a su composición; en las etapas que se tienen dentro de este proceso, la salmuera es bombeada a los estanques de baja profundidad y de dimensiones considerables, en los cuáles, a partir del proceso de evaporación solar, comienzan a precipitar secuencialmente un conjunto de sales. De este modo, se

extraen sales tales como cloruro de potasio, cloruro de sodio, sulfato de potasio, sulfato de sodio, entre otras, así como de litio, las cuales presentan impurezas de magnesio, boro y sulfato.

Posteriormente, la salmuera concentrada de litio es transportada por camiones a las plantas de procesamiento, donde es sometida a procesos de purificación y precipitación a modo de obtener carbonato de litio, con una pureza cercana al 99,5%, aunque el mercado exige un mínimo de 99,1%, que puede comercializarse en cristales o se compacta para ser vendido en forma de gránulos. El carbonato de litio puede ser la materia prima para la producción de hidróxido de litio o bien de cloruro de litio de alta pureza que se emplea en la obtención de litio metálico por electrólisis de sales fundidas.

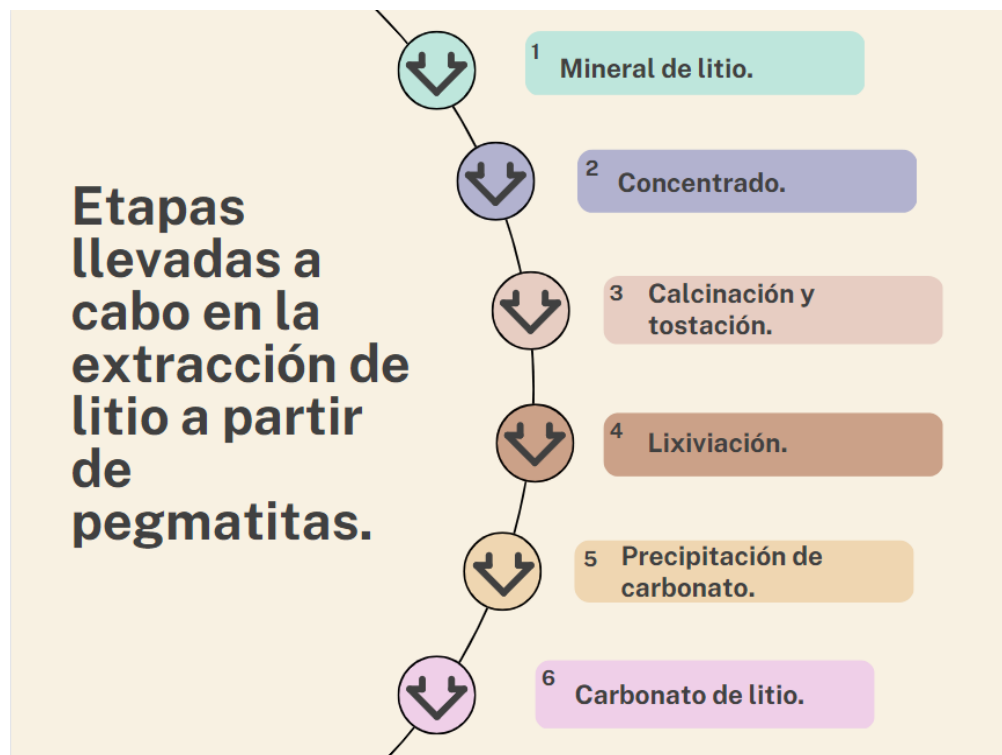
Se muestran, a continuación, los procesos y reacciones químicas que se generan para la obtención de carbonato de litio (Ver figura 2), utilizando como ejemplo la salmuera del salar de Atacama en Chile.



**Figura 2.** Obtención del  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  utilizando salmueras del salar de Atacama (secretaría de Economía, 2019).

### 5.3.2 Lixiviación de litio a partir de pegmatitas.

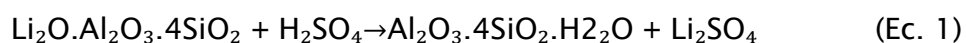
Para la explotación de espodumena que, si bien se extrae de pegmatitas o también llamada “Roca Dura”, hay distintos caminos para obtener litio a partir de este mineral. La obtención de litio a partir de roca dura de manera general se rige por las siguientes etapas (Ver figura 3).



**Figura 3.** Diagrama de flujo donde se muestran las etapas llevadas a cabo en la extracción de litio a partir de pegmatitas. (Fuente: Elaboración propia)

Un proceso para la obtención de litio a partir de espodumena es la tostación ácida esta consiste principalmente en calcinación del mineral a temperaturas por encima de 1000 °C, mediante este proceso,  $\alpha$ -espodumena se convierte en  $\beta$  espodumena lo cual genera una estructura menos compacta y permite que la especie de litio sea penetrada por el ácido, durante el proceso se realiza una mezcla de  $\beta$  espodumena y ácido sulfúrico, utilizando una temperatura entre 200 ° C y 300 ° C dando como resultado la siguiente ecuación. Esto genera dos problemas, el primero de ellos es un residuo insoluble en agua y  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  soluble (ecuación 1) y el segundo de ellos es que los productos deben de ser sometidos a una separación

mediante lixiviación de agua (Dessemond et al., 2018; Ellestad y Leute, 1950) generando un paso más para su extracción. La ecuación 1, representa a la espodumena reaccionando al ácido sulfúrico dando como productos a un residuo insoluble y al sulfato de litio.



Rosales et al., (2014) usó ácido fluorhídrico para disolución de litio a partir de  $\beta$ -espodumena logrando una extracción del 90 % de litio con una relación sólido-líquido de 1,82% (p/v); temperatura de 75 °C; concentración de HF de 7% (v/v); velocidad de agitación de 330 rpm y tiempo de reacción de 20 minutos.

Los parámetros operativos estudiados fueron: relación sólido-líquido, velocidad de agitación, tamaño de partícula, temperatura, tiempo de reacción y concentración de HF. Los sólidos residuales de Al y Si, precipitaron como precipitar como  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  y  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  y fueron caracterizados mediante difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía de absorción atómica (EAA), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS). El producto final (carbonato de litio) se separó del licor de lixiviación mediante carbonatación y cristalización durante la evaporación del agua, con valores de recuperación de aproximadamente el 90%.

Guo et al, proponen la mezcla de ácido sulfúrico y ácido fluorosilícico ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6$ ) como medio lixivante en el beneficio de minerales de litio, principalmente la lepidolita, para lo que se realizó el monitoreo de una serie de parámetros que incluye relación sólido- líquido, concentración del agente complejante, rango de temperatura entre 40-80 °C y un tiempo de 15-75 min, alcanzando una recuperación de 97.9% de Li, el 96.4% de K, el 97.6% de Rb, el 96.7% de Cs y el 81.4% de Al. Esto implica un alto poder de disolución, pero poca selectividad con respecto al Li. Además, se determinó que la adición de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , genera como subproducto la formación de HF, el cual es el verdadero agente lixivante en el proceso de extracción. Los sólidos residuales de este proceso de hidrometalúrgico fueron sometidos a un tratamiento térmico para la eliminación de flúor.

Liu et al., (2022) denota la importancia de mejorar la eficiencia de los procesos de extracción de litio y rubidio a partir de lepidolita debido a su alta demanda en el mercado y el impacto ambiental de métodos tradicionales, para ello propone un proceso de lixiviación usando ácido sulfúrico y precedida por una etapa de activación térmica, mediante la cual se logra la destrucción de la estructura reticular de la lepidolita tras un enfriamiento rápido de las escorias con agua. Con ello, se logró una extracción máxima de 99 % tanto de litio como de Rubidio. Finalmente, se aprovechó el contenido mínimo de litio en los residuos sólidos de lixiviación para su reaprovechamiento, donde se obtuvieron fibras de sulfato de calcio, lo que implica un valor agregado en la extracción de litio a partir de este tipo de mineral.

La espodumena presenta problemas al momento obtener litio, ya que su procesamiento depende del volumen del depósito, erosión y la presencia de los minerales asociados a la ganga, un aspecto importante también son las lamas que interfieren al flote selectivo y que también consumen reactivos con un coste significativo. Por ello se deben eliminar las lamas antes de la flotación. Para una separación selectiva de la ganga se requiere equipo que resista el ambiente ácido, parecido al equipo para procesar feldespatos.

La flotación de espodumena realizada con jabón de ácido graso es un método establecido para la recuperación, pero las superficies pulverizadas necesitan un pre-tratamiento de flotación; esto se refiere a una agitación en alta densidad con agentes limpiadores como fosfato trisódico o sulfuro sódico con hidróxido de sodio para después reclamar la pulpa. La agitación usada con colectores aniónicos seguidos por flotación mayormente dará una concentración satisfactoria de espodumena cuando debe de ser flotado.

Los ácidos oleicos y los jabones operan bien cuando se trata de una pulpa neutra y ligeramente alcalina, mientras que el ácido naftenico, aceite de ricino sulfonado, entre otros trabajan mejor en una pulpa ácida.



### 5.3.3 Lixiviación ácida

Para este proceso, diversos autores como Rosales et al. en 2014 reportan lixiviaciones en medio ácido, utilizando HF. El proceso requiere temperaturas bajas  $\sim 70^\circ\text{C}$  y tiempos de lixiviación cortos (25 min). Para estos experimentos se consideró el tamaño de partícula, utilizando fracciones de ( $-850 + 300\ \mu\text{m}$ ,  $-300 + 85\ \mu\text{m}$  y  $-85 + 45\ \mu\text{m}$ ) para lixiviación con HF. Los resultados mostraron que el 99% del litio se extrajo de la fracción  $-85 + 45\ \mu\text{m}$ . En la extracción de litio de  $-300 + 85\ \mu\text{m}$  y  $-850 + 300\ \mu\text{m}$ , las fracciones fueron 92% y 78%, respectivamente. Por otro lado, Guo et al., en 2017, aplicaron un proceso de lixiviación utilizando  $\alpha$ -espodumena con una mezcla de HF y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , logrando valores de extracción de hasta un 96% de litio a  $100^\circ\text{C}$ , con una relación mineral/HF/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

De igual forma, en los procesos extractivos de lixiviación en un medio ácido, se han reportado lixiviaciones con HCL. Este método es uno de los procesos más antiguos empleados para la extracción de litio (Schreck, 1957). Se puede lograr una alta extracción de Li en el punto de ebullición del ácido (Sharma, 2014a, 2014b), sin embargo, este método y sus valores de extracción son confidenciales.

### 5.3.4 Lixiviación alcalina

Se tiene conocimiento que en la segunda mitad de la década de los 40's, Nicholson (1946) introdujo otro método de extracción de litio a partir de espodumena. B-espodumena con tamaños de partículas de 45 a  $75\ \mu\text{m}$ , utilizando cal y agua caliente a una temperatura entre  $100^\circ\text{C}$  y  $205^\circ\text{C}$  a presiones de 15 a 250 psi. El litio se disolvió como LiOH. Se logró una extracción del 90%. De igual forma, Song et al. en 2019 estudiaron la lixiviación alcalina en  $\alpha$ -espodumena en un rango de temperatura de 160 a  $250^\circ\text{C}$ . La extracción a  $250^\circ\text{C}$  se reportó con los valores más altos ( $> 90\%$ ).

Mientras que la lepidolita al ser también un mineral de origen de roca dura no se explota tanto debido a los costos que esto conlleva, el propósito de esta investigación es someter una muestra de este mineral a diferentes pre-tratamientos metalúrgicos con la finalidad buscar una alternativa para la extracción del litio a

partir de la lepidolita. Esta creciente demanda ha llevado a la exploración de minerales que contienen litio, como espodumena ( $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ ), petalita ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ), lepidolita ( $\text{K}(\text{Li},\text{Al})_3(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$ ), eucryptita ( $\text{LiAlSiO}_4$ ), zinnwaldita ( $\text{KLiFe}^{2+}\text{Al}(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2$ ) y otros minerales de valor económico (Choubey et al., 2016; Tadesse et al., 2019). Los métodos tradicionales para la extracción de litio de minerales implican el uso de ácido sulfúrico o álcalis para descomponer la estructura silicato mediante procesos de tostación a alta temperatura o hidrotermales (Swanson y Bailey, 1981; Brigatti et al., 2000; Choubey et al., 2016). Sin embargo, la presencia de flúor en minerales como la lepidolita y la zinnwaldita plantea desafíos para la extracción.

Se han explorado diversos métodos para la extracción de litio de la lepidolita. Estos métodos se pueden clasificar en vulcanización, carbonatación, cloración, fluoración y descomposición con cal. En la vulcanización, se han empleado tres métodos principales. El primer método implica la pirólisis con ácido sulfúrico, donde la lepidolita se trata con ácido sulfúrico a temperaturas inferiores a 200 °C. El sulfato de litio resultante se puede disolver fácilmente mediante un proceso de lixiviación con agua (Botton et al., 1965; Viecelia et al., 2017, 2018; Samoilov et al., 2018a). El segundo método es la tostación con ácido sulfúrico, que utiliza ácido sulfúrico altamente concentrado para tostar la lepidolita a 200 °C, logrando una eficiencia de extracción de más del 95% para Li, Rb y Cs (Zhang et al., 2019). Sin embargo, estos métodos dejan componentes insolubles en ácido como albita y cuarzo, lo que plantea preocupaciones ambientales. Se ha propuesto un método de tostación con sulfato, utilizando aditivos como  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y  $\text{FeSO}_4$  en combinación con  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CaSO}_4$  o  $\text{KOH}$ .

Filippov et. al., en 2022, propone un método de flotación de lepidolita y moscovita mediante el cual se alcanzó una ley de 95% de Li al utilizar un rango de pH entre 3 y 5 con un tamaño de partícula fino (-210 +63 micras), lo que se comprobó mediante la técnica de potencial Z. Este estudio resaltó la importancia del estudio mineralógico de una muestra obtenida a partir de una pegmatita originaria del Municipio de Guarda, Portugal. La finalidad del proceso de flotación fue separar los filosilicatos relacionados con el contenido de Li de minerales ganga como cuarzo, feldespato potásico y albita.

Un año más tarde, Liu et. al. En 2023 utilizaron el hidróxido de calcio como agente de fijación del cloro en el proceso de tostación tradicional para el tratamiento de concentrados de Lepidolita con la finalidad de disminuir la cantidad de emisiones de gases residuales clorados. Mediante este proceso se logró la extracción de litio, potasio, rubidio y cesio por el encima del 80%, destacando la alta concentración de rubidio extraído a partir de la muestra mineral. Para corroborar el índice de extracción de estos elementos se realizó la caracterización minuciosa de los residuos donde se logró identificar especies minerales como la anortita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), cloruro de potasio (KCl), andradita ( $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ ), fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ) y óxido ferroférico ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

En 2021, Chen et al., proponen un método de lixiviación verde de litio y cobalto residual a partir de baterías usando el sistema glicina mediante el cual se alcanzaron recuperaciones de 97.07% de cobalto y 90.95% de litio adicionando al medio  $300 \text{ gL}^{-1}$  de glicina, 10% de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , relación sólido/líquido de 1:100, 353 K y 7 h de tiempo de reacción. Al tratarse de residuos provenientes de baterías el control de la disolución se le atribuyó a las reacciones químicas interfaciales y a la energía de activación. La muestra de alimentación de las baterías fue caracterizada mediante DRX y MEB-EDS antes y después del proceso de lixiviación, corroborando la descomposición de  $\text{LiCoO}_2$ .

El presente estudio comparará la lixiviación de litio a partir de rocas pegmatíticas con y sin pretratamiento metalúrgico empleando glicina como agente complejante en medio alcalino.

## 6. Desarrollo Experimental

La metodología experimental del presente trabajo se dividió en lo siguiente: caracterización de las muestras minerales, análisis termogravimétrico, construcción de los diagramas termodinámicos, experimentos de lixiviación y propuesta de estequiometría del sistema. A continuación, se proporciona una descripción detallada de cada una de estas etapas.

Las etapas consideradas para el presente proyecto incluyen la reducción del tamaño de partícula hasta las 74 micras para asegurar la adecuada detección de los elementos presentes en las muestras digeridas, por la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP). Para complementar la caracterización química se empleó Fluorescencia de Rayos X (FRX) con el método geoquímico para conocer otros elementos presentes.

La caracterización mineralógica de los polvos fue realizada mediante las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido con Análisis de Energías Dispersivas (MEB-EDS) y Difracción de Rayos X (DRX) para determinar la matriz del mineral y las fases minerales asociadas a la misma.

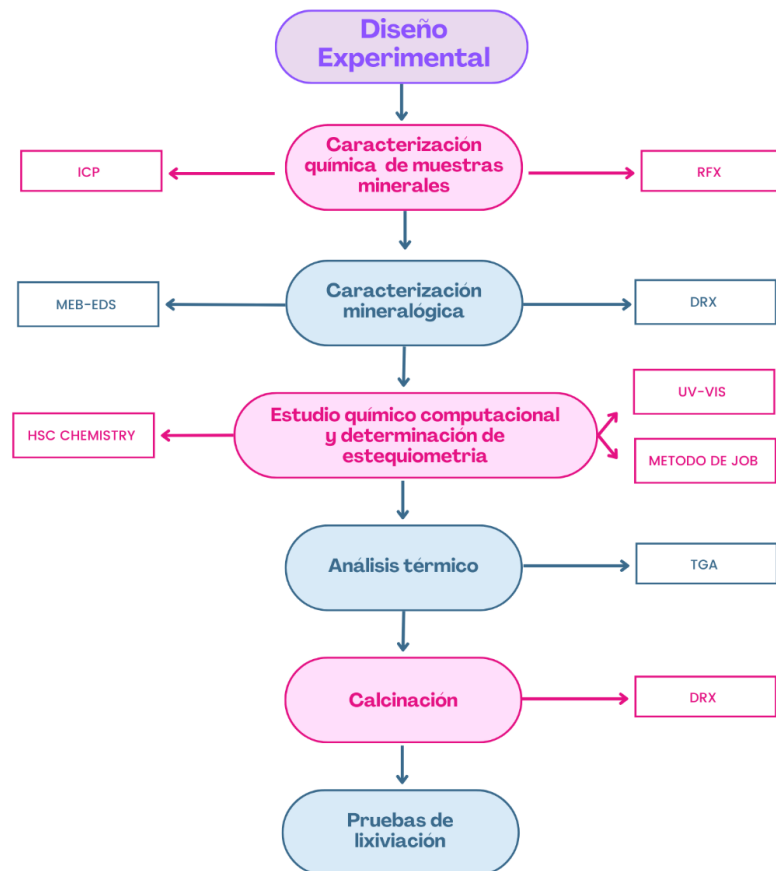
El estudio químico computacional se realizó con base en los espectros UV-VIS obtenidos con la presencia del complejo litio glicina y posteriormente proponer la estequiometría correspondiente con ayuda del método de Job.

Posteriormente, los polvos fueron sometidos a un Análisis Termogravimétrico (TGA) para establecer las etapas de descomposición de las muestras pegmatíticas a altas temperaturas. La simulación termodinámica del medio permitió asegurar la disponibilidad del ion litio en modo acuoso para su posterior complejación por el ion glicianato.

Para la simulación termodinámica se utilizó el software HSC chemistry, lo que permitió la construcción de diagramas de Pourbaix a 40°C considerando los elementos que conforman las especies minerales de litio (K, Al, Li, S, O) en un medio acuoso y un amplio rango de pH.

Una vez homogenizada y caracterizada, la muestra fue sometida un proceso de calcinación a 850 °C para conocer la influencia de esta operación pirometalúrgica en la consecuente disolución del metal ligero a partir de muestra mineralógicas.

Finalmente se llevó a cabo una serie de experimentos donde las muestras calcinadas y sin calcinar fueron sometidas a pruebas de lixiviación en las siguientes condiciones: glicina [1] molar, 800 RPM, volumen 300 ml, 0.1 gr de muestra mineral, tiempo de reacción de 12 hrs, pH 10 y, finalmente sin pretratamiento y con pretratamiento de calcinación a 850 °C para ambas muestras minerales, para asegurar la eficiencia del sistema propuesto y determinar la importancia de la etapa de calcinación. Dicha secuencia de operaciones se presenta a continuación en la figura 4.



**Figura 4.** Diagrama de flujo sobre el diseño experimental para la disolución de litio a partir de muestras pegmatíticas.

## Ubicación de la Muestra Mineral

La lepidolita es un mineral que se forma en ambientes pegmatíticos, puede estar asociado a pegmatitas graníticas, rara vez encontrada en filones hidrotermales en la zona de contacto de estos con el granito. La muestra de la lepidolita utilizada en el estudio proviene de Ensenada, Baja California (Ver figura 5), estado que se encuentra en la Subprovincia de la Sierra de Baja California, a su vez es contenida en la Provincia de Baja California. Esta subprovincia se caracteriza por estar conformada por rocas batolíticas graníticas, metamórficas y sedimentarias.

El estado de Baja California se encuentra recorrido en el sentido de su eje mayor, por una serie de sierras que en conjunto constituyen la Cordillera Peninsular y que están formadas principalmente por un núcleo granítico de gran tamaño formado en el interior de la corteza terrestre; hoy se encuentra expuesto a la superficie o recubierto por las rocas sedimentarias y volcánicas más recientes (INEGI. 2009).



**Figura 5.** Lugar de origen de la muestra de lepidolita; Ensenada, Baja California, México.

La espodumena es un mineral de origen pegmatítico, se forma inmediatamente después de la consolidación de rocas de tipo granítico a partir de fluidos residuales, que al cristalizar dan lugar a las pegmatitas. La muestra de Espodumena es originaria de Afganistán, de la provincia de Nuristán (Ver figura 6) la cual forma parte de las principales áreas productoras de piedras preciosas. Nuristán se encuentra en el sur de la cordillera del Hindu Kush, esta forma parte de la joven cordillera euroasítica la cual está conformada por rocas metamórficas como el esquisto, el gneis y el mármol, así como por intrusivos como el granito y la diorita.



**Figura 6.** Lugar de origen de la muestra kunzita; Provincia de Nuristán, país de Afganistán.

### 6.1 Caracterización Química

A continuación, se muestra el fundamento básico de las técnicas químicas

de caracterización utilizadas en el presente estudio, así como las especificaciones de los equipos utilizados.

### **6.1.1 Digestión de las muestras**

Para este proyecto, las muestras minerales fueron disueltas mediante dos métodos de digestión. El primero de ellos consistió en colocar 0.1 g de cada muestra mineral acotada a 74 micras en un vaso de precipitado de 100 mL en el que se agregó 10 mL de agua regia (una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico en una relación 3:1) y se colocó sobre una parrilla de calentamiento en el que ebulló a 85°C durante 120 min. Para el segundo método se usó un frasco de polipropileno de tapa angosta con capacidad de 100 mL en el que se agregó 0.1g de cada una de las muestras minerales y 10 mL de ácido fluorhídrico, dicho frasco fue colocado dentro de un cristizador con agua para realizar el calentamiento 85 °C durante 120 minutos mediante baño maría. Cada uno de estos métodos fue aplicado por triplicado para asegurar el análisis correcto de las muestras.

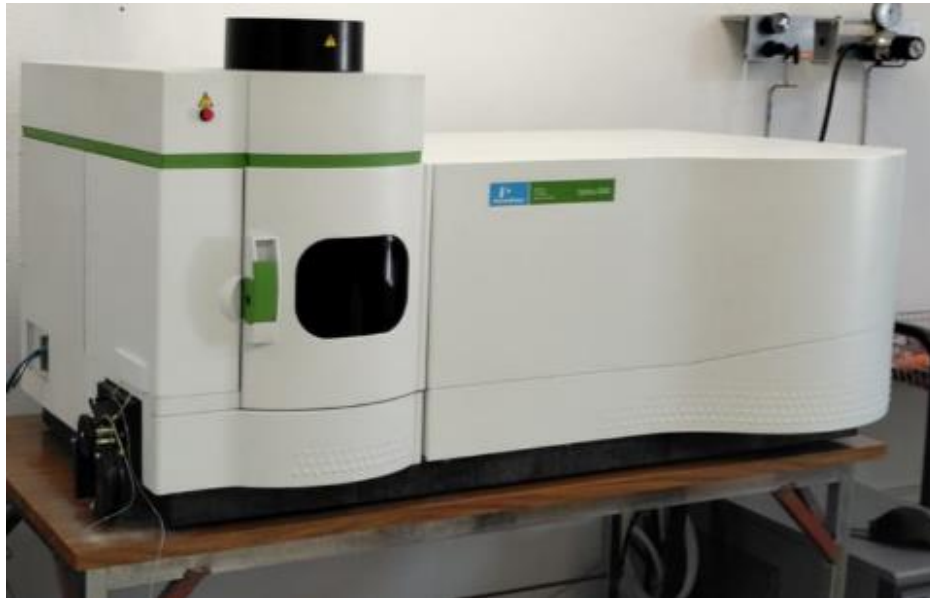
### **6.1.2 Análisis Químico por Espectrometría de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción (ICP)**

Esta es una técnica altamente sensible capaz de determinar de manera cuantitativa casi todos los elementos presentes en la tabla periódica que tienen un potencial de ionización menor que el del argón a concentraciones muy bajas (nanogramos por litro o partes por billón). Combina un método para la generación de iones (plasma acoplado inductivamente) con un método para separar y detectar los iones (espectrómetro de masas). La muestra líquida es transportada por una bomba peristáltica al sistema de nebulización, donde se transforma en un aerosol utilizando gas argón. Este aerosol se dirige a la zona de ionización, que consiste en un plasma generado al someter un flujo de gas argón a un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia.

Dentro del plasma, las temperaturas pueden alcanzar hasta 8000 K. Bajo estas condiciones, los átomos presentes en la muestra se ionizan. Los iones son separados en el espectrómetro según su relación masa/carga. La concentración de elementos es proporcional al número de iones detectados. Las concentraciones pueden ser determinadas mediante una curva de calibración externa o por dilución



isotópica. Cada una de las masas sintonizadas llega al detector, donde se evalúa su abundancia en la muestra (Ballester et al, 2013.) Las partes principales del equipo son el Plasma Acoplado Inductivamente (ICP), donde se generan los cationes a analizar, y el Espectrómetro de Masas (MS) que actúa como filtro de masas. El equipo empleado para el análisis químico de las muestras minerales fue un espectrómetro Perkin Elmer 8300 como se observa en la figura 7.



**Figura 7.** Espectrómetro de Emisión de Plasma Acoplada por Inducción.

### **6.1.3 Fluorescencia de Rayos X (FRX)**

La técnica de Fluorescencia de Rayos X es un fenómeno en el cual, mediante la incidencia de rayos X se genera un haz secundario de rayos X fluorescentes el cual es característico de cada elemento y la medición de su energía determina al elemento que lo emitió y la intensidad de los fotones indica la concentración de cada elemento. El equipo cuenta con un espectrómetro que consta de tres secciones cuya función es la excitación, dispersión y detección, el cual permite la caracterización de muestras muy diversas, convirtiendo esta técnica en una herramienta para el control de procesos extractivos. Su fundamento consiste en emplear la emisión secundaria o fluorescente de radiación de rayos X producida al excitar una muestra con una fuente de rayos X. La radiación de rayos X entrante o primaria expulsa electrones de las capas atómicas internas. Los electrones de las

capas exteriores ocupan las posiciones vacantes y el exceso de energía resultante de esta transición se libera como fotones en forma de radiación fluorescente o de rayos X secundarios. Estos fotones tienen una longitud de onda característica determinada por la diferencia de energía entre los orbitales electrónicos involucrados, y su intensidad es directamente proporcional a la concentración de elementos presentes en la muestra. La FRX tiene como finalidad principal el análisis químico elemental, tanto cualitativo como cuantitativo, de los elementos comprendidos entre el flúor (F) y el uranio (U) de muestras sólidas (filtros, metales, rocas, muestras en polvo, tejidos, etc.) y líquidas porque permite hacerlos sin preparación de la muestra. El único requisito es que ésta tenga un tamaño inferior al del portamuestras (Contreras, 2015).

El estudio se realizó de manera cualitativa y cuantitativa con el objetivo de conocer la clasificación y concentración de cada elemento como mayoritario, minoritario o traza. Para este estudio se utilizó un equipo portátil marca Bruker, Modelo Titan S1, el cual utiliza espectro-membranas de la marca Chemplex.

## **6.2 Caracterización Mineralógica**

A continuación, se muestra el fundamento básico de las técnicas de caracterización mineralógica utilizadas en el presente estudio, así como las especificaciones de los equipos utilizados.

### **6.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)**

Esta es una de las técnicas de análisis de materiales naturales y artificiales más utilizadas en el campo de las ciencias fundamentales de la tierra, como la Petrología, la cristalografía y la mineralogía [Marfunin, 1995; Ostrooumov, 2009] Una de sus principales aportaciones es brindar información detallada sobre la cristalografía del material, lo que, a su vez, orienta el conocimiento hacia la explicación de formaciones naturales y la composición de fases minerales.

Pese a que se ha diversificado ampliamente la aplicación de esta técnica en el campo de la ciencia y de la industria sus dos objetivos principales siguen siendo:

- a) Información Estructural: Permite conocer la cristaloquímica de los compuestos puros tales como minerales, compuestos orgánicos e inorgánicos, organometálicos, entre otros.
- b) Información analítica: Permite la identificación de y determinación de fases presentes en las mezclas.

Esta técnica tiene como objetivo de investigación sustancia monocristalinas o policristalinas. El estudio de las primeras aporta, principalmente, información sobre la estructura cristalina que permiten valorar la simetría de la celda elemental; mientras que el estudio de sustancias policristalinas permite el análisis de fases y particularidades de la composición química, soluciones solididad, entre muchos más (Stout et al, 1989). Para sustancias policristalinas, la técnica de DRX, logra el diagnóstico de especies minerales, estudio de isomorfismo, análisis de la textura mineral, cristalinidad y grado de amorfismo, análisis cuantitativo de la composición de fases y estudio de la estabilidad de los minerales, así, como del carácter de transformaciones de fases minerales. Los métodos de análisis más utilizados para este tipo de muestras son el difractorómetro y el método de polvos.

El principio técnico de DRX está basado en las propiedades que tienen los rayos X de penetrar en el interior de las sustancias y refractarse bajo la ley de Wulf-Bragg cuya expresión matemática se observa en la ecuación 2, y que surge del estudio detallado de los planos atómicos de la red cristalina.

$$2d \operatorname{sen} \theta = n\lambda \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde  $d$  es la distancia interplanar, es decir la distancia entre los planos atómicos donde ocurre la reflexión corpuscular;  $\theta$  es el ángulo de reflexión de los rayos X del sistema determinado por los planos atómicos  $(hkl)$ ,  $n$  es el orden de reflexión (Número entero), que se relaciona con la longitud de onda de la radiación, representado con  $\lambda$ . Esta relación entre la longitud de onda y los ángulos medidos experimentalmente permiten determinar la distancia interplanar, por lo que se comprende que estructuras complejas tienen mayor cantidad de planos atómicos con diferentes valores de las distancias interplanares ( $d$ ). El método de polvos

(Método de Debay-Scherer) permite atender áreas de oportunidad mineralógicas y geológicas de muestras policristalinas que contienen un gran número de cristalitos orientados desordenadamente y que se encuentran simultáneamente en la posición reflejada y con relación a ellos se cumple la ley de Bragg dando lugar a un cuadro de difracción llamado difractograma o diagrama de polvos.

La preparación de la muestra utilizada requerida por esta técnica implica una masa normal de 0.5 a 1 g de polvo mineral, con un tiempo de registro de 5 a 10 minutos, un intervalo angular del registro entre  $5^\circ$  a  $75^\circ$  en  $2\theta$ , debe ser homogénea para representar la composición general y tamaño de partícula pertinente (de 20 a 74 micras) del objeto de estudio, por lo que se sugiere la trituración del mineral mediante molino mecánico o mortero de ágata (procedimiento manual). Para lograr la obtención e identificación del difractograma se debe seleccionar la radiación adecuada en relación a la composición química de las sustancias analizadas y de la cual depende a su vez el grado de absorción de los rayos X.

Para una mezcla de minerales se eligen las condiciones que son óptimas para las fases más importantes. Por ejemplo, para los minerales de Fe los valores de coeficientes másicos de absorción ( $\mu^*$ ) de la radiación  $\text{CuK}\alpha$  son mucho mayores que en el caso de la radiación de  $\text{CoK}\alpha$ , por ello, con la finalidad de disminuir la absorción de rayos X para el análisis de minerales con altas concentraciones de Fe se recomienda utilizar la radiación  $\text{CoK}\alpha$ . Para el análisis de los polvos minerales se empleó un difractómetro de rayos X marca INEL modelo EQUINOX 2000 con una radiación de  $\text{Co-Ka1}$  (1.789010 Å), operación en 30 mA y 20 KV, voltaje de 220 V y resolución de 0.095 FWHM, como el que se muestra en la figura 8.



**Figura 8.** Difractómetro de Rayos X

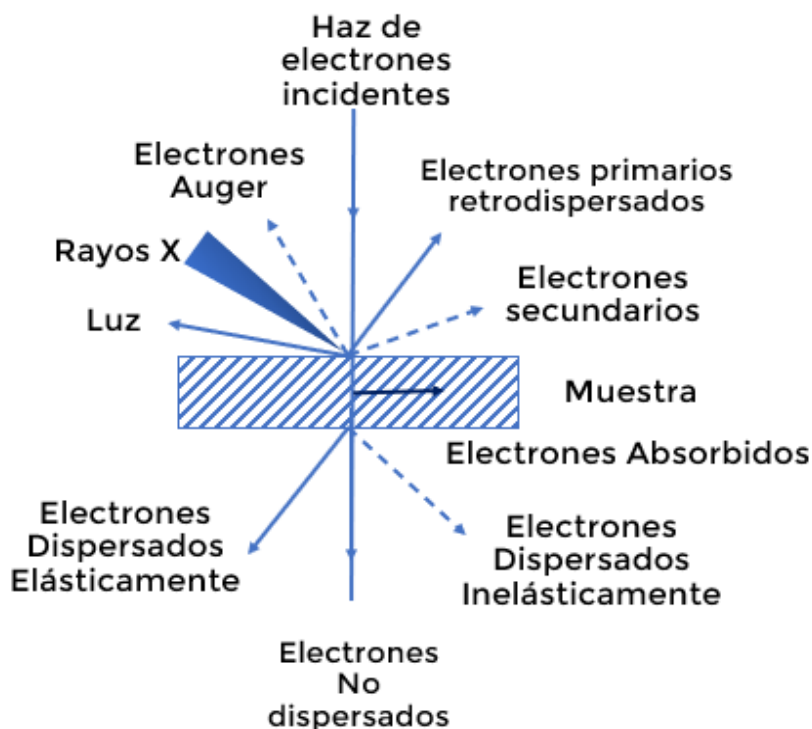
La identificación de los difractogramas obtenidos experimentalmente se lleva a cabo mediante la comparativa de los patrones obtenidos a partir de muestras en polvo de fases puras y que han sido propuestos por el Comité Unido de Estándares de Difracción de Polvo (JCPDF) los cuales nos brindan un código de identificación denominado PDF- Powder Diffraction File (Difracción de Rayos X por Polvos) (Wenk et al, 2004).

### **6.2.2 Microscopia Electrónica- Análisis de energías dispersivas (MEB-EDS)**

La resolución de un microscopio está limitada por la longitud de onda de la radiación empleada, como es el caso de un microscopio óptico cuya resolución tiene como límite práctico aproximadamente 0.2 micras. En busca de una mejor resolución, el desarrollo tecnológico de los instrumentos se ha dirigido al empleo de electrones en lugar de la luz visible. El uso de electrones puede poseer longitudes de onda del orden de nanómetros y en la diferencia de rayos X (y de

rayos gamma) se focalizan fácilmente con ayuda de lentes magnéticos (McLaren, 1991).

En la interacción de los electrones con la materia se logran identificar diversos efectos como los electrones secundarios, Auger, retrodispersados, entre otros (ver figura 9). Del lado del haz incidente se encuentran rayos X, electrones, retrodispersados y secundarios, electrones de Auger y el efecto de catodoluminescencia. En el volumen de la muestra se absorbe una gran cantidad de electrones. Los electrones retrodispersados son los mismos del haz incidente, algunos de los cuales rebotan en su interacción con los átomos de la muestra con algunas decenas de KeV. Los electrones secundarios eran electrones de la muestra que fueron arrancados por el haz incidente y escaparon al vacío con energías bajas de algunas decenas de eV. Estos dos últimos tipos de electrones son los que permiten modular las imágenes obtenidas a partir de esta técnica.



**Figura 9.** Interacciones de electrones con la materia.

Esta técnica de microscopía es una de las más utilizadas en el campo de la ciencia a razón de la sencillez de su operación, preparación de muestras e

interpretación de las imágenes obtenidas, ya que ofrece una gran profundidad de campo. El microscopio electrónico de barrido unido al espectro de energías es un equipo indispensable en investigaciones mineralógicas contemporáneas, ya que proporciona información de las características morfológicas de la muestra mediante una gran profundidad de campo (0.5-0.8 mm), resolución (hasta 50 Å) y un alto rango de aumentos (hasta 150,000) que superan por mucho los índices correspondientes de los microscopios ópticos (Pérez, 2012; Kyung et al, 2013). Es por ello que su aplicación en el estudio mineralógico permite obtener información sobre la heterogeneidad, estructura y microestructura de la superficie mineral, morfología, zoneamiento, composición de facetas y caras, mecanismos de crecimiento, composición de las especies minerales, asociación mineralógica y alteración de la muestra tras ser sometido a procesos experimentales como calentamiento, lixiviación, precipitación o altas presiones, sirviendo así de soporte visual para otras técnicas de caracterización.

El principio de funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido se basa en la manera en la que los electrones incidentes de algunas decenas de kV provocan la emisión de electrones secundarios y retrodispersados cuyo procesamiento permite la obtención de imágenes. Los electrones producidos por colisiones de alta energía con la muestra son de baja energía (0-20 eV), pudiendo salir de la muestra y ser detectados, estos electrones dependen de la energía del haz incidente, la densidad y topografía de la superficie, forman imágenes en tubos de rayos X catódicos. La intensidad de la imagen obtenida a partir de los electrones retrodispersados depende del número atómico de los elementos y de la topografía de la muestra. No permite obtener información cuantitativa debido a los cambios energéticos de los electrones son muy diferentes al chocar con los distintos elementos (Galan, 2004).

Por otra parte, los electrones del haz incidente pueden excitar los átomos de la muestra, extrayendo electrones de sus capas internas. Dichos átomos excitados deben volver a sus estados básicos, y al hacerlo emiten alguna forma de radiación característica. La fluorescencia en este proceso se da cuando un electrón de la capa exterior ocupa el lugar vacante y emite un fotón X, al medir la energía o la longitud

de onda de los rayos X emitidos se puede identificar el elemento que fue excitado, dándonos indicios de la composición de la muestra.

Si la partícula emitida del átomo es otro electrón y no un rayo X, podemos relacionar la emisión con respecto a los electrones de Auger, los cuales también poseen energías características para cada elemento y por tanto permiten el análisis elemental de la superficie de la muestra. Este principio es el que da lugar a la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS) que permite el análisis cuantitativo y cualitativo de los elementos químicos. Para el presente proyecto se utilizó un utilizando un microscopio electrónico JEOL modelo JSM6010-LA de 30 KV y 18 mm de profundidad de campo a diferentes aumentos con electrones retrodispersados (ver figura 10).



**Figura 10.** Microscopio electrónico de Barrido JEOL JSM6010-LA



### **6.3 Estudio químico computacional y determinación de estequiometría**

El estudio teórico realizado mediante el Software HSC Chemistry 5 se realizó a concentraciones saturadas de los siguientes elementos: Li, Al, K, Si, O-H<sub>2</sub>O considerando una temperatura de 40°C, para asegurar la disponibilidad del ion litio en medio acuoso mediante las pruebas experimentales. Se empleó el software de química computacional Gaussian 09w y su interfaz gráfica GaussView 5.0. La optimización de la estructura molecular de la glicina y el posible complejo de Litio se realizó usando la teoría de la densidad del funcional (DFT) con el modelo B3LYP/6-31G (d, p). La estimación de las transiciones electrónicas y el espectro teórico se realizó mediante la Teoría funcional de densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) empleando el modelo  $\omega$ -B97XD/6-31g(d, p) y agua como disolvente.

Para ello se prepararon soluciones acuosas 0.04M de Glicina y de LiCl respectivamente. En el primer experimento se adiciona 1 mL de la solución de Li<sup>+</sup> y la cantidad correspondiente de glicina de acuerdo a la relación estequiométrica estudiada (Li:Gly) desde 1:0 hasta 1:3. Posteriormente se afora a 10mL para dar una solución 0.004M de Li<sup>+</sup>. Para el experimento 2 se fija la cantidad de glicina (1 mL) y lo que varía es la cantidad de Li<sup>+</sup>. Para las mediciones de absorbancia se emplea un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda XLS, celdas de cuarzo de 1 cm de paso y agua desionizada como blanco.

### **6.4 Análisis térmico**

Este conjunto de técnicas permite establecer las variaciones que ocurren en los minerales durante el calentamiento, lo que incluye factores como el cambio de peso, cambios de energía, cambios dimensionales y gases desprendidos. Las técnicas más utilizadas son el análisis térmico diferencial (TDA) y el análisis termogravimétrico (TGA), en el primero se compara la temperatura de las muestras con la de un material inerte cuando ambos se calientan a velocidad controlada. Los cambios de la muestra se deben a transiciones o reacciones endotérmicas, como es el caso de la transición de fase, deshidratación, reducción y descomposición, o reacciones exotérmicas, como la cristalización, oxidación y algunos casos de descomposición. Como resultado del análisis térmico se obtienen termogramas que caracterizan la muestra mineral e indican los cambios que ocurren dentro de ella.

#### **6.4.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

En la técnica de análisis termogravimétrico, la cual se considera un instrumento de mayor valor tecnológico, se mide simultáneamente la pérdida de peso de la muestra cuando se calienta a una temperatura controlada, decir que su objetivo principal es la medición de la estabilidad térmica de un material. Los termogramas obtenidos a partir de esta muestra se presentan ciertas curvas, cuyas derivadas brindan información intuitiva sobre la forma en la que la temperatura a la que se produce una máxima ganancia o pérdida de masa, por lo tanto, el área bajo la curva es proporcional al cambio de masa producido y la altura del pico observado en el termograma, permite establecer la velocidad de cambio generada por la temperatura. Esta es una técnica muy utilizada para estudiar los filosilicatos que se caracterizan por una estructura laminar (Ostroumov, 2003; Ostroumov, 2002).

El análisis termogravimétrico implica aumentar gradualmente la temperatura de una muestra en un horno mientras se mide su peso en una balanza analítica. En este método, la muestra se calienta en un entorno controlado (como aire, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, He, Ar, etc.) a una velocidad controlada, y luego se calcula la pérdida de peso. El TGA se realiza en etapas, donde la temperatura interna del horno se incrementa de forma lineal o se mantiene a una temperatura constante para inducir una reacción térmica en la sustancia analizada. A lo largo del proceso, se monitorea continuamente la masa de la muestra para detectar cualquier cambio que ocurra. Como resultado, basándonos en la temperatura o el tiempo, podemos obtener y registrar el cambio en el peso de la sustancia.

El TGA se realiza utilizando un instrumento llamado analizador termogravimétrico, que consta de un horno con una bandeja de muestra soportada por una balanza de precisión. A medida que se calienta, esta balanza altamente sensible, ubicada fuera del horno, puede registrar incluso los cambios más pequeños en la masa de la sustancia colocada en la bandeja de muestra.

El análisis termogravimétrico se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno usando el equipo SDTA851 Mettler Toledo analyser con una tasa de calentamiento de 10°C/min (Ver figura 11).



**Figura 11.** Analizador térmogravimétrico

## **7. Discusión y resultados**

Caracterización de las Muestras Minerales.

Bajo las condiciones descritas en el procedimiento experimental, a continuación, se presenta la información generada de la caracterización de las muestras pegmatíticas de litio, lo que incluye:

- Concentración de litio
- Composición de los minerales, incluyendo los elementos minoritarios y trazas en solución sólida.

Debido a que, en la actualidad, no existe una técnica general que ofrezca toda esta información se hizo uso de la combinación de las siguientes técnicas:

- Fluorescencia de rayos X (FRX).
- Análisis químico por espectrometría de plasma de inducción acoplada (ICP)
- Difracción de rayos X (DRX).
- Microscopia electrónica de barrido (MEB)
- Determinación de estequiometría (Método de Job)
- Análisis termogravimétrico (TGA)

A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización de muestras minerales de origen pegmatítico a través de la aplicación de técnicas complementarias de carácter químico y mineralógico.

### **7.1 Caracterización química**

#### **7.1.1 Fluorescencia de Rayos X (FRX)**

El análisis realizado a la muestra mineral de micas mediante Fluorescencia de Rayos X reportó un abundante contenido de Si y K, este último elemento suele presentarse en cantidades relativas y en coordinación octaédrica en la estructura del filosilicato denominado como lepidolita. Es por sus tonalidades rosas y violáceas que se le diferencia de otras micas y se le atribuye cierto contenido de Li.

La presencia de Al en el análisis elemental se relacionó con la composición de especies minerales que suelen estar asociadas a este tipo de filosilicatos, como es el caso de la clintonita, moscovita, ortoclasa, espodumena, ambligonita y

anandita (Hurlbut et al,1993). El considerable contenido de Nb, que se muestra en la tabla 1, puede relacionarse con pequeñas inclusiones de pirocloro  $(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{OH,F})$ , un mineral que se encuentra en rocas alcalinas, carbonatitas o pegmatitas graníticas, lo que resulta congruente con el origen de la muestra analizada.

**Tabla 1.** Contenido elemental de la muestra de filosilicatos obtenido por FRX.

Análisis	Al	Si	K	Ti	Cu	Zn
A	3.530	17.720	8.910	0.153	0.555	0.225
B	3.770	17.440	8.290	0.173	0.506	0.208
C	3.500	17.450	8.040	0.159	0.498	0.188
Promedio	3.600	17.537	8.413	0.162	0.520	0.207
Análisis	Y	Zr	Nb	Mo	Cd	Sn
A	0.023	0.004	1.301	0.005	0.003	0.048
B	0.021	0.003	1.137	0.004	0.002	0.043
C	0.021	0.004	1.025	0.004	0.002	0.040
Promedio	0.022	0.004	1.154	0.004	0.002	0.043
Análisis	Sb	F	Pb	Th	U	Mn
A	0.006	0.109	0.286	0.084	0.013	0.002
B	0.004	0.089	0.299	0.073	0.012	0.005
C	0.004	0.083	0.297	0.067	0.011	0.003
Promedio	0.005	0.094	0.294	0.075	0.012	0.003

Por otra parte, el análisis realizado a la muestra de inosilicato por esta misma técnica reportó un abundante contenido de Al y Si, lo que demuestra la composición química del aluminosilicato de litio que conforma a la Kunzita, variación rosada de la espodumena asociada al contenido de litio. La presencia de Fe, Nb, Mg, Mn, F y P en la tabla 2, se relaciona a la composición de minerales acompañantes del inosilicato en yacimientos pegmatíticos como la Ferrocolumbita  $(\text{Fe,Mn})\text{Nb}_2\text{O}_6$ , Triphylita  $(\text{LiFe}^{2+}\text{PO}_4)$ , Topacio  $(\text{Al}_2(\text{SiO}_4)(\text{F,OH})_2)$  y Ambligonita  $(\text{LiAl}(\text{PO}_4)\text{F})$ .

**Tabla 2.** Contenido elemental de la muestra de inosilicato obtenido por FRX.

Análisis	Al	Si	Pd	P	Rb	Mn	Fe
----------	----	----	----	---	----	----	----

<b>A</b>	8.520	27.770	0.082	0.273	0.233	0.011	0.106
<b>B</b>	6.960	22.900	0.118	0.223	0.202	0.014	0.106
<b>C</b>	7.010	22.550	0.121	0.223	0.209	0.010	0.105
<b>Promedio</b>	7.497	24.407	0.107	0.240	0.215	0.011	0.105
<b>Análisis</b>	<b>Sn</b>	<b>K</b>	<b>Sr</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>Nb</b>	<b>Mo</b>
<b>A</b>	0.033	0.045	0.003	0.004	0.005	0.011	0.014
<b>B</b>	0.036	0.040	0.003	0.003	0.005	0.010	0.013
<b>C</b>	0.033	0.041	0.003	0.002	0.005	0.010	0.012
<b>Promedio</b>	0.034	0.042	0.003	0.003	0.005	0.010	0.013
<b>Análisis</b>	<b>Cs</b>	<b>F</b>	<b>W</b>	<b>Hg</b>	<b>Pb</b>	<b>Th</b>	<b>U</b>
<b>A</b>	0.158	0.083	0.022	0.015	0.006	0.023	0.004
<b>B</b>	0.147	0.064	0.018	0.012	0.006	0.019	0.003
<b>C</b>	0.141	0.066	0.018	0.013	0.006	0.018	0.003
<b>Promedio</b>	0.149	0.071	0.019	0.013	0.006	0.020	0.003

### 7.1.2 Espectroscopia de plasma con acoplamiento inductivo (ICP)

Debido a los límites de detección que presentan distintas técnicas de caracterización, la identificación y cuantificación del litio mediante la técnica de ICP resulta fundamental. Para ello se aplicaron dos métodos de digestión por triplicado, agua regia (AR) y ácido fluorhídrico (AF), los resultados obtenidos se muestran en la tabla 3 y 4, respectivamente, alcanzando en el medio de digestión (AF) un contenido promedio del metal ligero 3.78 % de litio en el medio de digestión (AR) en la lepidolita y de 3.81 % en la Kunzita.

**Tabla 3.** Análisis del contenido de litio en la muestra de Lepidolita

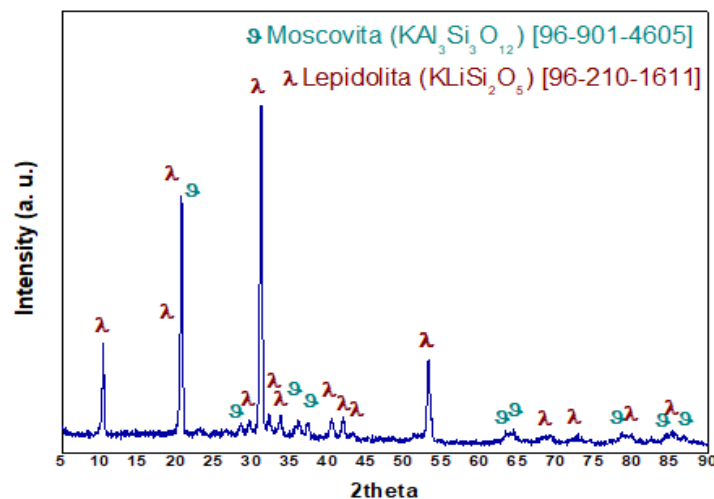
Lepidolita	AR (%)	AF (%)
<b>A</b>	3.74	3.72
<b>B</b>	3.68	3.63
<b>C</b>	3.86	3.99
<b>Promedio</b>	3.76	3.78

**Tabla 4.** Análisis del contenido de litio en la muestra de Kunzita

Kunzita	AR (%)	AF (%)
A	3.50	3.72
B	3.45	3.82
C	3.88	3.89
Promedio	3.61	3.81

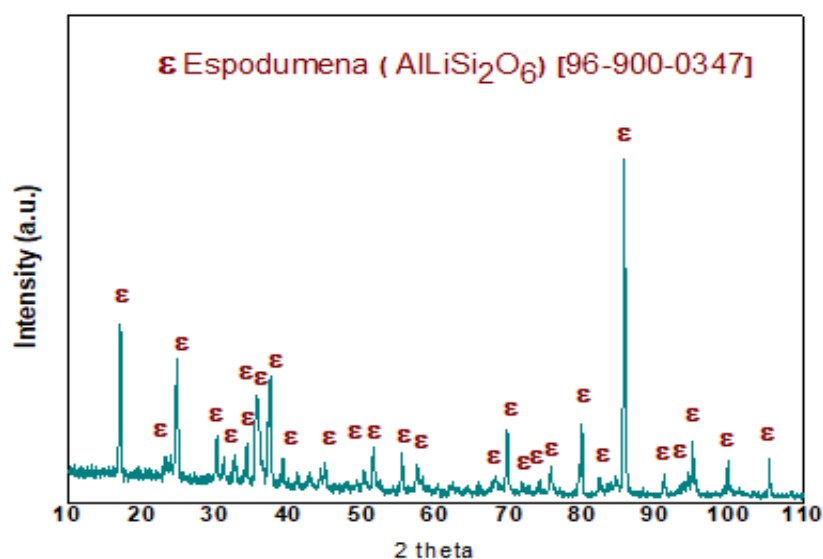
## 7.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Mediante esta técnica se identificó la matriz mineral de la muestra de micas en polvo acotada a 74 micras, la cual corresponde a la especie mineral Lepidolita ( $\text{KLiSi}_2\text{O}_5$ ) con PDF [96-210-1611] y un sistema cristalino monoclinico. La estequiometria de la especie está relacionada con la formación de filosilicatos de origen neumatolítico que conforman filones graníticos, ciertos gneises y pegmatitas donde tienen lugar elementos incompatibles con los silicatos como es el caso del litio, el cesio y el niobio. También se identificó la presencia de un mineral minoritario identificado como moscovita ( $\text{KA}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ ) con PDF [96-901-4605], un filosilicato aluminico que se caracteriza por el contenido de potasio y magnesio, como se observa en la figura 12.



**Figura 12.** Difractograma del filosilicato relacionado con el contenido de litio.

Por otra parte, se realizó el análisis de la segunda muestra de origen pegmatítico, donde se identificó la presencia mayoritaria de la especie espodumena ( $\text{AlLiSi}_2\text{O}_6$ ) con PDF [96-900-0347] (ver figura 13), un inosilicato que forma parte de la familia de los piroxenos y cuya variación en tonalidades rosas (lo cuál es el caso de esta muestra) se diferencia con el nombre de Kunzita, debido a la considerable presencia de litio. Este aluminosilicatos tiene una estructura cristalina monoclinica y se encuentra mineralógicamente relacionado con, turmalinas, berilos, lepidolitas y cuarzos.



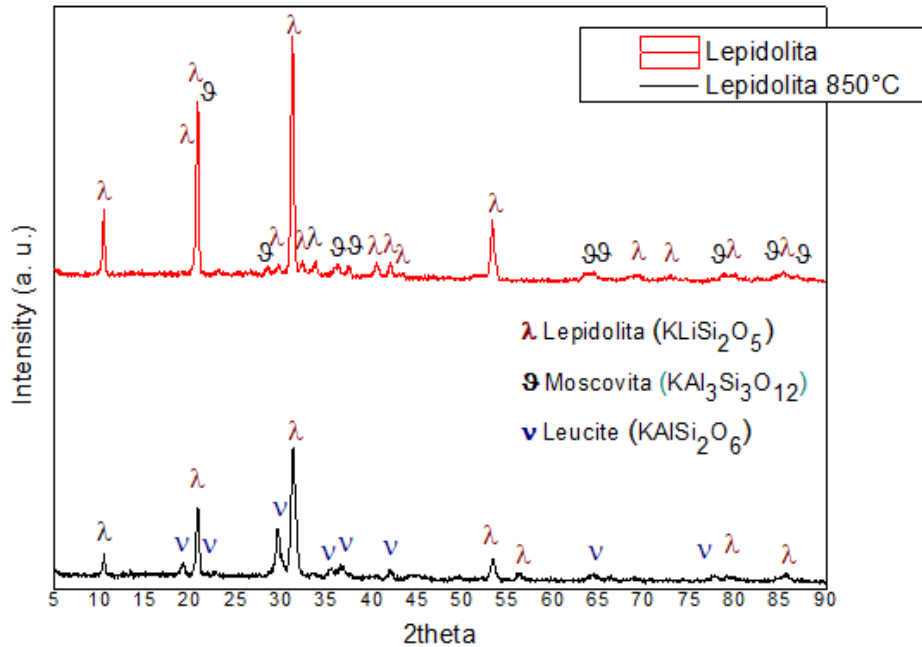
**Figura 13.** Difractograma del inosilicato relacionado con el contenido de litio.

Se realizó la caracterización mineralógica de ambas muestras minerales sometidas a un proceso de calcinación donde se alcanzó una temperatura de  $850^\circ\text{C}$ . En la figura 14 se presenta la comparativa entre el difractograma obtenido tras el proceso de calcinación de ambas muestras de origen pegmatítico en relación al difractograma de las muestras sin calcinar.

El análisis de las especies minerales confirma la presencia mayoritaria del filosilicato relacionado con el contenido de litio, pese a la atenuación de los picos característicos. Por otra parte, resalta la presencia secundaria de Leucita ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ), un aluminosilicato que disminuye la propiedad refractaria de la muestra mineral de

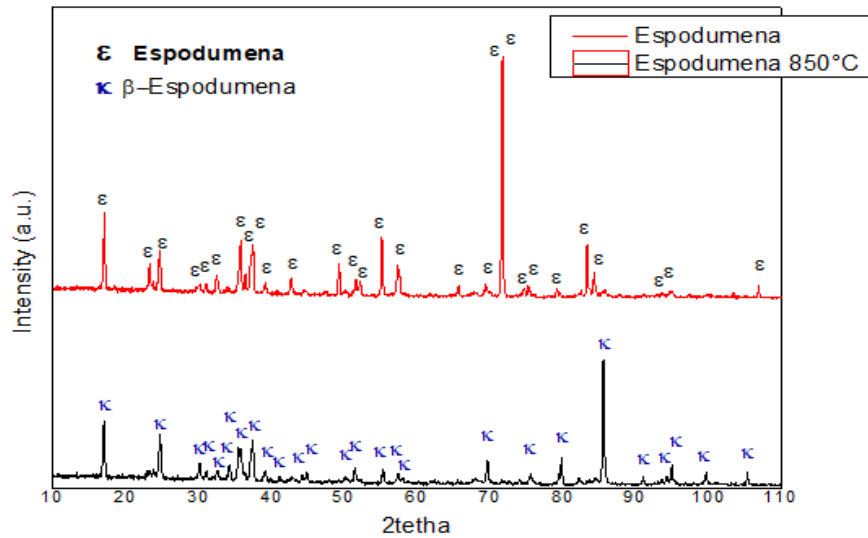


litio y denota la pérdida de Al, Si y O. Dicha especie fue reconocida mediante el PDF [96-101-0432].



**Figura 14.** Difractogramas en comparativa de la muestra mineral de inosilicatos sometidos al proceso de calcinación.

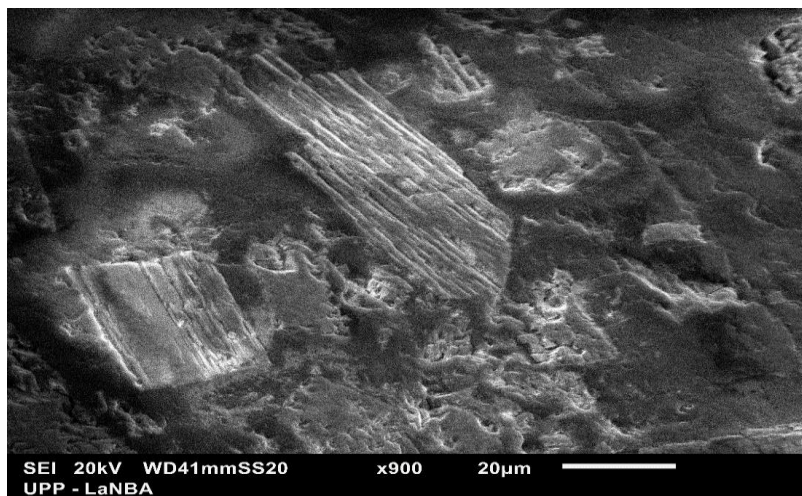
En la figura 15 se muestra la comparativa de los difractogramas obtenidos, antes y después del proceso de calcinación aplicado a la muestra mineral de inosilicatos. La técnica de DRX permitió identificar una matriz mineral distinta a la observada en el difractograma de la muestra sin calcinar, sin embargo, ¡la indexación realizada mediante el software Match!, reportó la presencia de una espodumena ( $\text{AlLiSi}_2\text{O}_6$ ) PDF [96-200-3130] con una disposición cristalina distinta. Autores como Gasalla et al. y Souza et al. reportan la formación de otro tipo de espodumena de litio conocida como  $\beta$ -espodumena, la cual tiene lugar debido al reordenamiento de su red cristalina al elevarse a una temperatura mínima de 800 °C. Esta especie mineral generada de manera artificial muestra un mayor grado de liberación con respecto al metal de interés, por lo que es una fuente de extracción viable para la disolución de Li.



**Figura 15.** Difractogramas en comparativa de la muestra mineral de inosilicatos sometidos al proceso de calcinación.

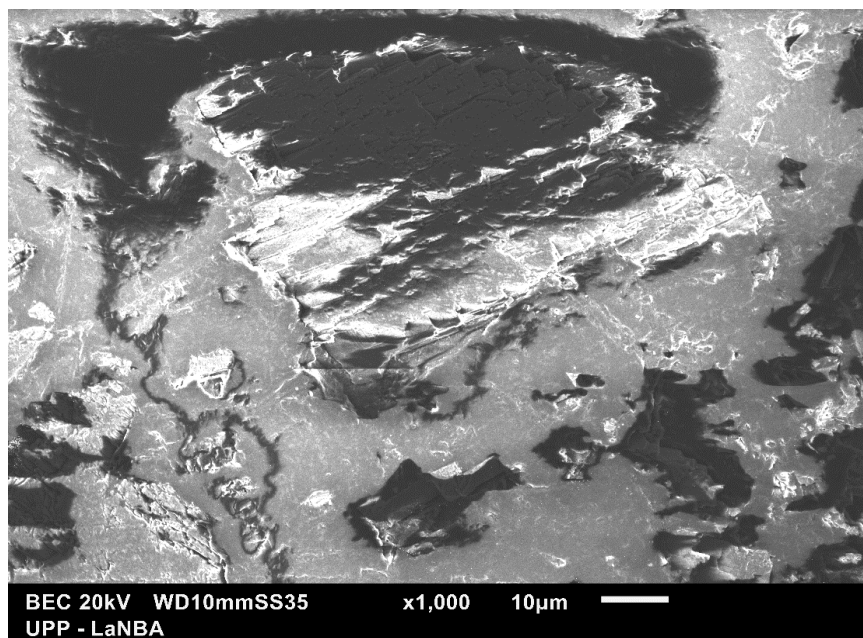
### 7.3 Microscopia Electrónica de Barrido y Análisis de Energías Dispersivas (MEB- EDS)

En la figura 16 se presenta la micrografía correspondiente a la muestra mineral identificada mediante DRX como espodumena. Dicha micrografía, obtenida mediante electrones secundarios, demuestra la morfología característica de la subclase de silicatos conocida como inosilicatos, los cuales presentan un habito cristalino conformado por cristales prismáticos aplanados.



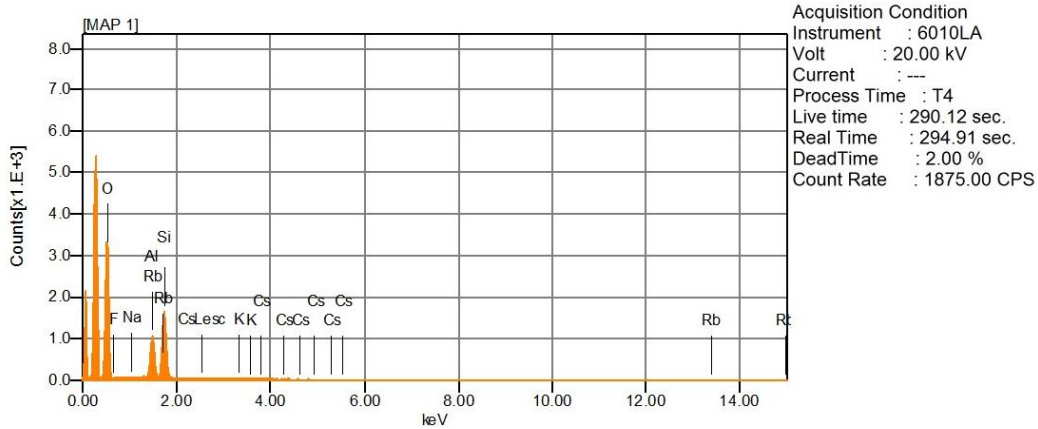
**Figura 16.** Micrografía obtenida con electrones secundarios de la especie mineral espodumena.

En la figura 17, se muestra una micrografía obtenida mediante electrones retrodispersados donde se observa un cristal de características prismáticas mayoritariamente identificado en tonos oscuros, lo que implica una composición menos densa, relacionada con la presencia de silicatos. Las tonalidades más claras corresponden a la resina epóxica en la que se encuentra embebida la muestra.



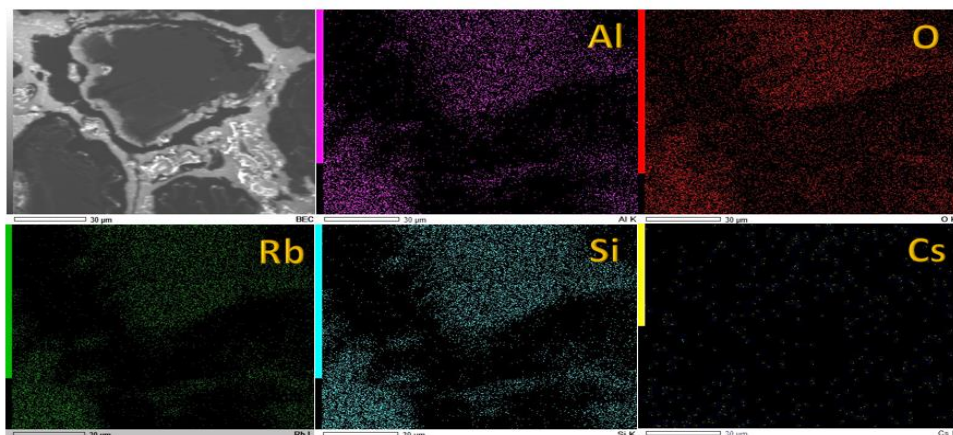
**Figura 17.** Micrografía obtenida con electrones retrodispersados de la especie mineral Espodumena.

El análisis puntual realizado a los cristales identificados mediante la micrografía (Fig. 17), permitió identificar la presencia de elementos como el O, Rb, Al, Cs y Si. A su vez se mostró la presencia de Na, F y K, sin embargo, su escasa concentración evitó su detección a partir del análisis semicuantitativo que se presenta en la figura 18. Pese a que el límite de detección del equipo imposibilita la lectura del Litio, esta técnica permitió confirmar la composición elemental del Inosilicatos denominado espodumena, en su variación, kunzita, al relacionarse con el contenido de litio.



**Figura 18.** Análisis de Energía Dispersivas de la especie mineral Kunzita

En la figura 19, se observa el mapeo realizado a la muestra de inosilicatos, el cual, además de confirmar la composición es de especie espodumena, denota la presencia de Rb y Cs de manera diseminada. El contenido de estos dos elementos, se relaciona con la presencia de litio, al ser elementos incompatibles con los silicatos presentes en formaciones pegmatíticas, ambos se consideran subproductos de la extracción del metal ligero, lo que implica un valor agregado en el proceso extractivo de estas especies minerales. La composición química de la especie identificada por DRX, como espodumena, además de la presencia de impurezas como el K, Rb y Cs, se muestran en la tabla 5. Se descarto la presencia de F y Na al estar fuera del límite de detección.

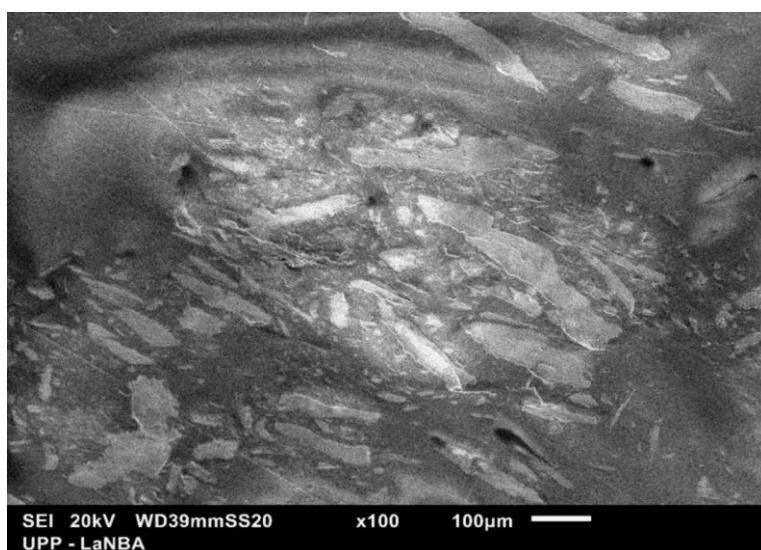


**Figura 19.** Mapeo de la especie mineral Kunzita

**Tabla 5.** Análisis semicuantitativo de la especie mineral espodumena

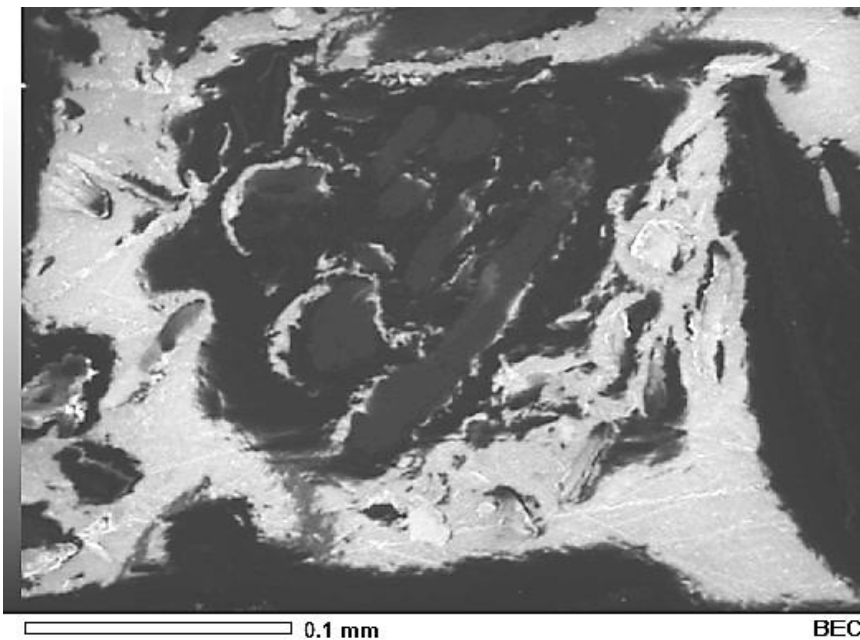
Elemento	%mass	%atom
O	79.290	0.352
F	nd	nd
Na	nd	nd
Al	7.250	0.080
Si	13.430	0.140
K	0.010	0.027
Rb	0.010	0.060
Cs	0.010	0.028
	100.000	

La micrografía (Fig. 20) obtenida mediante electrones secundarios permitió identificar escamas o láminas características de las especies minerales clasificadas como micas, las cuales también suelen presentarse en forma de agregados escamosos. Dicha imagen mostró una morfología regular y congruente con la matriz mineral identificada por DRX, sin embargo, la molienda del mineral realizada para asegurar el correcto análisis mediante esta técnica explica la irregularidad con respecto al tamaño de las escamas embebidas en la resina epóxica.



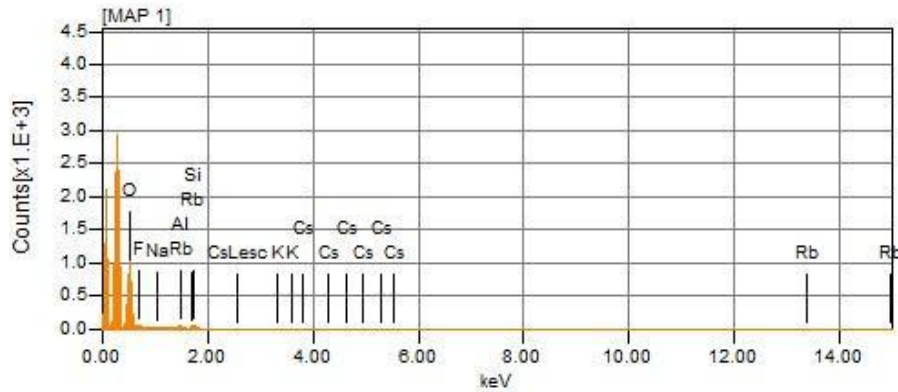
**Figura 20.** Micrografía obtenida con electrones secundarios de la especie mineral Lepidolita.

La micrografía obtenida mediante electrones retrodispersados demuestra la diferencia composicional de las micas de Li en relación con la resina epoxica de la probeta, las tonalidades oscuras que enmarcan la presencia de escamas son características de especies minerales menos densas, como es el caso de los silicatos (Ver figura 21).



**Figura 21.** Micrografía obtenida con electrones Retrodispersados de la especie mineral Lepidolita.

El análisis de energías dispersivas que se observa en la figura 22, fue realizado de manera puntual a las escamas identificadas en micrografías anteriores lo que reveló la presencia de los siguientes elementos: O, F, Na, Si, Al, Cs y K. Lo que corresponde con la composición química de la especie identificada por DRX, además de la presencia de impurezas como el Cs y F, ambos elementos característicos de la lepidolita ya que suelen remplazar al K en la estructura del mineral, por lo que usualmente son subproductos del beneficio de litio por vías hidrometalúrgicas. Pese a que el EDS detecto la presencia de Rb, el análisis semicuantitativo de %masa detecta un contenido mínimo de dicho elemento (Ver tabla 6).



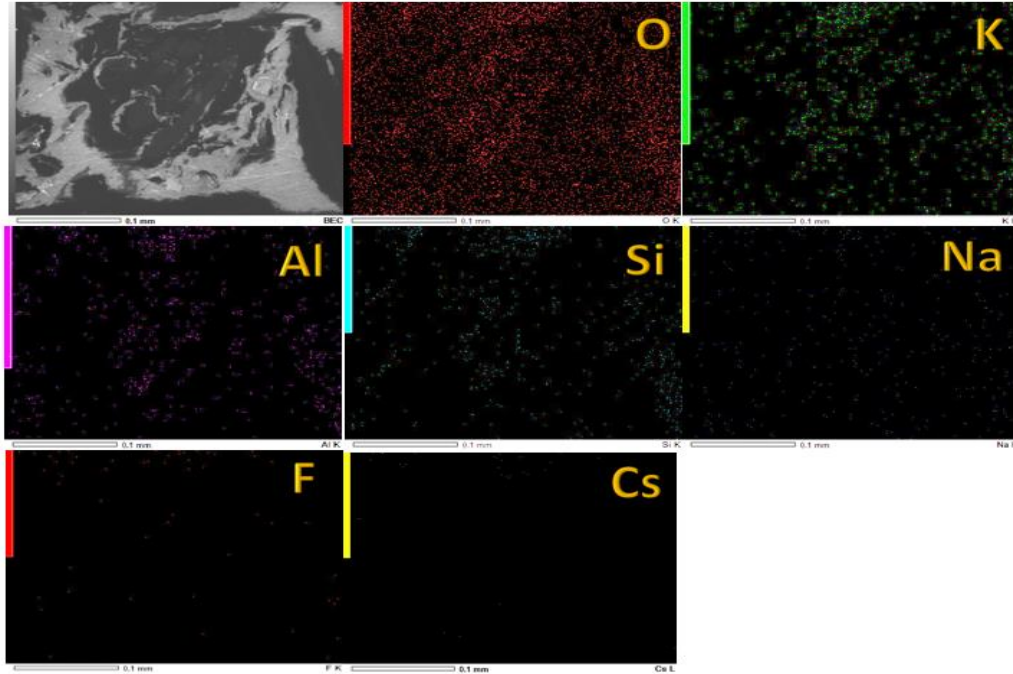
**Figura 22.** Análisis de Energías Dispersivas de la especie mineral Lepidolita.

**Tabla 6.** Análisis semicuantitativo de la especie mineral Lepidolita.

Elemento	%mass	%atom
O	82.220	0.850
Si	13.110	0.330
Na	0.790	0.130
Al	1.645	0.150
K	2.110	0.160
F	0.100	0.050
Rb	nd	nd
Cs	0.025	0.075
<b>Total</b>	<b>100.000</b>	

El mapeo que se presenta en la figura 23, demostró la presencia de los elementos característicos de la especie mineral lepidolita ( $\text{KLiSi}_2\text{O}_5$ ) junto con la presencia de una especie mineral minoritaria relacionada con un aluminosilicato de potasio. Las tonalidades características de elementos como el Al, Si, L y O se concentran en la parte central de la micrografía donde se identificó la presencia de las escamas minerales. Elementos como F, Na y Cs, se presentan de manera escasa y diseminada en la muestra embebida en resina epóxica.





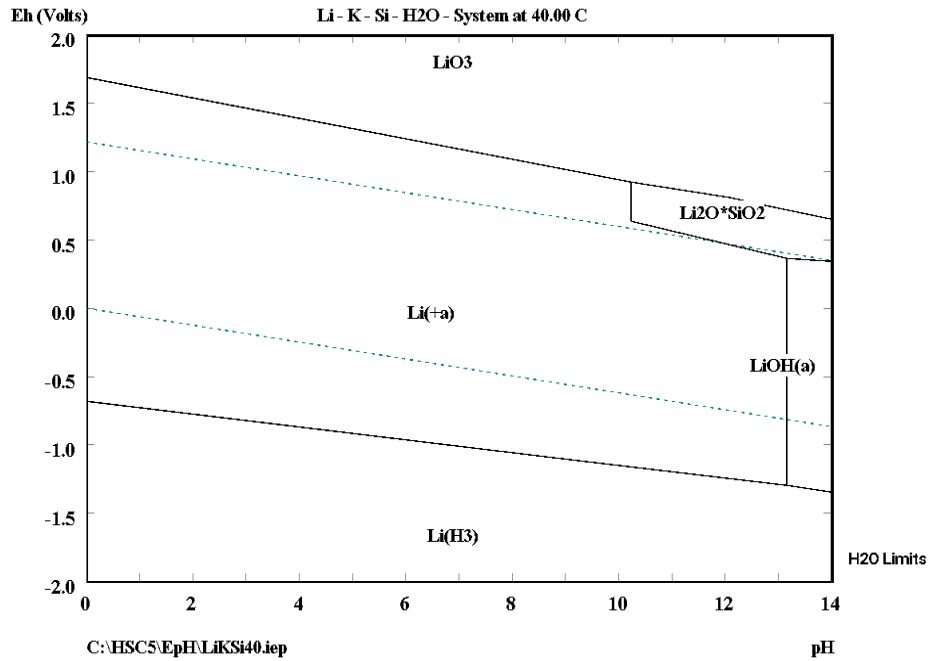
**Figura 23.** Mapeo de la especie mineral Lepidolita

#### 7.4 Estudio termodinámico

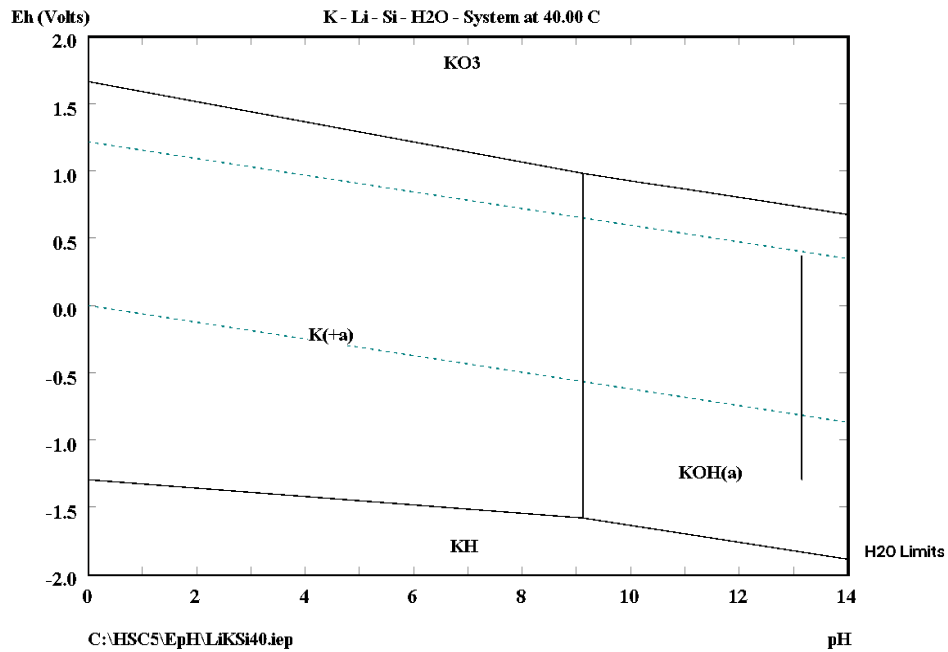
En las figuras 24 y 25, se observan los diagramas de Pourbaix relacionado a la especie lepidolita en el que se consideraron los siguientes elementos Li, K, Si en medio acuoso a una temperatura de 40°C. La figura 24 muestra el área de predominancia de ion  $\text{Li}^{+1}$  en un rango de pH de 0 a 13, en de potenciales oxidantes y dentro de las líneas de estabilidad del agua, lo que permite asegurar la disponibilidad del ion de interés bajo las condiciones de estabilidad del agente complejante. La figura 25, muestra la predominancia del elemento potasio, elemento alcalinotérreo que diferencia la composición de las muestras minerales.

El diagrama muestra que a un pH de 9 a 14, condiciones experimentales a las que se realizaron las pruebas de disolución, se forma KOH, lo que favorece la disponibilidad del litio en el sistema de lixiviación.



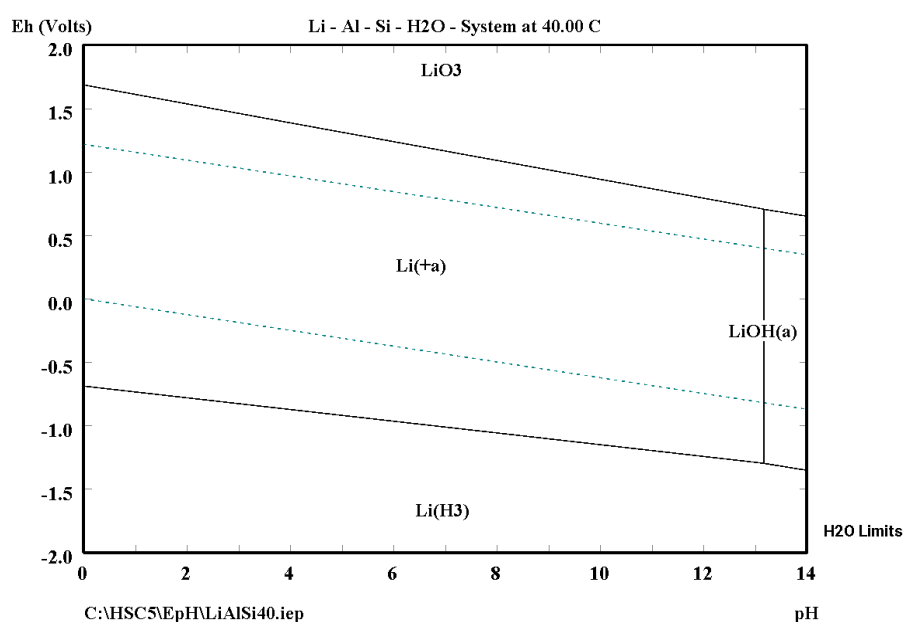


**Figura 24.** Diagrama de Pourbaix de la especie lepidolita en medio acuoso con predominancia en el elemento Li.

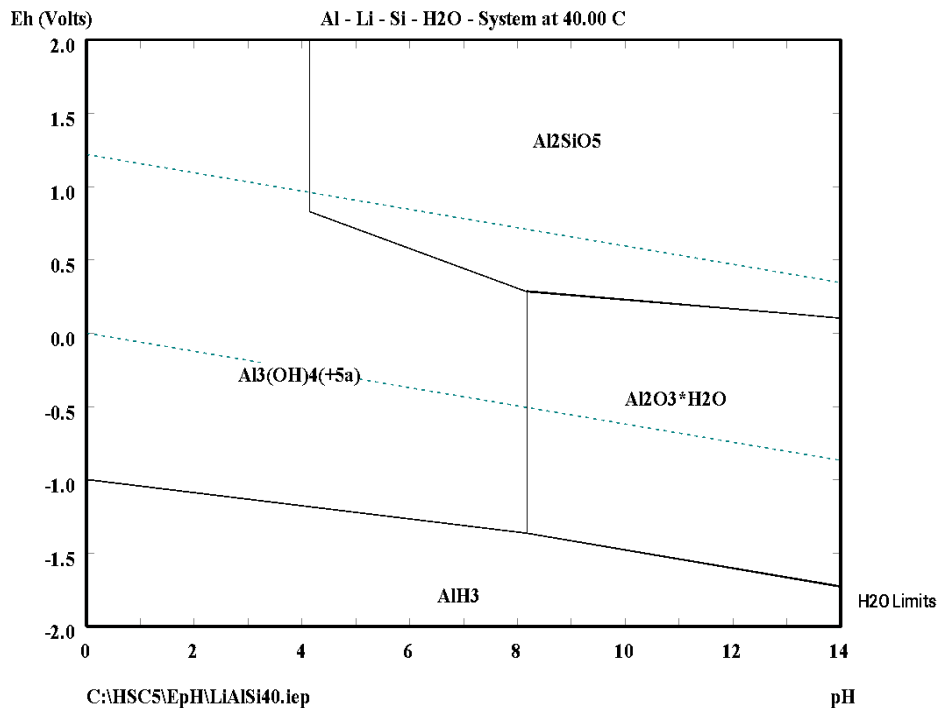


**Figura 25.** Diagrama de Pourbaix de la especie lepidolita en medio acuoso con predominancia en el elemento K.

En las figuras 26 y 27, se observan los diagramas de Pourbaix relacionado a la especie Kunzita en el que se consideraron los siguientes elementos Li, Al, Si en medio acuoso a una temperatura de 40°C. Al igual que en el caso anterior, el área de predominancia de ion  $\text{Li}^{+1}$  se muestra en un rango de pH de 0 a 13, en de potenciales oxidantes y dentro de las líneas de estabilidad del agua (ver figura 27). La figura 26, muestra la predominancia del elemento aluminio, elemento alcalinotérreo que diferencia la composición de las muestras minerales. El diagrama muestra que, a lo largo del rango de pH, se forman dos hidróxidos de aluminio que deben predominar en lo solidos residuales.



**Figura 26.** Diagrama de Pourbaix de la especie kunzita en medio acuoso con predominancia en el elemento Li.



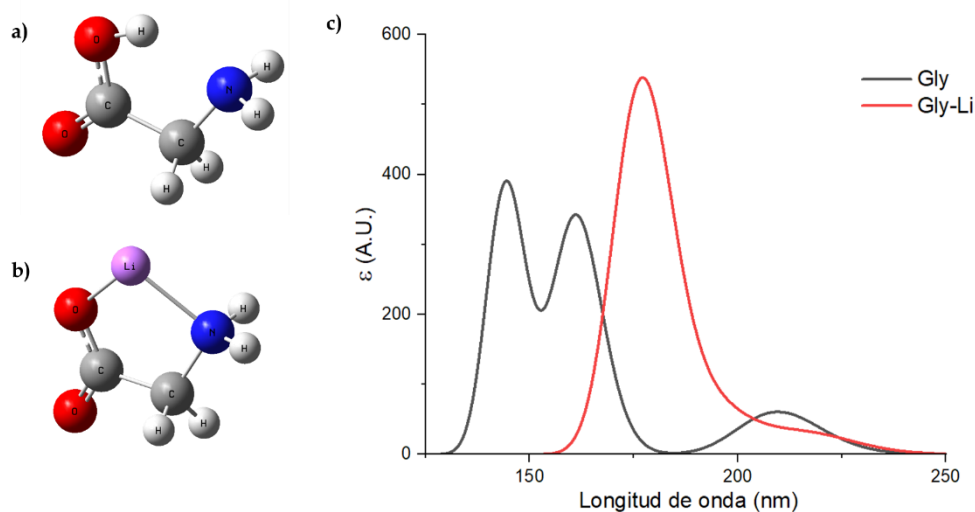
**Figura 27.** Diagrama de Pourbaix de la especie kunzita en medio acuoso con predominancia en el elemento Al.

### 7.5 Estudio químico computacional

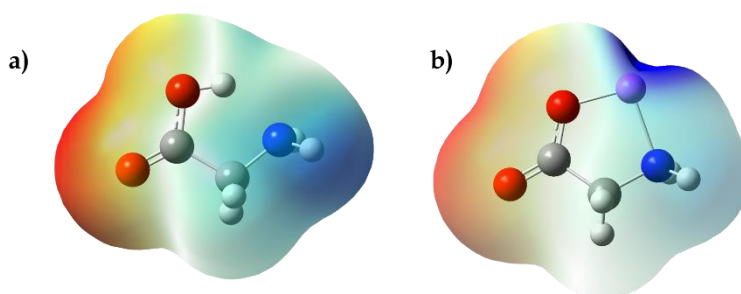
En la figura 28a y 28b se muestran las estructuras moleculares optimizadas de la glicina y el posible complejo Gly-Li, cabe mencionar que el cálculo del complejo partió del glicinato de litio, dando como resultado la estructura más estable a la mostrada en la figura 28b, lo cual indica que la estabilización del catión de Litio es favorable mediante la acción conjunta del átomo de oxígeno y nitrógeno, propio de un complejo organometálico, con un número de coordinación de 2 para litio.

En la figura 29 se observan los mapeos del potencial electrostático de las estructuras optimizadas, la densidad electrónica de carga negativa se concentra en el grupo ácido carboxílico mientras que la de potencial positivo en el del grupo amino, en el caso del complejo, existe una alteración en el potencial electrostático por la presencia del catión metálico, concentrando el potencial positivo en dicho catión. La figura 28c, muestra los espectros teóricos de absorción de ambas

estructuras optimizadas, lo primero que observamos es una diferencia en el espectro de la glicina y del complejo, y que las bandas de absorción más intensas se encuentran antes de los 200 nm.



**Figura 28.** Estructuras optimizadas mediante B3LYP/6-31G (d, p) de **a)** glicina y **b)** complejo glicina-litio. **c)** Espectros de absorción teóricos de la glicina y el complejo Gly-Li obtenido mediante  $\omega$ -B97XD/6-31g (d, p) considerando como disolvente el agua.

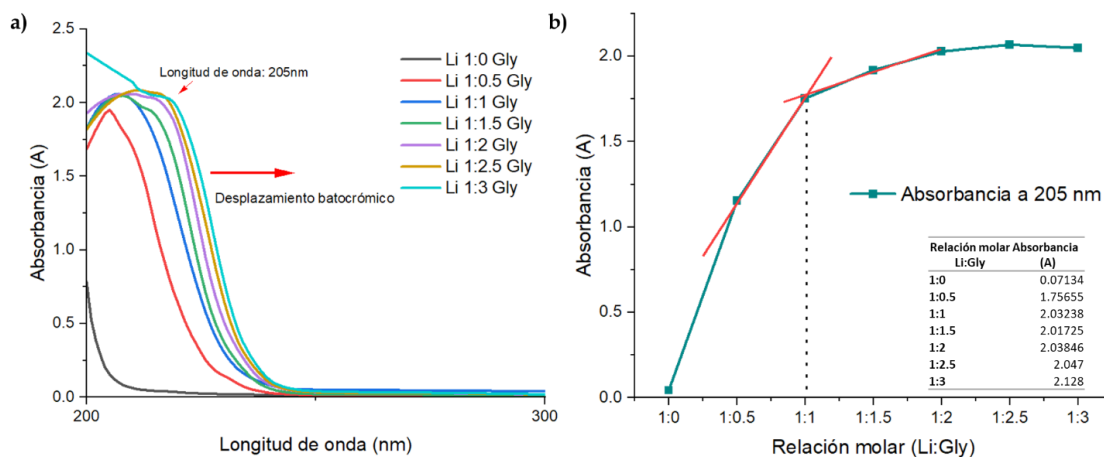


**Figura 29.** Mapeo de potencial electrostático (ESP) de a) glicina, b) Gly-Li.

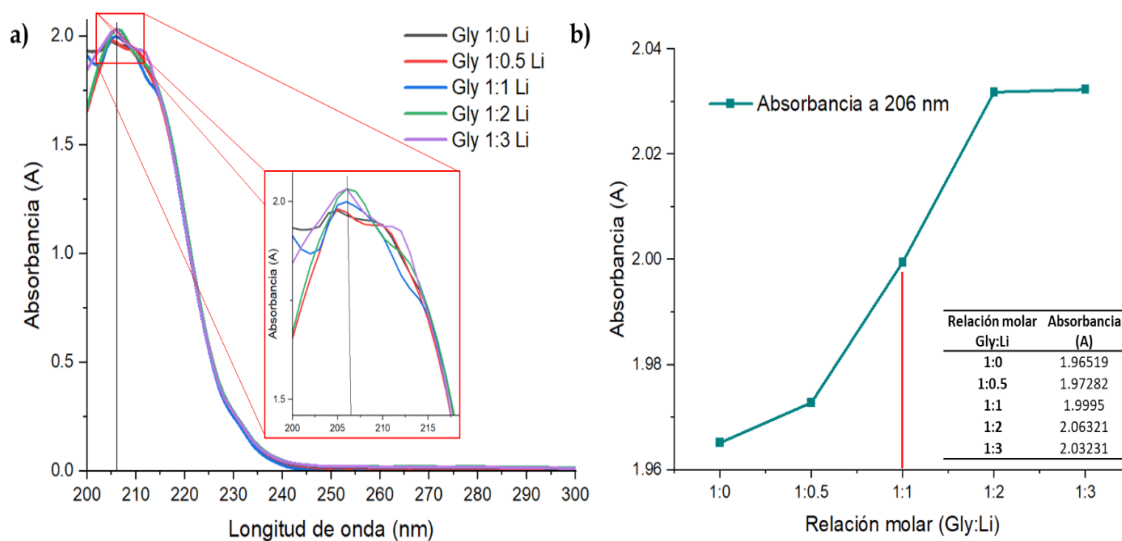
## 7.6 Determinación de estequiometría (Método de Job)

La figura 30 a muestra los espectros de absorción del primer experimento para la determinación de estequiometría fue realizada a partir de espectros de absorción UV.VIS, dentro de los resultados se puede observar cómo existe una marcada diferencia entre la absorción de la solución de  $\text{Li}^+$  sin glicina, como se había predicho con el estudio DFT, la solución de  $\text{Li}^+$  no presenta una absorbancia alta, el espectro resultante de la relación Li:Gly de 1:0, donde solo hay  $\text{Li}^+$  se puede interpretar como la parte final de una banda de absorción que se encuentra antes de los 200nm, para la relación 1:0.5 se ve un cambio considerable, el cual sigue una tendencia de un desplazamiento batocrómico conforme aumenta la cantidad de glicina en el sistema. Para este estudio se tomaron los valores de absorbancia a 205 nm.

Como se puede observar en la figura 30b existe una variación con un punto de inflexión en la relación 1:1. Para el experimento 2, se fijó la concentración de glicina, este caso la variación de absorbancia no son tan intensas como en el experimento 1, debido a que la absorción de la solución de Li como se menciona anteriormente es baja, como se observa se consideraron los cambio a 206 nm, en la figura 31b se aprecia como antes y después de la relación Gly:Li de 1:1 las lecturas de absorbancias son similares, el cambio existe en la relación 1:1. Con esto se corrobora la estequiometria 1:1 del complejo. También se puede afirmar que las condiciones para la determinación de la misma son favorables para el experimento 1 (ver figura 31).



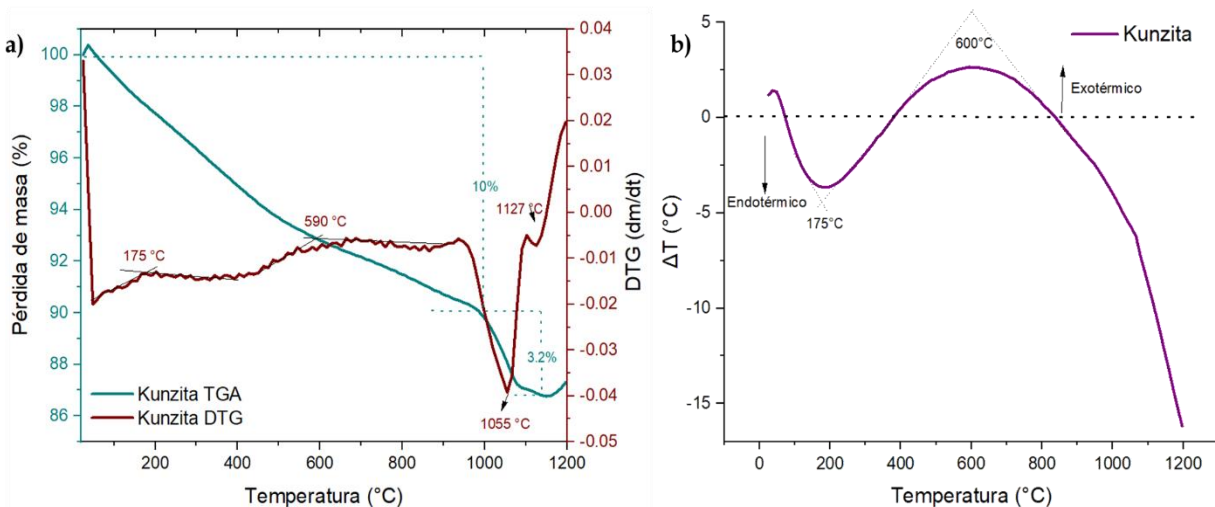
**Figura 30.** A) Espectros de absorción de las soluciones con diferente relación molar Li:Gly. B) Absorbancia vs relación molar Li:Gly.



**Figura 31.** A) Espectros de absorción de las soluciones con diferente relación molar Gly:Li. B) Absorbancia vs relación molar Gly:Li.

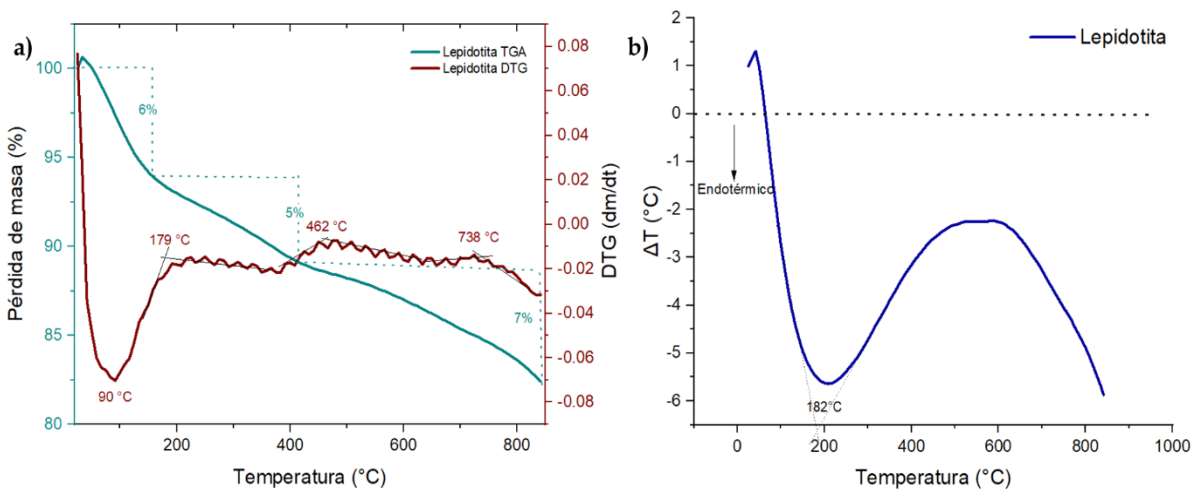
### 7.7 Análisis termogravimétrico

En la figura 32a se muestra el TGA y DTG de la Kunzita donde se puede apreciar un proceso de pérdida de masa rápido asociado a la pérdida de humedad de la muestra aproximadamente del 10%, en el DTG se aprecia procesos importantes a 175°C, 590°C y 1055 °C principalmente. Figura 32b muestra el DTA de la muestra, donde se aprecian dos principales procesos, el primero alrededor de los 175°C endotérmico y alrededor de 600°C exotérmico, los cuales coinciden con los procesos observados en el DTG iniciales (Zhao et al, 2010; Reyes et al, 2021). El proceso a 1055°C es una etapa de descomposición asociada al  $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$ .



**Figura 32.** A) TGA/DTG y b) DTA de muestra de Kunzita.

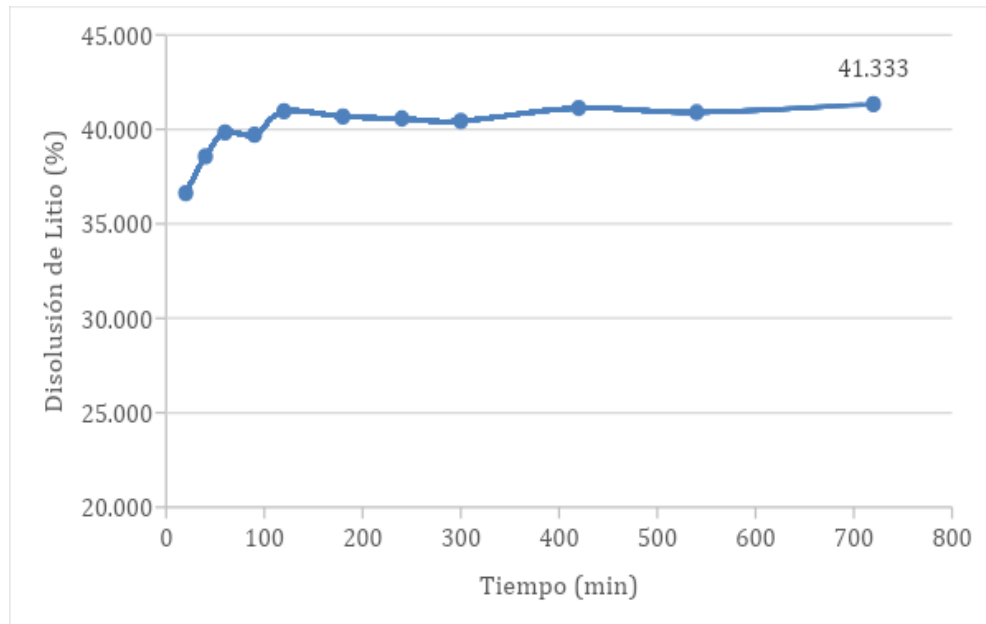
En la figura 33a se muestra el TGA y DTG de la Lepidotita donde se puede apreciar un proceso de pérdida de masa rápido asociado a la pérdida de humedad de la muestra aproximadamente del 6% en el DTG se aprecia un proceso importante a 90 °C principalmente. Figura 33b muestra el DTA de la muestra, donde se aprecian dos principales procesos, el primero alrededor de los 182°C endotérmico, el que empata con el proceso observado a 179°C en el DTG (Kohobhange et al, 2019). La lepidolita sufre una descomposición multietapa asociada a procesos de deshidroxilación y pérdida de flúor.



**Figura 33.** A) TGA/DTG y b) DTA de muestra de Lepidotita.

## 7.8 Pruebas experimentales

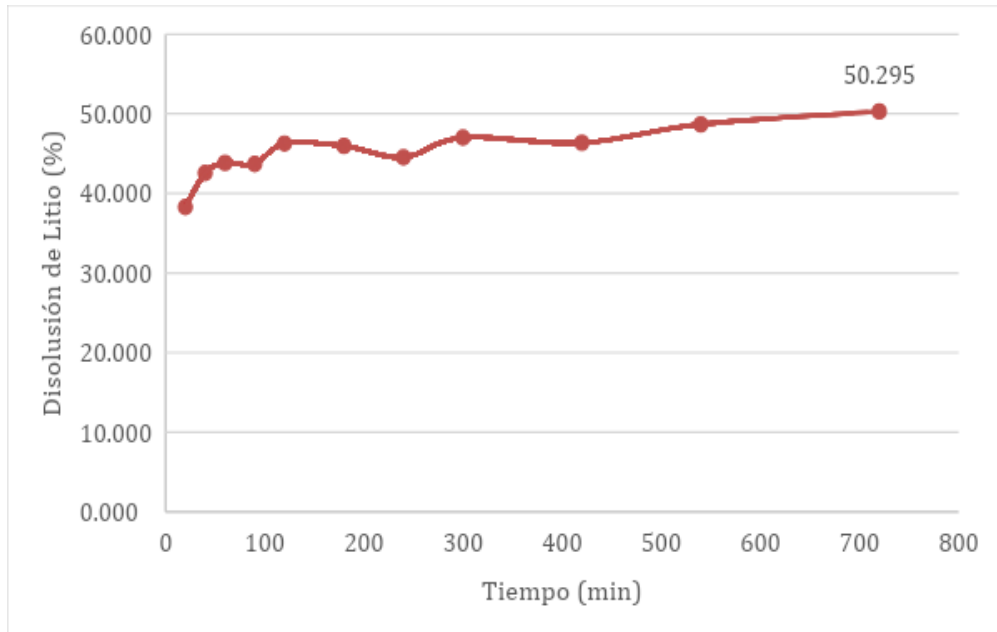
En la figura 34 se observa la curva de disolución de litio en el sistema glicina-Kunzita la cual muestra un periodo de inducción breve, al igual que su periodo de conversión que tiene lugar de los 20 a los 120 minutos para después alcanzar un periodo de estabilidad donde la disolución aumenta ligeramente hasta alcanzar un máximo de 41.33% de Li en solución.



**Figura 34.** Disolución de litio en el sistema glicina a partir de la muestra de kunzita.

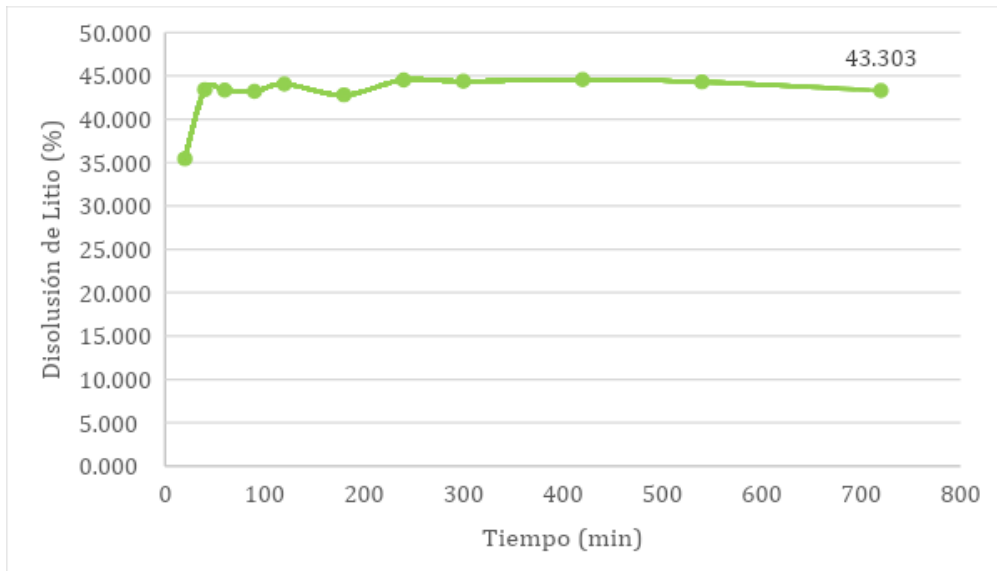
La muestra de Kunzita calcinada a 850 °C fue sometida a un proceso de disolución en el sistema glicina donde se alcanzó un máximo de 50.29% de litio complejado tras un extenso periodo de conversión que abarca de los 20 a 540 min, como se observa en la figura 35.





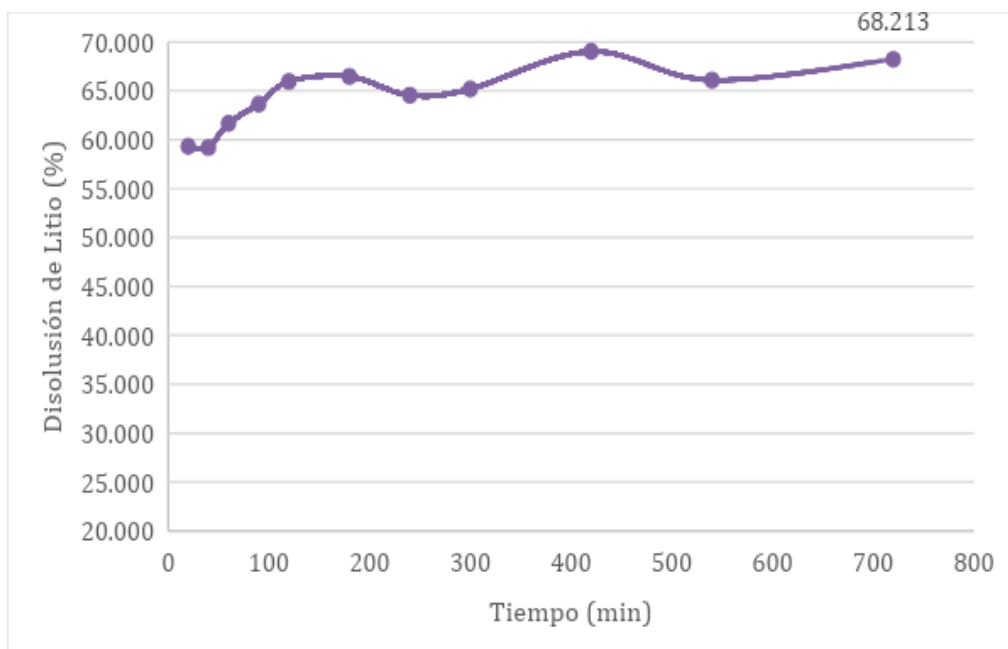
**Figura 35.** Disolución de litio en el sistema glicina a partir de la muestra de kunzita calcinada a 850 °C.

La máxima disolución de litio en el sistema glicina a partir de la muestra en polvo de Kunzita, reporto un máximo de 43.30% del metal ligero en solución, tras un breve periodo de conversión, alcanzó un periodo de estabilidad a partir de los 240 min (Ver figura 36).



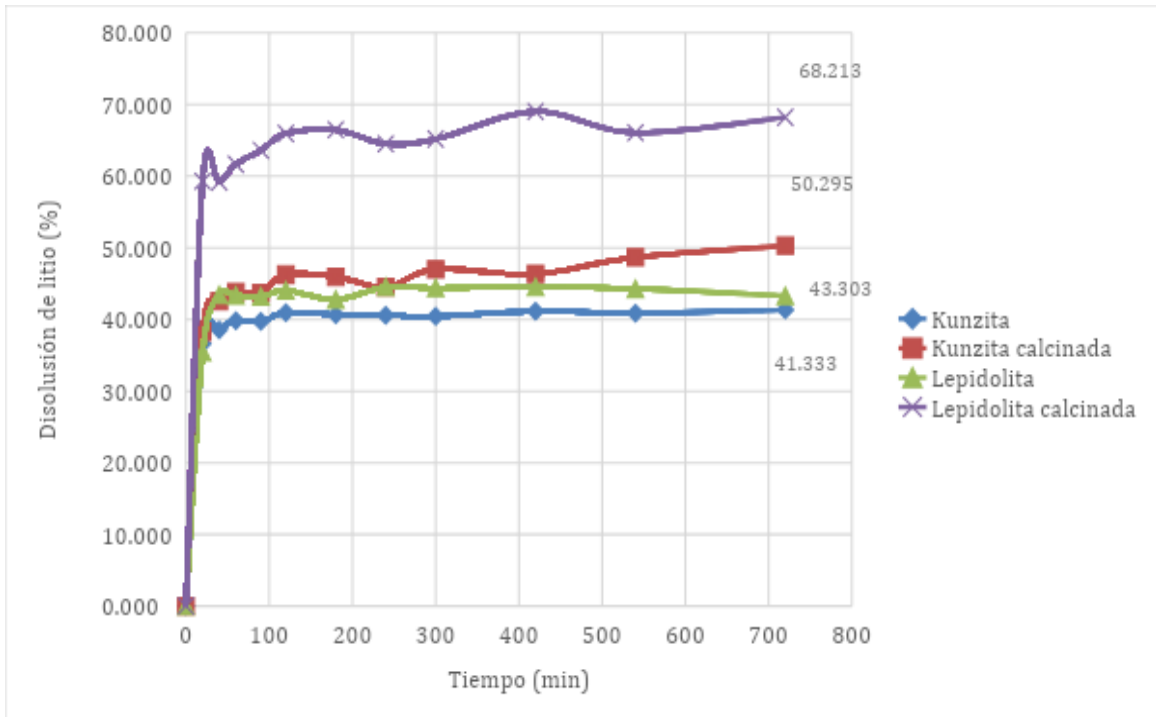
**Figura 36.** Disolución de litio en el sistema glicina a partir de la muestra de lepidolita.

En la figura 37 se observa la curva de disolución de litio en el sistema glicina a partir de la muestra de lepidolita calcinada la cual muestra un periodo de inducción breve hasta los 40 minutos, para continuar con un periodo de conversión en el que se alcanza un máximo de 68.21% de disolución de litio.



**Figura 37.** Disolución de litio en el sistema glicina a partir de la muestra de lepidolita calcinada a 850 °C.

En el siguiente gráfico se presenta la comparativa de las curvas de disolución obtenidas a partir de las distintas muestras estudiadas, en este se observa que, tanto para la Kunzita como para la lepidolita, el proceso de calcinación mejora los porcentajes de litio en solución (ver figura 38). En el caso de la Kunzita, la lixiviación del metal ligero incrementa 8.9% a una temperatura de 40°C, sin embargo, la lixiviación de la lepidolita calcinada logro el mayor porcentaje de disolución de todas las pruebas experimentales, denotando un incremento de 24.9% en comparación con la lixiviación realizada sin el pretratamiento pirometalúrgico.



**Figura 38.** Gráfico comparativo de la disolución de litio en el sistema glicina a partir de las distintas muestras pegmatíticas.

## 8. Conclusiones

La caracterización química de las muestras pegmatíticas mediante la técnica de ICP permitió establecer el contenido de litio en ambas muestras usando dos métodos distintos. Para el primer método se utilizó como medio digestivo al agua regia, mediante el cual se logró disolver 3.76% de litio a partir del mineral kunzita y 3.61% de litio a partir del mineral lepidolita.

Para el segundo método se aplicó ácido fluorhídrico concentrado sobre las muestras en polvo, logrando disolver 3.78% de litio a partir del inosilicato y 3.81% de litio a partir de la muestra de filosilicatos. Lo que permitió determinar al ácido fluorhídrico como mejor método de digestión para la kunzita, mientras que el método de digestión más efectivo para la lepidolita es el agua regia.

El resto del contenido elemental de cada una de las muestras pegmatíticas fue obtenido mediante la técnica de FRX. La muestra de kunzita destaca por el contenido de silicio y aluminio, además de la presencia de cesio, elemento considerado como un subproducto de la extracción de litio. El análisis de la muestra lepidolita determinó al silicio, aluminio y potasio como elementos mayoritarios en los polvos minerales, además de la presencia de niobio otro subproducto de interés comercial relacionado con el contenido de litio.

Dicha caracterización química fue corroborada por las técnicas de DRX y MEB, donde se confirmó que la especie conformada por un inosilicato de litio se identifica como una espodumena, variación kunzita y el filosilicato de tonalidades violáceas se identificó como lepidolita.

El análisis realizado mediante MEB-EDS permitió identificar la morfología característica de la kunzita perteneciente al grupo de los inosilicatos con un hábito cristalino prismático aplanado, además de reconocer elementos mayoritarios como el O, Rb, Al, Cs y Si, identificados mediante la técnica de mapeo. Por otra parte, el análisis de la lepidolita permitió identificar las características escamas de la familia de las micas, además de la presencia de elementos mayoritarios en la matriz mineral como O, F, Na, Si, Al, Cs y K, los cuales coinciden con el contenido general de este mineral.

La construcción de diagramas de Pourbaix a 40° C demostró que la disponibilidad de litio en un medio acuoso a partir de lepidolita y kunzita se logra en amplio rango de pH que va de 0 a 13, lo que asegura la disponibilidad del litio tanto en los métodos de digestión seleccionados como en las condiciones operativas requeridas para el uso de la glicina como agente de lixiviación. La formación teórica del complejo Gly- Li fue confirmada mediante el estudio químico computacional. Por el método Job se determinó la formación de un complejo organometálico Gly:Li con una relación molar 1:1. Con base a esto se puede afirmar que la estabilización del catión de litio se lleva mediante la acción conjunta del átomo de oxígeno y nitrógeno, propio de un complejo organometálico, con un número de coordinación de 2 para litio.

Posteriormente, se realizó el análisis térmico mediante la técnica de TGA y la calcinación de las muestras minerales a 850° C esto con la intención de romper enlaces químicos y promover el cambio estructural de las especies minerales, además de establecer la pérdida de elementos volátiles. La lepidolita sufrió una descomposición multietapa asociada a procesos de des hidroxilación y pérdida de flúor. En el caso de la kunzita la etapa de descomposición con mayor requerimiento energético se establece a los 1055°C.

Para identificar los cambios estructurales de las muestras minerales tras el proceso de calcinación, se utilizó nuevamente la técnica de DRX que permitió identificar la formación de  $\beta$ -espodumena como matriz mineral, en el caso de kunzita calcinada y la formación de filosilicatos de potasio y aluminio, estructuralmente más simples, como la leucita, en el caso de la lepidolita.

Finalmente, las pruebas de lixiviación realizadas en el sistema glicina incluyeron la comparativa entre los polvos minerales de cada muestra, tanto primarias como calcinadas. En el caso de la kunzita calcinada se alcanzó una fracción de litio de 50.29 %, superando por 9% a la lixiviación de la kunzita sin calcinar. Por otra parte, la lepidolita alcanza la mayor lixiviación de litio tras ser sometida al pretratamiento pirometalúrgico de calcinación, incrementando 27% la fracción de litio en solución en comparación con la muestra de filosilicatos sin calcinar.

## 9. Referencias

Abdullah A. A.; Oskierski H.C., Altarawneh H.; Senanayake G.; Lumpkin G.; Dlugogorski B.Z. (2019) Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination. *Minerals Engineering*, 140, 105883. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105883>

Aglietti E.F., Porto Lopez J.M., Pereira E. (1987) Changes in physicochemical properties of  $\alpha$ -spodumene by mechanochemical treatment. *Materials Chemistry and Physics*, 17, 4, 379-389.

Aksu, S., Doyle, F.M., (2001) Electrochemistry of copper in aqueous glycine solutions. *J. Electrochem. Soc.* 148, 51-57.

Atiyah, Mustafa & Hussain, Alaa. (2020). Spectrophotometric Determination of Micro Amount of Copper (II) Using a New of (Azo) Derivative, Study of Thermodynamic Functions and Their Analytical Application Correspondence. [10.31838/srp.2020.10.29](https://doi.org/10.31838/srp.2020.10.29).

Bale, C. W., & May, H. M. (1989). *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press.  
Ballester, A., Sancho, S. y Verdeja, L. *Metalurgia Extractiva Quinta Edición. Síntesis*. ISBN 9788477388029. 2013.

Ballester, A., Verdeja, L.F., Sancho, J., 2003. *Metalurgia extractiva, Volumen I, Second ed. Síntesis, Madrid*.

Barik, S.P.; Prabakaran, G.; Kumar, L. (2017) Leaching and separation of Co and Mn from electrode materials of spent lithium-ion batteries using hydrochloric acid: laboratory and pilot scale study, *J. Clean. Prod.* 147 (2017) 37-43, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.095>.

Behera, S.S., Panda, S. K., Mandal, D., Parhiac, P.K. (2019) Ultrasound and Microwave assisted leaching of neodymium from waste magnet using organic solvent. *Hydrometallurgy*, 185, 61-70. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.003>

Behera, S.S., Panda, S. K., Mandal, D., Parhiac, P.K. (2019) Ultrasound and Microwave assisted leaching of neodymium from waste magnet using organic solvent. *Hydrometallurgy*, 185, 61-70. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.02.003>

Biswal, B.K.; Jadhav, U.U.; Madhaiyan, M.; Ji, L.; Yang, E, H.; Cao, B. (2018) Biological leaching and chemical precipitation methods for recovery of Co and Li from spent lithium-ion batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2018, 6, 9, 12343–12352.

Botto I.L. (1985) Structural and spectroscopic properties of leached spodumene in the acid-roast processing. *Mater. Chem. Phys.*

Bulatovic, S. M. (2015). *Handbook of flotation reagents: Chemistry, theory and practice: Flotation of sulfide ores.* Elsevier.

Burroughs-Gill, C., 1989. *Metalurgia extractiva no ferrosa*, first ed. Limusa, D.F., México ISBN: 968-18-2016-9.

Calvo, Ernesto Julio; Litio, un recurso estratégico para el mundo actual; Asociación Civil Ciencia Hoy; *Ciencia Hoy*; 28; 164; 6-2019; 17-23.

Cerdas, F.; Andrew, S.; Thiede, S.; Herrmann, C. (2018) *Environmental aspects of the recycling of lithium-ion traction batteries.* Springer International Publishing, ISBN: 978-3-319-70571-2, 978-3-319-70572-9.

Cerný, P., & Ercit, T. S. (2005). The classification of granitic pegmatites revisited. *The Canadian Mineralogist*, 43(6), 2005-2026.

characterization of the complexes obtained by the interaction between bare and hydrated first-row transition-metal ions (Mn(2+), Fe(2+), Co(2+), Ni(2+), Cu(2 +), Zn(2+)) and glycine, *J. Phys. Chem. B* 110 24666–24673, <https://doi.org/10.1021/jp0645972>.

Chen, M.; Wang R., Qi, Y.; Han, Y.; Wang, R.; Fu, J.; Meng, F.; Yi, X.; Huang, J.; Shu, J. (2021) Cobalt and lithium leaching from waste lithium ion batteries by glycine. *Journal of Power Sources*, 482, 228942.

Chen, M.J.; Zhang, S.; Huang, J.X.; Chen, H.Y. (2015) Lead during the leaching process of copper from waste printed circuit boards by five typical ionic liquid acids, *J. Clean. Prod.* 95, 142–147, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.045>.

Chen, M.Y.; Ouyang, D.X.; Cao, S.C.; Liu, J.H.; Wang, Z., Wang, J. (2019) Effects of heat treatment and SOC on fire behaviors of lithium-ion batteries pack, *J. Therm. Anal. Calorim.* 136, 2429–2437, <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7864-9>.

Contreras, L. Caracterización mineralógica del proceso metalúrgico y su impacto en la producción de concentrado de Cu y Mo en CMDIC. Universidad de Chile. 2015. 23-27.

Dana H. (1959) *Manual de Mineralogía* (2ª ed.) México: Reverté S.A, Laskowski, J. Última edición. Polonia: Elsevier).

Diaz, F.; Wang, Y.; Weyhe, R.; Friedrich, B. (2019) Gas generation measurement and evaluation during mechanical processing and thermal treatment of spent Li-ion batteries, *Waste Manag.* 84 (2019) 102–111, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.11.029>.

Du, T., Vijayakumar, A., Desai, V., 2004. Effect of hydrogen peroxide on oxidation of copper in CMP slurries containing glycine and Cu ions. *Electrochim. Acta* 49, 4505–4512.

Ebensperger, A., Maxwell, P., & Moscoso, C. (2005). The lithium industry: Its recent evolution and future prospects. *Resources Policy*, 30(3), 218-231.

Ein-Eli, Y., Abelev, E., Starosvetsky, D., 2004. Electrochemical aspects of copper chemical mechanical planarization (CMP) in peroxide based slurries containing BTA and glycine. *Electrochim. Acta* 49, 1499–1503

Esfahanian, V.; Chaychizadeh, F.; Dehghandorost, H.; Shokouhmand, H. (2019) An efficient thermal-electrochemical simulation of lithium-ion battery using proper mathematical-physical CFD schemes, *J. Electrochem. Soc.*, 166, A1520–A1534, <https://doi.org/10.1149/2.0681908jes>.

Etcheverry, R., Tessone, M., Moreira, P., & Kruse, E. (2023). Caracterización geológica de las fuentes actuales y potenciales de obtención de Litio en la República Argentina. *Revista de Geología*.

Filippov L. O.; Filippova I.V.; Crumiere G.; Sousa R.; Machado Leite M.; Botelho de Sousa A.; Korbel C.; Kumar Tripathy S. (2022) Separation of lepidolite from hard-



rock pegmatite ore via dry processing and flotation. *Minerals Engineering*, 187, 107768. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107768>

Galan Huertas E. 2004. *Mineralogía Aplicada*. Editorial Síntesis. Madrid.

Galliski, M. A., Černý, P., & Ponce, C. (2012). The internal zoning of the LCT pegmatites and their economic mineralization. *Mineralium Deposita*, 47(1-2), 3-26.

Gao T; Fan N.; Chen W.; Tao Dai T. (2023) Lithium extraction from hard rock lithium ores (spodumene, lepidolite, zinnwaldite, petalite): Technology, resources, environment and cost . *China Geology*, 6, 1, 137-153. <https://doi.org/10.31035/cg2022088>

Garcés- Millan, I.; (2000) La industria del Litio en Chile. *Boletín de la Universidad de Antofagasta*, Depto. Ingeniería Química

Gasalla, E., Pérez, J., Rodríguez, M., & López, A. (1897). Caracterización de la espodumena utilizando técnicas avanzadas: Difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, análisis térmico diferencial y microscopía electrónica de barrido. *Revista de Mineralogía y Ciencias de Materiales*, 12(3), 145-162. <https://doi.org/10.XXXXXXX>

Grosjean, C., Miranda, P. H., Perrin, M., & Poggi, P. (2012). Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1735–1744.

Guo H., Kuang G., Li H, Pei W, Wang H (2021) Enhanced lithium leaching from lepidolite in continuous tubular reactor using  $H_2SO_4+H_2SiF_6$  as lixiviant. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 31, 7, 2165-2173. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(21\)65646-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(21)65646-7)

Guofei, H.; Donglei, G.; Guo, L.; Qun, C.; Haiyan, W. (2018). Recovery of lithium from a synthetic solution using spodumene leach residue. *Hydrometallurgy*, 177(), 109–115. doi:10.1016/j.hydromet.2018.01.004

Heydarian, A.; Mousavi, S.M.; Vakilchap, F.; M.; Baniasadi, M. (2018) Application of a mixed culture of adapted acidophilic bacteria in two-step bioleaching of spent lithium-ion laptop batteries, *J. Power Sources*, 378, 19–30, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.12.009>.

Hui, G.; Hai-Zhao, Y.; An-An, Z.; Meng-Hua, L.; Qiao, W.; Ge, K.; Hai-Dong, W. (2019). Kinetics of leaching lithium from  $\alpha$ -spodumene in enhanced acid treatment using HF/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> as medium. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 29(2), 407-415. doi:10.1016/S1003-6326(19)64950-2

Jaskula, B. W. (2015). Lithium. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 92-93.

Khodaei, H., Haghshenas, D. F., Firoozi, S. (2022) Selective leaching of zinc from carbonate source using glycine as an ecofriendly lixiviant. Minerals Engineering, 185, 107680. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107680>

Khodaei, H., Haghshenas, D. F., Firoozi, S. (2022) Selective leaching of zinc from carbonate source using glycine as an ecofriendly lixiviant. Minerals Engineering, 185, 107680. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107680>

Klein C., & Hurlbut C. S. Jr, 1993. Manual of Mineralogy, 21st ed. xii + 681 pp. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley ' Sons, Inc.. ISBN 0 471 59955 7.

Kohobhange, S.P.K.; Manoratnea, C.H.; Pitawalab, H.M.T.G.A.; Rajapaksec, R.M.G. Thermal decomposition of calcium carbonate (calcite polymorph) as examined by in-situ high-temperature X-ray powder diffraction. J. Phys. Chem. Solids 2019, 134, 21-28

Kuai Y.; Yao W.; Ma H.; Liu M.; Gao Y.; Guo R. (2021) Recovery lithium and potassium from lepidolite via potash calcination-leaching process. Minerals Engineering, 160, 106643. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106643>

Kyung, W., Echarrí, J. y Llorente, C. Servicio de microscopía electrónica de barrido y microanálisis del Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física -Facultad de ingeniería - UNLP. 2013

Liu Y., Ma B., Lv Y., Wang C., Chen Y. Selective recovery and efficient separation of lithium, rubidium, and cesium from lepidolite ores. Separation and Purification

Technology            Volume            288, 1            May            2022,            120667

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120667>

Liu Y; Lv Y; Ma B, Wang C , Chen Y. (2023)An environmentally friendly improved chlorination roasting process for lepidolite with reduced chlorinating agent dosage and chlorinated waste gas emission. Separation and Purification Technology, 310, 123173. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123173>

Liu Y;, Ma <sup>B</sup>, Lv <sup>Y</sup>; Wang C, Chen <sup>Y</sup>. (2022) Thorough extraction of lithium and rubidium from lepidolite via thermal activation and acid leaching <sup>Minerals Engineering, 178,, 107407.</sup> <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107407>

Manrique-Carreño, J., Martínez-Villa, E., Calderón-Maza, E., & Guamán-Jaramillo, G. (2023). Geochemical characterization of Lithium-bearing brines from Guaranda, Ecuador. Boletín de Geología, 45(2), 79-92. <https://doi.org/10.18273/revbol.v45n2-2023005>

Marfunin A.S. 1995. Advanced Mineralogy: Method and instrumentation (results and recent developments). Vol. 2 Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.

Marino, T.; Toscano, M.; Russo, N.; Grand, A. (2006) Structural and electronic

McLaren A. C. 1991. Transmission electron microscopy of minerals and rocks. Cambridge University Press, New York

Melgarejo, J. C., Proenza, J. A., Galí, S., & Llovet, X. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, 62(1), 1-23.

Mengjun, C., Rong, W., Yaping, Q., Yunhui, H., Rui, W., Junling, F., Fansong, M., Xiaoxia Y., Jinfeng, H., Jiancheng S. (2021) Cobalt and lithium leaching from waste lithium ion batteries by glycine. Journal of Power Sources, 482, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228942>

Nayakaa, G.P., Paia, K.V., Santhoshb, G., Manjannac, J. (2016) Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent. Journal of Environmental Chemical Engineering, 4, 2, 2378-2383. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.016>

Nayakaa, G.P., Paia, K.V., Santhoshb, G., Manjannac, J. (2016) Recovery of cobalt as cobalt oxalate from spent lithium ion batteries by using glycine as leaching agent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 2, 2378-2383. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.04.016>

Ocampo, O. (2022) ¿México como potencia de litio? Centro De Investigación Política Pública.

Oraby, E., Eksteen, J.J. (2015) The leaching and carbon based adsorption behaviour of gold and silver and their alloys in alkaline glycine peroxide solutions. *Hydrometallurgy*, 152, 199-203.

Oraby, E.A., Eksteen, J.J. (2014) The selective leaching of copper from a gold-copper concentrate in glycine solutions. *Hydrometallurgy*, 150, 14-19. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.09.005>

Oraby, E.A.; Li, H.; Eksteen, J.J. (2020) An alkaline glycine-based leach process of base and precious metals from powdered waste printed circuit boards, *Waste Biomass Valorization*, 11, 3897-3909, <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00780-0>.

Oraby, E.A.; Eksteen, J.J. (2014). The selective leaching of copper from a gold-copper concentrate in glycine solutions. *Hydrometallurgy*, 150(), 14-19. doi:10.1016/j.hydromet.2014.09.005

Ostrooumov M. 2009, *Mineralogía Avanzada* (Primera edición), Editorial Morevallado. ISBN: 978-607-424-095-5.

Ostrooumov M. 2002. *Fundamentos de cristalografía y mineralogía para ingenieros*. UMSNH.

Ostrooumov M. 2003. Tipomorfismo en minerales y su significado en la mineralogía avanzada. *Memoria del IV Congreso Nacional de Cristalografía*, 24-37

Peiro, L. T., Villalba, G., & Ayres, R. U. (2013). Lithium: Sources, production, uses, and recovery outlook. *Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 65(8), 986-996.

Peltosaari O., Tanskanen P, Heikkinen E.P, Fabritius T. (2015)  $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces. *Minerals Engineering*, 82, 54-60.

Peng, C.; Hamuyuni, J.; Wilson, B.P.; Lundstrom, M. (2018) Selective reductive leaching of cobalt and lithium from industrially crushed waste Li-ion batteries in sulfuric acid system, *Waste Manag.* 76, 582–590, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.052>.

Peng, C.; Liu, F.P.; Wang, Z.L.; Wilson, B.P.; Lundstrom, M. (2019) Selective extraction of lithium (Li) and preparation of battery grade lithium carbonate ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) from spent Li-ion batteries in nitrate system, *J. Power Sources* 415, 179–188, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.072>.

Pérez, E. Técnicas de caracterización petrológicas (I): Microscopía Óptica de Polarización (MOP) y Difracción de Rayos X (DRX). Instituto de geociencias. 2012.23-25.

Pinna, E.G.; Ruiz, M.C.; Ojeda, M.W.; Rodriguez, M.H. (2017) Cathodes of spent Li-ion batteries: dissolution with phosphoric acid and recovery of lithium and cobalt from leach liquors, *Hydrometallurgy* 167, 66–71, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.10.024>.

Reyes I. A., Flores M., Palacios E.G., Islas H., Juárez J. C., Reyes M., Teja A. M., Pérez C. A., Kinetics of the Thermal Decomposition of Rhodochrosite. *Minerals* 2021, 11, 34. <https://doi.org/10.3390/min11010034>

Rosales G. D., Ruiz M.C., Rodriguez M.H. (2014) Novel process for the extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by leaching with HF. *Hydrometallurgy*, 147–148, 1-6.

Rosales, G. D., Tenorio, G., Huertas, F. J., Rodríguez, J. L., & Martínez, R. (2014). New process of extractive metallurgy for the production of lithium hydroxide from spodumene. *Minerals Engineering*, 27, 66-73.

Rosales, Gustavo D.; Resentera, Alexander C.J.; Gonzalez, Jorge A.; Wuilloud, Rodolfo G.; Rodriguez, Mario H. (2019). Efficient extraction of lithium from  $\beta$ -

spodumene by direct roasting with NaF and leaching. *Chemical Engineering Research and Design*, 150(), 320–326. doi:10.1016/j.cherd.2019.08.009

Sattar, R.; Ilyas, S.; Bhatti, H.N.; Ghaffar, A. (2019) Resource recovery of critically-rare metals by hydrometallurgical recycling of spent lithium ion batteries, *Separ. Purif. Technol.* 209, 725–733, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.019>.

Scrosati, B., & Garche, J. (2010). Lithium batteries: Status, prospects and future. *Journal of Power Sources*, 195(9), 2419–2430.

Secretaría de Economía (2018) Perfil de mercado del Litio. Dirección general de desarrollo minero, 1, 1-43.

Secretaría de Economía (2019) Perfil de mercado del Litio. Dirección general de desarrollo minero, 1, 1-43.

Secretaría de Economía (2021) Perfil de mercado del Litio. Dirección general de desarrollo minero, 1, 3-38

Souza, S. O. D. (2002). Efeito da radiação UV e gama nas propriedades de absorção óptica, de ressonância paramagnética eletrônica e de termoluminescência na kunzita (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo). doi: 10.11606/T.43.2002.tde-04102012-152133

Stout G., Jensen L. 1989. X-Ray structure determination. J. Wiley and Sons Ltd, New York.

Tadesse, B., Makuei, F., Albjanic, B., & Dyer, L. (2019). The beneficiation of lithium minerals from hard rock ores: A review. *Minerals Engineering*, 131, 170–184.

Tan, X.F.; McDonald, S.D.; Gu, Q.F.; Hu, Y.X.; Wang, L.Z.; Matsumura, S; Nishimura, T., Nogita, K. (2019) Characterization of lithium-ion battery anodes fabricated via in-situ Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> growth on a copper current collector, *J. Power Sources* 415, 0–61, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.034>.

Tanda, B. C., Eksteen, J.J., Oraby, E. A. (2017) An investigation into the leaching behaviour of copper oxide minerals in aqueous alkaline glycine solutions.

Hydrometallurgy, 167, 153-162.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.11.011>

Tanda, B.C.; Eksteen, J.J.; Oraby, E.A. (2017) An investigation into the leaching behaviour of copper oxide minerals in aqueous alkaline glycine solutions, Hydrometallurgy 167, 153-162, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.11.011>.

Torre, J., Carpio, M., Fuentes, J., & Minaya, I. (2018). Caracterización sobre ocurrencias de minerales de Litio en la Cordillera Oriental y el Altiplano - Puno y Cusco, como indicios a un nuevo impulso estratégico de recursos energéticos e industrias tecnológicas. Revista de INGEOMIN, 15(1), 45-60.

U.S. Geological Survey. (2018). Mineral Commodity Summaries.

Wang, M.M.; Zhang, C.C.; Zhang, F.S. (2017) Recycling of spent lithium-ion battery with polyvinyl chloride by mechanochemical process, Waste Manag. 67, 232-239, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.013>.

Wenk H., Bulakh A. 2004. Minerals: Their constitution and origin. Cambridge University Press, New Cork.

Yuqing, K.; Wengui, Y.; Hongwen, M.; Meitang, L.; Yuan, G.; Ruoyu, G. (2021). Recovery lithium and potassium from lepidolite via potash calcination-leaching process. Minerals Engineering, 160, 106643-. doi:10.1016/j.mineng.2020.106643

Zhang Y, Ma B, Lv Y, Wang C, Chen Y. (2023) An effective method for directly extracting lithium from  $\alpha$ -spodumene by activated roasting and sulfuric acid leaching, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 122, 540-550, ISSN 1226-086X, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.03.017>.

Zhang X, Chen Z, Rohani S., He M, Tan X, Liu W. (2022) Simultaneous extraction of lithium, rubidium, cesium and potassium from lepidolite via roasting with iron(II) sulfate followed by water leaching. Hydrometallurgy, 208, 105820. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105820>

Zhao, Y.; Zhu, G.; Cheng, Z. Thermal analysis and kinetic modeling of manganese oxide ore reduction using biomass straw as reductant. *Hydrometallurgy* 2010, 105, 96-102