



**UNCUYO**  
UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE CUYO

TESIS DE DOCTORADO

**RECUPERACIÓN DE LITIO DESDE  $\alpha$ -ESPODUMENO POR  
FLUORACIÓN CON  $\text{NH}_4\text{HF}_2$**

**Tesista:** Lic. Alexander Cristian Jesús Resentera Beiza

**Director:** Dr. Mario Humberto Rodriguez

**Codirector:** Dr. Marcelo Ricardo Esquivel

Mendoza, 2023



**UNCUYO**  
UNIVERSIDAD  
NACIONAL DE CUYO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES

TESIS DE DOCTORADO

RECUPERACIÓN DE LITIO DESDE  $\alpha$ -ESPODUMENO POR  
FLUORACIÓN CON  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

DOCTORADO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA

**Tesista:** Lic. Alexander Cristian Jesús Resentera Beiza

**Director:** Dr. Mario Humberto Rodriguez

**Codirector:** Dr. Marcelo Ricardo Esquivel

Mendoza, 2023

**DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS**

---

*Esta tesis doctoral está dedicada a mi abuela Felisa. Gracias por darme todo Lela. Quisiera que aún estuvieras acompañándome, viendo los frutos de todos los sacrificios que hiciste para que esté aquí y sea el hombre en que me he convertido.*



*“No hay nada noble en ser superior a tu prójimo;  
la verdadera nobleza es ser superior a tu yo anterior”  
Ernest Hemingway*

*Agradezco a mis padres, Mónica y Pablo, por siempre alentarme para llegar más lejos, por sus esfuerzos y ayuda, por su amor incondicional. A mis hermanas, Aixa y Brenda, y mi ahijado Francesco por las risas y la compañía, por sacarme una sonrisa siempre que las cosas se traban o no van bien. Los amo.*

*A Huayno y Wanpu, es inmensurable el amor y la felicidad que trajeron a mi vida y lo mucho ello influyó para que complete este proyecto.*

*A mis amigos.*

*A mis directores y compañeros de oficina, por su colaboración, consejo, comprensión y amistad. Por soportar la intensidad y ansiedad que manejo al investigar.*

*A la gente que me ayudó y/o me enseñó desinteresadamente para incorporar nuevos conocimientos a esta tesis y a mi formación profesional: Daniel Rosales, Jorge González, Pablo Cremades, Carla Teglia.*

*A los miembros del comité de cinética de la International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) por sus consejos y conocimiento a la distancia: Nikita Muravyev (Rusia), Antonio Perejón (España), Luis Pérez-Maqueda (España) y Alan Burnham (Estados Unidos).*

*A Dios por no dejar que baje los brazos ante la adversidad. Por permitirme ver ese “algo”, que en muchas ocasiones llame suerte. Gracias por permitirme seguir este camino.*

## ÍNDICE

---

<b>RESUMEN .....</b>	<b>13</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN GENERAL.....</b>	<b>15</b>
1.1. Metalurgia.....	15
1.1.2. Metalurgia extractiva .....	16
1.1.2.1. Electrometalurgia .....	17
1.1.2.2. Hidrometalurgia .....	17
1.1.2.3. Pirometalurgia .....	18
1.1.2.3.1. Secado .....	19
1.1.2.3.2. Calcinación .....	19
1.1.2.3.3. Tostación.....	19
1.1.2.3.4. Fundición.....	20
1.1.2.3.5. Cloración .....	21
1.1.2.3.6. Fluoración .....	21
1.2. El litio y la metalurgia .....	23
1.2.1. Generalidades del litio.....	25
1.2.2. Ocurrencia en la naturaleza y reservas de litio .....	26
1.2.2.1. Salares.....	28
1.2.2.2. Minerales de Litio .....	29
1.2.3. Aplicaciones del litio .....	33
1.2.4. Demanda y proyecciones de consumo del litio.....	35
1.2.5. Desarrollos científico-tecnológicos para la extracción de litio para el procesamiento de minerales .....	37

1.2.6. Extracción de litio a partir de espodumeno .....	37
1.2.6.1. Procesos de sulfatación .....	39
1.2.6.2. Procesos de carbonatación .....	41
1.2.6.3. Procesos de tratamiento con cal y caliza .....	42
1.2.6.4. Procesos de intercambio iónico con sales orgánicas de sodio o potasio .....	43
1.2.6.5. Procesos de cloración .....	43
1.2.6.6. Procesos de fluoración .....	44
1.2.7. Problemática actual en la extracción de litio desde pegmatitas.....	45
1.3. Antecedentes de fluoración de minerales con $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .....	45
1.4. Hipótesis de trabajo de la tesis doctoral.....	47
1.5. Objetivos de la tesis de investigación y desarrollo .....	47
1.5.1. Objetivos generales .....	47
1.5.2. Objetivos específicos .....	48
1.6. Bibliografía .....	49
<b>2. TÉCNICAS Y EQUIPAMIENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>55</b>
2.1. Introducción .....	55
2.2. Difractometría de rayos X .....	55
2.2.1. Determinación del tamaño de cristalita y microdeformaciones.....	57
2.2.2. Refinamiento por método Rietveld .....	58
2.2.3. Equipamiento utilizado.....	60
2.3. Fluorescencia de rayos X.....	60
2.3.1. Equipamiento utilizado.....	63

2.4. Fotometría de llama .....	64
2.4.1. Equipamiento utilizado.....	65
2.5. Microscopía electrónica de barrido .....	65
2.5.1. Equipamiento utilizado.....	66
2.6. Análisis térmico .....	67
2.6.1. Análisis térmico diferencial .....	67
2.6.2. Análisis termogravimétrico.....	68
2.6.3. Equipamiento utilizado.....	69
2.7. Espectroscopía infrarroja .....	70
2.7.1. Equipo utilizado .....	70
2.8. Equipo para ensayos térmicos de fluoración.....	70
2.9. Bibliografía .....	71
<b>3. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS .....</b>	<b>73</b>
3.1. Introducción .....	73
3.2. Mineral $\alpha$ -espodumeno .....	73
3.2.1. Concentración y caracterización de la muestra .....	73
3.2.2. Caracterización estructural y morfológica del mineral .....	75
3.3. Caracterización estructural y morfológica del agente fluorante .....	78
3.4. Bibliografía .....	81
<b>4. COMPORTAMIENTO TERMOCINÉTICO DEL BIFLUORURO DE AMONIO.....</b>	<b>83</b>
4.1. Introducción .....	83
4.2. Experimental .....	84

4.2.1. Reactivos.....	84
4.2.2. Procedimiento y análisis.....	85
4.3. Resultados y discusión .....	87
4.3.1. Análisis térmico del $\text{NH}_4\text{HF}_2$ y comparación con datos bibliográficos .....	87
4.3.2. Análisis termogravimétrico e isoconversional.....	88
4.3.4. Análisis cinético combinado diferenciado para estados sólido y líquido.....	90
4.3.5. Verificación y validación de modelos termocinéticos.....	93
4.3.6. Análisis experimental del modelo de sublimación/vaporización.....	94
4.4. Conclusiones parciales .....	96
4.5. Bibliografía .....	97
<b>5. ANÁLISIS TÉRMICO Y MICROESTRUCTURAL DE LAS VÍAS DE REACCIÓN DE <math>\alpha</math>-ESPODUMENO CON <math>\text{NH}_4\text{HF}_2</math>.....</b>	<b>101</b>
5.1. Introducción .....	101
5.2. Experimental .....	101
5.2.1. Reactivos.....	101
5.2.2. Procedimiento experimental.....	102
5.2.2.1. Preparación de mezclas $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$ .....	102
5.2.2.2. Análisis térmico .....	102
5.2.2.3. Preparación y análisis de la mezcla sintética $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .....	103
5.3. Resultados y discusión .....	104
5.3.1. Análisis térmico de la fluoración de $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$ con $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .....	104
5.3.2. Análisis del comportamiento térmico de la mezcla $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .....	106
5.3.3. Caracterización de productos de fluoración de $\alpha$ -espodumeno con $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .....	108

5.4. Conclusiones parciales .....	113
5.6. Bibliografía .....	115
<b>6. EXTRACCIÓN DE LITIO A PARTIR DE <math>\alpha</math>-ESPODUMENO CON <math>\text{NH}_4\text{HF}_2</math>: ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS OPERATIVOS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO, MODELADO Y OPTIMIZACIÓN ..</b>	<b>117</b>
6.1. Introducción .....	117
6.2. Materiales y métodos .....	117
6.2.1. Reactivos.....	117
6.2.2. Procedimiento .....	118
6.2.2.1. Etapa de tratamiento térmico.....	118
6.2.2.2. Etapas de lixiviación .....	118
6.2.3. Análisis de datos .....	119
6.3. Resultados y discusión .....	121
6.3.1. Análisis univariado de dos niveles .....	121
6.3.2. Análisis MC y ANN .....	123
6.3.3. Optimización a través de la función de deseabilidad.....	129
6.3.4. Caracterización de los productos .....	131
6.4. Conclusiones parciales .....	133
6.5. Bibliografía .....	134
<b>7. SEPARACIÓN Y ANÁLISIS TERMOCINÉTICO DE HEPTA- Y HEXAFLUROSILICATO DE AMONIO .....</b>	<b>137</b>
7.1. Introducción .....	137
7.2. Experimental .....	138

7.2.1. Reactivos.....	138
7.2.2. Procedimiento experimental.....	138
7.2.2.1. Síntesis de mezclas $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .....	138
7.2.2.2. Análisis termogravimétricos.....	139
7.2.2.3. Análisis de datos .....	139
7.3. Resultados y discusión .....	140
7.3.1. Caracterización de mFSA .....	140
7.3.2. Análisis termogravimétrico de la mFSA.....	143
7.3.3. Deconvolución matemática de curvas cinéticas .....	144
7.3.4. Análisis isoconversional de Friedman para las etapas deconvolucionadas .....	145
7.3.5. Análisis cinético combinado .....	146
7.3.6. Optimización de parámetros cinéticos mediante Regresión No Lineal (ORNL) .....	147
7.3.7. Prueba de sublimación .....	149
7.8. Predicciones cinéticas .....	150
7.4. Conclusiones parciales .....	152
7.5. Bibliografía .....	152
<b>8. OBTENCIÓN DE SÍLICE AMORFA.....</b>	<b>157</b>
8.1. Introducción .....	157
8.2. Experimental .....	158
8.2.1. Reactivos.....	158
8.2.2. Procedimiento experimental.....	158
8.2.2.1. Análisis de los parámetros operativos de la síntesis de sílice amorfa desde HFSA puro .....	158

8.2.2.2. Prueba de la síntesis de sílice amorfa en el sistema $\alpha$ -espodumeno/ $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .....	159
8.3. Resultados y discusión .....	160
8.4. Conclusiones parciales .....	166
8.5. Bibliografía .....	167
<b>9. MODELADO Y OPTIMIZACIÓN DE LA DISOLUCIÓN ÁCIDA DE LOS PRODUCTOS LiF Y <math>(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6</math> .....</b>	<b>169</b>
9.1. Introducción .....	169
9.2. Experimental .....	170
9.2.1. Reactivos.....	170
9.2.2. Procedimiento experimental.....	170
9.2.2.1. Etapa de fluoración y lixiviación con agua .....	170
9.2.2.2. Etapa de lixiviación ácida.....	171
9.3. Resultados y discusión .....	172
9.3.1. Obtención de la mezcla LiF/HFAA .....	172
9.3.2. Modelado y optimización de la lixiviación con ácido sulfúrico .....	175
9.3.3. Optimización.....	181
9.3.4. Análisis termodinámico para proponer posibles reacciones de disolución.....	182
9.3.5. Recuperación de aluminio como criolita y separación iones sulfato y fluoruro.....	183
9.4. Conclusiones parciales .....	186
9.5. Bibliografía .....	188
<b>10. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO.....</b>	<b>189</b>
10.1. Conclusiones generales.....	189

10.1.1. Comportamiento termocinético del bifluoruro de amonio .....	189
10.1.2. Análisis térmico de las vías de reacción del $\alpha$ -espodumeno con $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .....	189
10.1.4. Comportamiento termocinético de los subproductos de silicio y su recuperación como sílice amorfa.....	190
10.1.5. Optimización de la disolución ácida de $\text{LiF}/(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ .....	191
10.2. Perspectivas a futuro .....	191
 <b>ANEXOS:</b>	
<b>A.1. ANÁLISIS TERMOCINÉTICO .....</b>	<b>193</b>
<b>A.2. METODOLOGÍA DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA.....</b>	<b>199</b>
<b>A.3. DIAGRAMAS Eh-pH .....</b>	<b>205</b>
<b>A.4. PUBLICACIONES REALIZADAS DURANTE EL DOCTORADO.....</b>	<b>210</b>

**NOTA:**

Todos los gráficos presentados en esta tesis utilizan punto como separador de decimales debido a la configuración de los equipos empleados para obtener los datos y los softwares con que fueron procesados. Además, la tesis no incluye cálculos termodinámicos de las reacciones de fluoración debido a que no se encontraron datos termodinámicos suficientes sobre los compuesto  $\text{NH}_4\text{HF}_2(\text{l})$  y  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ .

## RESUMEN

---

El litio desempeña un papel fundamental en el desarrollo de aplicaciones tecnológicas, por lo que ha sido denominado un “elemento crítico de energía”. Este hecho requiere del aprovechamiento integral de los recursos de litio disponibles, tales como salares, minerales y residuos electrónicos.

El espodumeno es el mineral más importante para la extracción de litio a nivel mundial. Argentina posee sus principales reservas ubicadas en Salta, Catamarca, San Luis y Córdoba. Industrialmente, el mineral debe calcinarse a 1100°C y, luego, digerirse con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado a 250°C para extraer el litio, generando un elevado consumo energético, subproductos no comercializables, pasivos ambientales y sólo un aprovechamiento 5% del mineral. En este marco, resulta fundamental y de gran interés desarrollar nuevas metodologías extractivas de litio a partir de minerales.

Esta tesis doctoral presenta el desarrollo de un nuevo proceso de extracción de litio a partir  $\alpha$ -espodumeno empleando bifluoruro de amonio fundido, seguido por la recuperación de silicio y aluminio por vías hidrometalúrgicas. Este estudio comprende:

- El análisis termocinético del agente fluorante, las vías de reacción de la fluoración del mineral en función de la temperatura y el comportamiento térmico de los subproductos.
- La optimización de los parámetros operativos del proceso térmico de fluoración y, luego, de la disolución de los productos de litio y aluminio.
- El estudio de parámetros operativos de la síntesis de sílice amorfa como subproducto de silicio, y el proceso de recuperación de criolita como subproducto de aluminio.

El proceso desarrollado mostró una alta efectividad, alcanzando extracciones de litio de hasta 97% a temperaturas de  $\sim 165^{\circ}\text{C}$ , muy inferiores a las empleadas por otros métodos pirometalúrgicos. Además, se lograron recuperaciones de silicio y aluminio del 91 y 94% como sílice amorfa y criolita, respectivamente. De esta manera, además de la extracción de litio, se obtuvieron subproductos de aplicación industrial, dando un mayor aprovechamiento de todos los componentes del mineral.



## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN GENERAL

---

#### 1.1. Metalurgia

La extracción de metales a partir de minerales se remonta casi a los inicios de la civilización humana. Los primeros metales extraídos por el hombre fueron el oro y el cobre, los cuales se encontraron en la naturaleza en su forma nativa. A lo largo de la historia, los conocimientos metalúrgicos fueron transmitidos de forma hereditaria y desarrollados por prueba y error; por lo que estos avances puramente empíricos permitieron sólo un desarrollo parcial, con gran cantidad de limitaciones [1,2].

Durante el siglo XIX, una profunda revolución conceptual transformó la “artesanía” metalúrgica en una actividad científica, abriendo las puertas a una emergente industria. En el periodo comprendido entre 1863 y 1888 ocurren tres hechos fundamentales para este cambio [2]:

- 1863, Henry Clifton Sorby emplea por primera vez el microscopio para el análisis de metales en Inglaterra.
- 1876, Josiah Willard Gibbs en los Estados Unidos enuncia la regla de fases que Roozeboom aplicaría en 1885 al estudio de aleaciones.
- 1888, Henry Le Chatelier desarrolla la primer termocupla que permite realizar estudios cuantitativos a temperaturas superiores a los 500°C en Francia.

A partir de estos hechos, se produjo un rápido crecimiento científico-técnico-industrial en el área. De esta manera, la metalurgia es uno de los campos que muestra con mayor claridad la relación ciencia-tecnología-desarrollo: No hay desarrollo socioeconómico sin industrialización, ni proceso de industrialización sólido sin desarrollo metalúrgico y, finalmente, no hay desarrollo

metalúrgico sin investigación e innovación [2].

En este contexto, podemos definir a la metalurgia como el campo de la ciencia, la tecnología y la industria que cubre los procesos de obtención de metales y sus compuestos a partir de minerales u otros materiales y, los procesos asociados a cambios en la composición química y la estructura de los materiales obtenidos a partir de ellos.

La metalurgia puede dividirse en diferentes áreas [1,3]:

- *Preparación de minerales*: investiga los métodos de liberación de los minerales de menas, tales como trituración, molienda, separación y concentración por métodos físicos.
- *Metalurgia extractiva*: implica el uso de métodos químicos para extraer y recuperar un metal o un compuesto del mismo mediante el procesamiento de un mineral.
- *Metalurgia física*: estudia las propiedades físicas de los metales, tales como estructura cristalina, efecto impurezas, formación de aleaciones, tratamiento térmico, etc.
- *Metalurgia de polvos*: se ocupa de la preparación y procesamiento de metales en polvo.
- *Metalurgia de ingeniería*: se encarga del procesamiento de metales en estado fundido, por ejemplo, fundición, soldadura, etc.
- *Metalurgia mecánica*: estudia el procesamiento de metales en estado sólido, por ejemplo, laminación, forjado, extrusión, etc.

### 1.1.2. Metalurgia extractiva

La metalurgia extractiva es la rama de la metalurgia que estudia los procesos y métodos químicos para la extracción de metales o compuestos de éstos, a partir de sus depósitos minerales naturales o urbanos [3]. Abarca diferentes aspectos, tales como tipos de mineral o residuo urbano, lavado, concentración, separación, procesos químicos de extracción, aplicación de compuestos y materiales [4].

En general, los procesos extractivos pueden ser clasificados en dos grandes grupos, procesos

por vía húmeda o por vía seca. Los primeros implican reacciones en solución usualmente a bajas temperaturas como, por ejemplo, lixiviación, precipitación a partir de los lixiviados, intercambio iónico, extracción con solventes y la electrólisis en soluciones acuosas. Mientras que, en general, los procesos por vía seca se producen por reacciones entre sólidos, sales fundidas o sólidos y gases a altas temperaturas como, por ejemplo, fusión alcalina, calcinación, reducción, cloración, fluoración y la electrólisis de sales fundidas [3]. De esta manera, los diferentes metales pueden ser recuperados por cualquiera de estas dos vías o bien por combinación de ambas metodologías [1,3].

La clasificación más utilizada para los procesos metalúrgicos extractivos es la que los categoriza en electrometalurgia, hidrometalurgia y pirometalurgia. A continuación, se describe cada una de estos grupos [3]:

#### **1.1.2.1. Electrometalurgia**

La electrometalurgia implica aquellos procesos metalúrgicos que tienen lugar en una celda electrolítica, donde la reacción química es impulsada por el uso de una corriente eléctrica externa. Este tipo de procesamiento es empleado tanto en la extracción primaria de metales a partir de sus minerales (electroextracción o electrodeposición), como en el refinamiento de metales de alta pureza (electrorefinamiento). Las reacciones ocurren por transferencia de electrones entre dos electrodos sumergidos en un líquido con electrolitos disueltos (soluciones o sales fundidas). En el cátodo de carga negativa los cationes metálicos adquieren electrones, reduciéndose y depositándose como átomos metálicos neutros. En el ánodo de carga positiva hay dos posibles reacciones dependiendo del tipo de celda; en la electroextracción los aniones sufren generalmente la oxidación para dar productos gaseosos y, en la electrorefinación, se produce la disolución del propio metal anódico [1,3,5].

#### **1.1.2.2. Hidrometalurgia**

La hidrometalurgia se ocupa de los procesos que implican reacciones en solución acuosa para la extracción de metales, usualmente a bajas temperaturas (<250°C) [3]. En general, comprenden

la lixiviación (disolución) de los componentes valiosos del mineral y su posterior recuperación desde la solución por diferentes métodos. Las principales etapas de estos procesos son la disolución del componente deseado desde la fase sólida, la concentración o purificación de la solución obtenida y, finalmente, la precipitación del metal deseado o alguno de sus compuestos [3,6]. Algunas de las ventajas que puede poseer su utilización son:

- Bajo consumo energético (operan a temperaturas menores a los 250°C) [3,6].
- Generalmente no son necesarios procesos de preconcentración del mineral antes de someterlo al proceso de extracción del o los metal/es de interés [3,6].
- Son aplicables a la extracción de metales existentes en minerales de alto y bajo grado [3,6].

### 1.1.2.3. Pirometalurgia

La pirometalurgia es la rama de la metalurgia extractiva que implica la extracción de metales mediante métodos térmicos (>400°C, generalmente), en las cuales se producen reacciones físicas o químicas, que conducen a la segregación de fases inmiscibles para la separación del metal o compuesto deseado. También ha sido llamada la “tecnología del carbón”, debido al amplio uso de éste elemento como combustible y/o agente reductor en la industria metalífera [3,7]. La pirometalurgia es la división más estudiada y desarrollada de la metalurgia extractiva, ya que es empleada en la recuperación de la mayoría de los metales en estado nativo. Los métodos extractivos pueden incluir el uso de gases, como en la cloración con gas cloro ( $\text{Cl}_{2(g)}$ ), la fusión alcalina, con el uso de hidróxido de sodio (NaOH) fundido; y la calcinación y reducción, como por ejemplo con el uso de carbón [3,7].

Además, dado que muchas de las reacciones pirometalúrgicas comprenden al menos la fusión de uno de los reactantes implicados, normalmente es necesario un fundente con el fin de disminuir las temperaturas de trabajo y así mejorar la rentabilidad económica de los procesos [3,7].

Algunas de las ventajas que pueden poseer los procesos pirometalúrgicos son:

- Bajo número de etapas para la obtención de los compuestos deseados.

- En general, no implican el consumo de agua en la etapa extractiva.

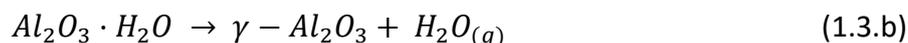
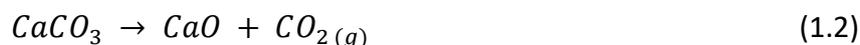
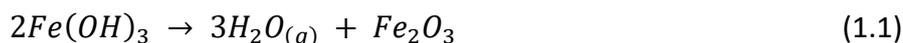
Los procesos pirometalúrgicos pueden clasificarse básicamente en: secado, calcinación, tostación, fusión, cloración y fluoración. A continuación, se describen cada una de ellas:

#### **1.1.2.3.1. Secado**

Los procesos de secado de sólidos implican la eliminación de agua libre, humedad u otros disolventes por conversión a su fase gaseosa. La humedad puede provenir de diferentes fuentes, tales como preparación, transporte, procesos hidrometalúrgicos, etc. Estos procesos se realizan a bajas temperaturas, <150°C, hasta obtener una masa constante del material.

#### **1.1.2.3.2. Calcinación**

La calcinación es el proceso pirometalúrgico que implica la descomposición térmica de un material, tales como hidratos, carbonatos, haluros, sulfatos y otros compuestos. Algunos ejemplos pueden observarse en las ecuaciones (1.1), (1.2), (1.3) a y b.



#### **1.1.2.3.3. Tostación**

El proceso de tostado se lleva a cabo mediante reacciones químicas gas-sólido a elevada temperatura. Dado que el mismo involucra reacciones heterogéneas, el factor principal es el tipo de atmósfera generada dentro del horno. Según el tipo de reacción, pueden distinguirse

diferentes tipos de tostación:

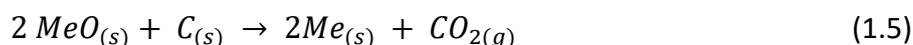
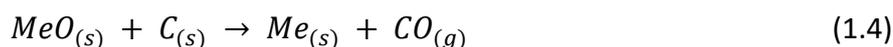
*Tostación oxidante:* consiste en la oxidación de minerales de sulfuros metálicos. Estos sulfuros se calientan en presencia de aire a una temperatura que permite que el oxígeno (O<sub>2</sub>) del aire reaccione con los sulfuros y generen dióxido de azufre gaseoso (SO<sub>2(g)</sub>) y el/los óxido/s del metal sólido. Al producto sólido del tostado se le denomina “calcinado”. Finalmente, los óxidos metálicos obtenidos pueden reducirse a metales nativos por distintas vías.

*Sulfatación por tostado:* Si las condiciones de temperatura y aire se controlan de manera que los sulfuros reaccionen para generar sulfatos del metal en lugar de óxidos metálicos, al proceso se le conoce como “sulfatación por tostado”. Si estas condiciones se pueden mantener de modo tal que, para una mezcla de sulfuros metálicos, un metal genera un sulfato y el otro un óxido, el proceso se conoce como “sulfatación selectiva” o “tostado selectivo”.

Cabe destacar que, en la literatura, esta denominación también es empleada usualmente como sinónimo de calcinación.

#### 1.1.2.3.4. Fundición

Los procesos de fundición implican reacciones térmicas en los que al menos un producto es una fase fundida. Generalmente, la temperatura de reacción se obtiene mediante la quema de carbón que, además, permite obtener monóxido de carbono, que es un poderoso agente reductor. Este agente reduce al oxígeno del óxido metálico y origina dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y el metal en estado elemental. La reducción de óxidos metálicos por carbono se denominada reducción directa, la cual está representada en forma genérica por las ecuaciones (1.4) y (1.5):



donde *Me* es el metal. Los minerales de tipo carbonato también pueden fundirse con carbón,

pero suelen requerir un proceso de calcinación previa.

#### **1.1.2.3.5. Cloración**

La cloración es el proceso por el cual se obtienen los cloruros metálicos volátiles o solubles a partir de diferentes materiales. Estos son aplicados a minerales y concentrados para aislar metales o convertirlos en compuestos utilizables; por ejemplo, la formación de cloruros a partir de óxidos puros que permitan la reducción al metal de manera más simple que los óxidos correspondientes, y la recuperación de metales a partir de chatarra. Los agentes clorantes pueden ser gaseosos (cloro, cloruro de hidrógeno, fosgeno), líquidos (tetracloruro de carbono, y cloruro de azufre) o sólidos (cloruro de sodio, cloruro de magnesio, cloruro de calcio). La cloración puede realizarse de distintos modos [8]:

*Cloración sin volatilización:* Los cloruros metálicos formados son “no volátiles” y se recuperan de la mezcla de reacción ya sea por lixiviación con agua, en el intervalo de temperatura 100 a 600°C; o como una fase fundida, estos se llevan a cabo a temperaturas superior a los 700°C.

*Cloración con volatilización:* Los cloruros metálicos formados en el proceso se volatilizan y recuperan por condensación. Estos procesos suelen tener lugar en el intervalo de temperatura entre 600 y 1000°C.

*Segregación:* Es utilizado para minerales de bajo grado, los cuales se mezclan con una pequeña cantidad de NaCl y carbón y se calienta a aproximadamente 400°C. Los cloruros metálicos formados migran a una corta distancia y reaccionan con las partículas de carbono para depositar los metales y generar el agente clorante.

#### **1.1.2.3.6. Fluoración**

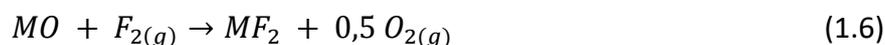
La fluoración es el conjunto de procesos que implican la obtención de un fluoruro metálico a partir de diferentes materiales [7,8]. Estos procesos son normalmente aplicados a minerales, concentrados y óxidos con el fin de extraer sus metales o convertirlos en compuestos utilizables.

Una de las principales características de este conjunto de procesos son sus elevadas

eficiencias de extracción a partir de minerales refractarios donde, además, los fluoruros metálicos producidos son excelentes intermediarios para los procesos de reducción del metal en su forma elemental [7–11]. Por lo general, los fluoruros son menos higroscópicos y por lo tanto se prefieren a los cloruros [7,8].

Los principales agentes empleados para la fluoración de minerales son flúor gas ( $F_{2(g)}$ ), fluoruro de hidrógeno, fluorosilicatos y fluoruros de amonio o de metales alcalinos [7,8].

**Flúor gaseoso:** la fluoración de óxidos metálicos a partir de  $F_{2(g)}$ , puede esquematizarse como se observa en la Ecuación (1.6).



El empleo de este gas reactivo es muy útil, dado que las energías libres estándar de formación de los fluoruros metálicos y de los óxidos correspondientes (por átomo gramo del metal) son muy similares [7,8]. La estabilidad de los fluoruros metálicos respecto de los óxidos correspondientes es mayor, esto se debe a su mayor estabilidad entálpica y, por ende, mayor energía reticular y de enlace [8].

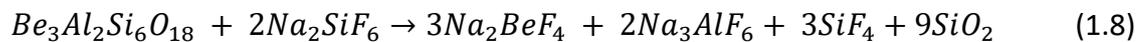
**Fluoruro de hidrógeno:** el  $HF_{(g)}$  es el agente de fluoración más empleado. Es un gas altamente corrosivo [7]. Una reacción típica de fluoración de un óxido puede ser esquematizada como se observa en la Ecuación (1.7):



donde la formación de agua como producto no genera ningún problema debido a que los fluoruros metálicos son poco higroscópicos. El cambio de energía libre estándar en estas reacciones, por lo general, es menos negativo que el de las reacciones con flúor elemental. Esto se debe a que la energía libre estándar de la formación de  $HF_{(g)}$  (por mol de hidrógeno) es más

negativa que la de formación de agua a cualquier temperatura. Este es un agente ampliamente utilizado, siempre que la viabilidad termodinámica pueda combinarse con una rentabilidad en el costo de producción [8].

**Fluorosilicatos:** son las sales derivadas del ácido fluorosilícico ( $H_2SiF_6$ ). Son utilizados para el tratamiento pirometalúrgico de algunos minerales de metales tales como el berilio [8,12]. La estructura del mineral berilo ( $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ ) es abierta empleando hexafluorosilicato de sodio ( $Na_2SiF_6$ ) a  $850^\circ C$  como se observa en la Ecuación (1.8).



Otro fluorosilicato utilizado es el hexafluorosilicato de potasio ( $K_2SiF_6$ ), empleado para la extracción de zirconio a partir de zircón ( $ZrSiO_4$ ) [8,12].

**Fluoruros de amonio o de metales alcalinos:** la fluoración de minerales empleando sales tales como fluoruro de sodio (NaF), fluoruro de potasio (KF), fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ), fluoruro de amonio ( $NH_4F$ ) o bifluoruro de amonio ( $NH_4HF_2$ ), ha sido poco estudiada, y recién en los últimos años se han propuesto algunas de ellas como agentes fluorantes sustitutos para la producción de alúmina a partir de bauxita, para el tratamiento de tierras raras o la extracción de berilio a partir de berilo [8–11,13]. Estas sales supondrían amplios beneficios frente al uso de gases, como el  $F_{2(g)}$  o  $HF_{(g)}$ , en lo que respecta a costos, transporte, manipulación y sistemas de reacción para producir dichas fluoraciones.

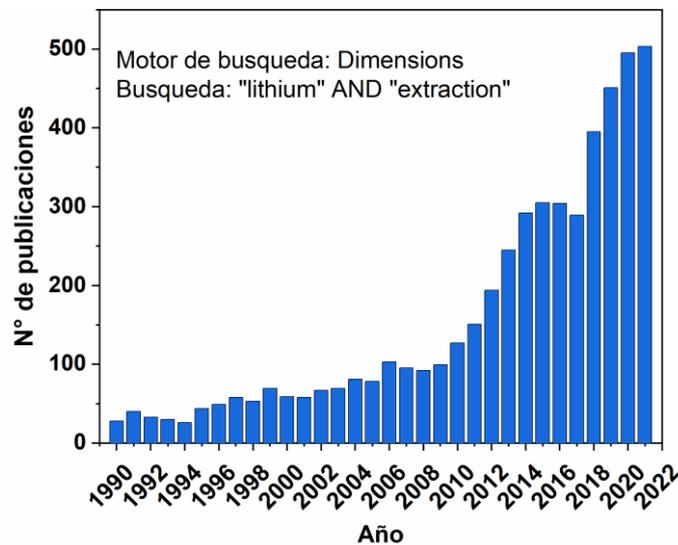
## 1.2. El litio y la metalurgia

En las últimas décadas han ocurrido grandes cambios y avances en diversos campos de la metalurgia, promovidos por demandas novedosas y exigentes, tales como energía nuclear, industria aeroespacial, telecomunicaciones, industria armamentista, tecnologías móviles, entre otros. La intensa labor en la investigación metalúrgica ha generado un importante desarrollo científico, tecnológico y económico, respondiendo con procesos novedosos, nuevos materiales y

propiedades [2].

Los nuevos desarrollos científico-tecnológicos destinados a la extracción de litio ocupan un lugar preponderante en la actualidad. La aplicación de este elemento en dispositivos de producción y almacenamiento de energía ha generado un continuo aumento de su demanda, además de ser uno de los principales actores en el empleo de energías renovables y tecnologías “verdes” de baja emisión de carbono. El litio se presenta como una alternativa para satisfacer las crecientes demandas de energía, a fin de reemplazar la dependencia de los recursos tradicionales basados en uso de combustibles fósiles [14,15].

Actualmente, la explotación de litio es un tema de importancia crítica debido a la distribución desigual de los recursos naturales en el mundo. Esta situación requiere del procesamiento eficiente de los recursos de litio a partir de sus diferentes fuentes: minerales, salares, aguas (geotermales, lagos y/o mar) o baterías ion litio agotadas [14,15].



**Figura 1.1. Número de publicaciones científicas por año que incluyen en sus títulos o resúmenes las palabras “lithium” AND “extraction”**

La extracción de litio desde diferentes fuentes ha atraído la atención del mundo científico e industrial en las últimas décadas. Con el fin de brindar una idea semicuantitativa del crecimiento científico-tecnológico de esta área, se realizó una búsqueda bibliográfica empleando el motor de

búsqueda Dimensions, con las palabras específicas “lithium” AND “extraction” y limitado a artículos científicos y capítulos de libros. Dimensions es una página web utilizada para la búsqueda de artículos científicos, contiene más de 100 millones de publicaciones, e incluye muchas de las principales editoriales científicas del mundo, tales como Elsevier, MPDI, Springer, ACS, Willey, entre otras [16]. Los resultados de la cantidad de artículos publicados entre 1990 y 2021 se presentan en la Figura 1.1. Aquí puede notarse que el número de publicaciones crece de manera exponencial, en un orden de magnitud si se compara el periodo de 1990 a 1998 con el año 2021.

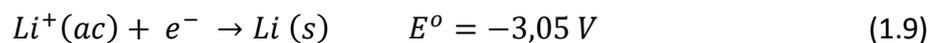
### 1.2.1. Generalidades del litio

El litio, elemento químico de número atómico 3 y símbolo Li, pertenece al grupo I de los metales alcalinos de la tabla periódica [17–19]. Fue descubierto en 1817 por Johann Arfvedsonen mientras analizaba la composición de los minerales de una mina de petalita en la isla Utö en Suecia; su nombre proviene de la palabra griega lithos, que significa “piedra” [18].

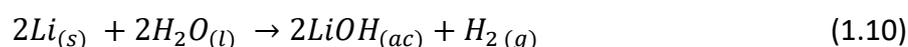
En estado metálico exhibe color blanco plateado y su densidad es aproximadamente la mitad de la del agua ( $0,534 \text{ g/cm}^3$ ), siendo el elemento más ligero y menos denso a temperatura y presión ambiente de la tabla periódica [17–19]. La configuración electrónica del átomo libre es  $1s^2 2s^1$ , el radio atómico es  $0,155 \text{ nm}$  y su radio iónico es  $0,086 \text{ nm}$ . Tiene los mayores puntos de fusión ( $179^\circ\text{C}$ ) y ebullición ( $1342^\circ\text{C}$ ) del grupo I y, aproximadamente, la misma capacidad calorífica que el agua [18]. Se conocen ocho isótopos del litio, dos estables  ${}^6\text{Li}$  (7,5%) y  ${}^7\text{Li}$  (92,5%), y seis inestables con tiempos de vida media cortos,  ${}^4\text{Li}$ ,  ${}^5\text{Li}$ ,  ${}^8\text{Li}$ ,  ${}^9\text{Li}$ ,  ${}^{10}\text{Li}$  y  ${}^{11}\text{Li}$  [18,19].

Este elemento, posee una electronegatividad muy baja y un estado de oxidación 1+, al igual que los demás metales alcalinos del grupo I, características que le confieren una alta reactividad [18]. La densidad de carga comparativamente alta del litio es el origen de varias diferencias importantes entre su química y la del resto del grupo I [19].

El valor del potencial de reducción estándar del litio indica que es el más negativo de todos los elementos, Ecuación (1.9), por lo que libera más energía que cualquier otro elemento al oxidarse a su ion. Sin embargo, la velocidad de ésta reacción es la más baja de todos los metales alcalinos, debido a la alta energía de activación de sus reacciones.



El litio metálico tiene la mayor energía reticular del grupo I y, dado que ante cualquier forma de oxidación/hidratación se produce un escape de la red, aumentando energía de activación del proceso [19]. Por ejemplo, el litio reacciona con el agua fácilmente a temperatura ambiente, pero de manera menos violenta que otros metales alcalinos, Ecuación (1.10).



Con aire húmedo, el litio se cubre de un revestimiento negro de hidróxido de litio (LiOH y LiOH·H<sub>2</sub>O), nitruro de litio (Li<sub>3</sub>N) y carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), como resultado de una reacción secundaria entre LiOH y CO<sub>2</sub>. Con hidrógeno gaseoso (H<sub>2</sub>), reacciona a altas temperaturas (entre 600 y 700°C) para dar hidruro de litio (LiH), al igual que el resto de los metales alcalinos [18,19].

El Li tiene una relación diagonal con el magnesio (Mg) debido a su densidad de carga. Las semejanzas químicas entre los dos metales incluyen la formación de un nitruro por reacción directa con nitrógeno gaseoso (N<sub>2</sub>), la formación de un óxido y trazas de peróxido por combustión y la inestabilidad térmica de los carbonatos y nitruros. Además, ambos metales, poseen sales con solubilidades similares, por ejemplo, los carbonatos, fluoruros y fosfatos, los cuales son poco solubles en agua [18,19].

### 1.2.2. Ocurrencia en la naturaleza y reservas de litio

El litio metálico no se encuentra en la naturaleza en estado nativo debido a su alta reactividad. Este elemento puede ser encontrado naturalmente en rocas ígneas félsicas, micas ricas en litio (por ejemplo, lepidolita) o silicatos minerales en pegmatitas (por ejemplo, espodumeno). Debido a su alta solubilidad, también ocurre en salmueras terrestres y agua de mar [20]. El litio conforma un 0,006% de la corteza terrestre, si bien es el 27° elemento más abundante, se encuentra siempre en concentraciones muy bajas [19,21].

A pesar de la gran cantidad de estudios de mercado sobre la ocurrencia y producción de litio, realizados por diferentes organismos y/o empresas privadas y estatales, existe una gran incertidumbre en torno a los datos sobre recursos, reservas, producción y usos de dicho elemento. Esto se debe a que en algunos países los productores privados de litio o que utilizan sus compuestos, no revelan datos verificables debido a convenios de confidencialidad comercial. Además, debido a la exploración continua, los recursos de litio identificados han aumentado sustancialmente en todo el mundo.

Los dos tipos de depósitos más importantes a nivel industrial y económico de litio son los salares y minerales de litio [21,22]. De estos, pocos poseen valor económico significativo debido a su baja concentración de litio o bien a su ubicación remota [21]. En la Tabla 1.1 se muestran las estimaciones de recursos y reservas mundiales de litio (salmueras continentales, salmueras geotérmicas, hectorita, salmueras de yacimientos petrolíferos y pegmatitas) presentadas en el resumen de litio 2021 del Servicio Geológico de Estados Unidos (USGS, de sus siglas en inglés) [23].

**Tabla 1.1. Recursos y reservas mundiales totales de litio (tonelada métrica) [20]**

<b>País</b>	<b>Recursos de litio</b>	<b>Reservas de litio</b>
<b>Portugal</b>	270	60
<b>España</b>	300	n/a
<b>Brasil</b>	470	95
<b>Zimbabue</b>	500	220
<b>Malí</b>	700	n/a
<b>Perú</b>	880	n/a
<b>Serbia</b>	1200000	n/a
<b>Chequia</b>	1300000	n/a
<b>México</b>	1700000	n/a
<b>Alemania</b>	2700000	n/a
<b>Canadá</b>	2900000	530
<b>Congo</b>	3000000	n/a
<b>China</b>	5100000	1500000
<b>Australia</b>	6400000	4700000
<b>Estados Unidos</b>	7900000	750
<b>Chile</b>	9600000	9200000
<b>Argentina</b>	19300000	1900000
<b>Bolivia</b>	21000000	n/a
<b>Total mundial</b>	<b>86000000</b>	<b>---</b>

Aquí, los recursos son el stock geológico que ha sido identificado y podría ser explotado con mejor tecnología, mientras que las reservas se refieren a la cantidad de litio disponible para su explotación con las condiciones tecnológicas y socioeconómicas existentes. Según este análisis, el 58% de la ocurrencia total del litio se concentra principalmente entre Argentina, Chile y Bolivia. Además, la ubicación de los depósitos más “populares” se muestran en la Figura 1.2 [21].



Figura 1.2. Ubicación de depósitos de litio del mundo informados en la bibliografía, adaptado de [21]

### 1.2.2.1. Salares

Los salares naturales con alto contenido de litio han obtenido la mayor parte de éste elemento a partir aguas geotérmicas y, también, como resultado de la lixiviación natural de suelos y de procesos de evaporación [19,21]. La concentración de litio en salares varía generalmente entre 200 y 2000 ppm (0,02 a 0,2%), encontrándose bajo la forma de cloruros, sulfatos, boratos y sales dobles de potasio o magnesio. Los salares más importantes, en términos de calidad y volumen, se encuentran en el norte de Chile (Salar de Atacama), occidente de Bolivia (Salar de Uyuni), norte de Argentina (Salar del Hombre Muerto), en el denominado “triángulo del litio” (Figura 1.3); y en diversos lagos salinos de los EE.UU., en el noreste de China y Rusia [24].



Figura 1.3. Triángulo del litio

Los métodos de recuperación más estudiados son la cristalización por evaporación, coprecipitación y extracción con solventes [25]. En general, estos métodos requieren de largos periodos de operación (12 a 24 meses), un elevado consumo de agua y agentes químicos, mano de obra intensiva y su mayor eficiencia se limita a períodos estivales [25].

#### 1.2.2.2. Minerales de Litio

Existen aproximadamente 131 minerales que contienen litio, sin embargo, sólo unos pocos minerales son de importancia económica y han sido estudiados para la recuperación de este metal [26]. Los 4 minerales más importantes de litio son petalita, lepidolita, ambligonita y espodumeno [14,21,22,24]:

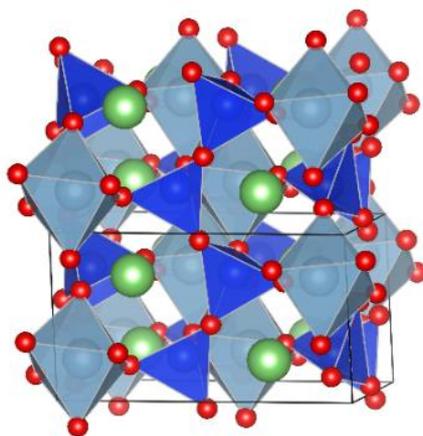
**Petalita** ( $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ ): posee un contenido teórico de litio del 2,27% (4,88%  $\text{Li}_2\text{O}$ ), mientras que los depósitos comerciales varían de 1,4-2,2% de Li (3,0-4,7% de  $\text{Li}_2\text{O}$ ) y el grado de venta estándar es de 2,0% de Li (4,3% de  $\text{Li}_2\text{O}$ ). Es, después del espodumeno, el mineral que presenta mayor interés económico. Se emplea como fuente para producir concentrados de litio. Los depósitos más grandes de petalita ocurren en: Bikita, Zimbabwe; Kenora, Canadá; Karibib, Namibia;

Aracuai, Brasil; Londonerry, Australia; Transbalkin, Rusia y Utö, Suecia [21,24].

**Lepidolita** ( $K(Li,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(F,OH)_2$ ): su contenido de litio oscila entre el 1,39% (3,0% de  $Li_2O$ ) y un máximo teórico de 3,58% de Li (7,7% de  $Li_2O$ ). Este mineral, junto con la petalita, se utiliza principalmente en la industria de vidrios y cerámicas. Los depósitos más importantes se encuentran en Zimbabwe, Brasil, Canadá, Australia y Portugal [21,24].

**Amblygonita** ( $LiAlPO_4F$ ): su contenido teórico en litio es del 4,76% (10,2%  $Li_2O$ ), pero la mayoría de los minerales comerciales contienen 3,5-4,4% de Li (7,5-9,5%  $Li_2O$ ). Ocurre en pequeñas cantidades en los yacimientos situados en Canadá, Estados Unidos, Australia, Namibia y Brasil [21,24].

**Espodumeno** ( $LiAlSi_2O_6$ ): presenta un contenido teórico de 3,73% de Li (8,03% de  $Li_2O$ ), pero usualmente contiene entre 2,8-3,5% de Li (6-7,5%  $Li_2O$ ) debido al remplazo parcial de  $Li^+$  por  $Na^+$  y/o  $K^+$ . Es el mineral más abundante entre las pegmatitas y con mayor contenido de litio. En depósitos de alto grado el contenido oscila entre 1,35 y 3,56% de Li (2,9-7,7%  $Li_2O$ ) con 0,007-0,03%  $Fe_2O_3$  y los depósitos de grado inferior 0,5-1,0% Li (1,0-2,2%  $Li_2O$ ) con 0,6-1,5%  $Fe_2O_3$  [21,24]. En la naturaleza se encuentra combinado con cuarzo, feldespato y micas como ganga [21,24,26].



**Figura 1.4. Estructura monoclinica de  $\alpha$ -espodumeno, silicato de cadena, donde se muestran los átomos de litio en verde, aluminio en gris, oxígeno en rojo y silicio en azul.**

El espodumeno ocurre naturalmente en su fase  $\alpha$ , un aluminosilicato de cadena del tipo

piroxeno con estructura monoclinica. El mismo consiste en tetraedros de  $\text{SiO}_4$  que comparten dos de los átomos de oxígeno, uno con cada uno de los dos tetraedros adyacentes, formando cadenas infinitas. Las cadenas de sílice son paralelas, con los vértices de los tetraedros apuntando en direcciones opuestas. En las dos direcciones normales a sus longitudes, las cadenas se mantienen unidas por enlaces oxígeno-cación, con los cationes de  $\text{Li}^+$  y  $\text{Al}^{3+}$  [14]. La Figura 1.4 muestra un diagrama de la conformación estructural del mineral.

En Argentina, actualmente las principales reservas de espodumeno se encuentran en las provincias de San Luis, Catamarca, Salta y Córdoba, caracterizadas por una gran variabilidad mineralógica [27,28]. Las reservas estimadas por la CNEA (Comisión Nacional de Energía Atómica) en 1963, fueron de alrededor de 5000 t, para las minas "La Totorá", "Cabeza de Novillio", "María del Huerto", "San Luis" y "Las Tapias" [29], ubicadas en la provincia de San Luis. Durante 2016, la empresa australiana Latin Resources Limited inicio tareas de exploración y prospección en las provincias de Catamarca sobre aproximadamente 70000 ha y en San Luis sobre aproximadamente 25000 ha [30,31]. Los trabajos en la provincia de Catamarca se realizaron sobre la localidad de Vilismán, donde se estiman 8 depósitos de pegmatita con un contenido de 63546 t de espodumeno y otros 11 depósitos sin datos informados. También en el departamento de Ancasti, donde se estiman 4 depósitos de pegmatitas con un contenido de 65505 t de espodumeno. El análisis de las muestras recolectadas indica contenidos de entre 4,9 y 6,6% de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Por otro lado, las tareas realizadas sobre la provincia de San Luis se ubican sobre los campos de pegmatita del Conlara y La Estanzuela, cuyo trabajo principal se realiza sobre la mina "María del Huerto", donde a partir de 2017 comenzaron con las actividades de prospección. Los datos presentados por dicha empresa se basan, en su mayoría, en estimaciones históricas realizadas por Acosta (1988) y Balmaceda y Kaniefsky (1982), las cuales no han sido realizadas aun según el Código JORC (Código australiano para la presentación de informes de resultados de exploración, recursos minerales y reservas de mineral) [30,31].

En la Tabla 1.2 se presentan las ubicaciones de algunas de minas y localidades registradas por la base de datos mindat.org [32].

**Tabla 1.2. Localidades y minas de espodumeno en Argentina**

<b>Provincia</b>	<b>Localidad o mina</b>
<b>Catamarca</b>	Departamento El Alto
	Pegmatita Pampa el Coco
	Vilismán
	Mina Alejandrina
	Mina Alexita
	Mina El Paraíso
	Mina Jacinta Rosa
	Mina Joyita
	Mina Juancito
	Mina La Culpable
	Mina La Herrumbrada
	Mina Loma Pelada
Mina Reflejos de Mar	
<b>Córdoba</b>	Pegmatita Las Tapias
<b>La Rioja</b>	Pegmatita La Buena II
	Pegmatita La Remo
<b>Salta</b>	Distrito minero El Quemado
	Pegmatita El Quemado
	Pegmatita Santa Elena
<b>San Luis</b>	Pegmatita La Viquita
	Mina San Luis
	Mina San Luis I
	Mina San Luis II
	Mina Independencia Argentina
	Pegmatita La Meta
	Pegmatita Cema
	Pegmatita Cabeza de Novillo
	Pegmatita María del Huerto
Pegmatita Las Cuevas	
<b>Tucumán</b>	Mina Milagro

De continuar con los estudios de prospección en el país se prevé que las cantidades informadas podrían aumentar considerablemente. Esto pone de manifiesto que las estimaciones realizadas por el estado argentino se encuentran fuertemente desactualizadas respecto del sector industrial minero internacional, que posee intereses sobre el territorio nacional.

### 1.2.3. Aplicaciones del litio

Debido a sus propiedades físicas y químicas únicas, el litio y sus compuestos tienen aplicaciones industriales muy diversas. Su baja densidad y elevado potencial electroquímico estándar lo hacen esencial en diversas aplicaciones tecnológicas, tales como almacenamiento y transporte de energía, movilidad eléctrica y funcionamiento de dispositivos móviles e inalámbricos [14,15,22,33].

Según USGS, las baterías ion litio (LIB) representan la principal aplicación del Li, seguida por vidrios y cerámicas, grasas lubricantes, polímeros y tratamiento de aire [23]. Otras aplicaciones industriales de menor demanda son polvos fundentes, síntesis de compuestos orgánicos, soldadura, aleaciones y resinas alquílicas [22]. En la Figura 1.5, puede observarse la distribución de las diferentes aplicaciones dentro del consumo mundial presentadas para los años 2016, 2017 y 2021 [23,34,35]. Desde 2016 a 2021, se observa un aumento significativo en el consumo de litio en baterías, debido a amplia utilización de baterías recargables en el creciente mercado de dispositivos electrónicos portátiles, herramientas eléctricas, vehículos eléctricos y aplicaciones de almacenamiento a escala de servicios públicos [23].

A continuación, se describen brevemente algunas de las principales aplicaciones:

**Baterías:** las baterías de litio representan el uso principal de este metal, siendo empleadas como componente de dispositivos portátiles eléctricos tales como celulares, tablets, notebooks, relojes, herramientas eléctricas, entre otros. Además, la aplicación de LiB tiene un papel clave en el desarrollo de la industria de automóviles híbridas (HEV) y eléctricos (EV), dentro de las tecnologías “verdes” de baja emisión de carbono, como un sustituto al consumo de combustibles fósiles [14,15,22].

Existen diferentes tipos de LIB: las baterías primarias (baterías de descarga única) contienen litio metálico como ánodo. Utilizan las propiedades de alta densidad de carga, bajo peso y larga vida, pero poseen elevados costos por unidad. Una vez finalizada su vida útil, son desechadas [22]. Este tipo de baterías representan menos del 10% del mercado, el cual probablemente seguirá disminuyendo en los próximos años debido a la rápida expansión de las baterías secundarias [14,15,22].

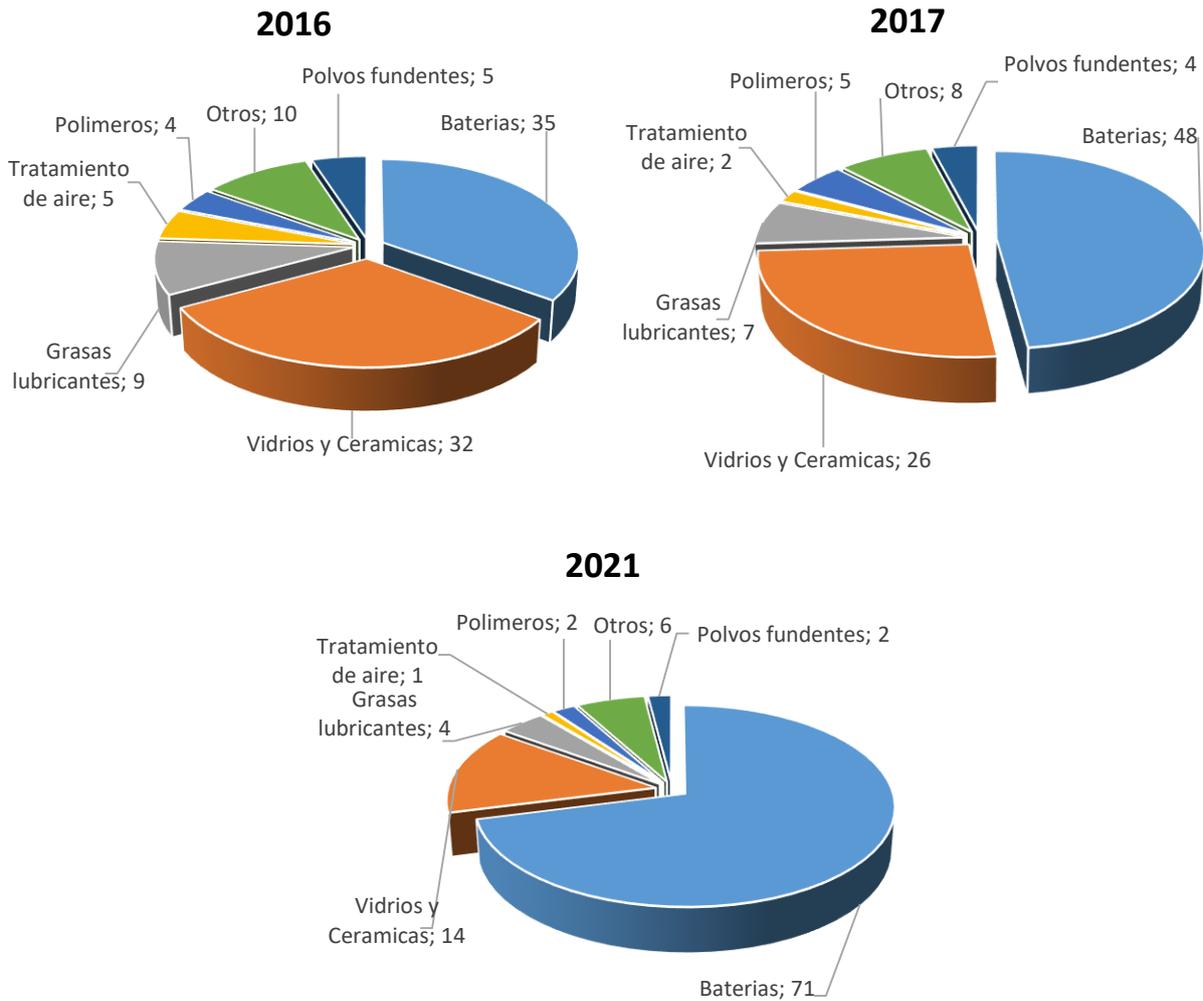


Figura 1.5. Aplicaciones del litio a nivel global para los años año 2016, 2017 y 2021 [23,33,35]

Las baterías secundarias (baterías recargables) son compactas, livianas y confiables. Emplean diferentes compuestos de litio como material de electrodo. Normalmente, se utiliza hidróxido de litio (LiOH) o carbonato de litio (Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) y varias sales para producir el electrolito y los electrodos [14,15,22]. Se prevé un gran aumento de la demanda de baterías secundarios para la próxima década, producto del rápido crecimiento de la industria de EV y HEV [14,15,22,33].

**Vidrios y cerámicas:** los vidrios y cerámicas se encuentran, con un 14%, están en el segundo lugar de la demanda total de litio en 2021. Según USGS, la fabricación de vidrios y las cerámicas fue el uso principal del litio hasta el año 2005. El litio es agregado durante el proceso de producción de éstos con el fin de mejorar diferentes propiedades tales como aumento de la

resistencia mecánica, disminución de la contracción de las cerámicas finas, reducción de las temperaturas de calentamiento, disminución en los tiempos de ciclo, entre otras. El  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , es el principal compuesto empleado en el proceso de fabricación de esmaltes, cerámica y porcelana [22].

**Grasas Lubricantes:** el 65% del total de grasas lubricantes son grasas de litio [15]. Estas grasas son preparadas a partir de jabón de litio y aceites, usualmente aplicando calor y presión. De este modo, se obtienen propiedades de lubricación en un rango de alta temperatura y de buena resistencia al agua [22].

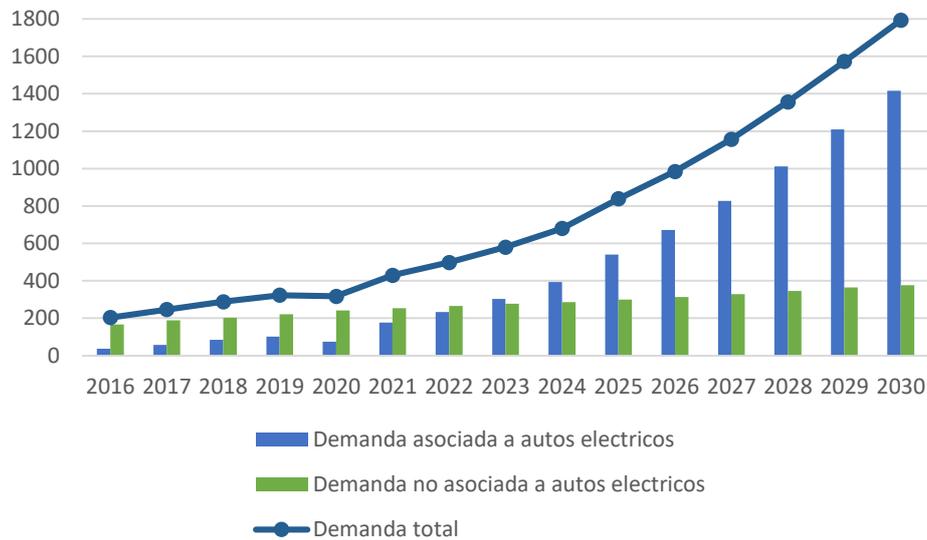
**Tratamiento de aire:** El litio es empleado en diferentes aplicaciones relacionadas con el tratamiento del aire: enfriamiento, secado y captura de  $\text{CO}_2$ . En particular, el bromuro de litio (LiBr) es empleado en enfriadores industriales por adsorción, el LiCl también se utiliza en equipos industriales de deshumidificación y secado. El peróxido de litio ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) y el LiOH se utilizan como depuradores de  $\text{CO}_2$  del aire en sistemas cerrados, como submarinos y naves espaciales [22].

**Fundición:** El litio es utilizado como agente fundente en la metalurgia, ya sea como LiF, LiOH o de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Reduce la viscosidad de fusión mejorando el caudal en la colada continua. Por otro lado, permite disminuir el coeficiente de expansión térmica para reducir la deformación en la fundición [22].

#### 1.2.4. Demanda y proyecciones de consumo del litio

La producción mundial de litio aumentó de manera constante entre 1995 y 2008. En 2009, se produjo una disminución notable debido a la crisis económica mundial. Luego, en los años posteriores, el volumen de producción aumentó más de un 70% [22]. En 2020, la demanda mundial de litio se estimó en 317 kt de carbonato de litio equivalente (LCE, medida de equivalencia entre litio metálico y carbonato de litio). Se prevé que crezca a más de 1500 kt en 2030 con las políticas actuales, y más de 2500 kt de LCE si las naciones adoptan políticas de desarrollo sostenible planteadas por la International Energy Agency (IEA) [20,36]. De acuerdo con lo presentado por la Comisión Chilena del Cobre, en la Figura 1.6 se muestra una estimación de la demanda global de litio hasta 2030. En la misma se observa un crecimiento sostenido de la demanda hasta el final de la década, impulsada principalmente por el mercado de vehículos

eléctricos [36]. No se prevé que el almacenamiento de energía a escala de servicios públicos crezca de forma exponencial hasta después de 2030 y, por lo tanto, ejerce poca influencia en el pronóstico para 2030 [20].



**Figura 1.6. Estimaciones de la demanda de litio (en kt de LCE) hasta 2030 en ausencia del escenario de desarrollo sostenible de la IEA, adaptado de [36]**

El continuo aumento de la demanda de litio y su constante producción reflejan su gran importancia económica, por ello es que se encuentra entre los denominados elementos críticos y estratégicos a nivel mundial [14,22,33]. El crecimiento sin precedentes de su uso en vehículos híbridos prevé que la demanda de litio se cuadruple para finales de esta década. El papel de este elemento es fundamental para el cumplimiento de la demanda mundial de energía a futuro, por estos motivos el litio se ha ubicado entre los elementos críticos de energía [14,33].

Además, la seguridad del suministro de litio se ha convertido en una prioridad para las empresas de tecnología de Estados Unidos y Asia. Por ello, continúan estableciéndose alianzas estratégicas entre empresas de tecnología y de exploración para garantizar un suministro confiable y diversificado de litio para proveedores de baterías y fabricantes de vehículos [23].

Sin embargo, el mercado de las baterías depende de varios parámetros de influencia, en

particular de las decisiones políticas, materias primas o nuevas tecnologías, lo que hace difícil realizar estimaciones fiables del mercado del litio a futuro [24].

Se prevé que se produzca una escasez de Li en los próximos años debido al rápido aumento de la demanda respecto de la producción de sus compuestos [14]. Esta situación requiere de la utilización eficiente de los recursos de litio, ya sea por el procesamiento de minerales, salares, aguas (geotérmicas, lagos y mar) o bien por el reciclaje de las baterías ion litio agotadas [14,33].

#### **1.2.5. Desarrollos científico-tecnológicos para la extracción de litio para el procesamiento de minerales**

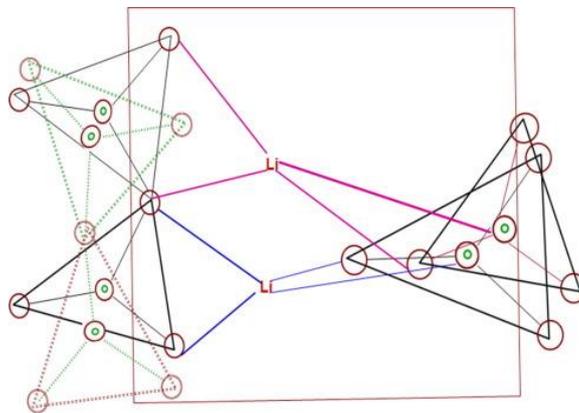
El procesamiento de minerales complejos para la obtención de compuestos de litio comprende, en general, una etapa inicial de trituración mecánica, seguida por una etapa de concentración del metal mediante técnicas como flotación, separación magnética, clasificación óptica o separación en medio denso, para producir concentrados de entre 4 y 6% de  $\text{Li}_2\text{O}$  [14,15]. A continuación, los concentrados son utilizados para la extracción de litio empleando combinaciones de técnicas piro e hidrometalúrgicas; por ejemplo, algunos minerales deben someterse a un tratamiento térmico con el fin de modificar su estructura y convertirlos en una fase fácilmente lixiviable por agentes químicos comunes [14,15]. Una vez extraído el litio, se realizan etapas de separación, principalmente a través de la precipitación con el fin de eliminar las impurezas principales como Ca, Mg, Al y Fe, seguida por la concentración del Li por intercambio iónico o principalmente por evaporación [15]. Finalmente, la cristalización y la carbonatación son las técnicas más empleadas para la producción de compuestos de litio comerciales.

#### **1.2.6. Extracción de litio a partir de espodumeno**

El espodumeno es la principal fuente mineral de litio, debido a su alto contenido (2-8,3%  $\text{Li}_2\text{O}$ ) y la gran cantidad de depósitos en la corteza terrestre. Sin embargo, la fase alfa de este mineral presenta una baja reactividad, por lo cual no pueden emplearse de manera directa los métodos industriales convencionales de digestión ácida o alcalina [37]. Esto se debería a que, aunque la

fuerza de unión del Li-O es muy baja, la estructura compacta y cerrada del mineral dificulta que los agentes accedan a los átomos de Li.

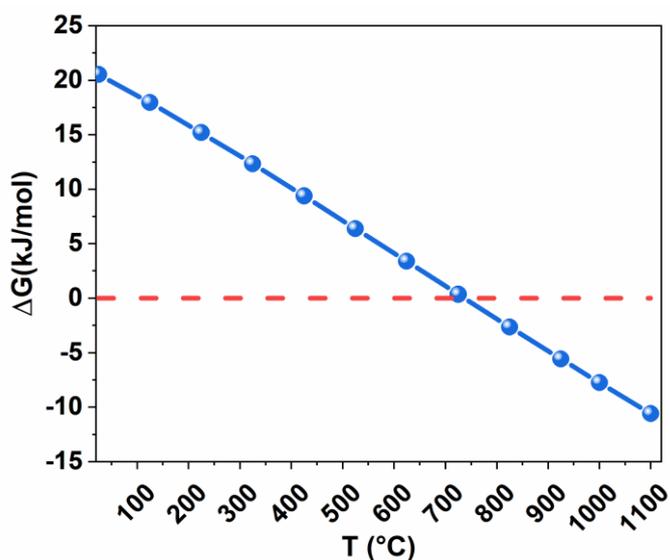
Calentando el mineral a 1050°C, aproximadamente, se produce un cambio irreversible a la fase tetragonal  $\beta$ -espodumeno, cuya estructura se ilustra en la Figura 1.7. Este proceso se denomina decrepitación, y es acompañado con un aumento de volumen, un decrecimiento de la densidad de 3,2 a 2,4 g/cm<sup>3</sup> y aumento de la reactividad frente a diferentes agentes químicos [14,15,26].



**Figura 1.7. Estructura cristalina típica del  $\beta$ -espodumeno, tetragonal [14]**

La transición de la fase  $\alpha$ - a la  $\beta$ -espodumeno no es factible a temperatura ambiente en condiciones estándar [14]. En la Figura 1.8 se observa un diagrama de Ellingham del cambio de energía libre de Gibbs en función de la temperatura, para la transformación de fase del espodumeno. Si bien el cambio de fase es factible a temperaturas superiores a los 800°C, las investigaciones experimentales realizadas sugieren la conveniencia de temperaturas más altas para una conversión total, entre 1000 y 1100°C [14,26].

En la actualidad, todos los procesos industriales emplean el tratamiento térmico del mineral para transformarlo a su fase  $\beta$ , con la finalidad de facilitar la extracción del litio [14,15,26].

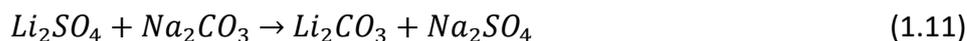


**Figura 1.8. Diagrama de Ellingham para la transformación de fase del espodumeno realizado con HSC 6.0 [38]**

A continuación, se describen brevemente algunos de los principales procesos de extracción de litio a partir de espodumeno.

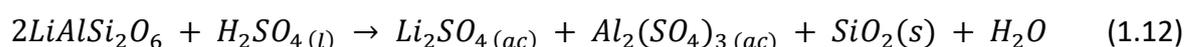
#### 1.2.6.1. Procesos de sulfatación

Uno de los primeros procesos de sulfatación estudiado fue el de calcinación de espodumeno con sales como sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y sulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Este método implica la trituration y molienda del mineral, y a continuación, la calcinación con sulfatos de metales alcalinos,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  o  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , a temperaturas de 850 a 1200°C. Aproximadamente a los 1170°C, se produce un intercambio iónico entre los iones sodio del sulfato y los iones litio del espodumeno. El  $\text{K}_2\text{SO}_4$  requiere una temperatura superior debido a que su punto de fusión es mayor que el del  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  [14]. Sin embargo, el uso de elevadas temperaturas en estos procesos produce la reacción adversa de descomposición de la sílice ( $\text{SiO}_2$ ). El sulfato de litio ( $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) es lixiviado en agua y, luego, precipitado como carbonato en medios carbonatados como se muestra la Ecuación (1.11) [14,15,26]:



También se ha estudiado el uso de la sal sulfato de amonio,  $(NH_4)_2SO_4$ , para la recuperación de litio a partir espodumeno, por tratamiento térmico del mineral a  $1040^\circ C$  y la posterior calcinación con  $(NH_4)_2SO_4$  a temperaturas de  $150-370^\circ C$ . El amoníaco  $(NH_3(g))$  liberado durante la reacción se absorbe en agua para la lixiviación posterior del calcinado a  $pH \approx 7$ , con el fin de eliminar las impurezas de Fe, Al, Mg y Ca. El lixiviado es tratado con  $NH_4F$  para precipitar el  $LiF$  y, a continuación, con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) a  $300^\circ C$  para formar sulfato de litio ( $Li_2SO_4$ ) y ácido fluorhídrico (HF). Finalmente, el  $Li_2SO_4$  se procesa a  $1150^\circ C$  en presencia de un gas reductor para generar  $LiOH$ , y se hace pasar  $CO_2(g)$  por una solución de bicarbonato de sodio ( $NaHCO_3$ ) para producir  $Li_2CO_3$ . La principal desventaja operativa del proceso es la cantidad de etapas necesarias para la obtención del compuesto principal [14].

La digestión ácida, con  $H_2SO_4$ , es el único método utilizado a nivel industrial en la actualidad. El  $\alpha$ -espodumeno se trata térmicamente a  $1100-1350^\circ C$  para transformar el mineral a su fase  $\beta$ , seguido por la digestión con ácido sulfúrico concentrado a  $250^\circ C$  para la formación de  $Li_2SO_4$  y sulfato ácido de litio ( $LiHSO_4$ ) [39]. Luego de la digestión, se realiza una lixiviación con agua caliente donde los residuos de aluminosilicatos son removidos por filtración y el lixiviado es tratado con cal ( $CaO$ ) y soda caustica ( $NaOH$ ), a  $pH 12$ , para precipitar los metales alcalinotérreos y el hierro. Luego, se repite la filtración y la solución es neutralizada con  $H_2SO_4$ . Finalmente, se realiza una evaporación para concentrar el  $Li_2SO_4$  seguido por la precipitación de carbonato litio, utilizando solución de carbonato de sodio ( $Na_2CO_3$ ) concentrado a  $90^\circ C$ , Ecuación (1.12). El  $Li_2CO_3$  es removido por filtración o centrifugado y lavado con agua caliente para remover los restos de la solución [14,15,26].



Además, también se ha estudiado la reacción sólido-gas entre el  $\beta$ -espodumeno y trióxido de azufre ( $SO_3(g)$ ) para la extracción de litio a  $350^\circ C$ . Una vez producida la reacción, el calcinado es

lixiviado en agua para disolver el  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  junto con las impurezas. Finalmente, se precipitan las impurezas de Fe y Al a pH 7, y el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  es precipitado usando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , Ecuación (1.11). Este proceso no es económicamente viable debido a la disolución de impurezas indeseables y la dificultad de la purificación para producir carbonato de litio de alta pureza [14].

### 1.2.6.2. Procesos de carbonatación

El aluminosilicato se somete a tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  hasta pasar a su fase  $\beta$ , luego, es calcinado con carbonato de sodio a temperaturas de entre  $525\text{-}750^\circ\text{C}$  para obtener  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  y un aluminosilicato de sodio, como se muestra en la Ecuación (1.13) [14].



Luego, el calcinado es lixiviado con agua en presencia de  $\text{CO}_2(\text{g})$  para la formación de  $\text{LiHCO}_3$ , Ecuación (1.14), de mayor solubilidad en agua que el carbonato de este metal, permitiendo separar el aluminosilicato de sodio por filtración. La solubilidad del  $\text{LiHCO}_3$  en solución se puede mejorar por tratamiento en autoclave a  $250^\circ\text{C}$  en atmósfera de  $\text{CO}_2(\text{g})$ , optimizando la eficiencia del proceso [14,40].



También, se ha estudiado el proceso hidrometalúrgico basado en la lixiviación a presión de  $\beta$ -espodumeno utilizando  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en autoclave. Luego de la lixiviación, se hace burbujear  $\text{CO}_2(\text{g})$  a presión en la solución para formar  $\text{LiHCO}_3$  soluble.

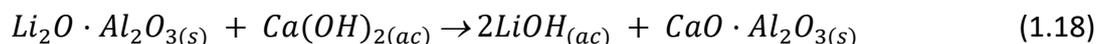
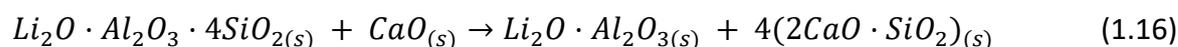
En ambos procesos los lixiviados, luego de la obtención de  $\text{LiHCO}_3$  en solución, son filtrados para separar el residuo sólido y calentados a  $90^\circ\text{C}$ , aproximadamente, para la reprecipitación de  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [14,40].

Otro proceso investigado recientemente fue la calcinación de  $\beta$ -espodumeno con mezclas de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{NaCl}$  [41]. Las conversiones obtenidas fueron del 70%, aproximadamente, a temperaturas de 550-650°C durante 2 h. Sin embargo, los autores no indicaron como podría separarse el  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  obtenido en fase sólida (insoluble) de los aluminosilicatos obtenidos como subproducto.

### 1.2.6.3. Procesos de tratamiento con cal y caliza

Se ha estudiado el proceso de extracción de litio a partir de  $\beta$ -espodumeno por lixiviación con cal en autoclave. El concentrado del mineral es inicialmente calcinado para pasar a su fase  $\beta$  y, luego, es lixiviado con  $\text{CaO}$  y agua a temperaturas entre 100 y 205°C bajo presión para la obtención de  $\text{LiOH}$ . Las impurezas de  $\text{Al}$ ,  $\text{Fe}$  y  $\text{Mg}$  no disueltas son extraídas por separación sólido-líquido. Finalmente, el lixiviado es sometido a evaporación para concentrar la solución en litio y, luego, tratarlo con  $\text{CO}_{2(g)}$  para precipitar  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  [14,42].

Por otra parte, el proceso de tratamiento con caliza ( $\text{CaCO}_3$ ) implica la decrepitación del  $\alpha$ -espodumeno, la descomposición de caliza y la reacción del mineral en una misma etapa. Se realiza la mezcla y molienda de la caliza con el espodumeno; la mezcla es secada en un horno y luego se calcina a 1040°C para la obtención de un ortosilicato de calcio y un aluminato de litio junto con el exceso de cal (Ecuación (1.15) a (1.18)). A continuación, el calcinado es molido y lixiviado en varias etapas para obtener  $\text{LiOH}$ . Los residuos son separados y el lixiviado es concentrado en varias etapas mediante la evaporación al vacío para cristalizar el  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . El proceso tiene un requerimiento de energía relativamente alto y da un rendimiento de litio inferior al del proceso de digestión ácida [26].



#### 1.2.6.4. Procesos de intercambio iónico con sales orgánicas de sodio o potasio

Se ha estudiado el proceso de obtención de carbonato de litio a partir de la calcinación de  $\beta$ -espodumeno y mezclas de acetato o formiato de sodio con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $400^\circ\text{C}$ , aproximadamente, durante una hora. El calcinado obtenido es lixiviado en agua y filtrado para la eliminación de los residuos sólidos. Finalmente, se realiza la concentración del lixiviado por evaporación para precipitar  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Hasta el momento, este proceso ha sido escalado sólo en planta piloto [14,26].

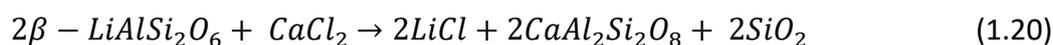
#### 1.2.6.5. Procesos de cloración

El  $\text{Cl}_{2(g)}$ , debido a su alta reactividad, es un agente clorante efectivo para los silicatos metálicos. La cloración del  $\beta$ -espodumeno se realiza en reactor de lecho fijo con un caudal de cloro gaseoso puro a temperaturas de  $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ . La reacción produce  $\text{LiCl}$ , mullita ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ ) y cristobalita ( $\text{SiO}_2$ ) según la Ecuación (1.19) [14,43].



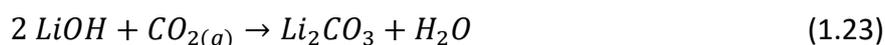
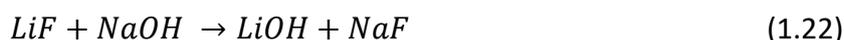
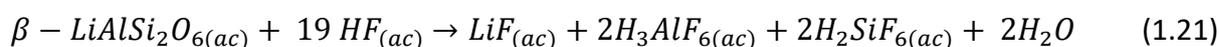
La muestra experimenta pérdidas de masa durante la cloración debido a la volatilización del  $\text{LiCl}$  y de los cloruros formados por las impurezas presentes en el mineral. La extracción de litio como  $\text{LiCl}$  se completa a  $1100^\circ\text{C}$  y un tiempo de reacción de 150 minutos. Este proceso requiere de equipamientos con alta resistencia a la corrosión y altas temperaturas [14,43].

Otro proceso estudiado es de la calcinación de  $\beta$ -espodumeno con  $\text{CaCl}_2$  como agente clorante para la obtención de  $\text{LiCl}$ . Ambos sólidos son mezclados y, luego, calcinados en un reactor de lecho fijo a  $900^\circ\text{C}$  por 120 minutos. La reacción comienza a producirse a los  $700^\circ\text{C}$ , aproximadamente, produciendo  $\text{LiCl}$ , anortita ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), wollastonita ( $\text{CaSiO}_3$ ) y sílice amorfa ( $\text{SiO}_2$ ) como se observa en la Ecuación (1.20) [14,44].



### 1.2.6.6. Procesos de fluoración

Los procesos de fluoración de espodumeno han sido investigados recientemente. Rosales y col. reportaron que la fase  $\beta$  del mineral puede ser lixiviada con ácido fluorhídrico 7% v/v a 75°C con agitación continua por 10 minutos en reactor de PVC (Ecuación (1.21)). Luego, el lixiviado es tratado con NaOH para precipitar criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) y hexafluorosilicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ), como subproductos comerciales del proceso, y simultáneamente transformar el litio en LiOH soluble (Ecuación (1.22)). Finalmente, el lixiviado es concentrado por evaporación y se hace burbujear  $\text{CO}_{2(g)}$  para precipitar  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Ecuación (1.23)) [14,37,42,45,46].



En el año 2014, se presentó la primera patente argentina de fluoración hidrometalúrgica de  $\alpha$ -espodumeno para la extracción de litio [47]. El proceso implica la lixiviación del aluminosilicato a temperaturas de entre 75-220°C con HF o mezclas de NaF o KF,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  o  $\text{CaF}_2$  y un ácido, por ejemplo, HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , para generar HF in situ. A continuación, el lixiviado es tratado con, por ejemplo, NaOH para precipitar los subproductos  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  y  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  y, simultáneamente, transformar el LiF en LiOH en solución (Ecuación (1.22)). Finalmente, el lixiviado es concentrado por evaporación y, luego, se le hace burbujear  $\text{CO}_{2(g)}$  para precipitar carbonato de litio. El proceso también es útil para obtener subproductos tales como  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

En 2017, Gou y col. investigaron la lixiviación de  $\alpha$ -espodumeno con mezclas  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y HF [48]. Se obtuvieron extracción del 96% de litio trabajando a 100°C durante 3 h en un reactor presurizado. Los subproductos obtenidos son  $\text{AlF}_3$  y  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

Otros métodos investigados han sido las reacciones solido-solido entre la fase  $\alpha$  o  $\beta$ -espodumeno con NaF [49,50]. El proceso ocurre de manera similar con ambas fases, la mezcla

mineral/NaF es calcinada a 700°C, para obtener LiF, albita y nefelina según la Ecuación (1.24). Luego, el calcinado es lixiviado a temperatura ambiente durante 1 h con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10% (v/v) para dejar el litio en solución y separar los subproductos. Este proceso ha informado extracción del 95%, aproximadamente.



### 1.2.7. Problemática actual en la extracción de litio desde pegmatitas

En su mayoría, las metodologías mencionadas en esta sección pueden generar grandes cantidades de residuos no tratables o tener un efecto nocivo sobre el medio ambiente. Además, implican un elevado consumo energético y/o una gran demanda de agua o número de etapas de recuperación [14,26,47]. Otra de las desventajas suele ser los equipos presurizados con recubrimientos resistentes a la corrosión para la etapa extractiva, que complejizan el tratamiento de grandes cantidades y elevan el costo del equipamiento considerablemente.

Actualmente, el único proceso empleado a nivel industrial es el de digestión ácida con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las principales desventajas de este proceso son su elevado consumo energético, producto del proceso de decrepitación; el aprovechamiento de sólo el 5% del mineral, que genera una gran cantidad de pasivos ambientales y el bajo potencial económico de sus productos debido a su abundancia [50,51]. Sin embargo, pocos procesos han logrado combinar la alta rentabilidad y eficiencia del proceso de digestión con ácido sulfúrico, por lo que aún no han sido implementados por el sector industrial [52,53].

Por tanto, es de gran interés desarrollar nuevas metodologías extractivas que requieran condiciones de trabajo menos agresivas, menores requisitos técnicos y uso integral de todos los componentes del mineral como productos de interés comercial.

### 1.3. Antecedentes de fluoración de minerales con NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>

El bifluoruro de amonio es una sal inorgánica cristalina incolora [9,54]. Este compuesto de

fórmula  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  o  $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$  es altamente soluble en agua (630 g/L a 25°C), estable y fácil de manipular a temperatura ambiente [9,55]. Entre sus amplias aplicaciones se encuentra la síntesis de fluoruros complejos inorgánicos [56,57], síntesis orgánica [58], modificación de superficies [59], digestión de materiales refractarios, recuperación de metales valiosos desde minerales [49,54], determinaciones analíticas geológicas [60], entre otras.

**Tabla 1.3. Resumen de procesos de extracción de elementos desde minerales con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$**

Mineral	Formula química	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Pasos posteriores	Extracción	Referencia
Fenaquita	$\text{Be}_2\text{SiO}_4$	200	20	Sublimación (350°C) Lixiviación con agua	95% Be	[61]
Caolinita	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	300	180	Sublimación (550°C) Lixiviación básica	98% Si 99% Al	[10]
Berilo	$\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$	190	40	Sublimación (400°C) Lixiviación con agua	93% Be	[9]
Cuarzo	$\text{SiO}_2$	200	180	Sublimación (400°C) Lixiviación básica	98% Si	[62]
Datolita	$\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$	180	No informado	Sublimación (390°C) Lixiviación con agua	99% Si y B	[63]
Tantalita		250	180	Extracción con solvente en medio ácido	97% Nb 99% Ta	[64]
Ferrocolumbita	$\text{FeNb}_2\text{O}_6$	200°C	60	Extracción con solvente en medio ácido	91% Ta 96% Nb 99% Sc	[65]
Titanomagnetita	$(\text{Fe}^{3+},\text{Ti})_2\text{O}_4$	210	120	Lixiviación ácida	94% Ti 92% Fe 99% Si	[66]
Circón	$\text{ZrSiO}_4$	230	300	Sublimación (300°C) Lixiviación básica	No informado	[67]

El  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se ha presentado como una alternativa viable a nivel industrial para la recuperación de compuestos valiosos mediante la conversión de minerales poli-metálicos. Esto se debe a que por encima de su punto de fusión (126°C) funciona como un poderoso agente fluorante. Esto

conduce al uso de temperaturas mucho más bajas que las utilizadas con flúor, fluoruro de hidrógeno o fluoruros alcalinos [9,54,57,62].

El  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se ha empleado para la digestión de diferentes tipos de minerales silíceos, tales como circón [68], caolinita [69], fenaquita [61], cuarzo [62], albita [60], berilo [9], cianita [70], datolita [63]. En general, los productos obtenidos son fluoruros del elemento objetivo o complejos metal-flúor-amoniaco,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  y  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ . El complejo  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  posee la propiedad de sublimar, por lo que el silicio de la muestra puede ser separado completamente. Por otro lado, el  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  se descompone generando fluoruro de aluminio, amoníaco y fluoruro de hidrógeno [9,10,61,70–75].

En la Tabla 1.3, se presentan algunos de los procesos de extracción de elementos desde minerales que emplean  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Sin embargo, cabe destacar que en general existe mucha disparidad y falta de información en la bibliografía sobre las reacciones implicadas y los rangos de temperatura de las mismas.

#### 1.4. Hipótesis de trabajo de la tesis doctoral

El bifluoruro de amonio,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , permite la fluoración directa por vía seca del  $\alpha$ -espodumeno, para la obtención de compuestos de Li como producto principal, a temperaturas menores a las utilizadas por otros procesos pirometalúrgicos. Además, con este desarrollo científico-tecnológico se obtendrán subproductos de Si y Al de uso industrial e interés comercial. Esto conduce a un aprovechamiento integral del mineral y de los recursos mineros de nuestro país con ventajas económicas y ambientales.

#### 1.5. Objetivos de la tesis de investigación y desarrollo

##### 1.5.1. Objetivos generales

- Aprovechar los recursos naturales no renovables de Argentina, para la recuperación de metales y la producción de materiales con aplicaciones tecnológicas.
- Obtener metodologías para el desarrollo minero nacional que tengan en cuenta la sanidad

ambiental.

- Ofrecer al sector socio-productivo nuevas tecnologías, con bajos requerimientos económicos asociados a procesos unitarios realizados a menores temperaturas que los procesos industriales actuales.
- Promover la formación científica y la incorporación del postulante a los grupos de trabajo participantes de esta propuesta, con la finalidad de completar su doctorado e incorporarlo en la Carrera de Investigador Científico.

### 1.5.2. Objetivos específicos

- Desarrollar un proceso de extracción de Li mediante fluoración directa de  $\alpha$ -espodumeno, utilizando bifluoruro de amonio a bajas temperaturas.
- Optimizar las variables operativas involucradas en los procesos de extracción y separación de Li a partir del mineral seleccionado.
- Establecer las vías probables de reacción involucradas en el proceso de fluoración.
- Sintetizar compuestos de Si y Al como subproductos del proceso de extracción de litio, los cuales tienen demanda industrial debido a sus aplicaciones tecnológicas.
- Recuperar el bifluoruro de amonio o fluoruro de amonio de grado técnico.
- Minimizar la cantidad de efluentes generados en el proceso de producción de compuestos de litio, a partir de  $\alpha$ -espodumeno, mediante el aprovechamiento integral de todos los componentes del mineral, generando sub-productos de valor comercial agregado.
- Desarrollar aptitudes para la búsqueda bibliográfica inherente al tema de trabajo, su estudio, sistematización, clasificación e interpretación en relación al objetivo de la Tesis.
- Transferir los resultados al sector científico mediante la participación activa en congresos, publicaciones, etc.; y al sector industrial que pudiese interesarse en su aplicación a través de informes y acciones concertadas.

## 1.6. Bibliografía

- [1] T. Rosenqvist, Principles of extractive metallurgy, 2nd ed., Trondheim: Tapir Academic Press, 2004.
- [2] E.L. Delgado, La importancia de la investigación científico tecnológica en la metalurgia, Rev. Del Inst. Investig. La Fac. Ing. Geológica, Minera, Met. y Geográfica. 1 (1998) 131–139. doi:<https://doi.org/10.15381/iigeo.v1i1.2302>.
- [3] F. Habashi, Principles of Extractive Metallurgy: General Principles, 1st ed., New York – London – Paris, 1969.
- [4] B. Hiskey, Metallurgy, Survey, in: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2000. doi:[10.1002/0471238961.1921182208091911.a01](https://doi.org/10.1002/0471238961.1921182208091911.a01).
- [5] F. Habashi, Principles of extractive metallurgy: Amalgam and Electrometallurgy, Gordon and Breach Science Publisher S.A., USA, 1969.
- [6] F. Habashi, Principles of Extractive Metallurgy: Hydrometallurgy, Gordon and Breach Science Publisher S.A., USA, 1969.
- [7] F. Habashi, Principles of extractive metallurgy: Pyrometallurgy, Gordon and Breach Science Publisher, USA, 1986.
- [8] C.K. Gupta, Chemical metallurgy: Principles and practice, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [9] D.D. Thorat, B.M. Tripathi, D. Sathiyamoorthy, Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride, Hydrometallurgy. 109 (2011) 18–22. doi:[10.1016/j.hydromet.2011.05.003](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.05.003).
- [10] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, Y.N. Malovitskii, L.P. Dem'yanova, I. V. Girenko, Fluoride processing of non-bauxite ores, Russ. J. Appl. Chem. 82 (2009) 6–11. doi:[10.1134/S1070427209010029](https://doi.org/10.1134/S1070427209010029).
- [11] D. Kemp, A.C. Cilliers, Fluorination of rare earth, thorium and uranium oxides and phosphates from monazite: A theoretical approach, Adv. Mater. Res. 1019 (2014) 439–445. doi:[10.4028/www.scientific.net/amr.1019.439](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1019.439).
- [12] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley, 2000. doi:[10.1002/14356007](https://doi.org/10.1002/14356007).
- [13] A.C. Resentera, G.D. Rosales, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez, Thermal and structural analysis of the reaction pathways of  $\alpha$ -spodumene with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , Thermochim. Acta. 689 (2020) 178609. doi:[10.1016/j.tca.2020.178609](https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178609).
- [14] P.K. Choubey, M. Kim, R.R. Srivastava, J. Lee, J.-Y. Lee, Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources, Miner. Eng. 89 (2016) 119–137. doi:[10.1016/j.mineng.2016.01.010](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.010).
- [15] A. Chagnes, J. Światowska, Lithium process chemistry, Elsevier, 2016. doi:[10.1016/C2013-0-19081-2](https://doi.org/10.1016/C2013-0-19081-2).

- [16] Digital Science & Research Solutions Inc., Dimensions, (2021). <https://app.dimensions.ai/discover/publication>.
- [17] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, Química inorgánica, 2nd ed., Pearson Educación S.A., Madrid, 2006.
- [18] J.D. Bracken, The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide (Krebs, Robert E.), J. Chem. Educ. 76 (1999) 475. doi:10.1021/ed076p475.
- [19] G. Rayner-Canham, Química Inorgánica Descriptiva, 2nd ed., Pearson Educación S.A., México, 2000.
- [20] J.D. Graham, J.A. Rupp, E. Brungard, Lithium in the Green Energy Transition: The Quest for Both Sustainability and Security, Sustainability. 13 (2021) 11274. doi:10.3390/su132011274.
- [21] D.E. Garret, Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride. Their Deposits, Processing, Uses and Properties. Part 1, 2004. doi:10.1016/B978-012276152-2/50037-2.
- [22] G. Martin, L. Rentsch, M. Höck, M. Bertau, Lithium market research – global supply, future demand and price development, Energy Storage Mater. 6 (2017) 171–179. doi:10.1016/j.ensm.2016.11.004.
- [23] B.W. Jaskula, Mineral Commodity Summaries: Lithium, USGS. (2021). <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2021/mcs2021-lithium.pdf>.
- [24] C.L. Miranda, Antecedentes para una Política Pública en Minerales Estratégicos: Litio, Comisión Chilena Del Cobre. (2009) 1–46.
- [25] F. Lajoie-Leroux, C. Dessemond, G. Soucy, N. Laroche, J.-F. Magnan, Impact of the impurities on lithium extraction from  $\beta$ -spodumene in the sulfuric acid process, Miner. Eng. 129 (2018) 1–8. doi:10.1016/j.mineng.2018.09.011.
- [26] F. Habashi, Handbook of extractive metallurgy Vol. 4, Wiley VCH, Federal Republic of Germany, 1997.
- [27] M.A. Galliski, La Provincia Pegmatítica Pampeana. I: Tipología y distribución de sus distritos económicos, Rev. La Asoc. Geológica Argentina. 49 (1994) 99–112.
- [28] V.A. Martínez, M.A. Galliski, Geología, mineralogía y geoquímica de la pegmatita las Cuevas, San Luis, Rev. La Asoc. Geol. Argentina. 68 (2011) 526–541.
- [29] V. Angelelli, C.A. Rinaldi, Comisión nacional de energía atómica informe acerca de los yacimientos letíferos “don rolando y las cuevas,” Com. Nac. Energía Atómica. 173 (1966).
- [30] Latin Resources, Catamarca Lithium Project, (2021). <https://www.latinresources.com.au/catamarca-lithium-project>.
- [31] Latin Resources, San Luis, Argentina, (2021). <https://www.latinresources.com.au/san-luis-argentina>.
- [32] Hudson Institute of Mineralogy, Mindat, (2020). <https://www.mindat.org/>.

- [33] B.W. Jaskula, 2013 Minerals yearbook: Lithium (advance release), USGS. (2015) 1–12. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/myb/>.
- [34] B.W. Jaskula, 2017 Minerals yearbook: Lithium (advance release), USGS. (2020). <https://prd-wret.s3.us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/myb1-2017-lithi.pdf>.
- [35] B.W. Jaskula, 2016 Minerals yearbook: Lithium (advance release), USGS. (2018) 1–12. <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/lithium/myb1-2016-lithi.pdf>.
- [36] A. González, C. Sanhueza, C. Roa, El mercado del litio y la importancia de Chile, Chile, 2020. <https://www.cochilco.cl/Presentaciones/PPT Litio agosto 2020.pdf>.
- [37] G.D. Rosales, M. del C. Ruiz, M.H. Rodriguez, Novel process for the extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by leaching with HF, Hydrometallurgy. 147–148 (2014) 1–6. doi:10.1016/j.hydromet.2014.04.009.
- [38] HSC, Outokumpu HSC Chemistry, (2006).
- [39] R.B. Ellestad, K.M. Leute, Method of extracting lithium values from spodumene ores, US2516109A, 1950.
- [40] Y. Chen, Q. Tian, B. Chen, X. Shi, T. Liao, Preparation of lithium carbonate from spodumene by a sodium carbonate autoclave process, Hydrometallurgy. 109 (2011) 43–46. doi:10.1016/j.hydromet.2011.05.006.
- [41] L.L. dos Santos, R.M. do Nascimento, S.B.C. Pergher, Beta-spodumene:Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:NaCl system calcination: A kinetic study of the conversion to lithium salt, Chem. Eng. Res. Des. 147 (2019) 338–345. doi:10.1016/j.cherd.2019.05.019.
- [42] A. Chagnes, Fundamentals in Electrochemistry and Hydrometallurgy, 2015. doi:10.1016/B978-0-12-801417-2.00002-5.
- [43] L.I. Barbosa, G. Valente, R.P. Orosco, J.A. González, Lithium extraction from  $\beta$ -spodumene through chlorination with chlorine gas, Miner. Eng. 56 (2014) 29–34. doi:10.1016/j.mineng.2013.10.026.
- [44] L.I. Barbosa, J.A. González, M. Del Carmen Ruiz, Extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene using chlorination roasting with calcium chloride, Thermochim. Acta. 605 (2015) 63–67. doi:10.1016/j.tca.2015.02.009.
- [45] G. Rosales, M. Ruiz, M. Rodriguez, Study of the extraction kinetics of lithium by leaching  $\beta$ -spodumene with hydrofluoric acid, Minerals. 6 (2016) 98. doi:10.3390/min6040098.
- [46] G.D. Rosales, M. Del Carmen Ruiz, M.H. Rodriguez, Alkaline metal fluoride synthesis as a subproduct of  $\beta$ -spodumene leaching, Hydrometallurgy. 139 (2013) 73–78. doi:10.1016/j.hydromet.2013.07.008.
- [47] M.H. Rodriguez, G.D. Rosales, M. del C.M. del C. Ruiz, Process for obtaining lithium from aluminosilicates and intermediate compounds, US2017/0022068A1, 2017.

<https://patents.google.com/patent/US20170022068A1/da>.

[48] H. Guo, G. Kuang, H. Wang, H. Yu, X. Zhao, Investigation of enhanced leaching of lithium from  $\alpha$ -spodumene using hydrofluoric and sulfuric acid, *Minerals*. 7 (2017) 205. doi:10.3390/min7110205.

[49] A.C. Resentera, G.D. Rosales, M.H. Rodriguez, Procedimiento pirometalúrgico para la obtención de compuestos de litio e intermediarios a partir de  $\alpha$ -espuodumeno y lepidolita, WO2019102416, 2019.

[50] G.D. Rosales, A.C.J. Resentera, J.A. Gonzalez, R.G. Wuilloud, M.H. Rodriguez, Efficient extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by direct roasting with NaF and leaching, *Chem. Eng. Res. Des.* (2019). doi:10.1016/j.cherd.2019.08.009.

[51] B. Swain, Recovery and recycling of lithium: A review, *Sep. Purif. Technol.* 172 (2017) 388–403. doi:10.1016/j.seppur.2016.08.031.

[52] A. Karrech, M.R. Azadi, M. Elchalakani, M.A. Shahin, A.C. Seibi, A review on methods for liberating lithium from pegmatities, *Miner. Eng.* 145 (2020) 106085. doi:10.1016/j.mineng.2019.106085.

[53] Y. Song, T. Zhao, L. He, Z. Zhao, X. Liu, A promising approach for directly extracting lithium from  $\alpha$ -spodumene by alkaline digestion and precipitation as phosphate, *Hydrometallurgy*. 189 (2019) 105141. doi:10.1016/j.hydromet.2019.105141.

[54] A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez, Low-temperature lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>: Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks, *Chem. Eng. Res. Des.* 167 (2021) 73–83. doi:10.1016/j.cherd.2020.12.023.

[55] D.R. Lide, G. Baysinger, L.I. Berger, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2016. doi:10.1201/9781315380476.

[56] S. Flynn, C. Zhang, K.J. Griffith, J. Shen, C. Wolverton, V.P. Dravid, K.R. Poeppelmeier, Fluoridation of HfO<sub>2</sub>, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 4463–4474. doi:10.1021/acs.inorgchem.0c03254.

[57] A. Mukherjee, A. Awasthi, S. Mishra, N. Krishnamurthy, Studies on fluorination of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, *Thermochim. Acta.* 520 (2011) 145–152. doi:10.1016/j.tca.2011.03.032.

[58] J.-S. Li, W.-Z. Dong, H. Lu, F.-M. Zhang, Applications of Ammonium Bifluoride in Organic Synthesis, *Curr. Org. Chem.* 22 (2018) 581–589. doi:10.2174/1385272821666170830114140.

[59] Solvay, Ammonium hydrogen fluoride Applications, (2021). <https://www.solvay.com/en/brands/ambi-ammonium-hydrogen-fluoride/applications>.

[60] M.J. O'Hara, C.M. Kellogg, C.M. Parker, S.S. Morrison, J.F. Corbey, J.W. Grate, Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis, *Chem. Geol.* 466 (2017) 341–351. doi:10.1016/j.chemgeo.2017.06.023.

[61] L.P. Demyanova, V.S. Rimkevich, A.S. Buynovskiy, Elaboration of nanometric amorphous

silica from quartz-based minerals using the fluorination method, *J. Fluor. Chem.* 132 (2011) 1067–1071. doi:10.1016/j.jfluchem.2011.06.003.

[62] J.S. Sanghera, P. Hart, M.G. Sachon, K.J. Ewing, I. Aggarwal, New fluorination reactions of ammonium bifluoride, *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1339–1346. doi:10.1111/j.1151-2916.1990.tb05202.x.

[63] A.M. Abdel-Rehim, Application of thermal analysis to mineral synthesis, *J. Therm. Anal.* 48 (1997) 177–202. doi:10.1007/BF01978977.

[64] A.A. Andreev, A.N. D'yachenko, R.I. Kraidenko, Fluorination of beryllium concentrates with ammonium fluorides, *Russ. J. Appl. Chem.* 81 (2008) 178–182. doi:10.1007/s11167-008-2004-0.

[65] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, I. V. Girenko, T.Y. Eranskaya, Integrated fluoride processing of kyanite concentrates, *Russ. J. Non-Ferrous Met.* 55 (2014) 344–349. doi:10.3103/s1067821214040142.

[66] G.F. Krysenko, D.G. Epov, M.A. Medkov, E.B. Merkulov, Extraction of boron and silicon in hydrodifluoride processing of a datolite concentrate, *Theor. Found. Chem. Eng.* 45 (2011) 713–716. doi:10.1134/S0040579511050113.

[67] L.P. Demyanova, A. Tressaud, Fluorination of alumino-silicate minerals: The example of lepidolite, *J. Fluor. Chem.* 130 (2009) 799–805. doi:10.1016/j.jfluchem.2009.06.009.

[68] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, Y.N. Malovitskii, T.Y. Eranskaya, I. V. Girenko, Integrated processing of kaolin concentrates using fluoride metallurgy, *Russ. J. Non-Ferrous Met.* 51 (2010) 113–118. doi:10.3103/s1067821210020070.

[69] A.M. Abdel-Rehim, Thermal study of synthesis of cryptohalite, *J. Therm. Anal.* 38 (1992) 475–486. doi:10.1007/BF01915512.

[70] D.B. Shinn, D.S. Crocket, H.M. Haendler, The thermal decomposition of ammonium hexafluoroferrate(III) and ammonium hexafluoroaluminate. A new crystalline form of aluminum fluoride, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1927–1933. doi:10.1021/ic50045a020.

[71] X.W. Hu, L. Li, B.L. Gao, Z.N. Shi, H. Li, J.J. Liu, Z.W. Wang, Thermal decomposition of ammonium hexafluoroaluminate and preparation of aluminum fluoride, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 21 (2011) 2087–2092. doi:10.1016/S1003-6326(11)60977-1.

[72] M.J. Kabangu, P.L. Crouse, Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction, *Hydrometallurgy*. 129–130 (2012) 151–155. doi:10.1016/j.hydromet.2012.06.008.

[73] W. Purcell, H. Potgieter, M. Nete, H. Mnculwane, Possible methodology for niobium, tantalum and scandium separation in ferrocolumbite, *Miner. Eng.* 119 (2018) 57–66. doi:10.1016/j.mineng.2018.01.031.

[74] A.A. Smorokov, A.S. Kantaev, V.A. Borisov, Research of titanomagnetite concentrate decomposition by means of ammonium fluoride and ammonium hydrogen fluoride, in: 2019: p.

020022. doi:10.1063/1.5122921.

[75] Y. Wang, Y. Zhang, G. Liang, X. Zhao, Fabrication and properties of amorphous silica particles by fluorination of zircon using ammonium bifluoride, *J. Fluor. Chem.* 232 (2020) 109467. doi:10.1016/j.jfluchem.2020.109467.

## CAPÍTULO II

### TÉCNICAS Y EQUIPAMIENTO EXPERIMENTAL

---

#### 2.1. Introducción

En este capítulo se describen las técnicas y equipamientos empleados para la caracterización físico, químico y morfológico de las muestras presentes en el desarrollo de esta tesis. Aquí se presentan brevemente la difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de rayos X (FRX), fotometría de llama (FL), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía dispersiva en energías (EDS, energy-dispersive X-ray spectroscopy de sus siglas en inglés), termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG-DTA, thermogravimetry and differential thermal analysis de sus siglas en inglés), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier y reflectancia total atenuada (ATR-FTIR, attenuated total reflectance and Fourier transform infrared spectroscopy de sus siglas en inglés). Finalmente, se describe y presenta el equipo desarrollado para los experimentos de fluoración de  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

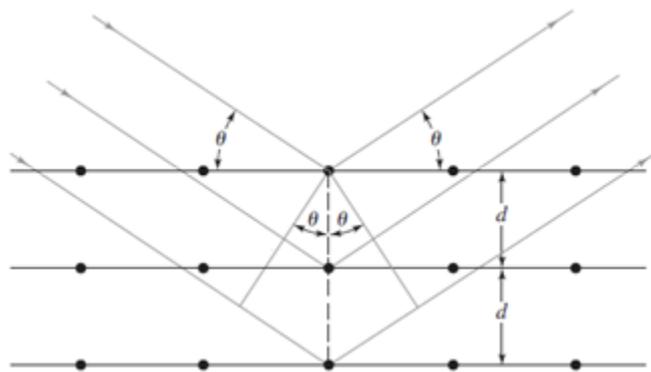
#### 2.2. Difractometría de rayos X

La difractometría de rayos X es una técnica experimental basada en el fenómeno de difracción, destinada al estudio y análisis de materiales sólidos cristalinos. Cuando un haz de radiación X atraviesa un material cristalino, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir una difusión. Los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal generando interferencias tanto constructivas como destructivas entre ellos [76–80].

Como se esquematiza en la Figura 2.1, al incidir un haz monocromático de radiación X, con un ángulo  $\theta$  sobre la superficie de un cristal, una parte del mismo es “reflejada” con el mismo ángulo por la capa de átomos de la superficie. La parte del haz que no es dispersada, penetra en

la segunda capa de átomos donde nuevamente una fracción es difundida y la otra penetra, y así sucesivamente [76]. El efecto acumulativo de esta difusión producida por los centros con separaciones regulares del cristal es la difracción del haz.

Para que la difracción de rayos X se produzca, debe cumplirse que la separación entre las capas de átomos sea aproximadamente la misma que la longitud de onda de la radiación y que, además, los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular.



**Figura 2.1. Esquema simplificado de la difracción de rayos X en un cristal [1]**

La Ecuación 2.1, denominada ecuación de Bragg, describe la distribución espacial de los máximos de difracción considerando a los planos reticulares como reflectantes (ángulo de incidencia igual al de emergencia) [76–80]. Los rayos X son “reflejados” por el cristal sólo si el ángulo de incidencia cumple con la ecuación de Bragg, mientras que para todos los demás ángulos las interferencias serán destructivas.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.1)$$

donde  $n$  es el orden de difracción, numéricamente igual a la diferencia de camino medido en longitudes de onda,  $\lambda$  es la longitud de onda del haz de rayos X,  $d$  es la distancia interplanar del cristal, y  $\theta$  es el ángulo de Bragg (ángulo formado entre los rayos X incidentes y los planos de

difracción [76–80].

En este trabajo se empleó el método de polvos, en el cual la muestra analizada debe estar molida en forma de polvo fino y homogéneo, garantizando de esta manera la aleatoriedad en la orientación de los cristales presentes en la misma, para garantizar un gran número de planos que puedan satisfacer la ecuación de Bragg.

### 2.2.1. Determinación del tamaño de cristalita y microdeformaciones

En un material sólido, una partícula individual puede consistir en muchas cristalitas o granos, los cuales definen un dominio coherente de difracción. Por ello, las técnicas de difracción de rayos pueden brindar información útil para estimar el tamaño de cristalita y microdeformaciones (deformación del parámetro de red).

El ensanchamiento de los picos de difracción se debe a dos contribuciones principales (independientes o no entre ellas). Por un lado, las instrumentales y, por otro, el tamaño de cristalita y microdeformaciones del material. Estas contribuciones pueden separarse y analizarse utilizando las ecuaciones de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.2)$$

$$s = \frac{B}{4 \tan \theta} \quad (2.3)$$

donde  $D$  es el tamaño del cristalita,  $s$  la microdeformación de la red,  $K$  es el factor de forma adimensional de la cristalita que depende de la función utilizada para ajustar los picos y la longitud de onda de radiación ( $\lambda$ );  $B$  describe el ensanchamiento estructural, que es la diferencia en el ancho del perfil integral entre un estándar y la muestra y,  $\theta$  es el ángulo de difracción para una familia de planos  $hkl$  dada. Para las determinaciones realizadas en esta tesis se empleó en todos los casos la función pseudo-Voigt y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (NYST) como material de referencia.

### 2.2.2. Refinamiento por método Rietveld

El método de Rietveld permite el refinamiento de estructuras cristalinas mediante la simulación del patrón de difracción experimental de rayos X, neutrones o radiación sincrotrón, a partir de un modelo teórico. Es decir, permite obtener información detallada de la estructura cristalina mediante la comparación de un difractograma calculado, basado en un modelo, y un perfil experimental. El modelo empleado se basa en parámetros estructurales de la muestra tales como grupo espacial, parámetros de red, coordenadas espaciales, ocupaciones y factores de vibración térmica de los átomos, y orientación preferencial; así como instrumentales tales como factor de escala, parámetros de perfil de pico, posición cero del detector y asimetrías.

El objetivo del proceso de refinamiento es la minimización no lineal por mínimos cuadrado de una función  $S_y$ , mediante el ajuste secuencial de los parámetros considerados en el modelo [2]. De esta manera, se realiza una minimización punto a punto de la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado para la siguiente función residuo:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i^{obs} - y_i^{cal})^2 \quad (2.4)$$

donde  $w_i = 1/y_i$  es el factor de peso estadístico de cada reflexión, siendo  $y_i^{obs}$  la intensidad experimental observada en el paso  $i$ , mientras que  $y_i^{cal}$  es la intensidad calculada en ese punto y se define según la Ecuación (2.5).

$$y_i^{cal} = s \sum_{hkl} L_{hkl} |F_{hkl}| \varphi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{b,i} \quad (2.5)$$

donde  $s$  es el factor de escala; la sumatoria se hace sobre los valores de  $hkl$  que corresponden al número de reflexiones que contribuyen a  $y_i$  en una posición dada en  $2\theta$ ;  $L_{hkl}$  corresponde al factor de Lorentz, polarización y multiplicidad para la reflexión en  $hkl$ ;  $F_{hkl}$  es el factor de

estructura para la reflexión en  $hkl$ ;  $\varphi$  es la función de perfil de la reflexión  $hkl$  que determina la forma del pico analizado, por ejemplo, la función pseudo-Voigh;  $P_{hkl}$  corresponde a la función de orientación preferencial de la muestra;  $A$  es el factor de absorción; e  $y_{b,i}$  corresponde a la intensidad del background o fondo en el punto  $i$ .

El refinamiento por Rietveld es un método matemático de optimización que ajusta los parámetros refinados hasta que la función residuo sea mínima [2]. Sin embargo, esto no garantiza que el refinamiento sea bueno. Por ello, existen factores o índices de calidad, que permiten determinar la calidad del ajuste realizado. La bondad de los refinamientos se expresa en general mediante los siguientes factores:

- Factor de acuerdo de perfil:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i^{obs} - y_i^{cal}|}{\sum_i |y_i^{obs}|}$$

- Factor de acuerdo de perfil ponderado:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i |y_i^{obs} - y_i^{cal}|^2}{\sum_i w_i |y_i^{obs}|^2}}$$

- Factor de acuerdo esperado:

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_i w_i (y_i^{obs})^2}}$$

donde  $N$  es el número de puntos del difractograma,  $P$  es el número de parámetros refinados y  $C$  es el número de ecuaciones que vinculan dichos parámetros.

- Factor de acuerdo de Bragg:

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k^{obs} - I_k^{cal}|}{\sum_k |I_k^{obs}|}$$

donde las intensidades integradas observadas y calculadas corresponden a  $I_k^{obs}$  e  $I_k^{cal}$

respectivamente. Estas intensidades corresponden a una reflexión  $k$ -ésima y no a cada punto individual.

- Factor de bondad del ajuste:

$$\chi^2 = \left( \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

Finalmente, para la obtención de un buen refinamiento no hay que guiarse solamente por la obtención de bajos valores en los factores antes mencionados, sino también es importante observar la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado, la validez química respecto del modelo estructural refinado, los valores racionales de los parámetros, entre otros.

### 2.2.3. Equipamiento utilizado

Los análisis de difracción de rayos X de este trabajo fueron realizados un equipo PANalytical Empyrean diffractometer. Las condiciones operativas generales utilizadas fueron lámpara de Cu operada a 40 kV y 30 mA, colimador, velocidad de barrido  $1^\circ/\text{min}$  y un paso en la adquisición de datos  $2\theta = 0,01^\circ$ . La búsqueda de patrones de difracción se realizó empleando de la base de datos ICDD PDF2 empleando el software X'Pert HighScore 2.1.2. Además, los refinamientos de Rietveld fueron realizados en el software FullProf v.2017July.

### 2.3. Fluorescencia de rayos X

La fluorescencia de rayos X es una técnica no destructiva que permite el análisis elemental cuali y cuantitativo de muestra en estado líquido o sólido. Los elementos de la muestra se excitan irradiándola con un haz de rayos X procedente de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva. Como consecuencia de la absorción del haz primario, emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos de cada elemento. Se trata de una herramienta eficaz para determinaciones cuantitativas rápidas multielementales (excepto los más ligeros) y la identificación cualitativa de elementos cuyos números atómicos son mayores que el del oxígeno ( $>8$ ) [76,78].

En los átomos, los electrones se encuentran en los átomos distribuidos en distintos niveles y

subniveles, ocupando primero aquéllos de menor energía. A este estado de mínima energía del átomo se lo denomina estado fundamental. Si se bombardea los átomos con un haz de electrones o fotones de rayos X, una pequeña parte de la energía es consumida en la producción del espectro característico de rayos X de los elementos que componen la muestra. El proceso de producción de este espectro característico puede esquematizarse del siguiente modo (Figura 2.2):

- **Excitación:** el choque del electrón o fotón X incidente y un electrón de las capas internas del átomo, produce la expulsión de dicho electrón quedando el átomo en estado de excitado.
- **Emisión:** este átomo en estado excitado tiende a volver inmediatamente a su estado fundamental, para lo cual se producen saltos desde los niveles de energía más externos para cubrir la vacancia producida. Durante este proceso, hay una emisión de energía que es igual a la diferencia de energía de los niveles entre los que se produce el salto electrónico, en forma de radiación electromagnética correspondiente a la región de rayos X.

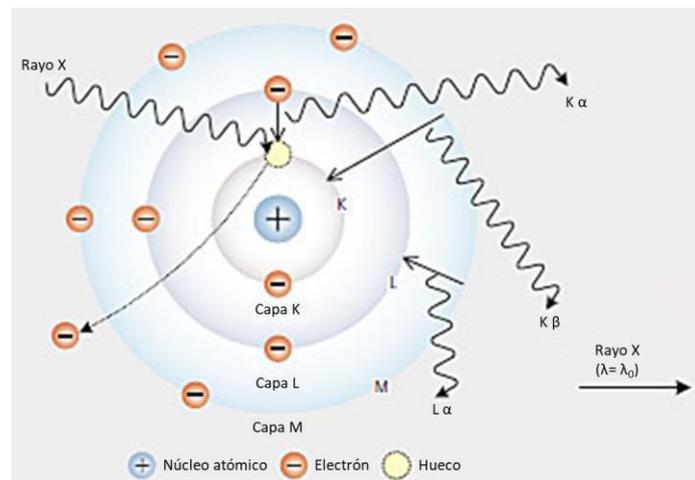
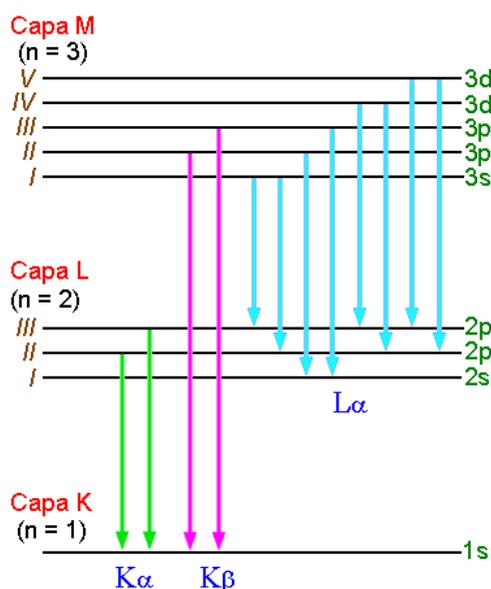


Figura 2.2. Proceso de fluorescencia [81]

A la excitación producida por el bombardeo de electrones se le denomina excitación primaria, y a la radiación obtenida se la llama radiación X primaria, siendo los tubos de rayos X fuentes de radiación X primaria. Al proceso de excitación con radiación X se lo denomina excitación

secundaria, y a la radiación producida se la conoce como radiación secundaria. Este tipo de radiación característica es la que se utiliza para el análisis químico en los espectrómetros de fluorescencia de rayos X. Debido a que las energías de los distintos niveles electrónicos son características para cada elemento, también lo es la radiación X emitida por éste [81].

Cuando la energía de los electrones que inciden sobre un átomo es igual o mayor que la energía de su nivel K, puede producirse la expulsión de un electrón de la misma, las transiciones desde los niveles superiores dan lugar a una serie de radiaciones características con longitudes de ondas similares que constituyen la serie K (denominadas  $K\alpha$ ,  $K\beta$ ,...). Dicha serie es la de mayor energía, es decir, menor longitud de onda. Si la vacante se produce en alguno de los subniveles de la capa L, las transiciones de electrones desde los niveles superiores dan lugar a las radiaciones características de la serie L ( $L\alpha$ ,  $L\beta$ , ...), y de igual modo para la capa M (Figura 2.3) [81].



**Figura 2.3. Transiciones energéticas en las distintas capas del átomo**

El número de radiaciones características posibles para cada elemento es grande, pero en la práctica la intensidad de muchas de ellas es muy pequeña, es decir, existe una probabilidad muy pequeña de que se produzca la transición electrónica que las origina, y no pueden ser registradas por los equipos de medición. Además, el número de radiaciones que se registran se limita aún

más, debido a que la diferencia de energía entre algunas de ellas es tan baja que no permite diferenciarlas. Por lo tanto, en la práctica, el espectro característico de un elemento se deduce a partir de dos o tres radiaciones de la serie K, y con cuatro a diez de la serie L. Las radiaciones de la serie M en la zona normal de trabajo únicamente suelen aparecer para los elementos más pesados [78,79].

El espectro de emisión fluorescente es analizado con el fin de identificar los elementos que lo produjeron. Para ello, esta radiación es difractada en un cristal analizador de espaciamiento interplanar  $d$  conocido. En este cristal se produce la difracción de los rayos X fluorescentes provenientes de la muestra en función de la longitud de onda  $\lambda$ , y, por ende, de la energía del fotón. El fenómeno de difracción debe satisfacer la Ley de Bragg (Ecuación 2.1) [78,79].

La energía fotónica que llega al detector es traducida a corriente eléctrica y amplificada, para luego ser llevada a un registrador, donde cada impulso eléctrico determina un pico en el registro gráfico obtenido. Cada uno de los picos le corresponde un valor de longitud de onda  $\lambda$  o de ángulo  $\theta$  determinado, dando lugar así al espectro de líneas que contiene todas las transiciones posibles, propias del elemento y del tipo de transición que ocurre. Esta circunstancia permite la identificación de los elementos y hace de este instrumento una herramienta versátil para el análisis cualitativo. Existen tablas y programas computacionales que proveen información sobre los valores de energía, longitud de onda y ángulo de difracción, correspondientes a las líneas características de cada elemento, según el tipo de cristal de difracción utilizado [78,79]

Por otro parte, pueden realizarse análisis cuantitativos mediante la medición de la intensidad máxima de un pico correspondiente a un elemento en particular. Esta intensidad es proporcional a la cantidad del elemento presente en la muestra, siempre que no existan efectos de interferencias de refuerzo o de absorción. Para esta determinación pueden utilizarse diversas metodologías. Una de ellas consiste en medir la intensidad de una determinada línea de emisión, que por lo general es la más intensa y compararla con aquellas originadas por patrones de composición perfectamente conocida.

### 2.3.1. Equipamiento utilizado

En los análisis realizados por FRX se utilizó un espectrómetro de fluorescencia marca

Shimadzu, modelo EDX-8000, dispersivo en energía, equipado con un tubo de Rayos X de Rh y detector semiconductor de silicio SDD.

#### 2.4. Fotometría de llama (FL)

La FL es una rama de la espectroscopía atómica de emisión empleada para el análisis químico y determinación de concentraciones de metales alcalinos y algunos metales alcalinotérreos en solución [76,82].

Los métodos de espectrometría de emisión se basan en el análisis de las longitudes de onda de los fotones emitidos por los átomos o moléculas durante su transición desde un estado excitado a un estado de menor energía, donde cada elemento emite un conjunto característico de longitudes de onda discretas en función de su estructura electrónica que puede relacionarse con su concentración [76,82].

En primer lugar, la muestra líquida es aspirada hacia el quemador para ser dispersada por un nebulizador, pulverizándose en la llama. Luego, ocurren los procesos de desolvatación y vaporización, por los cuales la muestra se deshidrata por el calor de la llama y el disolvente se evapora [82]. Posteriormente se produce la atomización, donde los iones metálicos que se encontraban en el disolvente se reducen a átomos metálicos. Allí, los electrones de los átomos absorben la energía de la llama y se excitan a niveles de mayor energía [82]. Los electrones en estado excitado son muy inestables y vuelven al estado basal con bastante rapidez. Cuando lo hacen, emiten energía en forma de radiación de longitud de onda característica, que es transformada por el fotodetector en una señal eléctrica cuantificable [82]. En la Figura 2.4 se esquematizan los procesos principales que tienen lugar durante la espectrometría de emisión por llama [82].

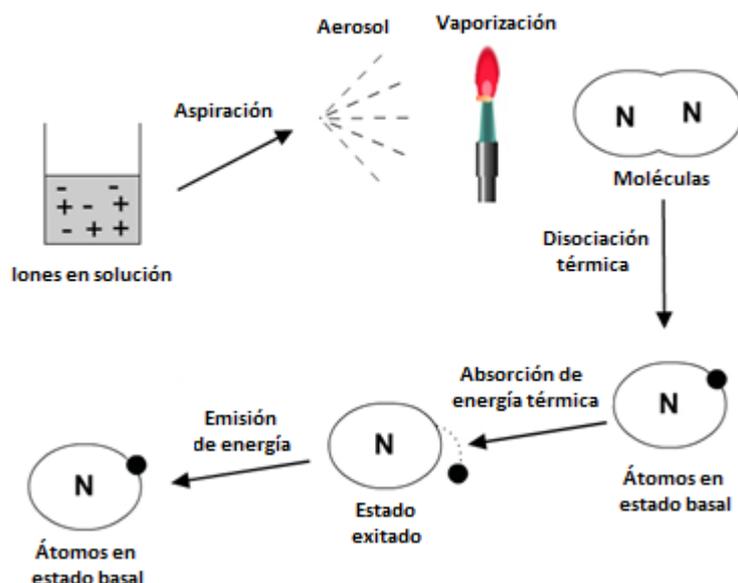


Figura 2.4. Esquema de etapas principales durante de la espectrometría de emisión por llama

[82]

La intensidad de la radiación emitida podría describirse mediante la ecuación de Scheibe-Lomakin,  $I = kc^n$ , donde  $I$  es intensidad de la luz emitida,  $c$  la concentración del elemento,  $k$  la constante de proporcionalidad, y  $n$  es 1 en la parte lineal de la curva de calibración. Esta intensidad de luz emitida está directamente relacionada con la concentración de la muestra [82].

#### 2.4.1. Equipamiento utilizado

El análisis cuantitativo de las concentraciones de litio en lixiviados de esta tesis fue realizado mediante fotometría de llama en un fotómetro de llama Crudo Camaño, Crudo Ionometer Alfanumérico.

#### 2.5. Microscopía electrónica de barrido

El microscopio electrónico de barrido es uno de los instrumentos más versátiles para el análisis de las características morfológicas de materiales sólidos. Posee una alta resolución (de

10 a 20 Å) y apariencia tridimensional en las microimágenes obtenidas, debido a su gran profundidad de foco (aproximadamente entre 100 y 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación) [76,79].

Al incidir un haz de electrones sobre un material, pueden producirse choques de forma elástica o inelástica entre ambos, dando origen a dos fenómenos fundamentales de dispersión elástica e inelástica.

En la dispersión elástica, los electrones cambian su trayectoria al ingresar a la materia, dando origen a la reflexión de una fracción de los mismos en ángulos próximos a 180°. Los electrones reflejados poseen aproximadamente la mitad de la energía de los electrones incidentes y se los conoce como electrones retrodispersados.

Cada tipo de señal detectada es sensible en mayor o menor medida a las características de la muestra. La emisión de los electrones secundarios se ve influenciada, fundamentalmente, por la topografía de la muestra, de aquí que la imagen generada con electrones secundarios tenga una analogía con la imagen óptica normal. Por otra parte, para el caso de los electrones retrodispersados, la señal no sólo es sensible a los cambios topográficos sino también a los cambios de composición de la muestra, aumentando la señal con el número atómico de los elementos presentes en ella; por lo tanto, diferentes contrastes pueden asociarse a distintas composiciones.

La detección de rayos X, a través de la identificación de las longitudes de onda y de la energía emitida, permite la determinación de la composición elemental de la muestra. Por lo tanto, el análisis no sólo es cualitativo, sino que también puede ser cuantitativo.

### **2.5.1. Equipamiento utilizado**

El análisis morfológico de los reactivos y productos fue realizado mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) en un microscopio Thermofisher INSPECT S50 equipado con un detector Octane Pro (EDAX). La composición elemental se determinó mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS).

## 2.6. Análisis térmico

El análisis térmico es una rama de la ciencia de los materiales en donde las propiedades físicas y químicas de los materiales implicados en una reacción o transición son estudiadas como una función de temperatura y tiempo. Las técnicas de análisis más empleadas son el Análisis termogravimétrico (TGA), Análisis térmico diferencial (DTA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC) [10].

### 2.6.1. Análisis térmico diferencial

En el DTA, la muestra en estudio y un material inerte de referencia son sometidos a programas térmicos idénticos en una cámara u horno. Durante este proceso, se configura una termocupla diferencial para detectar la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia ( $\Delta T$ ), como se representa en la Figura 2.5 [83].

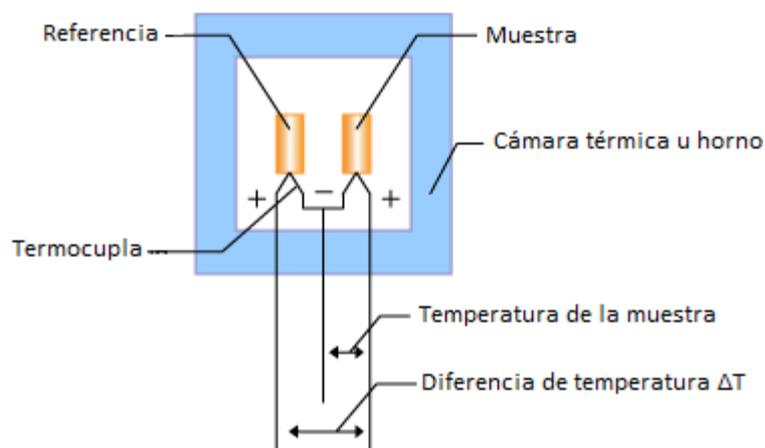


Figura 2.5. Diagrama de bloques del DTA [84]

Cuando inicia el proceso de calentamiento de la cámara térmica, la referencia y la muestra comienzan a calentarse con una ligera diferencia de temperatura debido a su capacidad calorífica y, eventualmente, se calientan de acuerdo a la temperatura del horno. Después de que comienza el calentamiento, la temperatura de los materiales cambia hasta alcanzar un estado estacionario,

cuyo valor cumple con la diferencia de la capacidad calorífica entre la muestra y la referencia. La señal en el estado estacionario se conoce como la línea de base. Esta diferencia de temperatura luego se representa gráficamente en función del tiempo o de la temperatura. El gráfico de la Figura 2.6 (a) muestra el cambio de temperatura del horno, la referencia y la muestra en función del tiempo; mientras que la Figura 2.6 (b) muestra el cambio en la diferencia de temperatura ( $\Delta T$ ) frente al tiempo de detección de la termocupla diferencial.

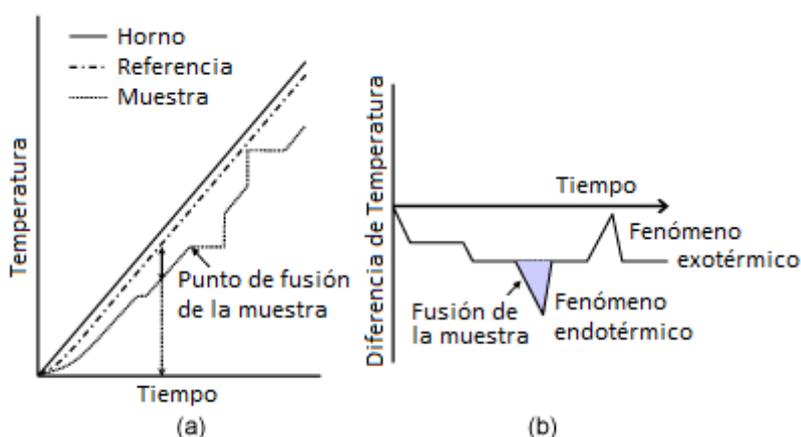


Figura 2.6. Principios de medición de DTA [84]

De esta manera, los cambios exotérmicos o endotérmicos de la muestra pueden ser detectados en relación al material de referencia. Por lo tanto, una curva DTA proporciona datos sobre las transformaciones producidas, tales como transición vítrea, cristalización, fusión, sublimación y/o reacción.

### 2.6.2. Análisis termogravimétrico

El TGA es una técnica en la cual la masa de la muestra se monitorea en función del tiempo o la temperatura durante un programa de calentamiento definido en una atmósfera específica. Una curva TG es una representación gráfica del cambio de masa de la muestra respecto de la temperatura y/o el tiempo. Esta medición proporciona información sobre fenómenos como transiciones de fase, absorción y desorción, descomposición térmica y reacciones sólido-gas o

sólido-sólido [12].

En los sistemas termogravimétricos, las masas de la muestra y la referencia son medidas por separado, empleando un sistema calibrado por sensibilidad de bobinas de accionamiento. La diferencia de masa se envía como señal TG. Mediante la medición de masa diferencial, se cancelan los efectos del flujo de convección y la fuerza de flotación. Por lo tanto, se logra la medición termogravimétrica altamente sensible [85].

Además, mediante un sistema de termocupla ubicado en cada soporte es posible la salida de una señal DTA, para un sistema simultáneo TG-DTA (Figura 2.7).

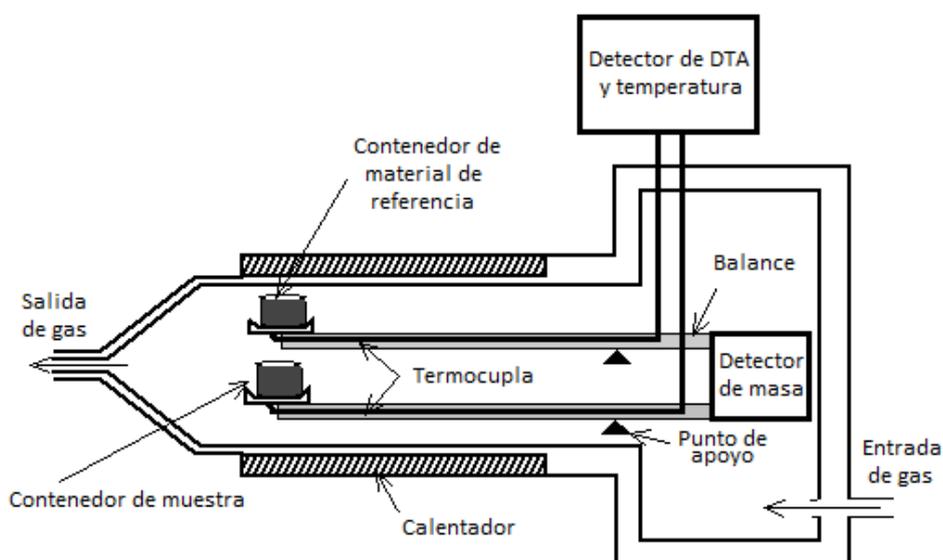


Figura 2.7. Diagrama de sistema TG-DTA

### 2.6.3. Equipamiento utilizado

Los análisis térmicos diferenciales y termogravimétricos de esta tesis se realizaron de manera simultánea en un equipo Shimadzu DTG-60 analyzer.

## 2.7. Espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja emplea las interacciones de la radiación infrarroja con la materia por absorción, emisión o reflexión, para estudiar las características vibracionales de las moléculas de las sustancias químicas o grupos funcionales que la componen.

Al irradiar una molécula con radiación infrarroja, sus átomos y enlaces vibran con una frecuencia característica que depende de sus masas y la fortaleza del enlace, respectivamente. Estas frecuencias son las que se miden en los espectros vibracionales. En el caso de las moléculas formadas por más de dos átomos, también deben considerarse los modos normales de vibración de la molécula, tales como los de tensión simétricos y asimétricos y los modos de flexión molecular.

### 2.7.1. Equipo utilizado

El equipo empleado fue un espectro de infrarrojo con transformada de Fourier de la luz transmitida marca PerkinElmer modelo Spectrum Two equipado con un sistema de reflectancia total atenuada (ATR).

## 2.8. Equipo para ensayos térmicos de fluoración

De acuerdo a la bibliografía, el bifluoruro de amonio es un potente agente fluorante que puede liberar múltiples gases corrosivos al reaccionar distintos materiales. Como tal, requiere el uso de un sistema adecuado para su contención y la recolección de gases durante el proceso de calentamiento. Por ello, en esta tesis doctoral se diseñó y desarrolló un equipamiento adecuado para los ensayos de fluoración del mineral con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

En la Figura 2.8 se presenta el equipamiento para ensayos térmicos de fluoración de minerales con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . El mismo se encuentra compuesto de:

1. Horno: estufa secado reciclada marca FAC modelo SRA 4030, capaz de trabajar en el rango de temperaturas de 20 a 300°C.

2. Pirómetro digital: programador de rampas y mesetas marca SE modelo CR4300, con capacidad para 99 programas de hasta 10 rampas y 10 mesetas cada uno.
3. Termocupla: termocupla tipo K marca TP SENIES modelo para determinaciones en el rango de -50 a 400°C y precisión de 0,75% y  $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$ .
4. Soporte: soporte metálico para sostener el reactor.
5. Reactor: unidad contenedora para reacciones químicas de fluoración. Se emplearon reactores de aluminio o platino de diferentes capacidades.
6. Campana: campana de extracción de gases y tuberías de conducción (10 mm de diámetro) fabricadas de aluminio.
- 7, 8 y 9. Trampas de gases: contenedores para la recepción de los gases liberados en el reactor (5) y captados por la campana (6). Los líquidos contenidos dentro de las trampas fueron agua destilada (7), ácido sulfúrico 10% v/v (8) y NaOH 10% p/v (9).
10. Bomba de vacío: sistema empleado para la succión de gases.

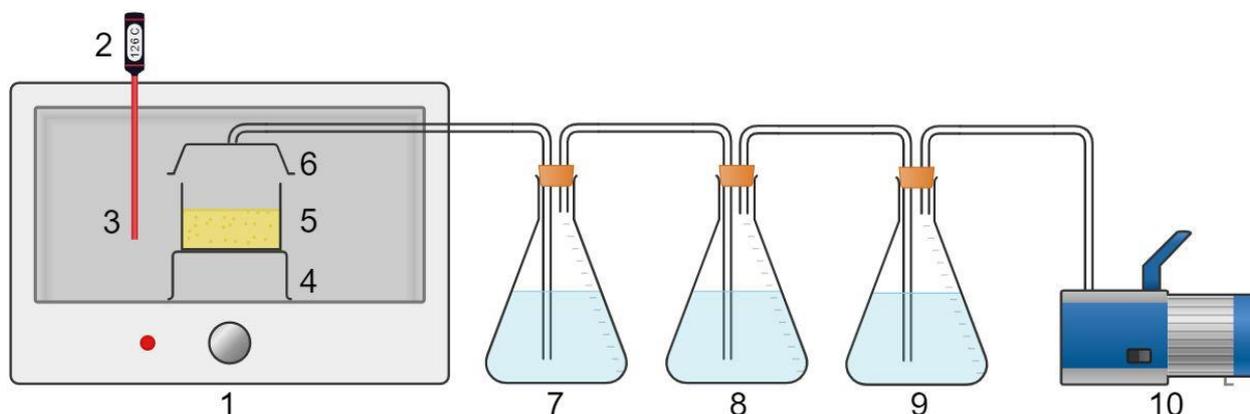


Figura 2.8. Esquema del equipo para ensayos térmicos de fluoración

## 2.9. Bibliografía

- [1] D. Skoog, F. Holler, T. Nieman, Principios de Análisis Instrumental, 5th ed., McGraw-Hill

Interamericana de España S.L, España, 2003.

[2] V. Esteve, El método de Rietveld, 2nd ed., Universidad Jaume I. Servicio de Comunicación y Publicaciones, España, 2014.

[3] M.H. Rodriguez, Estudio cinético-químico de la lixiviación de niobio y tantalio en condiciones de alta presión, Universidad Nacional de San Luis. Argentina, 2006.

[4] G.D. Rosales, Estudio cinético-químico de la reacción de Li a partir de  $\beta$ -espodumeno mediante la disolución del mineral en un recipiente cerrado, usando HF como agente lixivante, Universidad Nacional de San Luis. Argentina, 2015.

[5] R. Jenkins, R.L. Snyder, Introduction to X-ray Powder Diffractometry, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1996. doi:10.1002/9781118520994.

[6] Shimadzu, Principle and Features of X-ray Fluorescence Spectrometry, <https://www.shimadzu.eu/edx-70008000> (Accesado el 22 de marzo de 2023).

[7] Virtual Amrita Laboratories Uversalizing Education, Flame Photometry, <https://vlab.amrita.edu/?sub=2&brch=193&sim=1351&cnt=1> (Accesado el 22 de marzo de 2023).

[8] Hitachi-hightech, Principle of Thermal Analysis, (n.d.). <https://www.hitachi-hightech.com/global/en/knowledge/analytical-systems/thermal-analysis/basics/ta.html> (Accesado el 22 de marzo de 2023).

[9] Hitachi-hightech, Principle of Differential Thermal Analysis (DTA), doi:<https://www.hitachi-hightech.com/global/en/knowledge/analytical-systems/thermal-analysis/basics/dta.html> (Accesado el 22 de marzo de 2023).

[10] S. Nishimura, Thermogravimetry/Differential Thermal Analyzer STA7200RV, [https://www.hitachi-hightech.com/global/en/sinews/technical\\_explanation/0656/](https://www.hitachi-hightech.com/global/en/sinews/technical_explanation/0656/) (Accesado el 22 de marzo de 2023).

## CAPÍTULO III

### PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

---

#### 3.1. Introducción

En este capítulo se presenta una descripción detallada de la caracterización del mineral  $\alpha$ -espodumeno y el agente fluorante bifluoruro de amonio. Las materias primas principales de esta tesis fueron caracterizadas química, estructural y morfológicamente empleando múltiples técnicas tales como difracción de rayos X (DRX), fotometría de llama (FL), fluorescencia de rayos X (FRX), espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR, de sus siglas en inglés), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía dispersiva en energías (EDS, de sus siglas en inglés).

#### 3.2. Mineral $\alpha$ -espodumeno

##### 3.2.1. Concentración y caracterización de la muestra

El mineral empleado en este trabajo fue  $\alpha$ -espodumeno, proveniente de la Provincia de Catamarca, Argentina, proveído por la empresa Latin Resources Limited. En la Figura 3.1 se presenta la imagen de un fragmento de dicho mineral. La roca posee una forma tipo prismática, estriada, alargada en un eje y con coloración de verdosa a blanca, características del mineral  $\alpha$ -espodumeno.

El espodumeno suele encontrarse asociado a otros minerales característicos como cuarzo, feldespatos y diferentes tipos de micas. Por ello, las rocas que contenían el mineral fueron trituradas usando una masa, hasta obtener pequeños trozos de 3 a 10 cm, aproximadamente. Luego, conociendo las características típicas del mineral, se realizó una selección manual para separarlo de la ganga. A continuación, el concentrado obtenido fue triturado en un molino de

mandíbulas para obtener un tamaño menor a 1 cm. Finalmente, el mineral fue pulverizado empleando un molino de anillos, marca Somet S.R.L., y tamizado y separado por tamaño de partícula (entre 74 y 149  $\mu\text{m}$ ) usando una tamizadora Zonytest. La masa de muestra final constó de aproximadamente 1,5 kg.



Figura 3.1. Imagen del mineral  $\alpha$ -espodumeno utilizado

Para obtener una muestra representativa para la caracterización, se realizó un muestreo por cuarteo hasta alcanzar una masa de 10 g, aproximadamente. En la Figura 3.2 se presenta un diagrama resumido del procedimiento seguido para en el cuarteo [86].

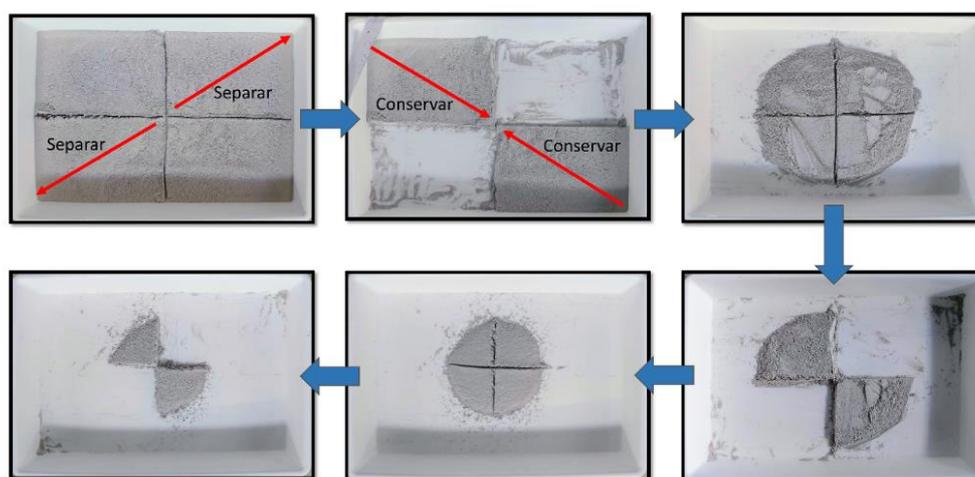


Figura 3.2. Muestro por cuarteo de la muestra mineral

### 3.2.2. Caracterización estructural y morfológica del mineral

Con el fin de analizar las fases minerales presentes en la muestra, se realizó una caracterización estructural y microestructural mediante DRX. El difractograma obtenido se presenta en la Figura 3.3.

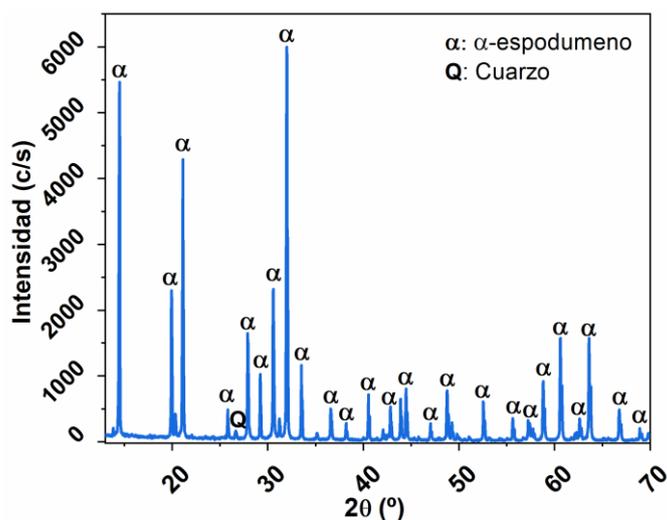


Figura 3.3. Difractograma de la muestra mineral

El patrón de difracción observado en la Figura 3.3 se corresponde con las fases  $\alpha$ -espodumeno (PDF 01-075-1091) y cuarzo (PDF 01-078-2315) como ganga. Los parámetros cristalográficos de la fase principal se resumen en la Tabla 3.1. Los picos de la fase  $\alpha$ -espodumeno son finos con una gran relación pico-fondo, características que indican un alto grado de cristalinidad. Los parámetros microestructurales calculados confirman cuantitativamente esto; los valores de tamaño de cristalita son de 3640 y 4750 Å para la familia de planos 110 ( $14,48^\circ$ ) y  $\bar{1}11$  ( $21,12^\circ$ ), respectivamente.

**Tabla 3.1. Parámetros cristalográficos del mineral  $\alpha$ -espodumeno (PDF 01-075-1091)**

Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$C2/c$
Número de grupo espacial	15
a (Å)	9,4610
b (Å)	8,3950
c (Å)	5,2170
$\alpha$ (°)	90,00
$\beta$ (°)	110,09
$\gamma$ (°)	90,00

La Figura 3.4 muestra el espectro ATR-FTIR del mineral. En el mismo se observa una banda a los  $465\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, que se debe a vibraciones de flexión O–Si–O características de los tetraedros de  $\text{SiO}_4$  [87,88]. Este pico suele encontrarse acompañado de un pico a los  $800\text{ cm}^{-1}$ , asignado a vibraciones de estiramiento simétrico Si–O–Si, en este caso puede que el mismo se encuentre solapado en la banda comprendida entre los  $700$  y  $1200\text{ cm}^{-1}$  [87]. La banda ancha presente cerca de los  $1088\text{ cm}^{-1}$  con un hombro a  $1200\text{ cm}^{-1}$ , aproximadamente, es asignada a los modos ópticos transversal y longitudinal de las vibraciones de estiramiento asimétrico Si–O–Si [87]. El pico observado cerca de  $1021\text{ cm}^{-1}$  podría deberse a la presencia de enlaces Al–O–Si [88,89]. Aquí los iones  $\text{Al}^{3+}$ , como segundo vecino del Si–O, atraen la molécula de oxígeno más fuerte que el Si, ubicándose en valores de número de onda más bajos que el estiramiento Si–O–Si [87]. Además, las bandas observadas entre  $919$  y  $858\text{ cm}^{-1}$  indicarían enlaces Al(VI)–O, donde VI indica la coordinación del Al, características de los octaedros de  $\text{AlO}_6$  [88,89].

La determinación cuantitativa de litio en el mineral se realizó por triplicado usando el método de fusión ácida de Brumbaugh y William para aluminosilicatos de litio [90]. El contenido de litio determinado en la muestra de mineral fue de  $7,6 \pm 0,2\%$  p/p de  $\text{Li}_2\text{O}$ . Este valor indica que se trata de un mineral con alto contenido de litio en su estructura y una buena concentración manual de mineral, considerando que el contenido teórico del mismo es  $8,03\%$  p/p de  $\text{Li}_2\text{O}$ .

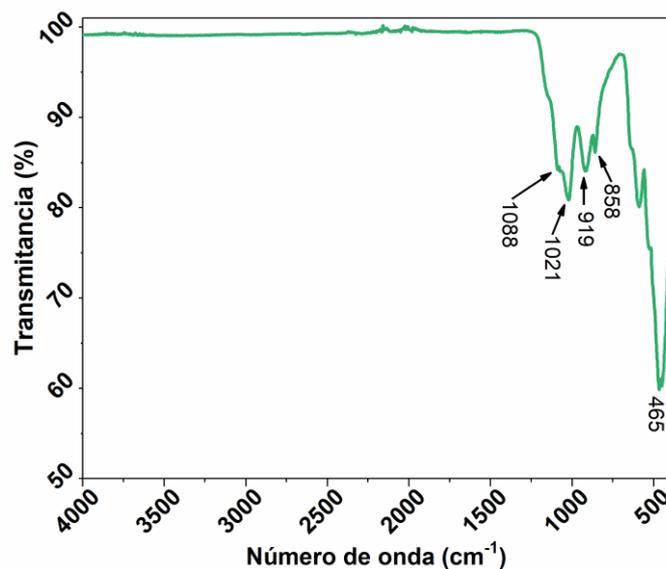


Figura 3.4. Espectro ATR-FTIR de la muestra de mineral  $\alpha$ -espodumeno

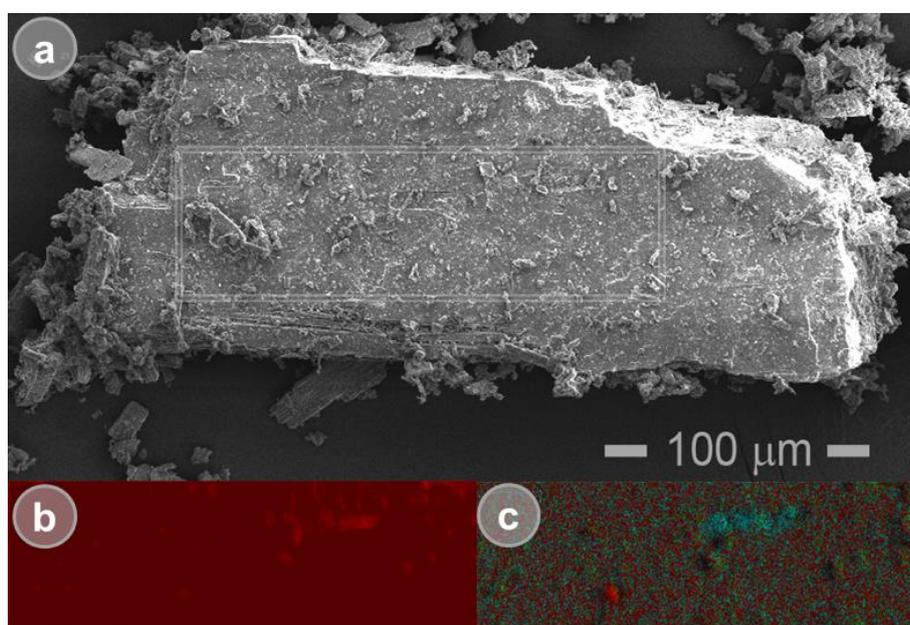
Finalmente, la caracterización química se completó mediante FRX. Dado que el Li no puede ser determinado por esta técnica, se empleó el valor obtenido mediante FL y los resultados presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Caracterización química del mineral

Componente	% (p/p)	3-sigma	Línea	Intensidad
SiO <sub>2</sub>	61,228	0,181	Si K <sub>α</sub>	18,2483
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28,179	0,162	Al K <sub>α</sub>	4,7508
Li <sub>2</sub> O	7,54	-	-	-
SO <sub>3</sub>	1,652	0,015	S K <sub>α</sub>	1,3282
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,046	0,005	Fe K <sub>α</sub>	57,0260
MnO	0,186	0,002	Mn K <sub>α</sub>	8,1269
Otros	0,169	-	-	-

En la Figura 3.5 se presenta el análisis morfológico y semicuantitativo de la muestra realizado mediante MEB-EDS. En la Figura 3.5 (a) se observa una partícula masiva de  $\alpha$ -espodumeno, de hábito prismático, muy aplanado y alargado, estriado paralelo en {100}. El hábito y la forma concuerdan con el sistema cristalino de la fase alfa, monoclinica ( $C2/c$ ), con crecimiento

desarrollado principalmente en el eje *c*. La Figura 3.5 (b) muestra el área de medición EDS, correspondiente a la región indicada con un rectángulo en la superficie de la Figura 3.2 (a). El mapeo elemental presentado en la Figura 3.5 (c), realizado mediante las líneas  $K_{\alpha}$  1,2, muestra una distribución elemental de Al (20%), O (28%) y Si (52%). Cabe destacar que el litio, por su bajo peso atómico, no puede detectarse con el detector aquí empleado para EDS. Los píxeles obtenidos se asocian con la misma composición, lo que indica que no hay cambios elementales según la resolución de la técnica.



**Figura 3.5. (a) Micrografía MEB de una partícula de  $\alpha$ -espodumeno usando modo emisivo. (b) Área de realización de análisis EDS (rectángulo indicado en (a)). (c) Imagen EDS, El azul claro, el verde y el rojo corresponden a las líneas K de Al, O y Si, respectivamente**

### 3.3. Caracterización estructural y morfológica del agente fluorante

El agente fluorante empleado fue  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  grado técnico con pureza  $\geq 98\%$  (MAG, Argentina). En la Figura 3.6 se presenta el difractograma del agente fluorante. El patrón de difracción observado coincide con la fase  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (PDF 01-071-1965) y sus parámetros cristalográficos se resumen en la Tabla 3.3. No se observan otras fases de acuerdo con límite de detección de la técnica. La muestra exhibe un alto grado de cristalinidad con picos finos y una alta relación pico-

fondo. Esto está en acuerdo con los parámetros microestructurales calculados de tamaño de cristalita, 3,640 y 4,750 Å, y deformación del parámetro de celda, 0,255 y 0,090%, para la familia de planos 001 (24,23°) y 021 (32,82°), respectivamente.

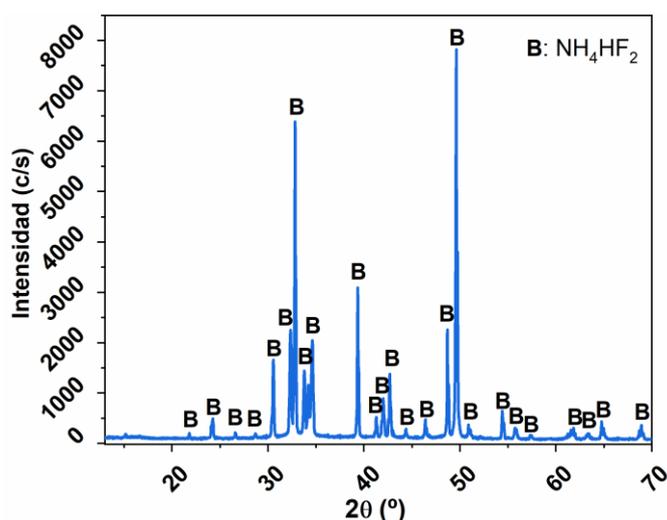
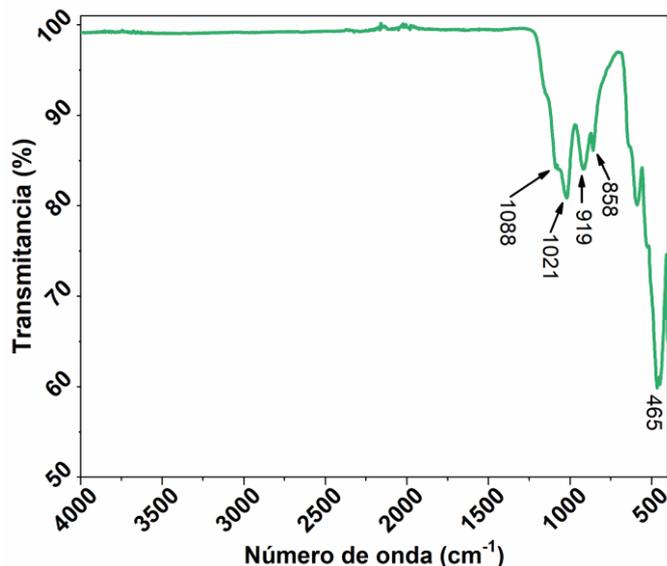


Figura 3.6. Difractograma del agente  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

Tabla 3.3. Parámetros cristalográficos del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (PDF 01-071-1965)

<b>Sistema cristalino</b>	Ortorrómico
<b>Grupo espacial</b>	<i>Pman</i>
<b>Número de grupo espacial</b>	53
<b>a (Å)</b>	8,4080
<b>b (Å)</b>	8,1630
<b>c (Å)</b>	3,6700
<b><math>\alpha = \beta = \gamma</math> (°)</b>	90,00

En la Figura 3.7 puede observarse el espectro ATR-FTIR del agente fluorante. Las bandas presentes a 1500 y 1200  $\text{cm}^{-1}$  pueden atribuirse a modos de vibración de estiramiento antisimétrico y vibración de deformación del grupo  $\text{HF}_2^-$ , respectivamente [91]. Los modos de deformación de  $\text{HF}_2^-$  podrían presentarse a 759  $\text{cm}^{-1}$  [92]. Las bandas presentes a 1450  $\text{cm}^{-1}$  se pueden atribuir al enlace N-H del grupo  $\text{NH}_4^+$  [93–95], junto con los modos de estiramiento entre 3190 y 2897  $\text{cm}^{-1}$  [93–95].



**Figura 3.7. Espectro ATR-FTIR del agente NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>**

Un análisis morfológico y composicional MEB-EDS del NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> puede observarse en la Figura 3.8. La Figura 3.8 (a) muestra una partícula porosa de 300 x 400 μm, aproximadamente, donde la línea de puntos amarilla resalta una medición escaneo lineal o linescan realizada por EDS. El análisis de barrido lineal EDS presentado en la Figura 3.8 (b) indica que la partícula tiene una relación atómica promedio de 73% F y 27% N, cuya relación está en acuerdo con la composición teórica.

La Figura 3.9 muestra micrografías MEB en las cuales puede inferirse que las partículas están compuestas por una red de dendritas y/o cables entrecruzados (cross-linked) de unos 40 nm de espesor, aproximadamente. El entrecruzamiento es un enlace o una secuencia corta de enlaces covalentes o iónicos que unen diferentes cadenas, lo cual es normalmente observado en polímeros o hidrogeles. Es posible que en el NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> el entrecruzamiento se deba a complejas interacciones polares y enlaces de hidrógeno entre los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y [F-H-F]<sup>-</sup> que permiten la formación de cadenas y, a su vez, la interacción entre ellas.

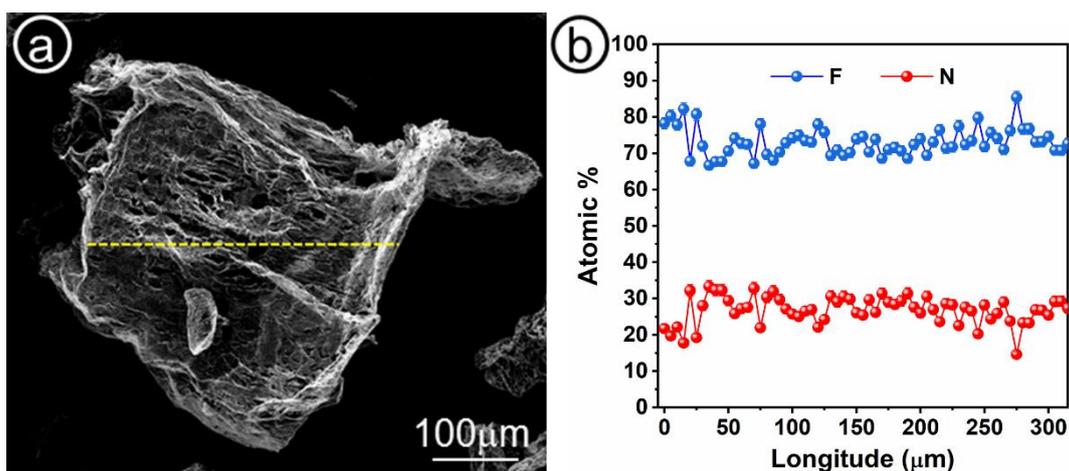


Figura 3.8. (a) Micrografía MEB de una partícula  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y (b) linescan EDS realizado en la partícula a lo largo de la línea punteada amarilla

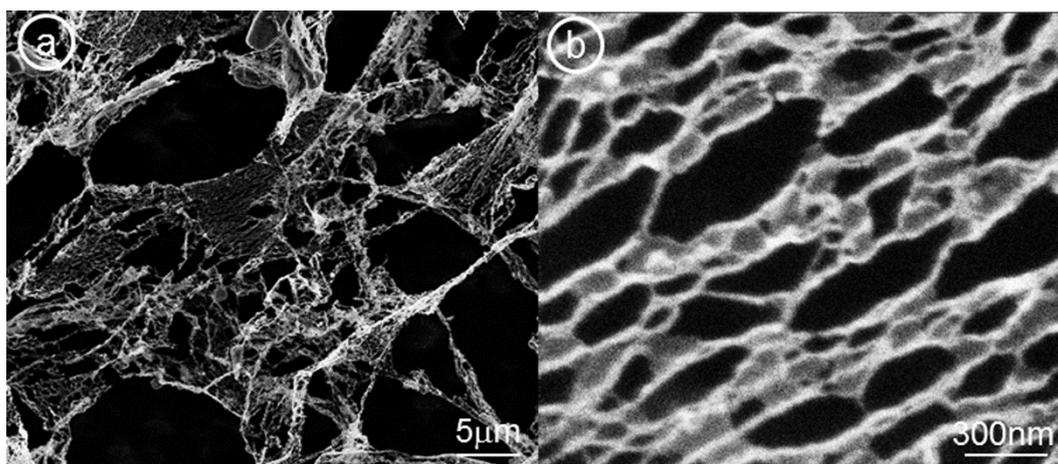


Figura 3.9. Micrografía MEB de red de partículas entrecruzadas

### 3.4. Bibliografía

- [1] A.B. da Luz, J.A. Sampaio, S. Franca, Tratamento de minérios, 5th ed., Rio de Janeiro, 2010.
- [2] H. Bagheri, A. Madani, P. Karami, G. Rajabzadeh, S. Salehi, M. Nakhaei, Sol-gel dip coating of yttria-stabilized tetragonal zirconia dental ceramic by aluminosilicate nanocomposite as a novel technique to improve the bonding of veneering porcelain, Int. J. Nanomedicine. Volume 11 (2016) 3215–3223. doi:10.2147/IJN.S104885.
- [3] M. Kanti Naskar, M. Chatterjee, A novel process for the synthesis of lithium aluminum silicate powders from rice husk ash and other water-based precursor materials, Mater. Lett. 59

(2005) 998–1003. doi:10.1016/j.matlet.2004.06.075.

[4] M.A. Pereira, D.C.L. Vasconcelos, W.L. Vasconcelos, Synthetic Aluminosilicates for Geopolymer Production, *Mater. Res.* 22 (2019). doi:10.1590/1980-5373-mr-2018-0508.

[5] R.J. Brumbaugh, W.E. Fanus, Determination of lithium in spodumene by flame photometry, *Anal. Chem.* 26 (1954) 463–465. doi:10.1021/ac60087a009.

[6] J.A.A. Ketelaar, C. Haas, J. van der Elsken, Infrared Absorption Spectra of Bifluorides in Alkali Halide Disks The formation of mixed crystals, *J. Chem. Phys.* 24 (1956) 624–625. doi:10.1063/1.1742570.

[7] S.I. Ivlev, T. Soltner, A.J. Karttunen, M.J. Mühlbauer, A.J. Kornath, F. Kraus, Syntheses and Crystal Structures of Sodium Hydrogen Fluorides  $\text{NaF}\cdot n\text{HF}$  ( $n = 2, 3, 4$ ), *Zeitschrift Für Anorg. Und Allg. Chemie.* 643 (2017) 1436–1443. doi:10.1002/zaac.201700228.

[8] I. Kabacelik, B. Ulug, Further investigation on the formation mechanisms of  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  synthesized by dry etching technique, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 1870–1873. doi:10.1016/j.apsusc.2007.08.064.

[9] M. Saadoun, Formation of luminescent  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  phase from vapour etching-based porous silicon, *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003) 240–248. doi:10.1016/S0169-4332(03)00152-1.

[10] S. Kalem, Synthesis of ammonium silicon fluoride cryptocrystals on silicon by dry etching, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 336–341. doi:10.1016/j.apsusc.2004.05.008.

## CAPÍTULO IV

COMPORTAMIENTO TERMOCINÉTICO DEL BIFLUORURO DE AMONIO

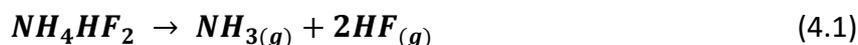
---

#### 4.1. Introducción

En las últimas décadas, el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  ha sido presentado como una alternativa industrialmente viable para la extracción de metales valiosos desde minerales altamente refractarios [9,10,57,60–62,70]. Este compuesto se convierte en un poderoso agente fluorante por encima de su punto de fusión ( $p_f$ ), 399 K\*, permitiendo la extracción eficiente de metales, bajas temperaturas de trabajo y la recuperación de productos valiosos [9,54,57,62]. Sin embargo, el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  gasifica a partir de 343 K, por lo que un control inadecuado del proceso térmico y de los gases generados puede representar peligros ambientales y desventajas económicas en el uso industrial.

En este contexto, las técnicas de análisis térmico proporcionan información importante para comprender y controlar el proceso de gasificación de este material [96,97]. De esta manera, la estimación de parámetros termocinéticos permite conocer la estabilidad, predecir y modelar el comportamiento térmico de un material en diferentes entornos térmicos [98].

House y Rippon reportaron en 1981 el único análisis termocinético del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  conocido hasta la fecha empleando termogravimetría [99]. Para ello, aplicaron el método de Coats-Redfern para el análisis de un único programa de calentamiento lineal (10 K/min) en atmósfera de nitrógeno a partir de 4-6 mg de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . En la Tabla 4.1 se presentan sus resultados para diferentes modelos de orden  $n$ ,  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ . Además, estos autores propusieron que  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se descompone entre 393 y 493 K en un solo paso de acuerdo con la Ecuación (4.1).



---

\* En este capítulo la temperatura es expresada en Kelvin, ya que es más apropiado para determinaciones cinéticas.

**Tabla 4.1. Análisis cinético de la descomposición NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> presentado por House y Rippon [99]**

Orden ( <i>n</i> )	<i>E<sub>a</sub></i> (kJ/mol)	ln( <i>A</i> )	<i>R</i> <sup>2</sup>
0	57,78 ± 3,75	12,20 ± 0,70	0,9992 ± 0,0005
1/3	63,38 ± 4,21	14,15 ± 0,73	0,9998 ± 0,0003
2/3	69,42 ± 4,76	15,82 ± 0,78	0,9996 ± 0,0004
1	75,78 ± 5,45	17,59 ± 0,83	0,9988 ± 0,0010
2	98,03 ± 8,12	23,57 ± 1,11	0,9932 ± 0,0038

Es importante destacar que los resultados presentados por House y Rippon han sido mencionados en todos los artículos que emplean NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> hasta la actualidad. Sin embargo, los métodos empleados en su trabajo han sido fuertemente desaconsejados por el Comité de la Confederación Internacional de Análisis Térmico y Calorimetría (ICTAC de sus siglas en inglés) [100–102]. Esto se debe a la baja capacidad del método para distinguir entre los parámetros cinéticos obtenidos para diferentes modelos de orden *n* a partir de un único programa de calentamiento [103]. Por ello, se requiere del uso de nuevos métodos avanzados de análisis termocinético para comprender el comportamiento térmico de este material.

En este capítulo se presenta el estudio del comportamiento térmico del NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> mediante análisis termogravimétrico no isotérmico. Se compararon los modelos cinéticos propuestos en la bibliografía con los resultados experimentales y, luego, se utilizó el método isoconversional de Friedman y el Análisis Cinético Combinado (ACC) para proponer nuevos modelos que describan adecuadamente la gasificación de este compuesto en estado sólido y líquido. Finalmente, el modelo cinético obtenido fue verificado mediante la reconstrucción de las curvas experimentales y validado con predicciones de curvas realizadas bajo otros programas térmicos.

## 4.2. Experimental

### 4.2.1. Reactivos

El sólido NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> utilizado para el desarrollo experimental de este capítulo fue caracterizado en el Capítulo III.

#### 4.2.2. Procedimiento y análisis

Todos los experimentos se realizaron a partir de ~10 mg de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  para asegurar la transferencia de masa y calor adecuadas, según las recomendaciones de la ICTAC. El comportamiento térmico se estudió entre 300 y 600 K mediante ensayos no isotérmicos, empleando velocidades de calentamiento de 1, 2, 5 y 8 K/min. Las pruebas se llevaron a cabo en cápsulas de platino (5,3 mm de diámetro y 3 mm de altura) utilizando un caudal de nitrógeno de 20 ml/min y  $\alpha$ -alúmina como referencia. Además, se realizaron ensayos de TGA en blanco utilizando las cápsulas vacías empleando las mismas condiciones.

En análisis térmico, la velocidad de las reacciones heterogéneas de un solo paso puede ser parametrizada según la Ecuación (4.2) [100].

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{(-Ea/RT)}f(\alpha) \quad (4.2)$$

donde  $A$  y  $Ea$  son el factor preexponencial y la energía de activación, respectivamente,  $R$  es la constante universal del gas y  $T$  es la temperatura absoluta. Por otro lado,  $f(\alpha)$  es una función de la conversión que puede expresarse mediante una variedad de modelos cinéticos ideales (Tabla 4.2).

Las curvas de conversión ( $\alpha$ ) se obtuvieron a partir de las curvas TGA experimentales según la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (4.3)$$

donde  $m_0$  es la masa de la muestra inicial,  $m_f$  la masa después al final del proceso y  $m$  la masa en un tiempo dado  $t$ .

**Tabla 4.2. Modelos cinéticos  $f(\alpha)$  más comunes utilizados en el análisis termocinético y los valores correspondientes de  $n$  y  $m$  para su equivalencia con la función de Šesták-Berggren**

Modelo cinético	Símbolo	$f(\alpha)$	$n$	$m$
Difusión unidimensional	D1	$1/2\alpha^{-1}$	0	-1
Difusión bidimensional	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	0,441	-1,002
Difusión tridimensional (Ecuación de Jander)	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3}/[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	0,933	-1,011
Nucleación aleatoria seguida de crecimiento instantáneo de núcleos (primer orden)	F1	$1-\alpha$	1,000	0
Nucleación aleatoria y crecimiento de núcleos a través de diferentes modelos de nucleación y crecimiento de núcleos (Ecuación de Avrami Erofeev, $n \neq 1$ )	$An$	$n(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-1/n}$	A2: 0,807 A3: 0,751 A4: 0,725	0,515 0,695 0,787
Reacción controlada por límite de fase unidimensional (orden cero)	F0	1	0	0
Reacción controlada por límite de fase bidimensional (cilindro contráctil)	R2	$(1-\alpha)^{1/2}$	0,500	0
Reacción controlada por límite de fase tridimensional (esfera contráctil)	R3	$(1-\alpha)^{2/3}$	0,666	0

El análisis termocinético del proceso se realizó utilizando métodos avanzados recomendados por el ICTAC [100–102], tales como análisis isoconversional de Friedman y Análisis Cinético Combinado (ACC) con el modelo flexible de Šesták-Berggren (SB),  $f(\alpha) = (1-\alpha)^n \alpha^m$  [97,104]. Las bases de ambos métodos provienen del reordenamiento de la Ecuación (4.2) y el ajuste lineal de un conjunto de datos experimentales obtenidos en diferentes programas de calentamiento. En el Anexo A se presenta una descripción teórica de todos métodos cinéticos mencionados.

Las curvas  $d\alpha/dt$  utilizadas en el análisis cinético se obtuvieron a partir de la primera derivada de las curvas de conversión en función del tiempo. La optimización del ACC con el modelo SB se realizó en un código de desarrollo propio utilizando el método Nelder-Mead con Python 3.9 [97]. De esta forma, se obtienen los valores de  $Ea$ ,  $A$ ,  $n$  y  $m$  que conducen a la mejor correlación lineal para todo el conjunto de gráficas  $\alpha-T$ .

La reconstrucción de las curvas  $\alpha-T$  y  $d\alpha/dt-t$  se realizó por la integración numérica de la Ecuación (4.2) con el método de Runge-Kutta de cuarto orden en el software THINKS [105].

### 4.3. Resultados y discusión

#### 4.3.1. Análisis térmico del NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> y comparación con datos bibliográficos

La Figura 4.1 muestra un análisis TG-DTG-DTA del NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> obtenida para 1 K/min. La curva DTA muestra dos picos endotérmicos aparentes superpuestos con mínimos bien definidos a 399 y 428 K. El primer pico se atribuye a la fusión de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> [106,107], mientras que el segundo pico corresponde a la gasificación del compuesto [13,57,99]. Según la curva termogravimétrica, la pérdida de masa comienza a partir de aproximadamente 343 K y conduce a la eliminación total de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>. La curva DTG muestra un único pico de pérdida de masa aparente que coincide con el segundo pico del DTA.

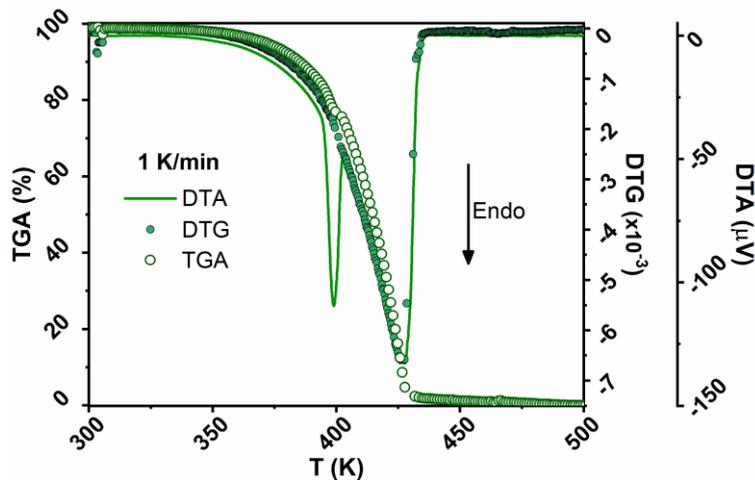
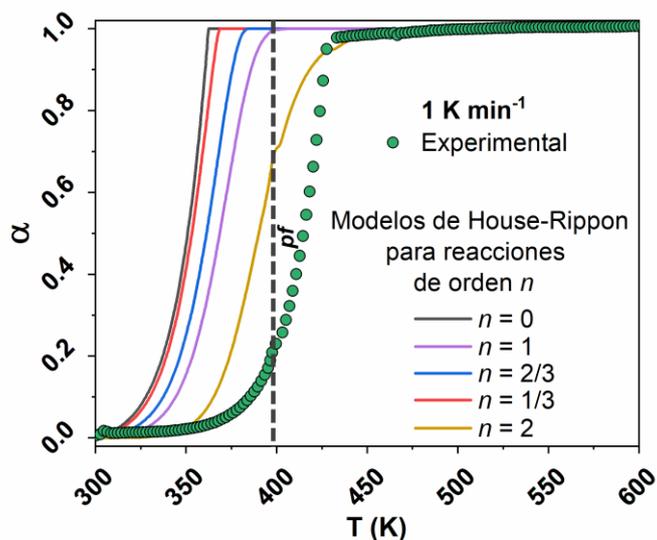


Figura 4.1. Análisis TG-DTG-DTA de la muestra NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>

Utilizando los tripletes cinéticos determinados por House y Rippon (Tabla 4.1), las curvas  $\alpha$ - $T$  se construyen mediante la integración numérica de la Ecuación (4.4), considerando una velocidad de calentamiento de 1 K/min. Las curvas obtenidas se comparan con la curva experimental para evaluar la idoneidad de los modelos. La Figura 4.2 presenta los resultados.

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-Ea/RT}(1 - \alpha)^n \quad (4.4)$$



**Figura 4.2. Comparación de la curva  $\alpha$ - $T$  experimental (1 K/min) y las reconstruidas a partir de los tripletes cinéticos de House y Rippon**

En la Figura 4.2 se puede observar que las curvas  $\alpha$ - $T$  experimentales no concuerdan con las curvas obtenidas con los tripletes cinéticos de House y Rippon. Esto podría deberse a las limitaciones inherentes del método utilizado para el análisis cinético. Como se mencionó anteriormente, la ICTAC ha desaconsejado el uso de un único programa de calentamiento para la determinación cinética, ya que muchos métodos permiten obtener buenos ajustes lineales de los datos para más de un modelo [103,108]. Además, el análisis de House y Rippon se limita únicamente a reacciones de orden  $n$ . Por supuesto, los autores posiblemente se vieron limitados en su enfoque por el equipamiento y las metodologías disponibles en esos años. Como House informó apropiadamente: es tentador suponer que el uso de métodos más nuevos producirá parámetros cinéticos más confiables que los métodos más antiguos [109]. Estos resultados muestran que la obtención de un modelo cinético predictivo aproximado sobre la estabilidad térmica del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  ha sido un desiderátum hasta el momento.

#### 4.3.2. Análisis termogravimétrico e isoconversional

La Figura 4.3 muestra el análisis termogravimétrico no isotérmico del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  obtenido entre 300 y 600 K para diferentes velocidades de calentamiento. La Figura 4.3 (a) presenta las curvas

de pérdida de masa, mientras que 4.3 (b) muestra las curvas  $da/dt$ .

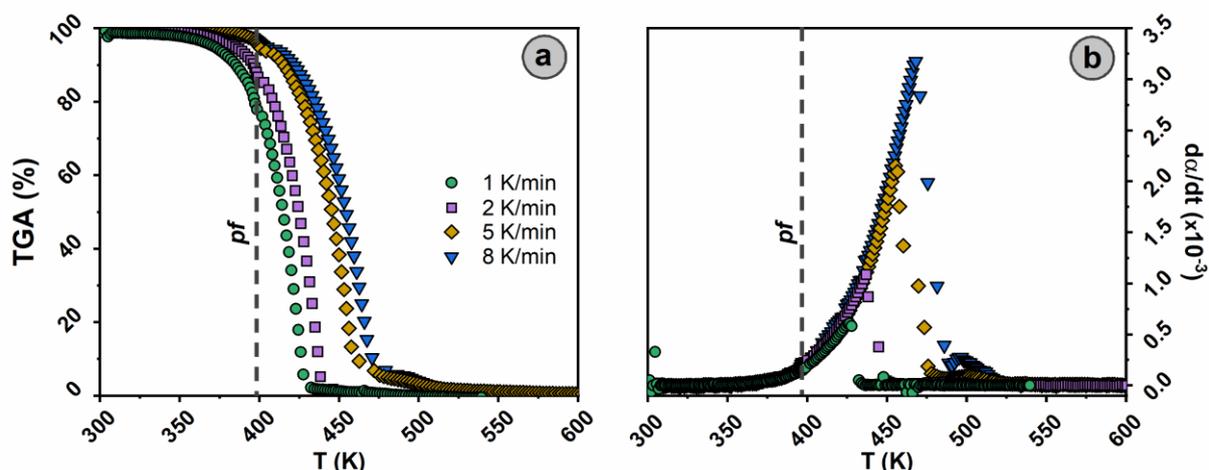


Figura 4.3. Pérdidas de masa del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (a) y  $da/dt$  en función de la temperatura (b)

La inspección visual de las curvas de la Figura 4.3 muestra un evento aparente predominante que comienza alrededor de 343 K en todos los casos. Las curvas de velocidad muestran una tendencia exponencial que conduce a un pico pronunciado que, luego del máximo, decae rápidamente. Además, no se observan cambios significativos en la tendencia de las curvas con la fusión del material. Otros autores han observado esta forma de pico como una característica de los procesos de sublimación/evaporación [110–113].

El análisis isoconvensional de Friedman puede realizarse para aproximar la  $Ea$ , y detectar e identificar posibles etapas múltiples en la gasificación de compuestos mientras aumenta su conversión. Los resultados obtenidos para el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se presentan en la Figura 4.4.

Los valores de  $Ea_\alpha$  en función de  $\alpha$  muestran tres posibles etapas en el proceso. Entre 0,2 a 0,86, el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  es líquido para todas las curvas y las  $Ea_\alpha$  son relativamente constantes, con un valor promedio de  $66 \pm 3$  kJ/mol. Además, puede observarse que las  $Ea_\alpha$  para valores de  $\alpha < 0,2$  son mayores que en estado líquido. Sin embargo, para conversiones entre 0,03 y 0,2 el material puede encontrarse en estado líquido o sólido dependiendo de la velocidad de calentamiento empleada (ver Figura 4.3), por lo que estos valores no permiten estimar la energía de activación de la gasificación en estado sólido. Para valores de  $\alpha$  superiores a 0,87, se observa una caída

marcada de la energía de activación isoconversional. Estas desviaciones pueden ocurrir en algunos líquidos para altas conversiones debido a la disminución del área superficial al final del proceso (formación de gotas en el fondo de la cápsula) [114]. Este efecto será discutido en las secciones posteriores de este capítulo.

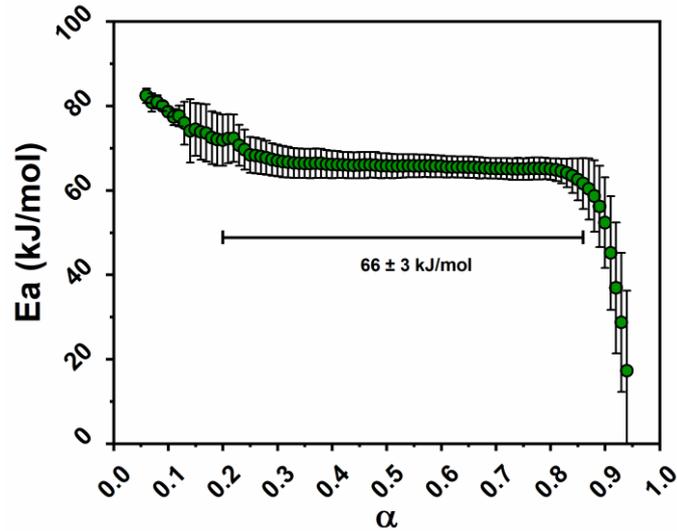


Figura 4.4. Energía de activación en función de  $\alpha$  obtenida mediante análisis isoconversional de Friedman

#### 4.3.4. Análisis cinético combinado diferenciado para estados sólido y líquido

Los datos termogravimétricos se dividieron según la temperatura del *pf* y se analizaron por separado mediante ACC. Para ello, se utilizó el modelo SB en ambos estados para evitar suposiciones y detectar posibles desviaciones del modelo ideal, Ecuación (4.5) y (4.6). Un enfoque similar se utilizó con éxito en [115,116].

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_{sol} e^{\frac{-Ea_{sol}}{RT}} (1 - \alpha)^n \alpha^m; \quad T < T_{pf} \quad (4.5)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_{liq} e^{\frac{-Ea_{sol}}{RT}} (1 - \alpha)^n \alpha^m; \quad T \geq T_{pf} \quad (4.6)$$

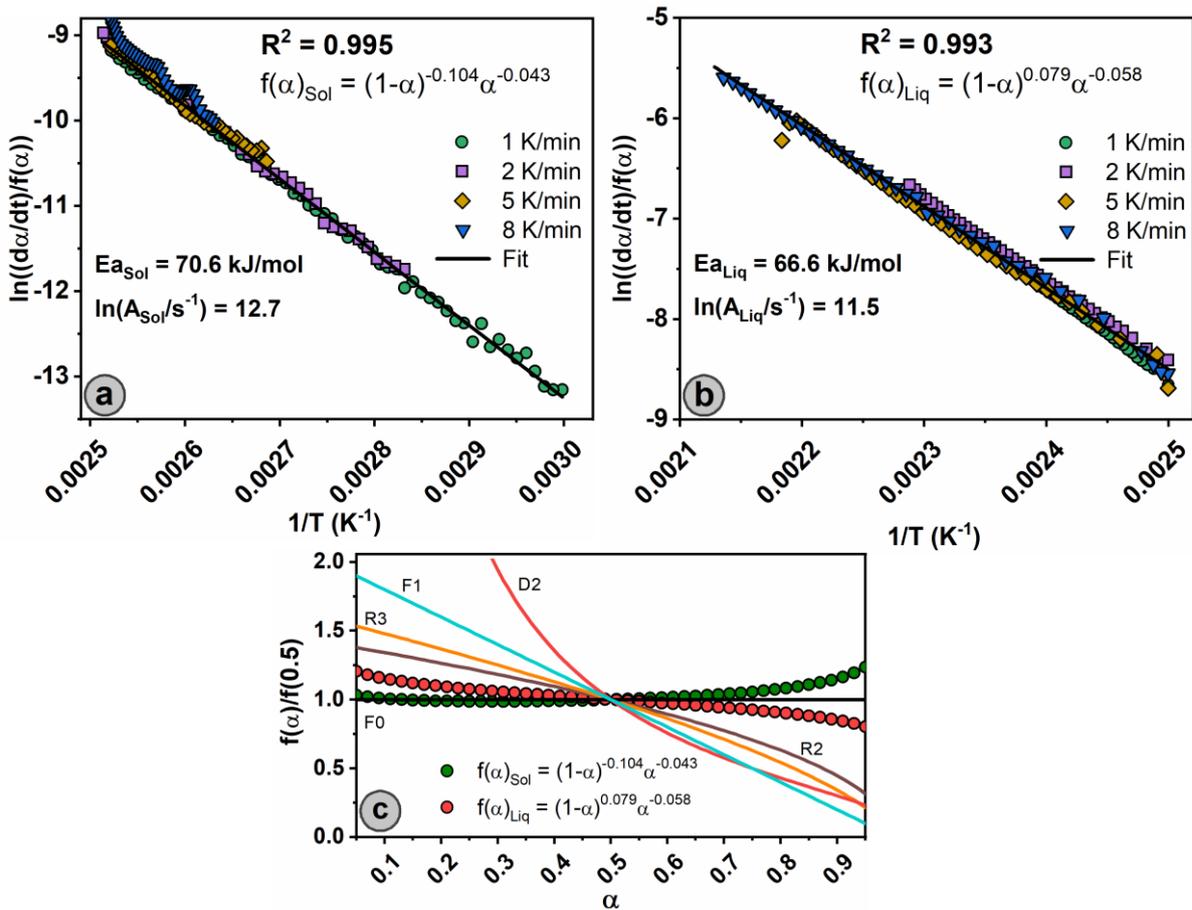


Figura 4.5. ACC diferenciado para los estados sólido (a) y líquido (b), y gráficos  $f(\alpha)/f(0,5)$  de los modelos obtenidos

Como puede observarse en la Figura 4.5 (a), se obtiene un buen ajuste para el estado sólido con  $f(\alpha)_{sol} = (1 - \alpha)^{-0,104} \alpha^{-0,043}$  que conduce a una  $Ea_{sol} = 71,3 \pm 0,4 \text{ kJ/mol}$  y  $\ln(A_{sol}/s^{-1}) = 12,8 \pm 0,1$ . Por otro lado, en la Figura 4.5 (b) se obtiene un modelo  $f(\alpha)_{liq} = (1 - \alpha)^{0,079} \alpha^{-0,058}$  para el estado líquido conduce con una  $Ea_{liq} = 66,6 \pm 0,5 \text{ kJ/mol}$  y un  $\ln(A_{liq}/s^{-1}) = 11,5 \pm 0,1$ . El  $Ea_{liq}$  está muy cerca del valor obtenido por el método isoconversional de Friedman, y  $Ea_{sol}$  es mayor como se esperaba.

De acuerdo con la Figura 4.5 (c), ambos procesos se corresponden con el modelo de orden cero (F0). Para conversiones altas en estado líquido, las líneas se desvían del modelo F0 hacia los modelos R2 (cilindro de contracción) o R3 (esfera de contracción) [97,114]. La velocidad de un proceso de orden cero es proporcional al área de superficie libre de la sustancia condensada, determinada en este caso por la sección transversal circular de la cápsula. Cuando la interfase

líquida llega al fondo de la cápsula, se descompone en pequeñas gotas individuales, donde tanto el área de la superficie libre como la velocidad disminuyen al aumentar la conversión, como se esquematiza en la Figura 4.6 [97,114]. Este efecto es evidente en la curva de velocidad de 5 y 8 K/min, donde se observa un segundo pico pequeño al final de la conversión. Otros sistemas que siguen el modelo de límite de fase unidimensional también muestran este comportamiento [97,105,114,117].

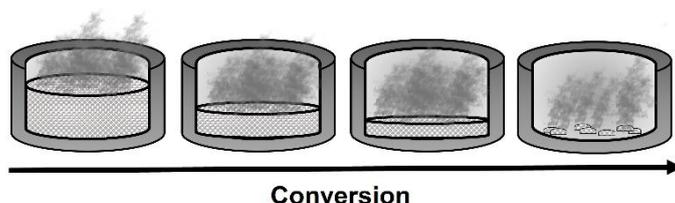


Figura 4.6. Esquema de evaporación/sublimación

El modelo F0 es una forma empírica adecuada para describir la velocidad de procesos de sublimación/vaporización [97,105,114]. Cabe señalar que la ACC dividida por el  $pf$  es adecuada para el sistema ya que ambos procesos siguen un modelo F0, prácticamente independiente de la conversión. Aquí, la velocidad de sublimación/vaporización es proporcional al área de la superficie expuesta (sección transversal de la cápsula) e inversamente proporcional a la masa inicial de la muestra. Por lo tanto,  $A_{sol}$  y  $A_{liq}$  absorberán estos efectos. Además, como se ha demostrado para procesos de sublimación o evaporación, tendremos que  $\Delta H \approx Ea$  [114,115].

Por lo tanto, los procesos estarían dominado por la liberación de moléculas de  $NH_4HF_2$  de la fase condensada a la gaseosa y no por la descomposición propuesta por otros autores (Ecuación (4.1)). De esta manera, el calentamiento del material intensifica el movimiento molecular y promueve la ruptura de los enlaces intermoleculares (cohesivos) que mantienen un compuesto en estado condensado [114]. Sin embargo, es importante considerar que dependiendo de la fuerza de los enlaces intermoleculares e intramoleculares, la evaporación y sublimación pueden estar acompañadas de descomposición [114].

### 4.3.5. Verificación y validación de modelos termocinéticos

Como se muestra en la Sección 4.3.1, los tripletes cinéticos obtenidos por House y Rippon para la gasificación  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  no concuerdan con los datos experimentales [99]. Por lo tanto, la verificación y validación de los parámetros obtenidos es de gran importancia y permite predecir el comportamiento del proceso. De esta manera, la estimación precisa de los parámetros cinéticos nos permite adaptar o controlar el proceso como se desee.

Los parámetros cinéticos obtenidos en la sección anterior pueden verificarse reconstruyendo las curvas  $\alpha$ - $T$  experimentales utilizadas en el análisis. Además, para demostrar la validez del modelo obtenido, se realizaron experimentos TGA en condiciones experimentales diferentes a las utilizadas en el análisis (3 y 8 K/min) y se predijeron empleando el modelo obtenido. Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran la comparación de las curvas experimentales con las predicciones obtenidas por integración numérica de la ecuación cinética general del proceso.

Los gráficos obtenidos muestran que las curvas reconstruidas y predichas concuerdan satisfactoriamente con los datos experimentales para el proceso global, tanto para el estado sólido como líquido. Este procedimiento permite demostrar la fiabilidad de los tripletes cinéticos obtenidos.

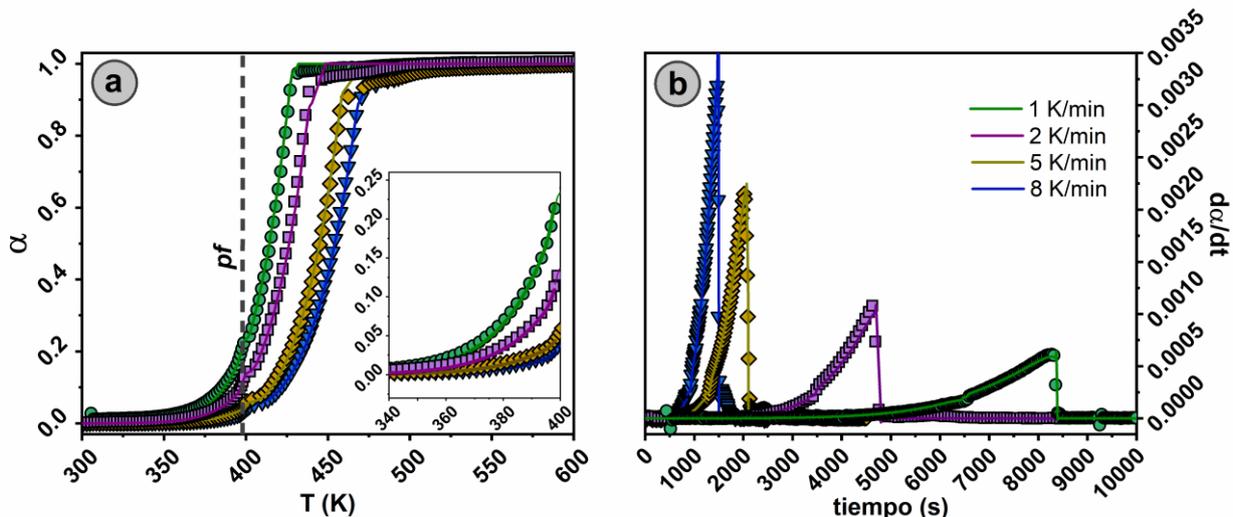


Figura 4.7. Gráfico comparativo de las curvas  $\alpha$ - $T$  (a) y  $d\alpha/dt$ - $t$  (b) experimental (línea discontinua) y reconstruida con los resultados obtenidos (línea continua)

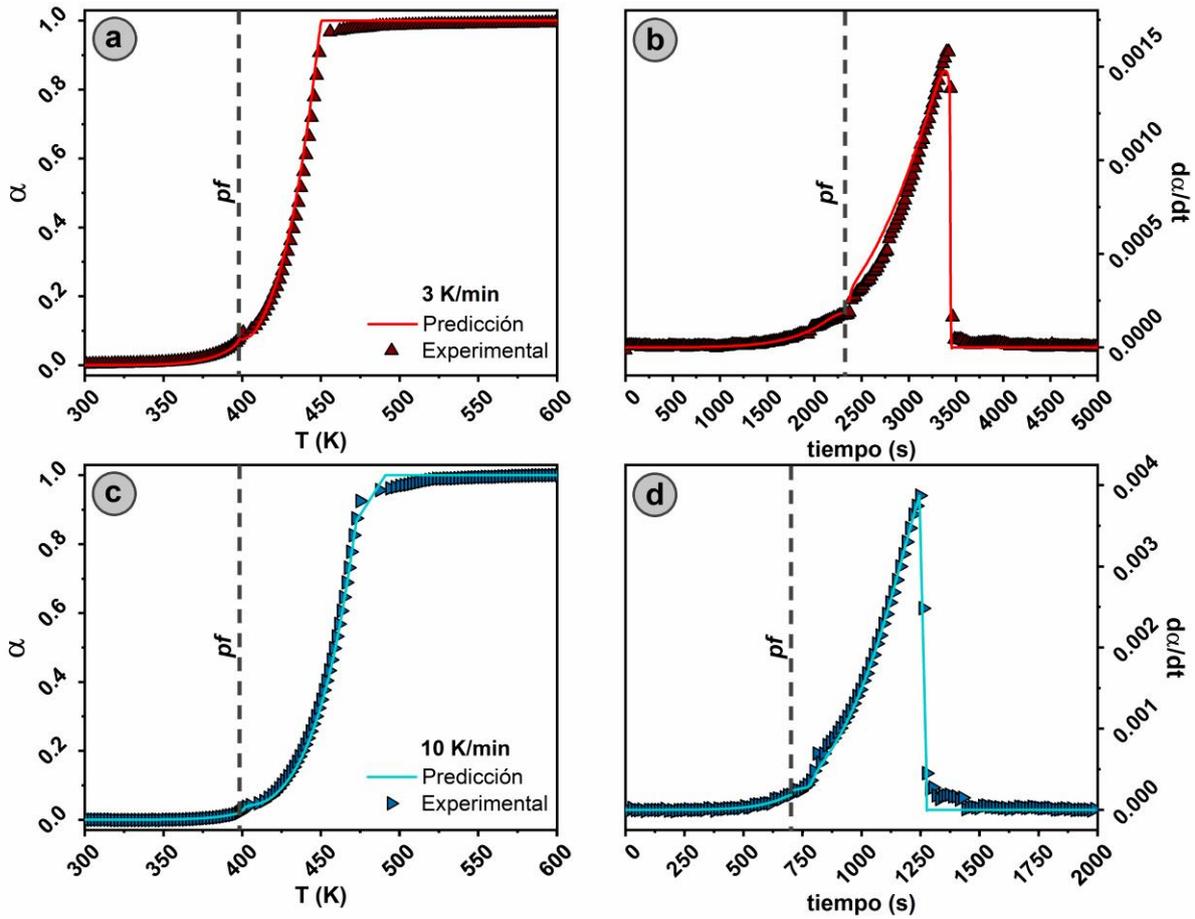
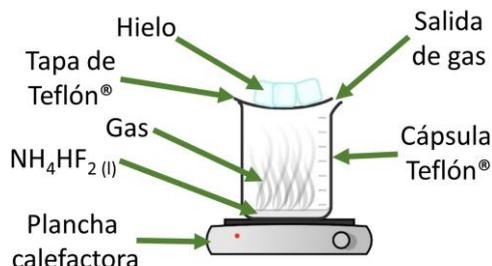


Figura 4.8. Gráfico comparativo de las curvas  $\alpha$ -T (a y c) y  $d\alpha/dt$ -t (b y d) experimental (línea discontinua) y predicha con los resultados obtenidos (línea continua)

#### 4.3.6. Análisis experimental del modelo de sublimación/vaporización

Aceptar el modelo F0, que implica sublimación/vaporización, implica considerar la formación de una nueva fase gaseosa del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . La alta probabilidad de corrosión en los detectores de equipos avanzados (cromatografía de gases, espectrometría de masas, FTIR) impide el análisis de los gases liberados durante el proceso térmico. Sin embargo, se propuso un experimento simple para respaldar la posibilidad de sublimación/vaporización del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . El experimento consistió en calentar lentamente 1 g de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  hasta 433 K durante una hora y condensar los gases liberados en la zona fría del sistema. Un esquema del experimento se presenta en la Figura 4.9.

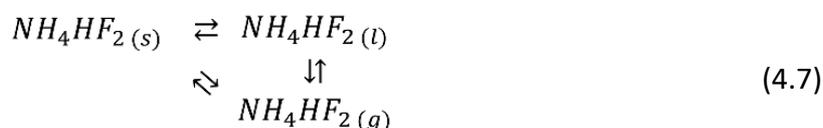


**Figura 4.9. Sistema experimental para corroborar el modelo de sublimación/evaporación**

La Figura 4.10 (a) muestra el estado inicial de la muestra en el reactor, mientras que las Figuras 4.10 (b) y (c) muestra el reactor y la tapa al final del proceso de gasificación del material. Los cristales formados en la cubierta exhiben hábitos dendríticos y en forma de aguja, similares a los observados en la caracterización de  $NH_4HF_2$  en el Capítulo II. Las Figuras 4.10 (d) y (e) presentan el difractograma y espectro FTIR comparativos, respectivamente, del  $NH_4HF_2$  reactivo y el sólido condensado obtenido.

Los resultados muestran que el material condensado está compuesto únicamente por  $NH_4HF_2$ , según la resolución de las técnicas. Dado que se determinó que el proceso sigue un modelo F0 y que, los compuestos inicial y final son los mismos, el gas liberado sería  $NH_4HF_2$ . Los tamaños de cristalita de las familias (201), (130) y (240) son 787, 605 y 559 Å, respectivamente, mientras que las microdeformaciones son 0,229, 0,261 y 0,198%, respectivamente. El sólido muestra cristalitas más pequeños e isotrópicos, generados por la lenta condensación y solidificación en la zona fría.

Estos resultados permiten corroborar que la reacción está dominada por la sublimación/vaporización. Además, debe tenerse en cuenta una nueva fase del  $NH_4HF_2$ , hasta ahora desconocida. El esquema de reacción propuesto para el proceso térmico se presenta en la Ecuación (4.7). Por supuesto, como se mencionó anteriormente, esto no implica que procesos de descomposición minoritaria puedan acompañar el proceso.



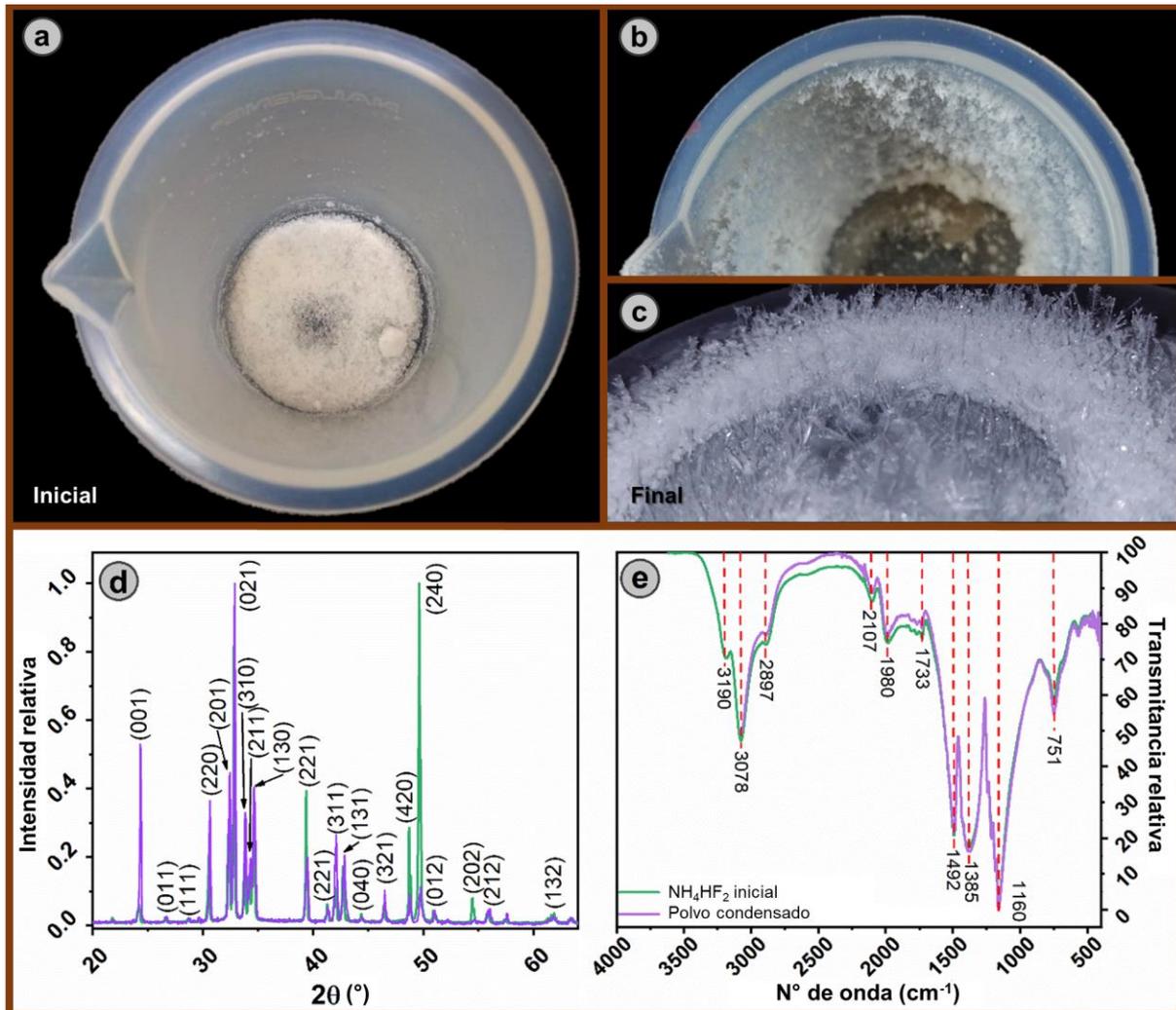


Figura 4.10. Resultados obtenidos en el sistema de sublimación-evaporación-condensación

#### 4.4. Conclusiones parciales

En este capítulo se presenta un análisis termocinético de la gasificación  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . En el mismo, se analizó el comportamiento térmico del material mediante termogravimetría no isotérmica entre 298 y 600 K en atmósfera de nitrógeno. Se utilizó el análisis isoconversional de Friedman y el análisis cinético combinado para obtener los parámetros cinéticos que describen el proceso.

Además, los modelos cinéticos reportados en la bibliografía fueron reconstruidos por integración numérica y comparados con nuestros resultados experimentales. De esta manera, se corroboró que estos modelos no se ajustan ni describen adecuadamente el proceso de gasificación  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

El análisis térmico indicó que la gasificación de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  comienza a 343 K, aproximadamente para 1 K/min. Las características termocinéticas de la gasificación de este compuesto se estudiaron mediante el método isoconversional de Friedman y el análisis cinético combinado para el estado sólido y líquido. Los resultados muestran que ambos procesos siguen un modelo F0 con  $E_{a_{\text{Sol}}} = 71,3$  kJ/mol y  $\ln(A_{\text{Sol}}/s^{-1}) = 12,8$  para el estado sólido, y  $E_{a_{\text{Liq}}} = 66,6$  kJ/mol y  $\ln(A_{\text{Liq}}/s^{-1}) = 11,5$  para el estado líquido.

El modelo F0 indica que los procesos están dominados por sublimación y vaporización, respectivamente. Este fenómeno fue corroborado mediante un experimento simple de condensación de gases, demostrando que el gas liberado se condensa como  $\text{NH}_4\text{HF}_2(\text{s})$ . De esta manera, el modelo obtenido y el ensayo de condensación indicaron que la gasificación está dominada por la formación de una nueva fase,  $\text{NH}_4\text{HF}_2(\text{g})$ , desconocida hasta ahora.

#### 4.5. Bibliografía

- [1] L.P. Demyanova, V.S. Rimkevich, A.S. Buynovskiy, Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method, *J. Fluor. Chem.* 132 (2011) 1067–1071. doi:10.1016/j.jfluchem.2011.06.003.
- [2] D.D. Thorat, B.M. Tripathi, D. Sathiyamoorthy, Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride, *Hydrometallurgy*. 109 (2011) 18–22. doi:10.1016/j.hydromet.2011.05.003.
- [3] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, Y.N. Malovitskii, L.P. Dem'yanova, I. V. Girenko, Fluoride processing of non-bauxite ores, *Russ. J. Appl. Chem.* 82 (2009) 6–11. doi:10.1134/S1070427209010029.
- [4] A.A. Andreev, A.N. D'yachenko, R.I. Kraidenko, Fluorination of beryllium concentrates with ammonium fluorides, *Russ. J. Appl. Chem.* 81 (2008) 178–182. doi:10.1007/s11167-008-2004-0.
- [5] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, I. V. Girenko, T.Y. Eranskaya, Integrated fluoride processing of kyanite concentrates, *Russ. J. Non-Ferrous Met.* 55 (2014) 344–349. doi:10.3103/s1067821214040142.
- [6] M.J. O'Hara, C.M. Kellogg, C.M. Parker, S.S. Morrison, J.F. Corbey, J.W. Grate, Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis, *Chem. Geol.* 466 (2017) 341–351. doi:10.1016/j.chemgeo.2017.06.023.
- [7] A. Mukherjee, A. Awasthi, S. Mishra, N. Krishnamurthy, Studies on fluorination of  $\text{Y}_2\text{O}_3$

by  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , *Thermochim. Acta.* 520 (2011) 145–152. doi:10.1016/j.tca.2011.03.032.

[8] A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodríguez, Low-temperature lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ : Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks, *Chem. Eng. Res. Des.* 167 (2021) 73–83. doi:10.1016/j.cherd.2020.12.023.

[9] V. Singh, V.C. Srivastava, Hazardous maize processing industrial sludge: Thermo-kinetic assessment and sulfur recovery by evaporation-condensation technique, *J. Hazard. Mater.* 424 (2022) 127477. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.127477.

[10] A.C. Resentera, A. Perejón, M.R. Esquivel, L.A. Pérez-Maqueda, M.H. Rodríguez, Thermal behavior of ammonium fluorosilicates complexes: Obtaining and kinetic analysis, *Chem. Eng. Res. Des.* 182 (2022) 490–501. doi:10.1016/j.cherd.2022.04.021.

[11] H.-Q. Cao, L. Jiang, Q.-L. Duan, D. Zhang, H.-D. Chen, J.-H. Sun, An experimental and theoretical study of optimized selection and model reconstruction for ammonium nitrate pyrolysis, *J. Hazard. Mater.* 364 (2019) 539–547. doi:10.1016/j.jhazmat.2018.10.048.

[12] J.E. House, C.S. Rippon, A TG study of the decomposition of ammonium fluoride and ammonium bifluoride, *Thermochim. Acta.* 47 (1981) 213–216. doi:10.1016/0040-6031(81)85108-8.

[13] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta.* 520 (2011) 1–19. doi:10.1016/j.tca.2011.03.034.

[14] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favregeon, N. Koga, E. Moukhina, L.A. Pérez-Maqueda, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, *Thermochim. Acta.* 689 (2020) 178597. doi:10.1016/j.tca.2020.178597.

[15] S. Vyazovkin, K. Chrissafis, M.L. Di Lorenzo, N. Koga, M. Pijolat, B. Roduit, N. Sbirrazzuoli, J.J. Suñol, ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations, *Thermochim. Acta.* 590 (2014) 1–23. doi:10.1016/j.tca.2014.05.036.

[16] R. Ebrahimi-Kahrizsangi, M.H. Abbasi, Evaluation of reliability of Coats-Redfern method for kinetic analysis of non-isothermal TGA, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 18 (2008) 217–221. doi:10.1016/S1003-6326(08)60039-4.

[17] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, P.E. Sánchez-Jiménez, Combined kinetic analysis of solid-state reactions: A powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism, *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 12456–12462. doi:10.1021/jp064792g.

[18] N. V. Muravyev, N. Koga, D.B. Meerov, A.N. Pivkina, Kinetic analysis of overlapping multistep thermal decomposition comprising exothermic and endothermic processes: thermolysis of ammonium dinitramide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 3254–3264. doi:10.1039/C6CP08218A.

[19] A.J.C. White, C.W.F.T. Pistorius, Melting curve and high-pressure polymorphism of

NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, *J. Solid State Chem.* 4 (1972) 195–198. doi:10.1016/0022-4596(72)90105-3.

[20] L. Erdey, S. Gál, G. Liptay, Thermoanalytical properties of analytical-grade reagents, *Talanta*. 11 (1964) 913–940. doi:10.1016/0039-9140(64)80128-4.

[21] A.C. Resentera, G.D. Rosales, M.R. Esquivel, M.H. Rodríguez, Thermal and structural analysis of the reaction pathways of  $\alpha$ -spodumene with NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>, *Thermochim. Acta.* 689 (2020) 178609. doi:10.1016/j.tca.2020.178609.

[22] P.E. Sánchez-Jiménez, M. del R. Rodríguez-Laguna, L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, Comments on “Pyrolysis kinetics of biomass from product information” (*Applied Energy* 110 (2013) 1–8) regarding the inability to obtain meaningful kinetic parameters from a single non-isothermal curve, *Appl. Energy*. 125 (2014) 132–135. doi:10.1016/j.apenergy.2014.03.034.

[23] J.E. House, A comparison of sample-to-sample variation in kinetic parameters obtained by different methods, *Thermochim. Acta.* 47 (1981) 379–382. doi:10.1016/0040-6031(81)80119-0.

[24] J.R. Prado, S. Vyazovkin, Activation energies of water vaporization from the bulk and from laponite, montmorillonite, and chitosan powders, *Thermochim. Acta.* (2011). doi:10.1016/j.tca.2011.06.005.

[25] N. Sbirrazzuoli, S. Vecchio, A. Catalani, Isoconversional kinetic study of alachlor and metolachlor vaporization by thermal analysis, *Int. J. Chem. Kinet.* 37 (2005) 74–80. doi:10.1002/kin.20054.

[26] M. Sušeska, M. Rajiř, S. Matečič-Mušan, S. Zeman, Z. Jalový, Kinetics and heats of sublimation and evaporation of 1,3,3-trinitroazetidina (TNAZ), *J. Therm. Anal. Calorim.* 74 (2003) 853–866. doi:10.1023/B:JTAN.0000011017.65451.96.

[27] J. Selvakumar, V.S. Raghunathan, K.S. Nagaraja, Sublimation kinetics of scandium  $\beta$ -diketonates, *J. Therm. Anal. Calorim.* 100 (2010) 155–161. doi:10.1007/s10973-009-0167-4.

[28] S. Vyazovkin, Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes, 2015. doi:10.1007/978-3-319-14175-6.

[29] V.G. Kiselev, N. V. Muravyev, K.A. Monogarov, P.S. Griбанov, A.F. Asachenko, I. V. Fomenkov, C.F. Goldsmith, A.N. Pivkina, N.P. Gritsan, Toward reliable characterization of energetic materials: interplay of theory and thermal analysis in the study of the thermal stability of tetranitroacetimidic acid (TNAA), *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 29285–29298. doi:10.1039/C8CP05619F.

[30] A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodríguez, New insights into the thermal behavior and stability of ammonium bifluoride: non-isothermal thermokinetic analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2023). doi:10.1007/s10973-023-12054-y.

[31] D. Zhou, E.A. Schmitt, G.G.Z. Zhang, D. Law, C.A. Wight, S. Vyazovkin, D.J.W. Grant, Model-free treatment of the dehydration kinetics of nedocromil sodium trihydrate, *J. Pharm. Sci.* 92 (2003) 1367–1376. doi:10.1002/jps.10400.



## CAPÍTULO V

### ANÁLISIS TÉRMICO Y MICROESTRUCTURAL DE LAS VÍAS DE REACCIÓN DE $\alpha$ -ESPODUMENO CON $\text{NH}_4\text{HF}_2$

---

#### 5.1. Introducción

En general, las reacciones en fase sólida que emplean sales fundidas como agente o medio de reacción, presentan amplios desafíos para comprender su naturaleza y comportamiento ante la estimulación térmica. En particular, las reacciones que involucran el procesamiento de minerales con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  presentan gran disparidad en el estudio de los rangos de temperatura empleados. Las técnicas de análisis térmico y de caracterización de sólidos ofrecen una buena herramienta para la evaluación y comprensión de los fenómenos implicados en dichos procesos.

En este capítulo se presenta el análisis térmico, estructural y microestructural de las vías de reacción del  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Para ello, se analizó el comportamiento térmico de la mezcla  $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$  y los subproductos  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial simultáneo (TG-DTA). Además, se realizó un estudio estructural y microestructural (tamaño de cristalita y deformación del parámetro de celda) de los productos sólidos generados en diferentes etapas del proceso de calentamiento mediante análisis de difracción de rayos X (DRX), con el fin de determinar las reacciones involucradas en este proceso y los rangos de temperatura en que éstas ocurren.

#### 5.2. Experimental

##### 5.2.1. Reactivos

La caracterización del mineral  $\alpha$ -espodumeno (74-149  $\mu\text{m}$ ) y el agente fluorante  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  utilizados en el desarrollo experimental del capítulo fue descrita en el Capítulo III.

## 5.2.2. Procedimiento experimental

### 5.2.2.1. Preparación de mezclas $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$

El mineral se mezcló con un exceso de agente fluorante en un mortero durante 5 minutos y se colocó en un crisol de platino para su análisis. El exceso de bifluoruro de amonio se calculó en función de la cantidad de Si contenido en el mineral, empleando una relación molar Si: $\text{NH}_4\text{HF}_2$  de 2:17,5.

### 5.2.2.2. Análisis térmico

*Paso 1:* El análisis térmico se realizó mediante TG-DTA empleando  $\sim 10$  mg de muestra en una cápsula de platino en el rango de 25 a 400°C. Las muestras se estudiaron a velocidades de calentamiento de 1, 2 y 5°C/min en un caudal de 20 mL/min de nitrógeno. Las curvas DTG se obtuvieron a partir la derivada primera de las curvas termogravimétricas obtenidas experimentalmente.

*Paso 2:* Una vez identificadas las posibles etapas del proceso térmico de la mezcla  $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$ , a partir de las curvas TG-DTA, se realizaron ensayos térmicos con una cantidad mayor de masa para identificar las fases presentes en los productos de cada una de ellas mediante DRX. Los ensayos se realizaron en la estufa descrita en el Capítulo II Sección 2.7, a temperaturas inferiores y superiores a los picos identificados en el análisis TG-DTA. Para ello, se colocaron 18 g de mezcla  $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$  en crisoles de platino y se calentó a una velocidad de 1°C/min. Una vez que se alcanzó la temperatura seleccionada, la muestra se mantuvo isotérmica durante 1 hora, con la finalidad de asegurar una transferencia de calor uniforme a través de la masa de mezcla. Al finalizar el tiempo de reacción, el crisol se enfrió rápidamente a temperatura ambiente fuera del equipo para su posterior caracterización.

En la Figura 5.1 se esquematiza el procedimiento experimental realizado.

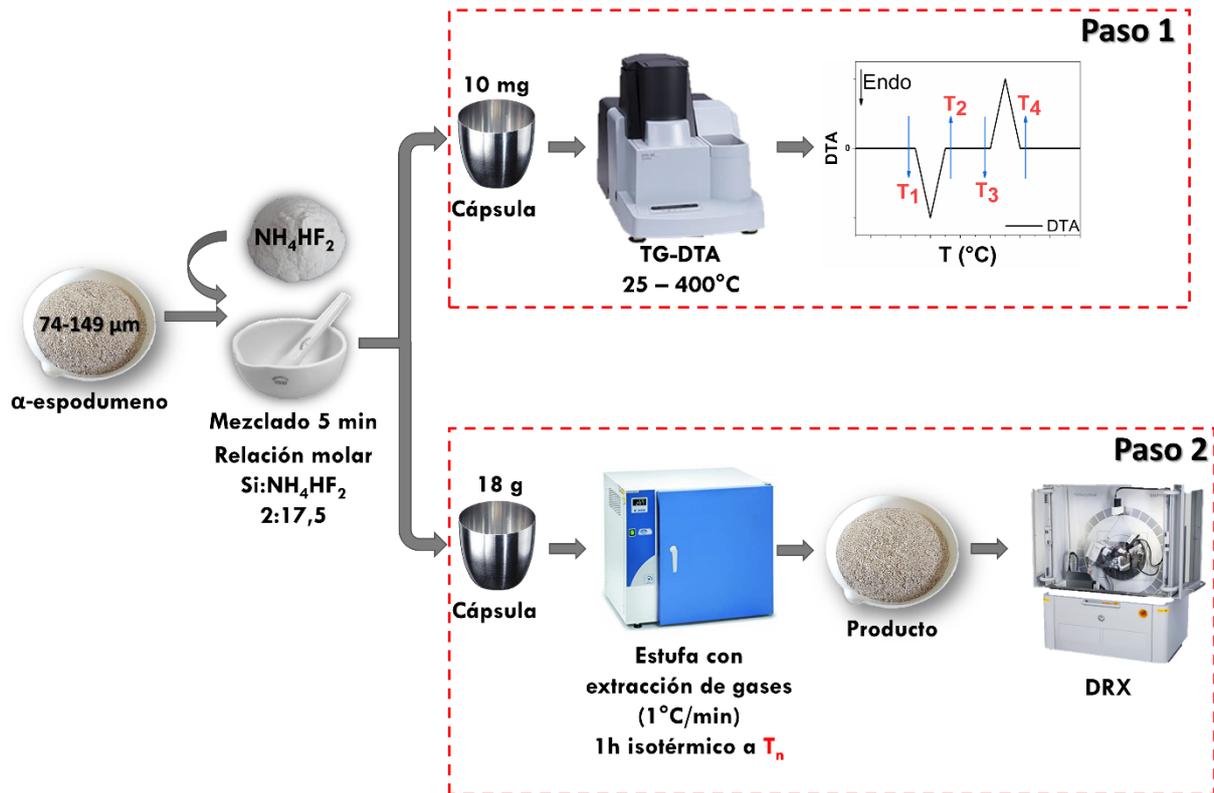


Figura 5.1. Esquema del procedimiento experimental

En este capítulo se reportan los rangos de temperatura media de cada proceso, siendo el error promedio  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

### 5.2.2.3. Preparación y análisis de la mezcla sintética $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

De acuerdo con la bibliografía,  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  son algunos de los principales subproductos del tratamiento térmico de silicatos con bifluoruro de amonio [10,61,62,118]. Sin embargo, la evolución térmica de estos compuestos no ha sido estudiada a bajas velocidades de calentamiento. Por lo tanto, con el fin de determinar el comportamiento térmico de estos complejos, se aisló la mezcla sólida  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  según el siguiente método: se calcinó una mezcla de  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  (74 y 149  $\mu\text{m}$ )  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en una relación molar  $\text{Si}:\text{NH}_4\text{HF}_2$  de 1:18 a  $150^\circ\text{C}$  durante dos horas en atmósfera de aire [10,119,120]. Luego, los productos se lixiviaron durante 30 minutos con agua destilada, según la solubilidad de los fluorosilicatos de amonio (130 g/L), con agitación magnética a 330 rpm [55,121]. Finalmente, se filtró y el lixiviado fue

evaporado a temperatura ambiente para obtener la muestra sólida.

El análisis térmico de la mezcla sintética  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  se llevó a cabo mediante TG-DTA en las mismas condiciones descritas en la Sección 2.2.2, *Paso 1*.

### 5.3. Resultados y discusión

#### 5.3.1. Análisis térmico de la fluoración de $\alpha$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ con $\text{NH}_4\text{HF}_2$

La Figura 5.2 muestra las curvas TG-DTG-DTA de los tratamientos térmicos de la mezcla  $\alpha$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$  entre 25 y 400°C para velocidades de calentamiento 1 (a), 2 (b) y 5°C/min (c).

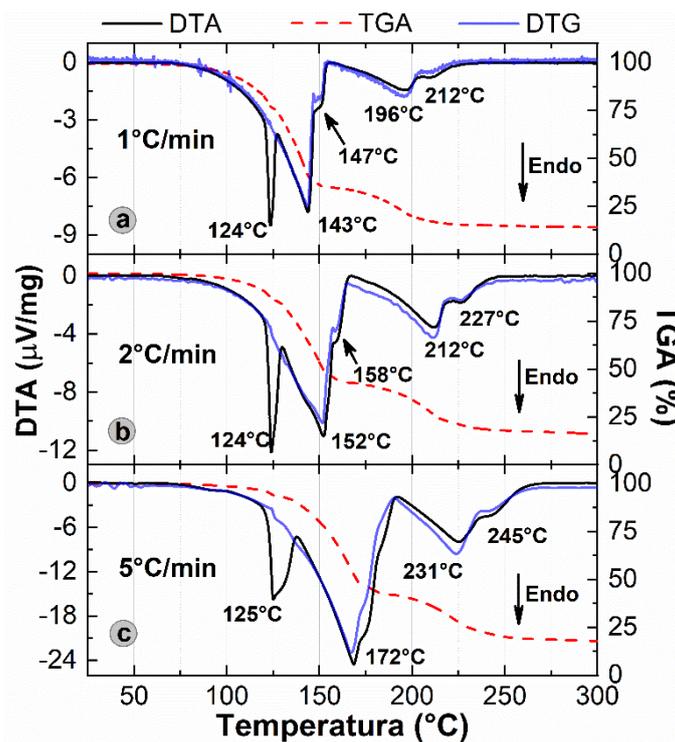


Figura 5.2. Análisis de TG-DTG-DTA de la mezcla  $\alpha$ -  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$  entre 25 y 300°C, para velocidades de calentamiento de 1 (a), 2 (b) y 5°C min (c)

En la Figura 5.2 (a) se observan cinco etapas endotérmicas aparentes entre 25 y 400°C según la curva DTA. Además, los eventos 2 a 5 corresponden directamente a los picos de la curva DTG,

lo que implica que están asociados a reacciones de pérdida de masa. En este rango de temperatura, el mineral espodumeno no se descompone ni modifica estructuralmente [122], mientras que el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  tiene solo dos eventos endotérmicos (Figura 4.1, Capítulo IV). Esto indica que hay cambios en la composición de la mezcla de  $\alpha$ -espodumeno/ $\text{NH}_4\text{HF}_2$  debido a la interacción entre ambos.

A  $124^\circ\text{C}$  se observa un primer pico delgado en la curva DTA, que se puede atribuir al punto de fusión del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , como se indicó en la Sección 4.3.1 del Capítulo IV. El segundo evento es más amplio y su mínimo se encuentra a  $143^\circ\text{C}$ , coincidente con la sublimación/evaporación del bifluoruro de amonio analizada en el Capítulo IV. En el rango de temperatura de  $124$  a  $147^\circ\text{C}$ , hay un cambio en la pendiente de la curva TGA que indica un aumento en la velocidad de pérdida de masa hasta el 38,69%. De esta manera, la interacción entre el mineral y el agente fluorante debe producirse en este rango de temperatura, antes de que el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se evapore por completo. El tercer pico se presenta a  $150^\circ\text{C}$  como un hombro a la derecha del pico anterior, el cual no ha sido informado en la literatura. El siguiente evento comienza a  $152^\circ\text{C}$  con un mínimo a los  $196^\circ\text{C}$ , mientras que el mínimo del sexto pico se observa a  $210^\circ\text{C}$ , parcialmente superpuesto con el anterior. Las pérdidas de masa de estos eventos corresponden al 17,30 y 6,13% en los rangos de  $153$  a  $203^\circ\text{C}$  y  $203$  a  $400^\circ\text{C}$ , respectivamente. Estos eventos tienen perfiles de pérdida de masa similares a los reportados por otros autores para la sublimación de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  y la descomposición de  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , respectivamente [62,74,75]. Sin embargo, estos procesos ocurren a temperaturas considerablemente más bajas que las reportadas en la literatura, de  $320^\circ\text{C}$ , aproximadamente. Esto se analizará con mayor detalle en las secciones posteriores de este capítulo.

La curva DTA correspondiente a la Figura 5.2 (b) muestra que el proceso ocurre en cinco etapas endotérmicas aparentes, cuyos mínimos están en  $124$ ,  $152$ ,  $158$ ,  $212$  y  $227^\circ\text{C}$ . En la Figura 5.2 (c) se observan cuatro eventos endotérmicos amplios y pronunciados, con mínimos a  $125$ ,  $172$ ,  $231^\circ\text{C}$  y un hombro a  $245^\circ\text{C}$ . Para ambas figuras, las etapas endotérmicas, excepto la fusión de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , corresponden directamente a eventos de pérdida de masa en la curva DTG. A medida que aumenta la velocidad de calentamiento, el sistema se aleja del equilibrio como se observa al comparar las Figuras 5.2 (a), (b) y (c). Entonces, las curvas TG-DTG-DTA se ven afectadas y las reacciones ocurren a temperaturas más altas, incluso algunas comienzan a superponerse. Por ello, el estudio a bajas velocidades de calentamiento permite aclarar las diferentes vías en las que tiene lugar el proceso de fluoración.

### 5.3.2. Análisis del comportamiento térmico de la mezcla $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

En el rango de temperatura de 140 a 400°C de la Figura 5.2 (a), los resultados obtenidos indican que los perfiles de pérdida de masa podrían coincidir con la descomposición y sublimación de los complejos  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , respectivamente, aunque a temperaturas más bajas que las reportadas en la bibliografía [9,10,61,62,72]. Por ello, se aisló una mezcla  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  con el fin determinar sus posibles reacciones a bajas velocidades de calentamiento.

La Figura 5.3 muestra el difractograma de la mezcla  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  obtenida después de la evaporación. La mezcla está constituida por  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  (PDF 01-073-1504) y  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (PDF 01-074-0944).

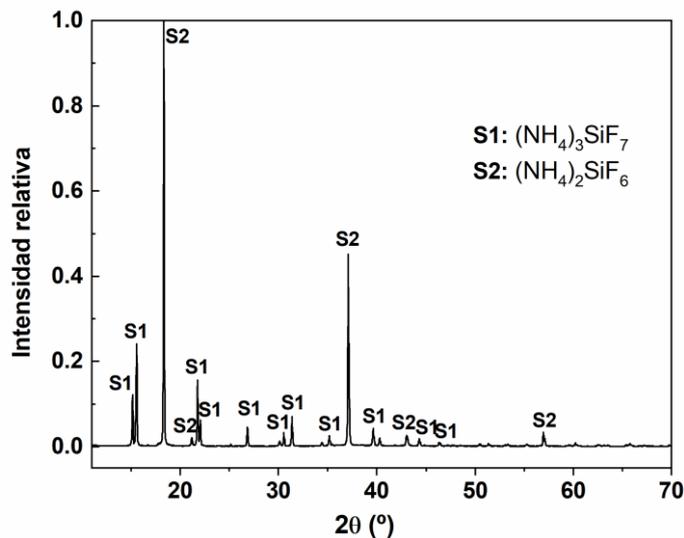


Figura 5.3. Difractograma de la mezcla  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

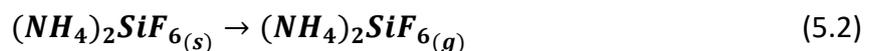
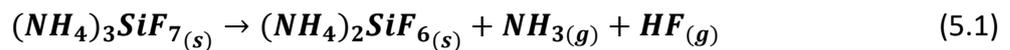
Los parámetros microestructurales de ambas fases se resumen en la Tabla 5.1. Estos valores indican que ambas fases poseen un alto grado de cristalinidad con bajos valores de microdeformación. Esto se debe al hecho de que la cristalización tuvo lugar en condiciones cercanas al equilibrio durante un tiempo prolongado. Se observa además que el desarrollo de ambas fases no fue isotrópico, según los tamaños de cristalita de cada familia de planos. Esto es más evidente para la fase  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  cuyo sistema cristalino es cúbico.

Las curvas TG-DTG-DTA de la mezcla  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  a  $1^\circ\text{C}/\text{min}$  se presentan en la Figura 5.4. En ellas se observan dos eventos endotérmicos con valores mínimos en  $150$  y  $216^\circ\text{C}$ , respectivamente. Ambos se corresponden con las dos pérdidas de masa y los picos DTG. El primer pico comienza alrededor de  $128^\circ\text{C}$  y se debería a la descomposición de  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  en  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Este evento ocurre en una etapa generando  $\text{NH}_{3(g)}$  y  $\text{HF}_{(g)}$  según la Ecuación (5.1) [62,119]. El segundo pico comienza alrededor de  $159^\circ\text{C}$  y se completa a  $227^\circ\text{C}$ , aproximadamente. Este evento conduce a la eliminación total de la muestra debido a la sublimación de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  según la reacción (5.2). Este proceso permite explicar las posibles contribuciones de estas transformaciones al cuarto y sexto picos de la Figura 5.2 (a). Estas temperaturas de reacción son considerablemente más bajas que las reportadas en la literatura, de  $204$  y  $320^\circ\text{C}$ , respectivamente [9,10,61,62,72]. Esto también estaría asociado al aumento del tiempo de reacción del sólido por unidad de temperatura y a la mejora en la transferencia de calor para velocidades de calentamiento bajas.

Tabla 5.1. Parámetros microestructurales de las fases  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Compuesto (GE)	hkl	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$D$ ( $\pm 10 \text{ \AA}$ )	$s$ ( $\pm 0,05 \%$ )
$(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ ( $P4/mbm$ )	110	15,549	3340	0,190
	200	22,033	2075	0,180
	201	26,830	2550	0,130
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ( $Fm\bar{3}m$ )	111	18,327	2175	0,210
	222	37,090	> 5000	0,030
	400	43,037	1040	0,145

\*GE: Grupo espacial



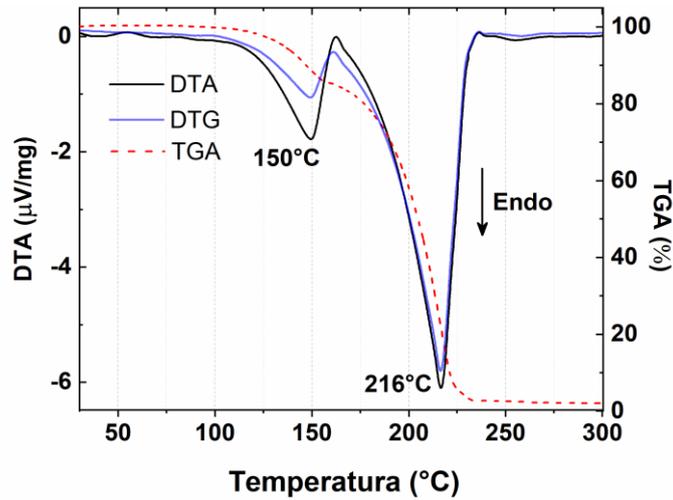


Figura 5.4. TG-DTG-DTA de la mezcla  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  a  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

### 5.3.3. Caracterización de productos de fluoración de $\alpha$ -espodumeno con $\text{NH}_4\text{HF}_2$

Se llevó a cabo un análisis DRX de los productos del tratamiento térmico a diferentes temperaturas para investigar las reacciones involucradas en el proceso de fluoración. Por lo tanto, las muestras se analizaron a temperaturas anteriores y posteriores a los eventos observados en la curva DTA de la Figura 5.2 (a). Luego, se identificaron y analizaron las principales características de los productos.

La Figura 5.5 muestra los difractogramas correspondientes a las mezclas  $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$  obtenidas por tratamiento térmico a  $110$  (a),  $138$  (b) y  $150^\circ\text{C}$  (c). Además, los parámetros microestructurales obtenidos para cada fase se resumen en la Tabla 5.2.

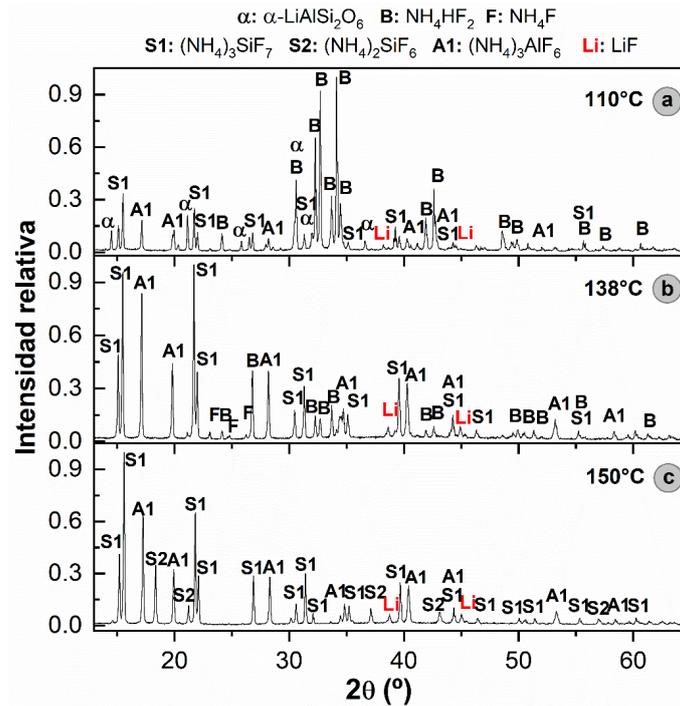


Figura 5.5. Difractogramas de los productos obtenidos por tratamiento térmico de las mezclas  $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$  a 110 (a), 138 (b) y 150°C (c)

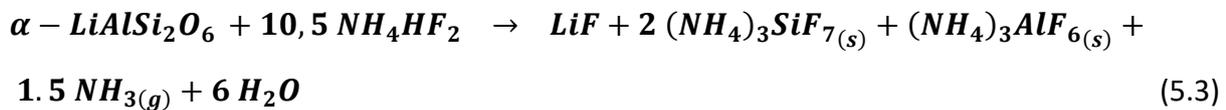
En la Figura 5.5 (a) puede observarse en el difractograma la presencia de los reactivos iniciales,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y  $\alpha$ -espodumeno, y la formación de tres nuevas fases,  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  (PDF 01-076-0117) y  $\text{LiF}$  (PDF 01-078-1217). En la misma puede denotarse, además, una fuerte disminución de la intensidad relativa de los picos de difracción correspondientes a  $\alpha$ -espodumeno, con respecto a la muestra mineral inicial (Figura 3.3). La presencia de las materias primas indica que la reacción no se completa a 110°C.

Según la curva DTA (Figura 5.2 (a)), la interacción comenzaría cerca de los 78°C, temperatura a la cual el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se encuentra aún en estado sólido. Teniendo en cuenta los productos obtenidos y los datos bibliográficos, se propone la Ecuación (5.3) como reacción de fluoración del sistema  $\alpha$ -espodumeno/ $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , donde la pérdida de masa en este rango podría asociarse a la formación de  $\text{NH}_3(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  [9,10,60–62,72,118].

Tabla 5.2. Parámetros microestructurales de las fases sólidas obtenidas a 110, 138 y 150°C

Compuesto (GE)	hkl	$2\theta$ (°)	$D$ ( $\pm 10$ Å)			$s$ ( $\pm 0,05$ %)		
			110°C	138°C	150°C	110°C	138°C	150°C
$\alpha$ -LiAlSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (C2/c)	110	14,480	3330			0,205		
	$\bar{1}11$	21,125	2525			0,165		
NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> (Pman)	001	24,285	1270	2260		0,220	0,150	
	021	32,430	3060	140		0,095	0,150	
NH <sub>4</sub> F (P6 <sub>3</sub> mc)	002	24,425		850			0,285	
	101	26,220		960			0,245	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SiF <sub>7</sub> (P4/mbm)	110	15,700	3205	2225	1954	0,215	0,245	0,265
	200	21,880	2260	2250	1495	0,150	0,170	0,220
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (F $\bar{4}$ 3m)	111	17,330	1865	1230	1360	0,255	0,320	0,300
	220	28,370	1705	1235	1460	0,155	0,170	0,170
LiF (Fm $\bar{3}$ m)	111	38,730	<10	490	700		0,280	0,210
	200	44,995	<10	770	750		0,170	0,175
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (Fm $\bar{3}$ m)	111	18,340			1410			0,275
	222	37,105			1370			0,140

\*GE: Grupo espacial. \*\* $2\theta$  (°) aproximado.



La Figura 5.5 (b) muestra los patrones de difracción correspondientes a las fases  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{F}$  (PDF 01-071-2107),  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  y  $\text{LiF}$ . La presencia de la fase  $\alpha$ -espodumeno no fue detectada dentro de los límites de resolución de la técnica DRX, lo que podría indicar que a temperaturas superiores al punto de fusión del agente fluorante, la reacción se completa en las condiciones estudiadas. La presencia de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  se debería a que, a esta temperatura el agente fluorante posee un comportamiento de líquido iónico con pocos enlaces de hidrógeno, al enfriar rápidamente la muestra fuera del equilibrio, solidifica formando mezclas de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  para estabilizar el producto final. La Figura 5.5 (c) muestra los patrones de difracción correspondientes a los productos  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  y  $\text{LiF}$ . La formación de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  permite corroborar que alrededor cerca de los 150°C se produce la descomposición de  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  según la reacción (5.3). Las fases  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  no se detectan a esta temperatura

para los límites de resolución de la técnica DRX, lo que indicaría que el agente fluorante que no ha reaccionado se elimina por evaporación.

Según los valores obtenidos en la Tabla 5.2, a  $110^\circ\text{C}$ , el tamaño de cristalita del pico 110 de  $\alpha$ -espodumeno disminuye levemente hasta  $3330 \text{ \AA}$ , mientras que el de  $\bar{1}11$  disminuye considerablemente. Este hecho indica que la estructura no sufre una reacción isotrópica, lo que es consistente considerando que la estructura monoclinica del mineral tiene el eje  $c$  con un desarrollo diferente a los demás. El  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  muestra un crecimiento preferencial para la familia de planos 001 respecto al 021, probablemente debido a que cerca del punto de fusión del mismo se aceleran los procesos de difusión, se eliminan los bordes entre granos y se desarrollan algunos dominios cristalinos. Las fases  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  y  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  tienen un alto crecimiento cristalino porque se generan a partir de los procesos de difusión favorecidos por el bifluoruro de amonio en estado líquido. Para la fase  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , los tamaños de las cristalitas evolucionan isotrópicamente con la temperatura, de acuerdo con el crecimiento de un sistema cristalino cúbico. La fase  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  se forma de manera no isotrópica, donde el parámetro  $D$  disminuye al aumentar la temperatura debido a la formación de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . El  $\text{LiF}$  tiene un tamaño de cristalita bajo, dado que su desarrollo cristalino no se vería favorecido por la difusión a  $110^\circ\text{C}$  y también porque es un componente minoritario. Al aumentar la temperatura, se observa un aumento gradual de  $D$  para esta fase, isotrópico, característico del crecimiento del dominio en equilibrio en un sistema cúbico.

La Figura 5.6 (a) muestra la presencia de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  y  $\text{LiF}$ , y la ausencia de la fase  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ . Además, se puede observar un aumento notable en la intensidad de las líneas de difracción de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . El difractograma de la Figura 5.6 (b) muestra las fases  $\alpha$ -espodumeno,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  (PDF 01-083-2416),  $\text{AlF}_{1.5}\text{H}_{2.25}\text{O}_{1.875}$  (PDF 01-074-0940) y  $\text{LiF}$ . La formación de  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  puede atribuirse a la descomposición de  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , informada por Shinn y col. y Hu y col. de acuerdo con la Ecuación (5.4) [74,75]. La presencia de  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  se debe al hecho de que el tiempo de tratamiento térmico no es lo suficientemente largo para descomponer el compuesto por completo. En la fase  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  no se detecta a esta temperatura, debido a su sublimación total. Al haber disminuido las intensidades de los compuestos más cristalinos, como el hexafluorosilicato de amonio, se evidencian pequeñas cantidades de  $\alpha$ -espodumeno sin reaccionar. Además, la fase  $\text{AlF}_{1.5}\text{H}_{2.25}\text{O}_{1.875}$  podría deberse a la hidratación parcial de  $\text{AlF}_3$  formada por la descomposición de  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  [74,75]. Finalmente, las fases  $\alpha$ -espodumeno,  $\text{AlF}_3$

(PDF 01-084-1672) y  $\text{LiF}$  se pueden observar en la Figura 5.6 (c). En esta figura, la formación de  $\text{AlF}_3$  se observa como un producto de la descomposición total de  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$ . Esto está de acuerdo tanto con la Ecuación (5.5) como con un aumento considerable de la intensidad relativa de las líneas de difracción correspondientes al  $\text{LiF}$ . Como en la etapa anterior, la presencia de  $\alpha$ -espodumeno puede deberse a que el tiempo de tratamiento térmico no es lo suficientemente largo para completar la reacción del mineral durante la fluoración (78-145°C).

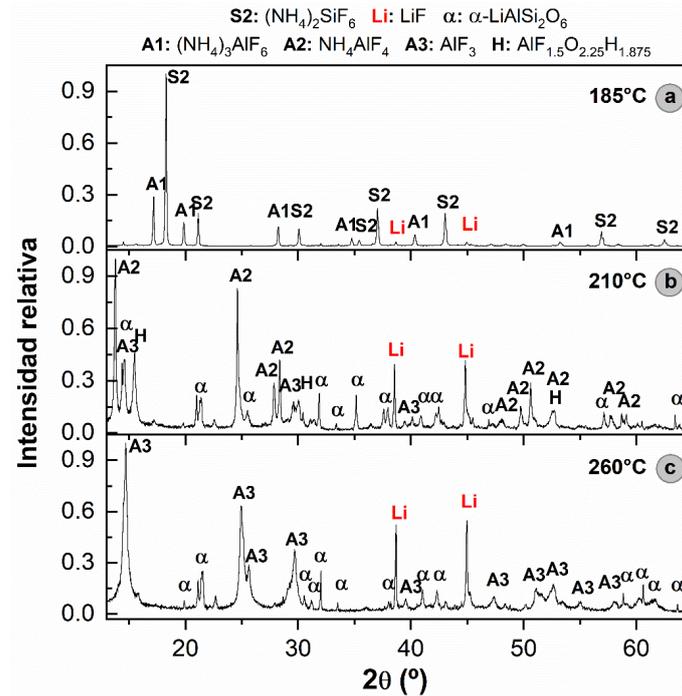
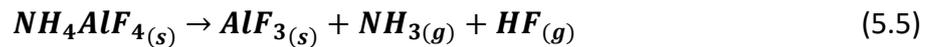


Figura 5.6. Difractogramas de los productos obtenidos por tratamiento térmico de las mezclas  $\alpha$ - $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6/\text{NH}_4\text{HF}_2$  a 185 (a), 210 (b) y 260°C (c)



**Tabla 5.3. Parámetros microestructurales de las fases sólidas obtenidas a 185, 210 y 260°C**

Compuesto (GE)	hkl	$2\theta$ (°)	D ( $\pm 10$ Å)			s ( $\pm 0,05$ %)		
			185°C	210°C	260°C	185°C	210°C	260°C
$(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ( $F\bar{4}3m$ )	111	17,330	2230			0,120		
	220	28,370	1260			0,020		
LiF ( $Fm\bar{3}m$ )	111	38,730	1755	1590	1755	0,110	0,120	0,110
	200	44,995	1230	1325	1160	0,120	0,115	0,125
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ( $Fm\bar{3}m$ )	111	18,340	2595			0,200		
	222	37,105	1905			0,110		
$\text{NH}_4\text{AlF}_4$ ( $I\bar{4}c2$ )	002	13,765	735			0,600		
	110	24,620	770			0,325		
$\text{AlF}_3$ ( $Cmcm$ )	110	14,690	<10	260		-		
	002	24,940	<10	240		-		

\*GE: Grupo espacial. \*\* $2\theta$  (°) aproximado.

Los parámetros microestructurales de las familias de planos hkl de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  se resumen en la Tabla 5.3. En la misma se observa que el tamaño de las cristalitas aumenta a medida que aumenta la temperatura en comparación con los observados a 150°C. A 210°C, se observa que el compuesto  $\text{NH}_4\text{AlF}_4$  el valor de  $D$  es más bajos que los de la fase que le da origen (Ecuación (5.4)); mientras que a 260°C, se observa un fenómeno similar en la formación de  $\text{AlF}_3$ . Esto podría deberse a la ruptura de los granos debido a la salida de gases durante las descomposiciones. Además, se observa un aumento en la cristalinidad del LiF a medida que aumenta la temperatura debido a la presencia de los procesos de difusión de los iones.

#### 5.4. Conclusiones parciales

El análisis térmico y microestructural de las vías de reacción de  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se realizó mediante análisis de TG-DTG-DTA y DRX. Los resultados obtenidos indican que la velocidad de calentamiento tiene una influencia notable sobre la temperatura a la que ocurren las diferentes reacciones. A bajas velocidades de calentamiento (1°C/min), la reacción entre el mineral y el agente fluorante comienza aproximadamente a unos 70°C y se completa cerca de los 150°C, generando LiF,  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NH}_3(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . El proceso se ve favorecido por la difusión del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en estado líquido, por encima de su punto de fusión (124°C). Luego, a medida

que la temperatura aumenta entre 130 y 156°C, el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  sin reaccionar es eliminado del sistema, debido a su evaporación, y el  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  comienza a transformarse en  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Finalmente, el  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  y  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  comienzan a sublimar y a descomponerse, respectivamente, entre 160 y 215°C. Los resultados de la caracterización indican que los productos finales son  $\text{LiF}$  y  $\text{AlF}_3$  a 300°C. En la Figura 5.7 se presenta un esquema completo de las reacciones propuestas para el proceso de fluoración del  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

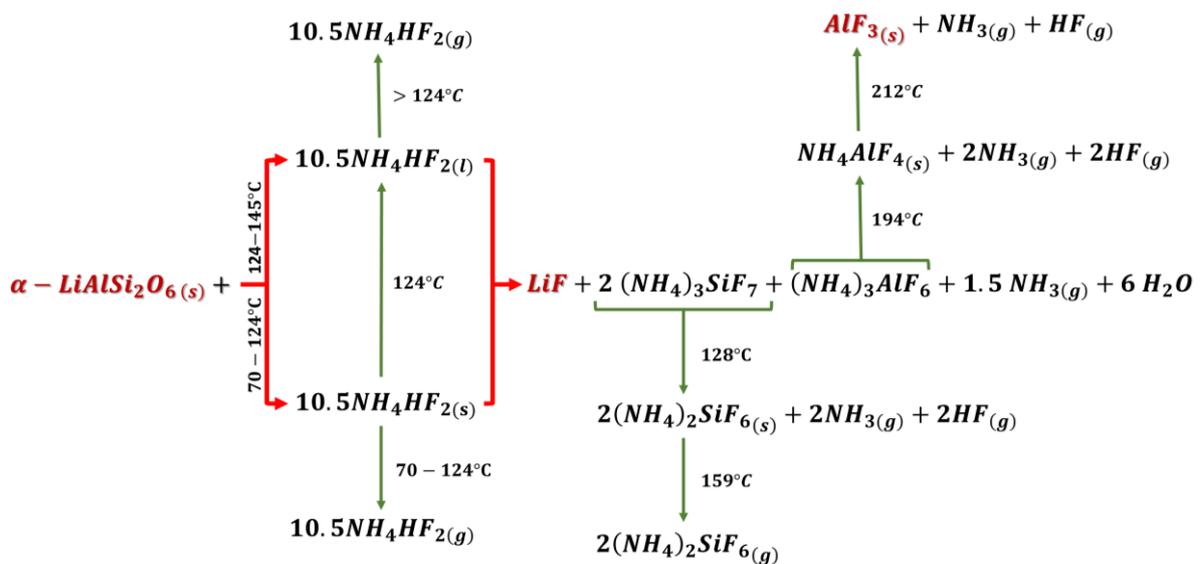


Figura 5.7. Esquema de las reacciones involucradas en el tratamiento térmico de  $\alpha\text{-LiAlSi}_2\text{O}_6$  con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

Es importante destacar que el proceso de sublimación/evaporación del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y la reacción entre este compuesto y el  $\alpha$ -espodumeno son dos eventos simultáneos en un rango limitado de temperatura. Por tanto, para incrementar la conversión del mineral es de gran importancia realizar una isoterma en el calentamiento en la etapa de fluoración. Esto permitiría incrementar la interacción entre el mineral y el bifluoruro de amonio en estado líquido y minimizar la evaporación del agente fluorante.

## 5.5. Bibliografía

- [1] A.A. Andreev, A.N. D'yachenko, R.I. Kraidenko, Fluorination of beryllium concentrates with ammonium fluorides, *Russ. J. Appl. Chem.* 81 (2008) 178–182. doi:10.1007/s11167-008-2004-0.
- [2] L.P. Demyanova, V.S. Rimkevich, A.S. Buynovskiy, Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method, *J. Fluor. Chem.* 132 (2011) 1067–1071. doi:10.1016/j.jfluchem.2011.06.003.
- [3] V.S. Rimkevich, I. V. Girenko, A.A. Pushkin, Study of fluoride processing of kyanite concentrates, *Russ. J. Appl. Chem.* 86 (2013) 1470–1477. doi:10.1134/S1070427213100029.
- [4] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, Y.N. Malovitskii, L.P. Dem'yanova, I. V. Girenko, Fluoride processing of non-bauxite ores, *Russ. J. Appl. Chem.* 82 (2009) 6–11. doi:10.1134/S1070427209010029.
- [5] A.M. Abdel-Rehim, Sintering of kaolinite with ammonium fluoride, *Thermochim. Acta.* 30 (1979) 127–139. doi:10.1016/0040-6031(79)85048-0.
- [6] E.G. Pinna, D.S. Suarez, G.D. Rosales, M.H. Rodriguez, Hydrometallurgical extraction of Al and Si from kaolinitic clays, *REM - Int. Eng. J.* 70 (2017) 451–457. doi:10.1590/0370-44672017700006.
- [7] J. Frayret, A. Castetbon, G. Trouve, M. Potin-Gautier, Solubility of  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  and  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  in acidic solutions, *Chem. Phys. Lett.* 427 (2006) 356–364. doi:10.1016/j.cplett.2006.06.044.
- [8] D.R. Lide, G. Baysinger, L.I. Berger, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2016. doi:10.1201/9781315380476.
- [9] A.A. Abdullah, H.C. Oskierski, M. Altarawneh, G. Senanayake, G. Lumpkin, B.Z. Dlugogorski, Phase transformation mechanism of spodumene during its calcination, *Miner. Eng.* 140 (2019) 105883. doi:10.1016/j.mineng.2019.105883.
- [10] X.W. Hu, L. Li, B.L. Gao, Z.N. Shi, H. Li, J.J. Liu, Z.W. Wang, Thermal decomposition of ammonium hexafluoroaluminate and preparation of aluminum fluoride, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 21 (2011) 2087–2092. doi:10.1016/S1003-6326(11)60977-1.
- [11] D.B. Shinn, D.S. Crocket, H.M. Haendler, The thermal decomposition of ammonium hexafluoroferrate(III) and ammonium hexafluoroaluminate. A new crystalline form of aluminum fluoride, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 1927–1933. doi:10.1021/ic50045a020.
- [12] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, Y.N. Malovitskii, T.Y. Eranskaya, I. V. Girenko, Integrated processing of kaolin concentrates using fluoride metallurgy, *Russ. J. Non-Ferrous Met.* 51 (2010) 113–118. doi:10.3103/s1067821210020070.
- [13] D.D. Thorat, B.M. Tripathi, D. Sathiyamoorthy, Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride, *Hydrometallurgy.* 109 (2011) 18–22. doi:10.1016/j.hydromet.2011.05.003.

- [14] M.J. O'Hara, C.M. Kellogg, C.M. Parker, S.S. Morrison, J.F. Corbey, J.W. Grate, Decomposition of diverse solid inorganic matrices with molten ammonium bifluoride salt for constituent elemental analysis, *Chem. Geol.* 466 (2017) 341–351. doi:10.1016/j.chemgeo.2017.06.023.

## CAPÍTULO VI

### EXTRACCIÓN DE LITIO A PARTIR DE $\alpha$ -ESPODUMENO CON $\text{NH}_4\text{HF}_2$ : ANÁLISIS DE LOS PARÁMETROS OPERATIVOS DEL TRATAMIENTO TÉRMICO, MODELADO Y OPTIMIZACIÓN

---

#### 6.1. Introducción

Con el fin de optimizar la extracción de Li mediante el tratamiento térmico de  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , en este capítulo se analizó el efecto de los parámetros operativos involucrados en el proceso. Para ello, se estudió la influencia de la temperatura de tratamiento térmico, tiempo de reacción y reacción molar  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Los parámetros operativos se investigaron mediante una estrategia univariada de dos niveles y, los resultados obtenidos, se modelaron utilizando mínimos cuadrados (MC) y redes neuronales artificiales (ANN, artificial neural network de sus siglas en inglés). Luego, los modelos obtenidos fueron comparados para obtener un modelo descriptivo y predictivo del sistema. Finalmente, el sistema fue optimizado utilizando metodología de la superficie de respuesta (MSR) mediante la función deseabilidad ( $D$ ).

#### 6.2. Materiales y métodos

##### 6.2.1. Reactivos

El mineral  $\alpha$ -espodumeno y el agente fluorante  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  utilizados para el desarrollo experimental del capítulo fueron descritos en el Capítulo III. Además, en las etapas hidrometalúrgicas del proceso se empleó agua destilada y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 98% (p/p), marca Anedra.

## 6.2.2. Procedimiento

### 6.2.2.1. Etapa de tratamiento térmico

Se prepararon mezclas  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$  de 18 g en proporciones molares entre 1:10,5 a 1:21, respectivamente. El mineral se mezcló en un mortero durante 5 min con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y, luego, las mezclas se colocaron en crisoles de aluminio dentro de la estufa. La etapa de tratamiento térmico se estudió con una velocidad de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  entre  $100$  y  $170^\circ\text{C}$  para tiempos de reacción de 60 a 120 min. Una vez cumplido este período, las muestras obtenidas se enfriaron y trituraron en un mortero durante 5 min. El sólido obtenido en esta etapa se denominó *Producto 1*. Un esquema del procedimiento se presenta en la Figura 6.1.

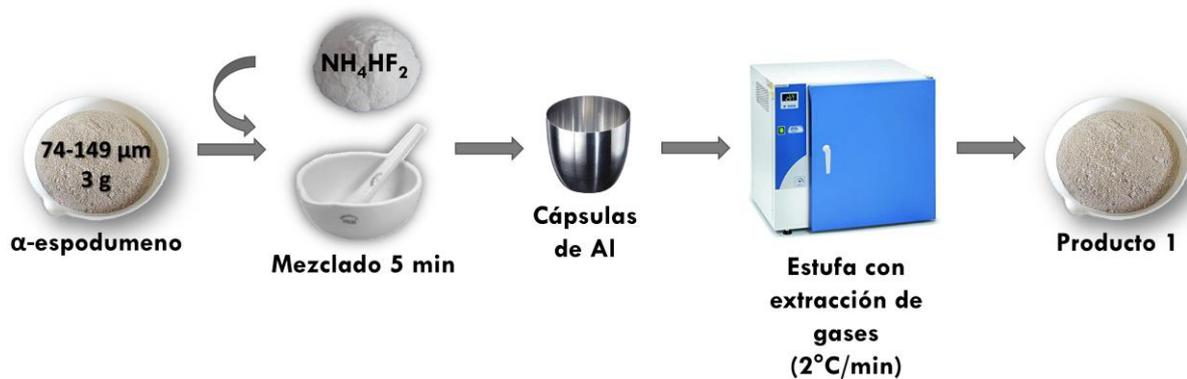


Figura 6.1. Esquema del procedimiento experimental de la etapa de tratamiento térmico

### 6.2.2.2. Etapas de lixiviación

Los productos obtenidos en la etapa de tratamiento térmico se separaron en dos pasos hidrometalúrgicos. En el *Paso 1*, el *Producto 1* se lavó con agua con una relación sólido/líquido de 126 g/L con el fin de eliminar el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  sin reaccionar y los fluorosilicatos de amonio generados debido a sus altas solubilidades (630 y 227 g/L, respectivamente) [13]. El sólido y el líquido separados en esta etapa se denominaron *Producto 2* y *Lixiviado 1*, respectivamente. Luego, en el *Paso 2*, el *Producto 2* se lixivió con 100 mL de una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% v/v para asegurar la disolución de todo el LiF obtenido en la etapa de tratamiento térmico [50]. El sólido

y el lixiviado, separados en este paso, se denominaron *Producto 3* y *lixiviado 2*, respectivamente. Ambos ensayos de lixiviación fueron realizados a temperatura ambiente durante 1 h con una velocidad de agitación de 330 rpm.

Los productos sólidos fueron secados y caracterizados mediante DRX. Mientras que el Li extraído fue determinado en los lixiviados de cada paso mediante fotometría de llama (FL). La extracción de Li de cada ensayo se cuantificó según la ecuación (6.1).

$$Li \text{ extraído (\%)} = \frac{Li_L}{Li_m} 100\% \quad (6.1)$$

donde  $Li_L$  es la cantidad de litio en el lixiviado y  $Li_m$  es la cantidad nominal de litio en la masa de mineral empleada. Un esquema de las etapas de lixiviación se presenta en la Figura 6.2.

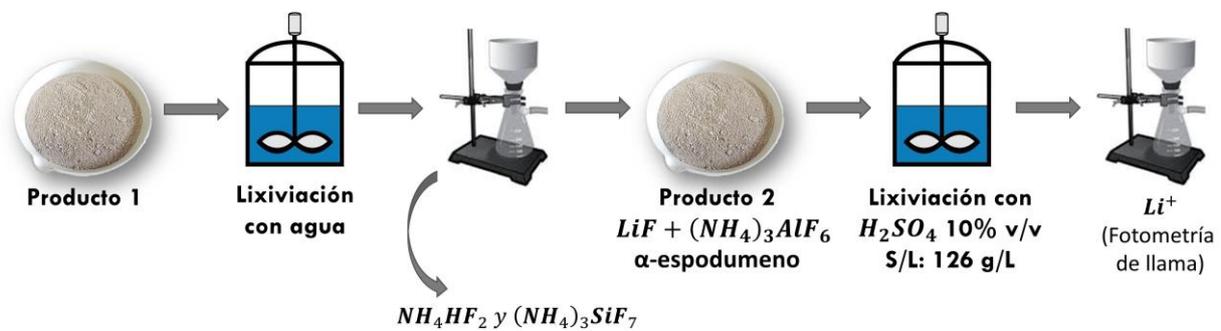


Figura 6.2. Esquema del procedimiento experimental de las etapas de lixiviación

### 6.2.3. Análisis de datos

La extracción de Li se estudió mediante una estrategia univariada de dos niveles. El efecto de la temperatura se analizó a dos niveles de tiempo y, luego, el efecto de la cantidad de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (por mol de  $\alpha$ -espodumeno) se estudió a dos niveles de temperatura. De acuerdo con la

construcción del diseño, se realizaron réplicas de los experimentos 8, 10, 12 y 14 ( $n = 2$ ). A continuación, se presentan los detalles del diseño experimental empleado:

**Tabla 6.1. Diseño experimental**

N° de experimento	<i>T</i> : Temperatura °C	<i>m</i> : Cantidad de $\text{NH}_4\text{HF}_2$ mol	<i>t</i> : Tiempo min
1	110	17,5	60
2	126	17,5	60
3	145	17,5	60
4	155	17,5	60
5	170	17,5	60
6	110	17,5	120
7	110	17,5	120
8	126	17,5	120
9	126	17,5	120
10	145	17,5	120
11	145	17,5	120
12	155	17,5	120
13	155	17,5	120
14	170	17,5	120
15	170	17,5	120
16	145	10,5	120
17	145	14,0	120
18	145	21,0	120
19	155	10,5	120
20	155	14,0	120
21	155	21,0	120

Los resultados obtenidos fueron analizados empleando MC, mediante la construcción de un diseño histórico en el software Design-Expert 12 [123]. Dado que el diseño experimental univariado de dos niveles no es un diseño experimental convencional para el modelado multivariado, no puede conocerse a priori si parámetros como leverage y/o rotabilidad del diseño son adecuados para el modelado. Por lo tanto, los datos fueron también modelados mediante ANN. Este análisis se realizó con MatLab SRO\_ANN, una herramienta no paramétrica de funciones de base radial (FBR) [124]. En general, para los casos en los que las respuestas son paramétricas, los modelos ANN y MC son muy similares y permiten verificarse mutuamente. De

esta manera, los resultados obtenidos por ambos modelos fueron comparados para obtener un modelo predictivo del sistema. Finalmente, las condiciones de extracción de Li fueron optimizadas utilizando  $D$  con Design-Expert 12. Una breve descripción de las herramientas MC, ANN y  $D$  fue presentada en el ANEXO B.

### 6.3. Resultados y discusión

La fluoración efectiva de  $\alpha$ -espodumeno y la evaporación de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  son dos eventos relativamente simultáneos en un rango limitado de temperaturas, entre 100 y 170°C, aproximadamente [13]. Por lo tanto, pequeños cambios en los parámetros operativos de este sistema complejo, tienen una influencia significativa en la extracción del Li contenido en el mineral. A continuación, se presentan el análisis univariado de dos niveles, el modelado del sistema y la optimización de la extracción de Li.

#### 6.3.1. Análisis univariado de dos niveles

Los resultados del análisis univariado de dos niveles para la extracción de Li se muestran en la Figura 6.3.

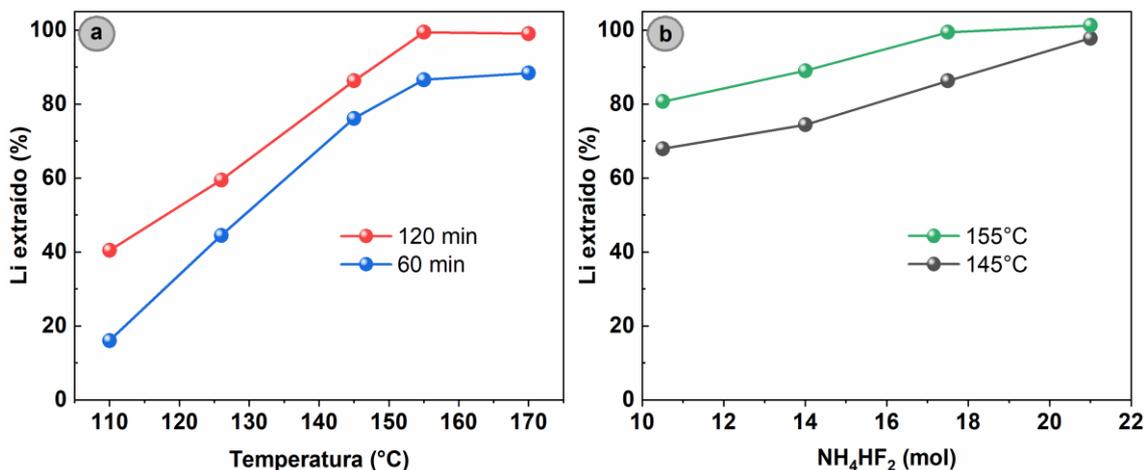


Figura 6.3. Influencia de la temperatura a 60 (línea azul) y 120 min (línea roja) para mezclas de  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en relación molar 1:17,5 (a). Efecto de la cantidad de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  a 145 (línea gris) y 155°C (línea verde) para un tiempo de reacción de 120 min (b)

La Figura 6.3 (a) muestra la influencia de la temperatura de reacción a 60 (línea azul) y 120 min (línea roja), para mezclas de  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en relación molar 1:17,5, respectivamente. Los resultados indican que la temperatura y el tiempo afectan la extracción de Li. Las extracciones mínimas son obtenidas a  $110^\circ\text{C}$ , lo que se debería a que la reacción es incompleta cuando el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se encuentra aún en estado sólido [13]. Por encima de  $124^\circ\text{C}$ , el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se funde y se comporta como un potente agente fluorante, lo que puede observarse como una mejora en la eficiencia de extracción con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico [9]. Además, a medida que aumenta el tiempo de reacción, aumentan las extracciones para todas las temperaturas investigadas. Los mejores resultados de 86 y 99% se obtuvieron para  $145$  y  $155^\circ\text{C}$ , respectivamente, y tiempos de reacción de 120 min. Además, como se observó en el TGA del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (Figura 4.2, Capítulo IV), a temperaturas superiores a  $160^\circ\text{C}$  el agente fluorante que no ha reaccionado se evapora totalmente, por lo que las extracciones de litio no aumentan [13,116].

Para asegurar que la cantidad de agente fluorante sea suficiente para reaccionar con toda de la masa el mineral, se analizó la relación molar de  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . En la Figura 6.3 (b) se presenta el efecto de la relación molar a  $145$  (línea gris) y  $155^\circ\text{C}$  (línea verde) para un tiempo de reacción de 120 min. En las curvas puede observarse que el aumento en la cantidad de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  tiene un efecto importante en el proceso de extracción de Li. El aumento de la relación molar permite aumentar el gradiente de concentración, facilitar el contacto entre los reactantes e incrementar la difusión del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en estado líquido a través de la estructura mineral [125]. Esto indica que es necesario un exceso del agente fluorante, con respecto a la cantidad estequiométrica, para mejorar el rendimiento de la reacción.

Además, con el fin de determinar las pérdidas de litio en el lavado de los productos de fluoración (Paso 1), se cuantificó el Li disuelto en cada *Lixiviado 1*. Los resultados se presentan en la Figura 6.4. Las cantidades de Li disuelto en cada una de las lixiviaciones con agua fueron bajas, del 2,6% en promedio. Esto se debería a la baja solubilidad del LiF en agua y el efecto del ion común generado entre este y las sales de flúor de alta solubilidad presentes como  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  y/o  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [50].

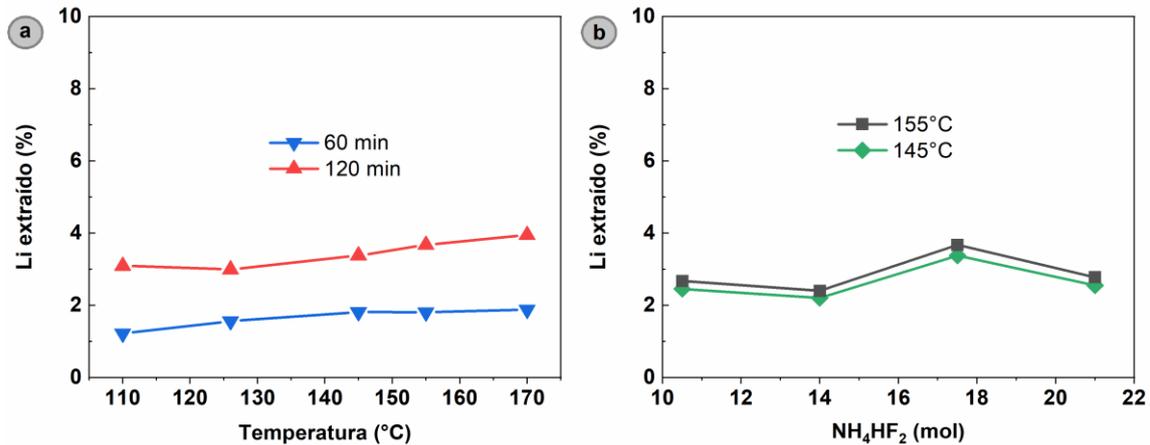


Figura 4. Pérdidas de Li en el paso de lavado con agua (*Paso 1*)

### 6.3.2. Análisis MC y ANN

Los resultados del diseño univariado de dos niveles fueron analizados mediante ANOVA para obtener un modelo predictivo del sistema. Para ello, se empleó el criterio del valor  $p$  para determinar los términos significativos que se deben mantener en el modelo ( $p < 0,05$ ) y/o eliminarse ( $p > 0,05$ ), mediante el método de eliminación hacia atrás [123]. La Tabla 6.2 resume los resultados obtenidos tras el análisis por MC. Además, en el Anexo B se presenta una breve explicación de cada uno de los términos estadísticos de la Tabla 6.2.

El valor  $F$  del modelo de 193,52 implica que el modelo cúbico es significativo. Los resultados indican que los parámetros  $T$ ,  $m$ ,  $t$  y las interacciones  $Tt$ ,  $T^2$  y  $T^3$  son significativas. El  $R^2$  previsto de 0,9616 está razonablemente de acuerdo con el  $R^2$  ajustado de 0,9830, ya que la diferencia entre ambos es inferior a 0,2. Además, la falta de ajuste no es significativa ( $p > 0,05$ ) en relación con el error puro y las medidas de PA indican una señal adecuada. Los valores de este modelo explican un alto porcentaje de la variabilidad del sistema, por lo que se puede utilizar para recorrer el espacio de diseño experimental planteado. La representación matemática del modelo con variables reales que describen la extracción de Li se presenta en la Ecuación (6.2). Esta ecuación se puede utilizar para predecir la respuesta dentro de los niveles dados para cada factor.

Tabla 6.2. ANOVA del modelo cúbico reducido para extracción de Li

ANOVA						
Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Valor F	Valor p	Significativo
Modelo	11810,90	6	1968,48	193,52	< 0,0001	Si
<i>T</i> – Temperatura	2227,80	1	2227,80	219,01	< 0,0001	Si
<i>m</i> - Cantidad de NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	793,06	1	793,06	77,96	< 0,0001	Si
<i>t</i> - Tiempo	777,91	1	777,91	76,48	< 0,0001	Si
<i>Tt</i>	61,27	1	61,27	6,02	0,0278	Si
<i>T</i> <sup>2</sup>	342,46	1	342,46	33,67	< 0,0001	Si
<i>T</i> <sup>3</sup>	163,64	1	163,64	16,09	0,0013	Si
Residuo	142,41	14	10,17			
Falta de ajuste	120,95	9	13,44	3,13	0,1109	No
Error puro	21,46	5	4,29			
Correlación total	11953,31	20				

Ajuste estadístico			
DE	3,19	R <sup>2</sup>	0,9881
Media	76,23	R <sup>2</sup> ajustado	0,9830
CV%	4,18	R <sup>2</sup> predicho	0,9616
		PA	47,4652

GL: grados de libertad. DE: desviación estándar. CV%: coeficiente de variación. PA: precisión adecuada.

$$Li\ extraction\ (\%) = 947.83653 - 25.5511 T + 2.4791 m + 0.712572 t - 0.003339 Tt + 0.207809 T^2 - 0.000523 T^3 \quad (6.2)$$

donde *T*, *m* y *t* son los factores de temperatura (°C), cantidad de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> (moles por mol de espodumeno) y tiempo (min), respectivamente.

En la Figura 6.5 se presentan los gráficos de diagnóstico del modelo. La Figura 6.5 (a) muestra la probabilidad normal, donde se observa que los valores siguen una línea recta adecuadamente. Esto implica que el modelo cumple el supuesto de normalidad. En la Figura 6.5 (b) se presentan los residuales en función de los valores predichos de respuesta en orden ascendente. Esta gráfica muestra una dispersión aleatoria de los valores, por lo que el modelo cumple con el supuesto de varianza constante. Finalmente, se muestran los residuales en función el orden de ejecución experimental (Figura 6.5 (c)), donde también se observa una dispersión aleatoria, indicando que se cumple el supuesto de independencia de los residuos.

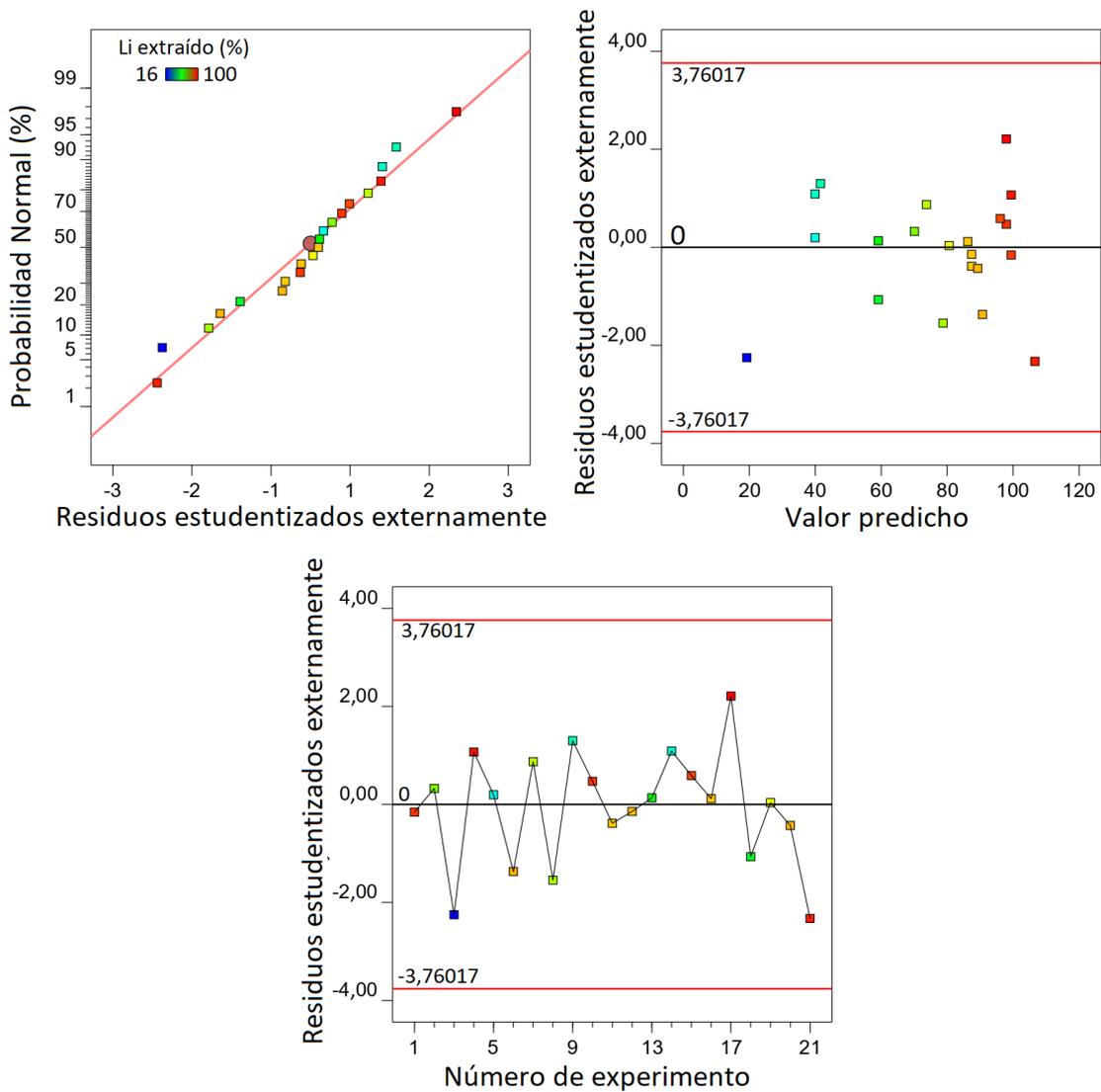


Figura 6.5. Gráficos de diagnóstico del modelo MC

Con el fin de validar el modelo MC, se analizó el mismo conjunto de datos empleando ANN. Como se observa en la Figura 6.6, el modelo desarrollado constó de 3 neuronas de entrada (una para cada parámetro operativo), 16 neuronas ocultas y 1 neurona de salida para la respuesta. Los resultados del entrenamiento de datos mostraron un buen ajuste, con valores de  $R^2 = 0,99567$ ,  $DE = 2,218$ ,  $CV\% = 2,9095$  y una falta significativa de ajuste ( $p = 0,88$ ). La Figura 6.7 muestra una comparación entre los modelos obtenidos para la extracción de Li por MC (arriba) y ANN (abajo) para la influencia de la temperatura y la relación molar, (a) y (b), respectivamente; y para la temperatura y el tiempo, (c) y (d), respectivamente.

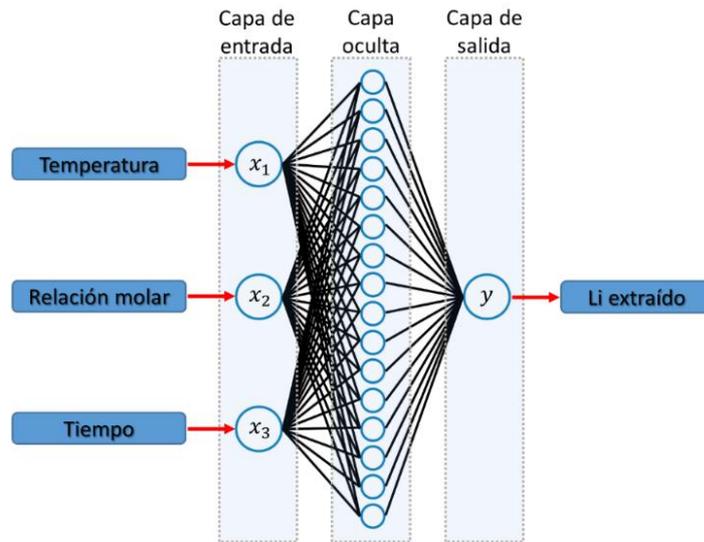


Figura 6.6. Esquema de la ANN empleada para el sistema

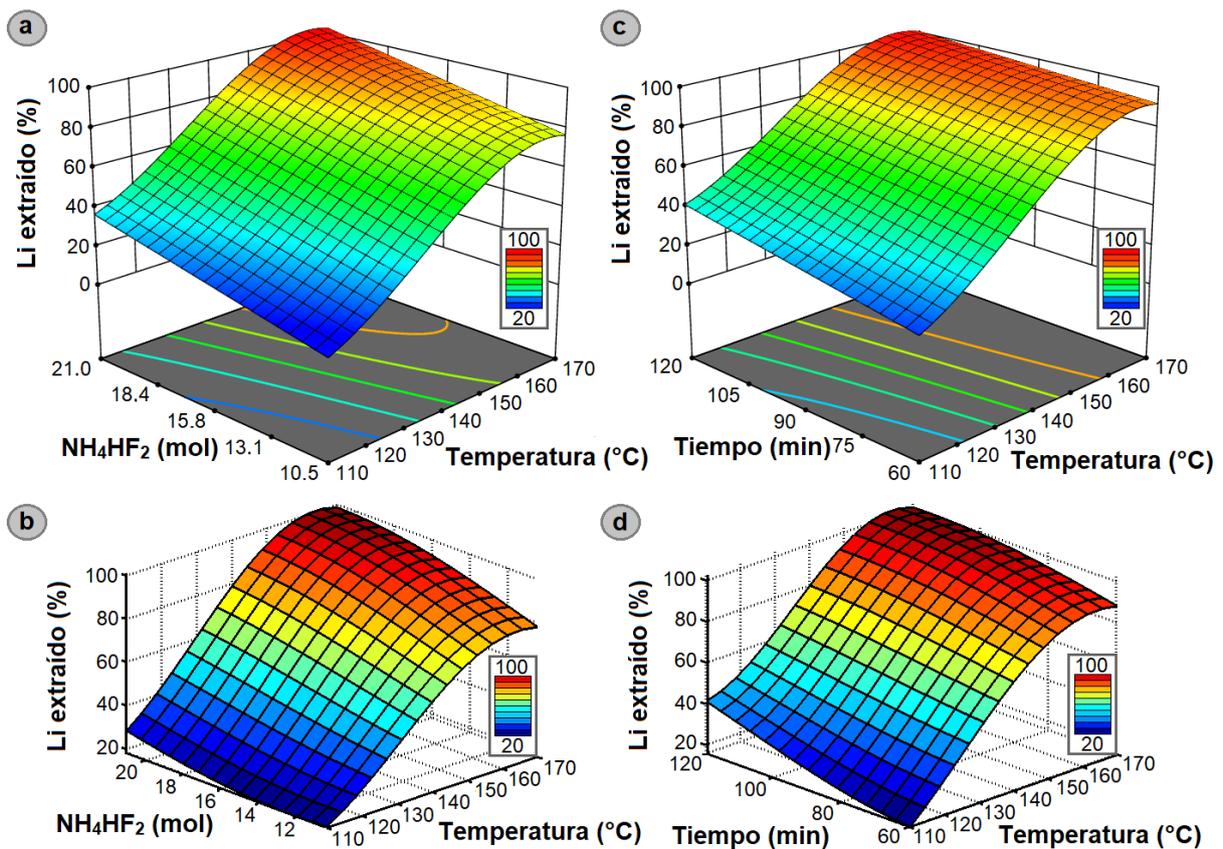


Figura 6.7. Modelado de la extracción de Li mediante MC (arriba) y ANN (abajo). Influencia de la cantidad de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y la temperatura, (a) y (b). Efecto del tiempo y la temperatura, (c) y (d)

Los modelos MC y ANN muestran una notable similitud en tendencia y forma. La Figura 6.8 muestra la correlación entre los valores predichos y experimentales por MC y ANN. Estos modelos muestran una buena concordancia entre sí y con los datos experimentales. Además, ambos tienen valores bajos de las desviaciones porcentuales relativas entre las extracciones de Li predichas y experimentales (<10%). Por lo tanto, los modelos MC y ANN, basados en diferentes principios de trabajo, son adecuados para predecir la extracción de Li y pueden usarse como controles mutuos.

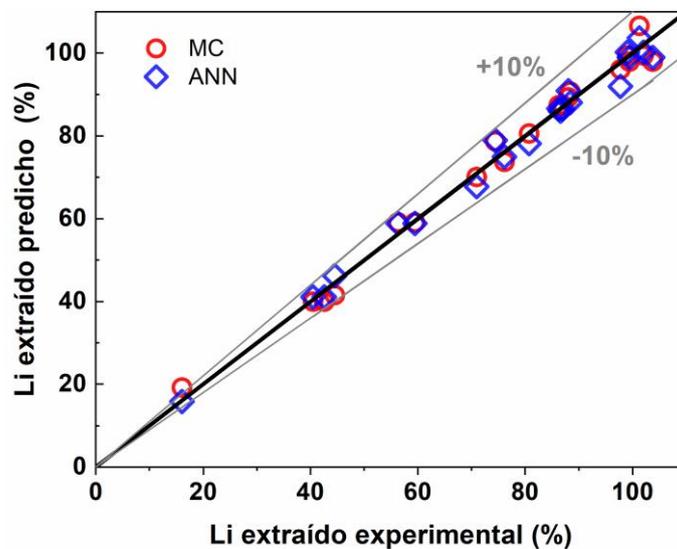


Figura 6.8. Valores predichos y experimentales de extracción de Li usando modelos MC y ANN

Según el modelo, la temperatura tiene la mayor influencia en la extracción de Li. Este comportamiento se observa generalmente en reacciones con sales fundidas, donde la velocidad de transporte de reactivos y/o productos aumenta con el aumento de la temperatura [125]. Además, este factor es decisivo ya que, en este rango limitado de temperatura, la fusión de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , la reacción de extracción de Li y la evaporación del agente fluorante tienen lugar simultáneamente [13,116]. El aumento en la velocidad de formación de productos es también consecuencia del crecimiento del área de contacto de las partículas reactivas y del aumento de la movilidad de las especies reactivas en la sal fundida [126]. Este efecto resulta en una influencia positiva de los factores puros  $m$  y  $t$  donde, al aumentar la cantidad de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y el tiempo de interacción con el mineral, se obtienen mayores extracciones de Li (como se mencionó en el

apartado 6.3.1.1). Así, la superficie de las partículas minerales se cubre completamente por la sal fundida, quedando disponible para la reacción, y aumentando así considerablemente la movilidad de la especie [125]. Por otro lado, la interacción  $Tt$  indica que el tiempo de reacción sólo influye sobre la temperatura y no en la reacción molar. De esta forma, pueden obtenerse respuestas similares aumentando ligeramente la temperatura para disminuir el tiempo de reacción y viceversa, teniendo en cuenta los límites establecidos por la expresión matemática del modelo. Por tanto, la combinación adecuada de factores  $T$  y  $t$  puede favorecer la digestión del minerales sobre la evaporación del agente fluorante.

Además, el modelo también muestra con más detalle la relación entre la reacción de fluoración y la evaporación de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Ambas reacciones podrían estar activadas térmicamente, considerando que la temperatura es el factor con mayor influencia en el sistema [127]. Sin embargo, de acuerdo con el análisis termocinético del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  del Capítulo IV, el aumento de temperatura también conduce a un incremento en la velocidad de evaporación del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ; generando un efecto de reactivo limitante. Por ejemplo, este comportamiento es predicho por el modelo para la relación estequiométrica (1:10,5  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) y temperaturas de hasta  $170^\circ\text{C}$  durante 120 min, donde la reacción no está completa (83%).

Ambos modelos muestran que se obtienen altas extracciones de Li trabajando a bajas temperaturas, entre  $100$  y  $170^\circ\text{C}$ , marcadamente inferiores a las utilizadas por el popular proceso industrial de digestión con ácido sulfúrico concentrado, donde el mineral se calcina a  $1100^\circ\text{C}$  y luego se digiere a  $250^\circ\text{C}$  [14,26,128]. De esta manera, el proceso con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  reduce considerablemente el consumo de energía y, por tanto, los costos de extracción de Li desde pegmatitas. Las temperaturas utilizadas en este proceso también se encuentran entre las más bajas para otros procesos que utilizan  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en silicatos y aluminosilicatos [9,10,62,63,67,129,130]. Esto podría deberse a que el rango de temperatura utilizado tiene en cuenta que el proceso de evaporación del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  es simultáneo a la extracción del Li y, además, la combinación de etapas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas en el proceso también permite el uso de bajas temperaturas [13]. Por otro lado, este proceso requiere de equipos técnicos simples y de bajo costo de operación, a diferencia de los procesos de extracción hidrometalúrgica de Li propuestos más recientemente que requieren equipos de autoclave con agitación [128].

La evaluación y modelado por MSR no se han generalizado para la extracción de Li de minerales y/o la extracción de metales valiosos utilizando bifluoruro de amonio [52], de hecho,

no encontramos bibliografía disponible al respecto. Por ello, este enfoque muestra que las herramientas de análisis multivariado permiten evaluar cuantitativamente la importancia de cada parámetro operacional, sus interacciones y las relaciones no lineales con la respuesta para obtener un modelo predictivo del proceso. Obtener un modelo matemático robusto de todo el dominio experimental permite adecuar el proceso a diferentes requerimientos técnicos, teniendo en cuenta el costo-beneficio. Por ejemplo, considerando el equilibrio entre el costo del agente fluorante y la energía de calentamiento en función de las extracciones de Li predichas.

El modelo matemático obtenido por MC tiene una base estadística confiable que puede predecir la respuesta en cualquier punto dentro del dominio experimental, por lo cual fue el modelo seleccionado para la etapa de optimización.

### 6.3.3. Optimización a través de la función de deseabilidad

En este tipo de procesos, la etapa de optimización es importante para maximizar la eficiencia en la extracción de metales; sin embargo, también lo es minimizar los costos operativos. La función de deseabilidad permite encontrar condiciones de operación que aseguren el cumplimiento de los criterios determinados para la respuesta involucrada (maximizar, minimizar, valor objetivo, en rango). Además,  $D$  permite cuantificar estos criterios tanto para la respuesta como para los parámetros operativos del proceso.

Los rangos experimentales estudiados se utilizaron como límites de optimización, excepto la relación molar. El límite superior se estableció en 18 moles de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  dado que, para cantidades mayores, el sólido formado en la etapa de tratamiento térmico es muy difícil de extraer del reactor o crisol. En este caso, la respuesta se maximizó y los parámetros operativos se minimizaron. Los detalles de los criterios seguidos para la optimización de la extracción de Li se presentan en la Tabla 6.3.

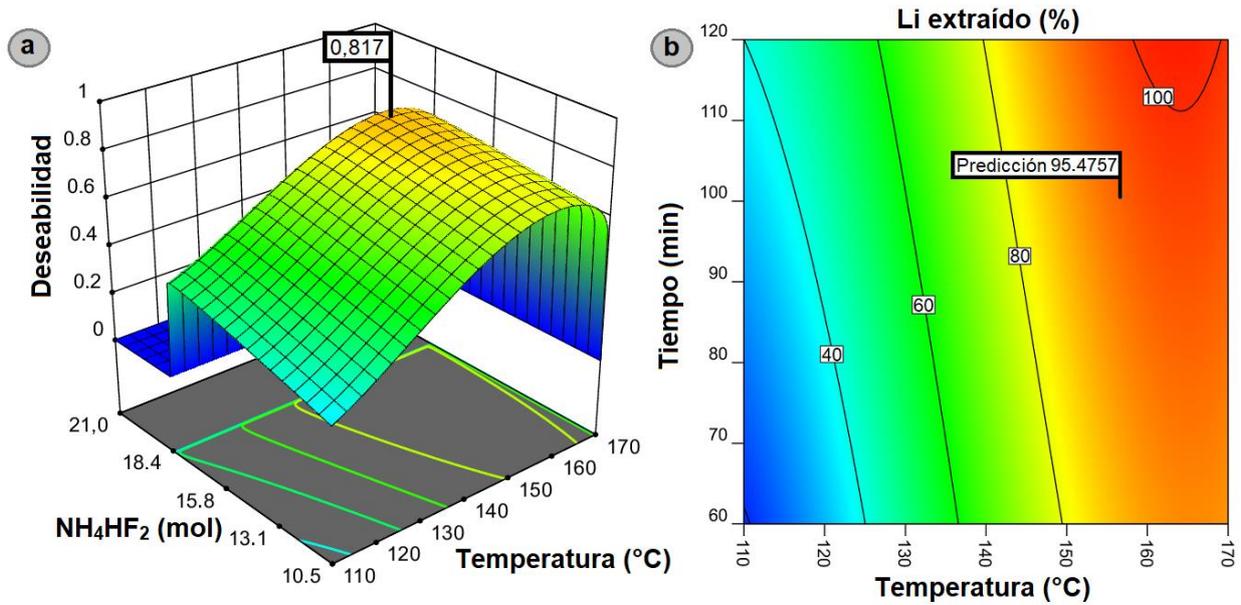


Figura 6.9. Resultados de la optimización. (a) Deseabilidad global en función de la cantidad de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y la temperatura. (b) Gráfico de contorno de la superficie de respuesta en función del tiempo y la temperatura

Tabla 6.3. Criterios empleados para la optimización

Variable	Objetivo	Límite inferior	Límite superior	Peso inferior	Peso superior
$T$	Minimizar	110	170	1	0,25
$m$	Minimizar	10,5	18	1	0,1
$t$	Minimizar	60	120	1	0,1
Li extraído	Maximizar	0	100	2,5	1

La función de deseabilidad global produjo un valor máximo ( $D = 0,817$ ). Las condiciones óptimas predichas son  $156,7^\circ\text{C}$ , una relación de  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$  1:17,5 y un tiempo de tratamiento térmico de 100 min. La Figura 6.9 presenta los resultados obtenidos en la etapa de optimización. La Figura 6.9 (a) muestra la deseabilidad global representada tridimensionalmente en función de la relación molar y la temperatura. Al establecer los valores asignados a los parámetros operativos, el modelo ajustado predijo un valor de extracción de  $96 \pm 3\%$  (intervalo de confianza del 95%). La Figura 6.9 (b) muestra la gráfica de contorno de la superficie de

respuesta en función del tiempo y la temperatura, destacando el resultado de extracción óptimo.

El uso de la función de deseabilidad permite obtener elevadas extracciones de Li y, a su vez, reduce considerablemente el tiempo de procesamiento. Las condiciones óptimas sugeridas se corroboraron experimentalmente por triplicado, obteniendo valores de  $97 \pm 4\%$  a  $157^\circ\text{C}$  durante 100 min con una relación molar de  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$  de 1:17,5.

#### 6.3.4. Caracterización de los productos

El efecto de la temperatura sobre la extracción es el factor más significativo del proceso, por lo cual, a continuación, se muestra su efecto sobre los reactivos y productos mediante DRX. En la Figura 6.10 se presentan los difractogramas de los productos obtenidos a 110, 126, 145, 155 y  $170^\circ\text{C}$  durante 1 h, luego de la etapa de lavado con agua. Puede observarse que las fases presentes en el difractograma corresponden a LiF (PDF 01-078-1217),  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  (PDF 01-076-0117) y  $\alpha$ -espodumeno (PDF 01-075-1091) sin reaccionar. La ausencia de las fases  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  y  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  sin reaccionar, indica que fueron separadas eficientemente en la etapa de lavado con agua. En las Figuras 6.10 (a) a (c) puede evidenciarse que al aumentar la temperatura de tratamiento desaparece gradualmente la presencia de la fase  $\alpha$ -espodumeno, con el aumento de las líneas de difracción de la fase  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  principalmente. Además, en la Figura 6.10 (d), se muestra con mayor detalle la disminución de las líneas de difracción principales (020),  $(\bar{2}21)$  y (310) de la fase espodumeno, lo que explica el aumento significativo en las extracciones de Li en este rango de temperaturas.

La Figura 6.11 muestra un DRX comparativo de los productos del proceso en condiciones óptimas ( $157^\circ\text{C}$ , 100 min y una relación molar de  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$  1:17,5, respectivamente) y de los sólidos obtenidos de las etapas de lixiviación posteriores.

La Figura 6.11 (a) muestra el difractograma correspondiente a los productos obtenidos condiciones óptimas. En la misma, se observa la presencia de los patrones de difracción de LiF,  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  (PDF 01-074-0944),  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  (PDF 01-071-2107), lo que indica que la reacción de fluoración ocurre según la Ecuación (5.3), como fue discutido en el Capítulo V [13]. No se observa la fase espodumeno, según los límites de resolución de la técnica, lo que muestra que la reacción se ha completado. Además, el enfriamiento rápido del exceso de agente fluorante

en estado líquido conduce a la formación de mezclas de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  entre los sólidos [13].

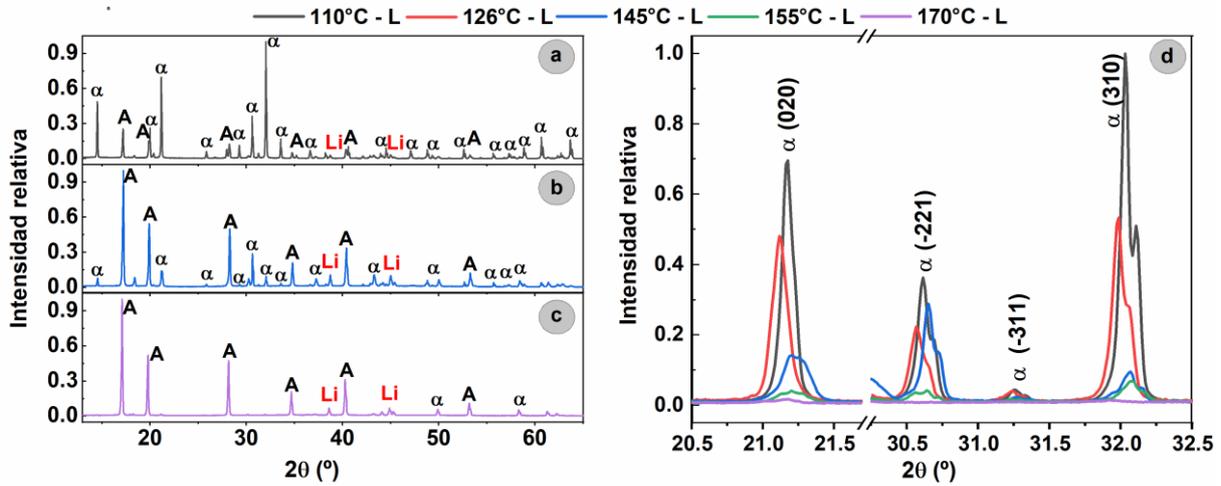


Figura 6.10. Comparación de los productos obtenidos por tratamiento térmico a 110, 126, 145, 155 y 170°C durante 1 h, luego de la etapa de lavado con agua

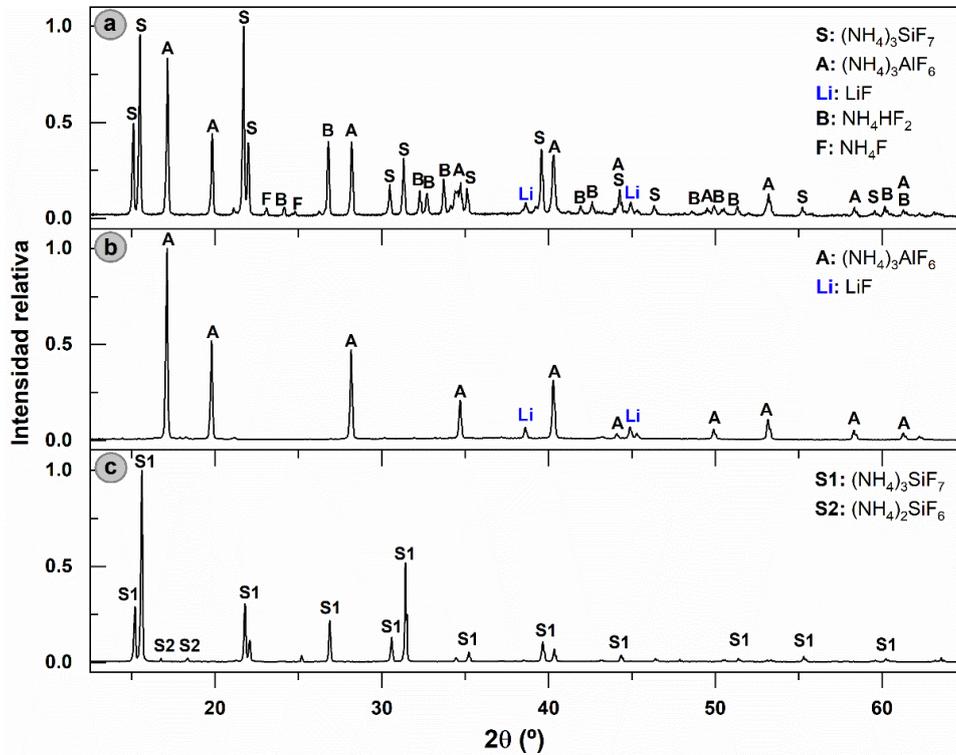


Figura 6.11. Productos obtenidos en condiciones óptimas (a), Productos sólidos del lavado con agua (b) y productos obtenidos por evaporación del licor de lixiviación con agua (c)

La Figura 11 (b) muestra el difractograma de los productos sólidos obtenidos en la etapa de lixiviación de agua. Se detectan solamente los patrones de  $\text{LiF}$  y  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ . Al igual que se observó en la Figura 6.10, las fases  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y  $\text{NH}_4\text{F}$  son separadas eficientemente debido a su mayor solubilidad. De esta forma, todo el silicio se separa en un simple paso.

Además, el *Lixiviado 2* se secó a temperatura ambiente y el sólido obtenido se caracterizó por DRX. En la Figura 11 (c) se detecta la presencia de una mezcla  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , los cuales son formados por la interacción entre los iones  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SiF}_6^{2-}$ ,  $\text{HF}_2^-$  y  $\text{F}^-$  en un medio acuoso [131].

Las fases  $\text{LiF}$  y  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  se solubilizaron completamente luego de la lixiviación ácida, por lo que no se observaron productos sólidos en esta etapa. Sin embargo, se encontraron residuos de  $\alpha$ -espodumeno en los difractogramas de experimentos que mostraron bajas extracciones de litio.

#### 6.4. Conclusiones parciales

En este capítulo, se optimizó el proceso de tratamiento térmico para la extracción de  $\text{Li}$  de  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  utilizando MSR, obteniendo un modelo matemático del sistema que puede predecir la respuesta en cualquier punto del dominio experimental (Ecuación (6.2)). Los modelos MC y ANN mostraron una buena concordancia con los datos experimentales ( $R^2$  de 0,9881 y 0,9957, respectivamente) y entre sí, permitiendo verificarse mutuamente. Además, el ANOVA del modelo cúbico indicó que  $T$ ,  $m$ ,  $t$  y las interacciones  $Tt$ ,  $T^2$  y  $T^3$  fueron significativas.

La optimización de los factores permitió maximizar las extracciones de  $\text{Li}$  y minimizar la temperatura, el tiempo y la cantidad de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en el tratamiento térmico. De esta manera, se obtuvieron extracciones de litio de  $97 \pm 4\%$  a  $157^\circ\text{C}$ , 100 min de reacción, y utilizando mezcla de  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en una relación molar de 1:17,5, respectivamente. Los productos obtenidos fueron  $\text{LiF}$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NH}_3(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Después de una etapa de lixiviación con agua, se separó todo el silicio de la muestra obteniendo mezclas  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  como subproducto por evaporación. Finalmente, los productos sólidos del *Paso 1* se lixiviaron con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% v/v a temperatura ambiente para solubilizar todo el litio extraído como  $\text{LiF}$ .

Estos resultados podrían tener importantes implicaciones tecnológicas en la extracción de  $\text{Li}$ . El proceso permite obtener elevadas extracciones de  $\text{Li}$  a partir de  $\alpha$ -espodumeno trabajando a

bajas temperaturas ( $157^\circ\text{C}$ ) y el aprovechamiento de todos sus componentes para obtener valiosos subproductos. La Figura 6.12 muestra un esquema tecnológico preliminar del proceso para la extracción de Li a partir de  $\alpha$ -espodumeno con bifluoruro de amonio.

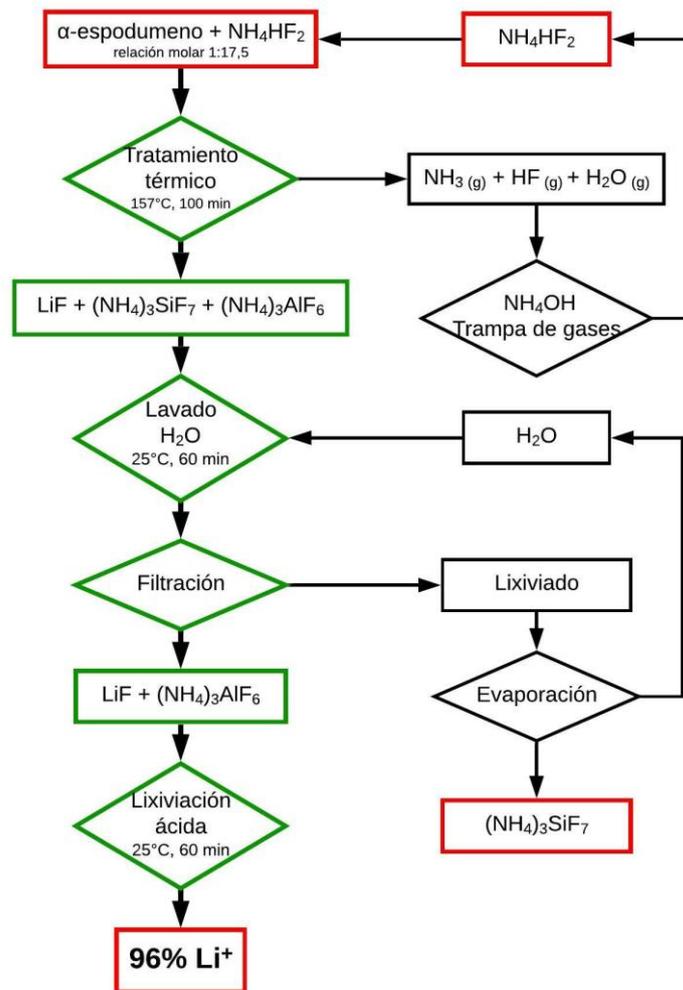


Figura 6.12. Esquema tecnológico preliminar del proceso de extracción de Li a partir de  $\alpha$ -espodumeno con bifluoruro de amonio

## 6.5. Bibliografía

- [1] A.C. Resentera, G.D. Rosales, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez, Thermal and structural analysis of the reaction pathways of  $\alpha$ -spodumene with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , *Thermochim. Acta.* 689 (2020) 178609. doi:10.1016/j.tca.2020.178609.

- [2] G.D. Rosales, A.C.J. Resentera, J.A. Gonzalez, R.G. Wuilloud, M.H. Rodriguez, Efficient extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by direct roasting with NaF and leaching, *Chem. Eng. Res. Des.* (2019). doi:10.1016/j.cherd.2019.08.009.
- [3] I. Stat-Ease, *Desing-Expert*, (2019).
- [4] P.C. Giordano, H.C. Goicoechea, A.C. Olivieri, SRO\_ANN: An integrated MatLab toolbox for multiple surface response optimization using radial basis functions, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 171 (2017) 198–206. doi:10.1016/j.chemolab.2017.11.004.
- [5] D.D. Thorat, B.M. Tripathi, D. Sathiyamoorthy, Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride, *Hydrometallurgy*. 109 (2011) 18–22. doi:10.1016/j.hydromet.2011.05.003.
- [6] A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez, New insights into the thermal behavior and stability of ammonium bifluoride: non-isothermal thermokinetic analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2023). doi:10.1007/s10973-023-12054-y.
- [7] T. Kimura, *Molten Salt Synthesis of Ceramic Powders*, in: *Adv. Ceram. - Synth. Charact. Process. Specif. Appl.*, IntechOpen, 2011. doi:10.5772/20472.
- [8] R.H. Arendt, J.H. Rosolowski, J.W. Szymaszek, Lead zirconate titanate ceramics from molten salt solvent synthesized powders, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 703–709. doi:10.1016/0025-5408(79)90055-2.
- [9] V.B. John, *Thermally Activated Reactions and Diffusion*, in: *Eng. Mater.*, Macmillan Education UK, London, 1990: pp. 92–105. doi:10.1007/978-1-349-10185-6\_5.
- [10] P.K. Choubey, M. Kim, R.R. Srivastava, J. Lee, J.-Y. Lee, Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources, *Miner. Eng.* 89 (2016) 119–137. doi:10.1016/j.mineng.2016.01.010.
- [11] F. Habashi, *Handbook of extractive metallurgy Vol. 4*, Wiley VCH, Federal Republic of Germany, 1997.
- [12] H. Li, J. Eksteen, G. Kuang, Recovery of lithium from mineral resources: State-of-the-art and perspectives – A review, *Hydrometallurgy*. 189 (2019) 105129. doi:10.1016/j.hydromet.2019.105129.
- [13] G.F. Krysenko, D.G. Epov, M.A. Medkov, E.B. Merkulov, Extraction of boron and silicon in hydrodifluoride processing of a datolite concentrate, *Theor. Found. Chem. Eng.* 45 (2011) 713–716. doi:10.1134/S0040579511050113.
- [14] Y. Wang, Y. Zhang, G. Liang, X. Zhao, Fabrication and properties of amorphous silica particles by fluorination of zircon using ammonium bifluoride, *J. Fluor. Chem.* 232 (2020) 109467. doi:10.1016/j.jfluchem.2020.109467.
- [15] N.M. Laptash, E.I. Melnichenko, S.A. Polyshchuk, T.A. Kaidalova, The fluorination of scheelite with ammonium bifluoride, *J. Therm. Anal.* 38 (1992) 2335–2341. doi:10.1007/BF02123986.

- [16] A.N. Dyachenko, R.I. Kraydenko, I.V. Petlin, L.N. Malyutin, The Research of  $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$  Solution Purification Effectiveness, *Procedia Eng.* 152 (2016) 51–58. doi:10.1016/j.proeng.2016.07.624.
- [17] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, Y.N. Malovitskii, L.P. Dem'yanova, I. V. Girenko, Fluoride processing of non-bauxite ores, *Russ. J. Appl. Chem.* 82 (2009) 6–11. doi:10.1134/S1070427209010029.
- [18] L.P. Demyanova, V.S. Rimkevich, A.S. Buynovskiy, Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method, *J. Fluor. Chem.* 132 (2011) 1067–1071. doi:10.1016/j.jfluchem.2011.06.003.
- [19] A. Karrech, M.R. Azadi, M. Elchalakani, M.A. Shahin, A.C. Seibi, A review on methods for liberating lithium from pegmatities, *Miner. Eng.* 145 (2020) 106085. doi:10.1016/j.mineng.2019.106085.
- [20] S. V. Mel'nikova, M.S. Molokeevev, N.M. Laptash, E.I. Pogoreltsev, S. V. Misyul, I.N. Flerov, Sequence of phase transitions in  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ , *Dalt. Trans.* 46 (2017) 2609–2617. doi:10.1039/c6dt04874a.

## CAPÍTULO VII

SEPARACIÓN Y ANÁLISIS TERMOCINÉTICO DE HEPTA- Y HEXAFLUOROSILICATO DE AMONIO

---

### 7.1. Introducción

Los complejos hepta- y hexafluorosilicato de amonio son dos de los principales productos de la fluoración de aluminosilicatos o silicatos con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Estos compuestos poseen importantes aplicaciones industriales, tales como agente fluorante industrial [132], modificadores de catalizadores de zeolitas [132–134] y síntesis de sílice amorfa [62,67].

Luego de la fluoración del mineral, las mezclas de  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (mFSA) obtenidas pueden separarse de otros productos por vía húmeda o seca. Debido a la alta solubilidad de las mFSA ( $\sim 227$  g/L a 298 K), la vía húmeda se utiliza para separarlas de otros productos insolubles mediante lixiviación con agua. Por otro lado, la vía seca puede emplearse cuando todos los productos de la fluoración poseen una alta solubilidad, llevando a cabo otro proceso térmico a temperaturas más altas para generar la sublimación de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  [9]. Para completar el proceso de sublimación, normalmente se emplean temperaturas de 623 a 773 K durante tiempos mayores a una hora [62]. Además, el proceso de sublimación es usado para la purificación de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  de grado analítico [13,62,67,73].

Las mFSA son consideradas un producto valioso del proceso de fluoración, su obtención y la determinación de los parámetros cinéticos involucrados en su comportamiento térmico es relevante para el sector industrial. Por ello, un análisis termocinético puede brindar información para determinar las restricciones de diseño y los parámetros operativos de los procesos termoquímicos [96]. De esta forma, los tripletes cinéticos obtenidos pueden utilizarse como base para predecir la seguridad térmica de los compuestos y modelar diferentes entornos térmicos.

En este capítulo se presenta la separación y caracterización de una mFSA obtenida como

---

\* En este capítulo la temperatura es expresada en Kelvin, ya que es más apropiado para determinaciones cinéticas.

subproducto del proceso de fluoración de  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Los productos obtenidos fueron caracterizados por difracción de rayos X (DRX), método de Rietveld, espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR, de sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de barrido (MEB). Finalmente, se evaluó el comportamiento térmico de la mFSA mediante análisis termogravimétrico (TGA) no isotérmico en atmósfera de nitrógeno. De esta manera, se determinaron las energías de activación aparentes, factores pre-exponenciales y los modelos de reacción de cada etapa del proceso empleando múltiples herramientas conjuntas: deconvolución matemática de procesos superpuestos, método isoconversional de Friedman, Análisis Cinético Combinado (ACC) y Optimización por Regresión No Lineal (ORNL). Finalmente, los resultados fueron verificados por la reconstrucción de las curvas de conversión experimentales y validados por predicciones en entornos térmicos diferentes a los analizados.

## 7.2. Experimental

### 7.2.1. Reactivos

El mineral  $\alpha$ -espodumeno y el agente fluorante  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  utilizados para el desarrollo experimental de este capítulo fueron descritos en el Capítulo III.

### 7.2.2. Procedimiento experimental

#### 7.2.2.1. Síntesis de mezclas $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$

Para este ensayo se prepararon 18 g de una mezcla de  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en una relación molar de 1:17,5, respectivamente. Para ello, el mineral se mezcló en un mortero durante 5 min con el agente fluorante y, luego, se colocó en un crisol de aluminio dentro del horno. La etapa de tratamiento térmico se realizó a una velocidad de calentamiento de 2 K/min desde temperatura ambiente hasta 430 K, y se mantuvo constante durante 120 min [54]. Después de este período, los productos se enfriaron rápidamente y se trituraron en un mortero durante 5 min.

Los productos obtenidos luego del proceso de fluoración fueron lixiviados con agua destilada

para separar la mFSA generada. Este ensayo se realizó con una relación sólido/líquido de 126 g/L y agitación magnética de 400 rpm. Luego, el sistema se filtró lentamente y, finalmente, el filtrado obtenido se secó a temperatura ambiente para obtener la muestra mFSA.

### 7.2.2.2. Análisis termogravimétricos

En este estudio, todos los experimentos TGA fueron realizados empleando ~10 mg de muestra para garantizar la velocidad de calentamiento lineal y mediciones de temperatura precisas. El comportamiento térmico de la mFSA se analizó entre 298 y 600 K utilizando velocidades de calentamiento de 1, 2 y 5 K/min. Las pruebas experimentales se llevaron a cabo en una cápsula de platino utilizando un caudal de nitrógeno de 20 ml/min y  $\alpha$ -alúmina como referencia. Además, se realizaron experimentos TGA utilizando bandejas vacías como blanco en las mismas condiciones, siguiendo las recomendaciones de la ICTAC [100].

### 7.2.2.3. Análisis de datos

Las fases presentes en los difractogramas se identificaron utilizando el software ICDD PDF2 con X'Pert HighScore 2.1.2. La cuantificación de las fases presentes en la muestra sintetizada se realizó por el método de Rietveld en el software FullProf 2017.

El análisis termocinético de las curvas obtenidas se realizó empleando los métodos descritos en la Sección 4.2.2 y en el Anexo A. Las curvas de conversión ( $\alpha$ ) se obtuvieron a partir de los datos experimentales de TGA experimentales según la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f} \quad (7.1)$$

donde  $m_0$  es la masa inicial de la muestra,  $m_f$  la masa después del final del proceso y  $m$  la masa de la muestra en un tiempo dado  $t$ .

Las curvas  $d\alpha/dt$  empleadas en el análisis cinético se obtuvieron a partir de la primera derivada de las curvas de conversión en función del tiempo utilizando el software Origin 2018. Además, la deconvolución de picos en las curvas  $d\alpha/dt$  se realizó con el software Fityk 1.3.1 utilizando la ecuación Fraser-Suzuki (FS).

La optimización de la regresión lineal del ACC con el modelo Šesták-Berggren (SB) se realizó mediante el método Nelder-Mead con Python 3.9. Los valores de  $n$  y  $m$  son optimizados para lograr el mejor ajuste lineal conjunto de todos los datos, obteniendo los valores de  $Ea$  y  $cA$  desde la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente, en un gráfico del  $\ln\left(\frac{d\alpha/dt}{(1-\alpha)^n\alpha^m}\right)$  vs  $1/T$ .

La optimización de los parámetros cinéticos se realizó por ORNL con un algoritmo de mínimos cuadrados no lineales de Levenberg-Marquardt utilizando el software THINKS [105]. Finalmente, la reconstrucción y predicción de las curvas  $\alpha-T$  y  $\alpha-t$  se realizó por integración numérica de la ecuación cinética,  $d\alpha/dt = Ae^{(-Ea/RT)}f(\alpha)$ , utilizando el método de Runge-Kutta de cuarto orden con el software THINKS.

### 7.3. Resultados y discusión

#### 7.3.1. Caracterización de mFSA

La Figura 7.1 presenta la caracterización de mFSA por DRX y ATR-FTIR. En la Figura 7.1 (a) se muestra el difractograma de productos sólidos obtenidos después de la etapa de evaporación (puntos huecos) y el ajuste obtenido por el método de Rietveld (línea continua). El resumen de los parámetros refinados se presenta en la Tabla 7.1. El DRX muestra que la mezcla consta de  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  (PDF 01-074-0944) y  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (PDF 01-073-1504), mientras que no se observa la presencia de otras fases cristalinas según el límite de detección de la técnica. De acuerdo a la forma de los picos, ambas fases tienen un alto grado de cristalinidad debido a que la cristalización se lleva a cabo durante tiempos prolongados en condiciones cercanas al equilibrio. La fase  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  posee una estructura  $P4/mbm$  perteneciente al sistema cristalino tetragonal, mientras que la fase  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  presenta una estructura  $Fm\bar{3}m$  perteneciente al sistema cristalino cúbico. Los parámetros de celda y las posiciones de Wyckoff de ambas fases son similares a los descritos en la literatura [131,135]. Además, se observó que las líneas de difracción

111 (18.25°) y 222 (37.17°) del  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  muestran una orientación preferencial, explicando las altas intensidades de estas líneas de difracción.

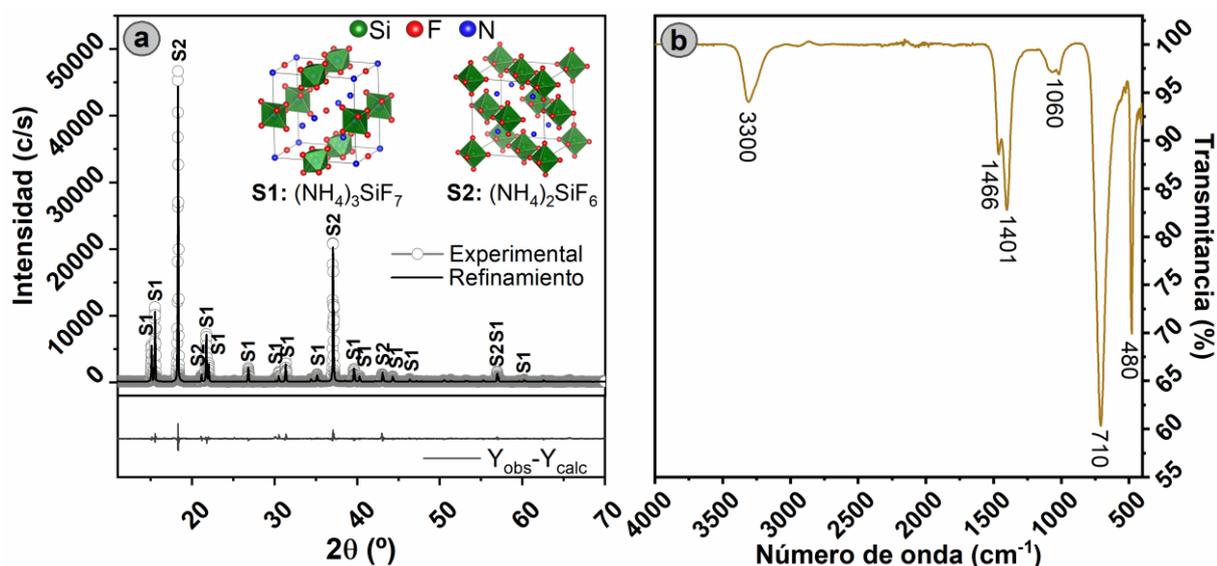


Figura 7.1. (a) Difractograma (puntos huecos) y refinamiento de Rietveld (línea continua) y (b) FTIR de los polvos mFSA

Tabla 7.1. Datos cristalográficos obtenidos por refinamiento Rietveld de la mFSA

Estructura (ªGE)	Parámetros de celda	At.	<sup>b</sup> pW	x	y	z	Biso	Relación de masas (% p/p)
$(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ ( <i>P4/mbm</i> )	$a = b = 8,07101(3) \text{ \AA}$ $c = 5,85903(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\text{Si}^{4+}$	2d	0	0,5	0	2,92(1)	79,8(1)
		$\text{F}^{1-}$	2b	0	0	0,5	6,70(2)	
		$\text{F}^{1-}$	4g	0,34917(5)	0,84918(5)	0	8,02(2)	
		$\text{F}^{1-}$	8k	0,09627(3)	0,59629(3)	0,19294(6)	7,80(2)	
		$\text{N}^{3+}$	2a	0	0	0	0,71(2)	
		$\text{N}^{3+}$	4h	0,30072(6)	0,80073(6)	0,5	3,17(2)	
$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ( <i>Fm<math>\bar{3}</math>m</i> )	$a = b = c = 8,39607(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\text{Si}^{4+}$	4a	0	0	0	5,27(2)	20,2(1)
		$\text{N}^{3+}$	8c	0,25	0,25	0,25	0,01(3)	
		$\text{F}^{1-}$	24e	0,20758(2)	0	0	0,40(1)	
$R_p = 13,3\%$ , $R_{wp} = 17,8\%$ , $R_{exp} = 7,56\%$ , $\chi^2 = 5,55$								
$(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ : $R_{Bragg} = 11,3\%$ , $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ : $R_{Bragg} = 4,03\%$								

ªGE: Grupo Espacial. <sup>b</sup>pW: posición de Wyckoff

La cuantificación de ambas fases en la mezcla es compleja mediante técnicas analíticas

elementales debido a que poseen composiciones elementales similares. Por tanto, en este caso son más adecuadas técnicas estructurales como la DRX. La relación de masas entre las fases cuantificada por el método de Rietveld indica que la fase principal es  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  con 79,8(1)% y la minoritaria es  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  con 20,1(1)%.

La Figura 7.1 (b) muestra el espectro FTIR de la mFSA. Los picos característicos de los modos de estiramiento de  $\text{SiF}_6^{2-}$  se observan a 480 y 710  $\text{cm}^{-1}$  [93,136]. Las bandas presentes en 1466 y 1401  $\text{cm}^{-1}$  se pueden atribuir a dos tipos N-H de  $\text{NH}_4^+$  [93–95]. Además, los modos de estiramiento N-H de los grupos  $\text{NH}_4^+$  se observan a 3300  $\text{cm}^{-1}$ . La banda observada a aproximadamente 1060  $\text{cm}^{-1}$  no sea ha explicado adecuadamente en la bibliografía, sin embargo, también se ha observado en análisis correspondientes a  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  de grado analítico [93].

La micrografía MEB de la mFSA se presenta en la Figura 7.2. La micrografía muestra partículas con bordes bien definidos y superficies planas. Esta morfología es consistente con las estructuras desarrolladas en equilibrio. Los hábitos y la morfología externa se corresponden con partículas pertenecientes a sistemas cristalinos tetragonales y cúbicos.

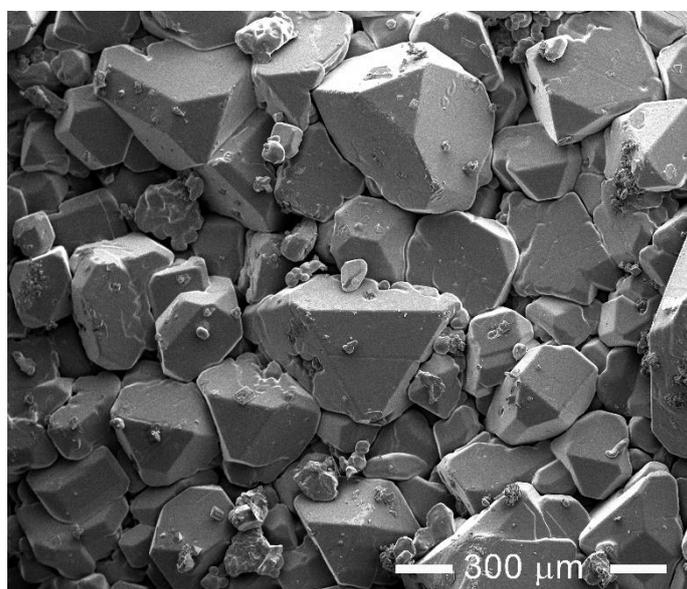


Figura 2. Micrografía MEB en modo emisor de mFSA

### 7.3.2. Análisis termogravimétrico de la mFSA

Las curvas de pérdida de masa y  $d\alpha/dt$  obtenidas entre 298 y 600 K para diferentes velocidades de calentamiento se presentan en la Figura 7.3. En las mismas puede observarse que todas las curvas de TGA muestran perfiles que conducen a una pérdida total de masa. La inspección visual de las curvas experimentales indica que el proceso general consta de al menos dos eventos aparentes de pérdida de masa parcialmente superpuestos.

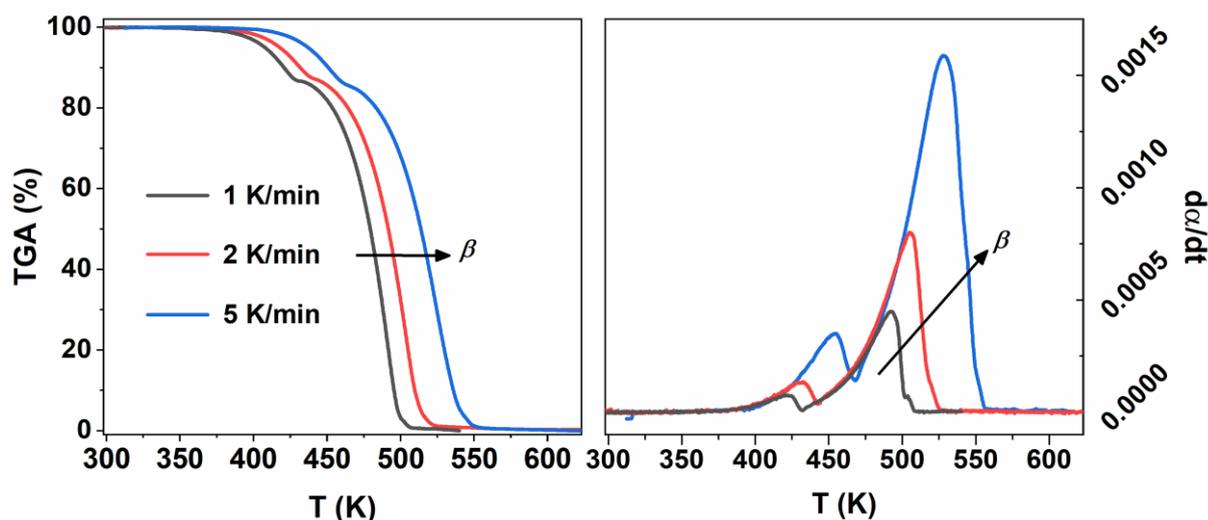


Figura 7.3. Análisis TG-DTG del mFSA

De acuerdo con la literatura,  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  se descompone en  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  liberando  $\text{NH}_{3(g)}$  y  $\text{HF}_{(g)}$  [13,62,137]. Las curvas de pérdida de masa de la Figura 7.3 indican que la primera etapa comienza alrededor de los 405 K. La descomposición del  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  implica una contribución teórica del 13,5% al proceso global, de acuerdo con la estequiometría de la Ecuación (5.3) y el análisis Rietveld. Luego, la segunda fase se sublima según la Ecuación (5.4) [54,62,67,138], donde según la Figura 7.3, este evento se superpone con el primero y conduce a una pérdida de masa total. Para la segunda etapa también se ha propuesto la posible descomposición en  $\text{SiF}_{4(g)}$ ,  $\text{NH}_{3(g)}$  y  $\text{HF}_{(g)}$  [69,73,139]. Si bien esta última reacción es menos mencionada, debido a la recuperación de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  en las zonas frías del horno tras el proceso térmico, debe tenerse en cuenta que los procesos de sublimación pueden ir acompañados de procesos de descomposición en algunos casos [114]. La alta posibilidad de corrosión en equipos de alta precisión (espectrómetros de

masas o cromatógrafos de gases) impide un análisis detallado de los gases generados.

### 7.3.3. Deconvolución matemática de curvas cinéticas

Las curvas  $d\alpha/dt$  en función del  $t$  se deconvolucionaron utilizando la función FS para analizar por separado la cinética de cada una de las etapas del proceso. La Figura 7.4 presenta las curvas experimentales (círculos grises), las curvas obtenidas para cada una de las dos etapas (líneas azules para el primer evento y amarillas para el segundo) y, finalmente, la suma de ellas (líneas rojas). La convolución de ambas etapas muestra un buen ajuste con las curvas experimentales.

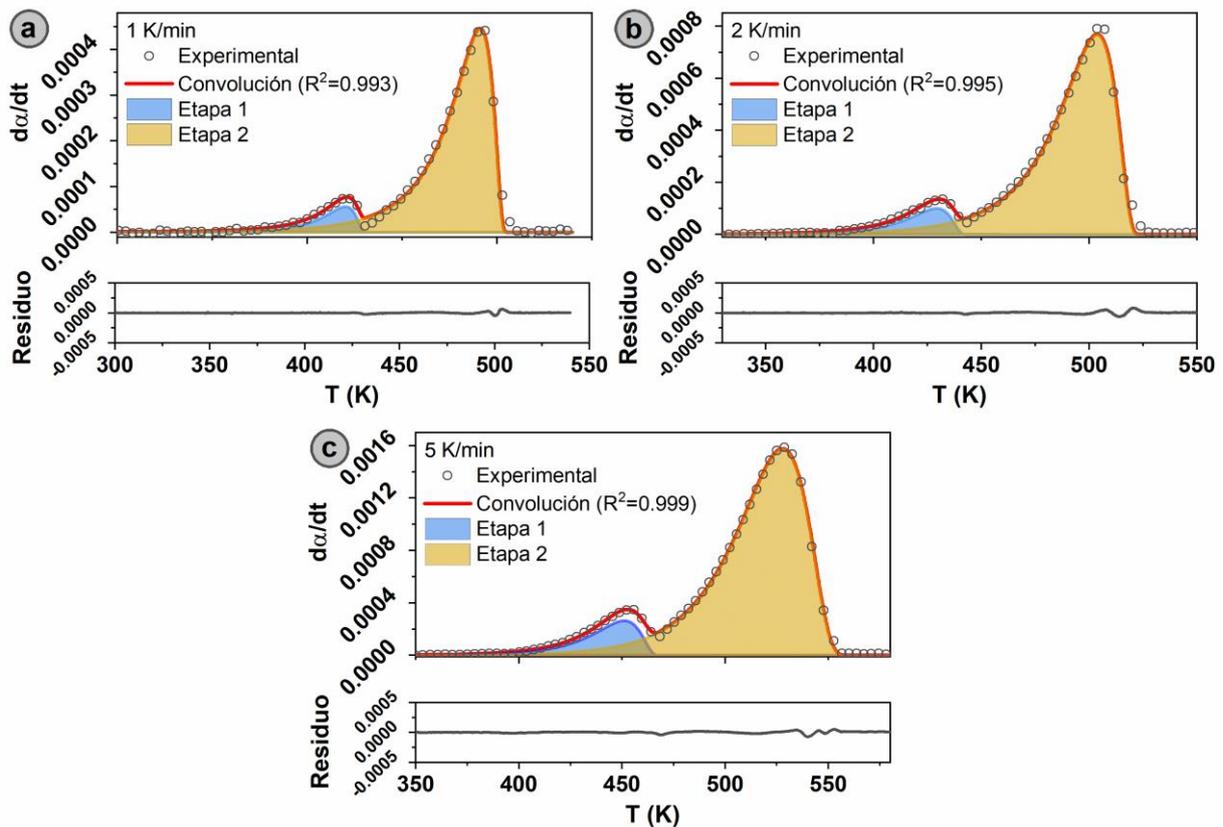


Figura 7.4. Deconvolución matemática de las curvas  $d\alpha/dt$  en función de  $T$  para los experimentos realizados a 1 (a), 2 (b) y 5 K/min (c)

La Tabla 7.2 contiene todos los parámetros de ajuste ( $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$ ) de la función FS

generados por el procedimiento de desconvolución aplicado a cada curva experimental individual. Además, se observó que el área integrada de cada etapa permanece relativamente constante, independientemente de la velocidad de calentamiento. En este caso las contribuciones fueron del  $10 \pm 2$  y  $90 \pm 2\%$  en promedio para las etapas 1 y 2, respectivamente. Estos valores permiten suponer que las reacciones son independientes y paralelas en estas condiciones y pueden analizarse por separado [140].

**Tabla 7.2. Parámetros de ajuste de la función FS para desconvolución de las curvas**

<i>Etapa</i>	$\beta$ (K/min)	$a_0$	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$R^2$
<b>1</b>	<b>1</b>	4,44561E-4	491,192	24,2313	-0,841973	0,993
	<b>2</b>	7,68050E-4	503,813	29,7972	-0,717419	0,995
	<b>5</b>	1,57631E-3	527,866	39,5717	-0,557826	0,999
<b>2</b>	<b>1</b>	5,64025E-5	420,243	18,6769	-0,830495	0,993
	<b>2</b>	1,00340E-4	429,370	22,0754	-0,753292	0,995
	<b>5</b>	2,63960E-4	451,067	26,1456	-0,695111	0,999

#### 7.3.4. Análisis isoconvensional de Friedman para las etapas desconvolucionadas

La Figura 7.5 presenta los resultados del análisis isoconvensional de Friedman para cada etapa desconvolucionada. Los valores de  $Ea_\alpha$  en función de  $\alpha$  son relativamente constantes para ambas etapas, es decir, con una variabilidad menor al 20% del promedio. Estos resultados implican que cada etapa está dominada por una única reacción y puede describirse mediante un único modelo cinético. Hay pequeñas desviaciones y una ligera tendencia a la baja, que podría atribuirse a pequeñas variaciones en la curva desconvolucionada obtenida para cada velocidad de calentamiento [141]. Estos errores normalmente son más significativos en los extremos alto y bajo del rango de conversión [100,141]. Se encontró una energía de activación aparente promedio de 69 kJ/mol para la Etapa 1, y de 78 kJ/mol para la Etapa 2, estimadas considerando el rango de conversiones de 0,1 a 0,9.

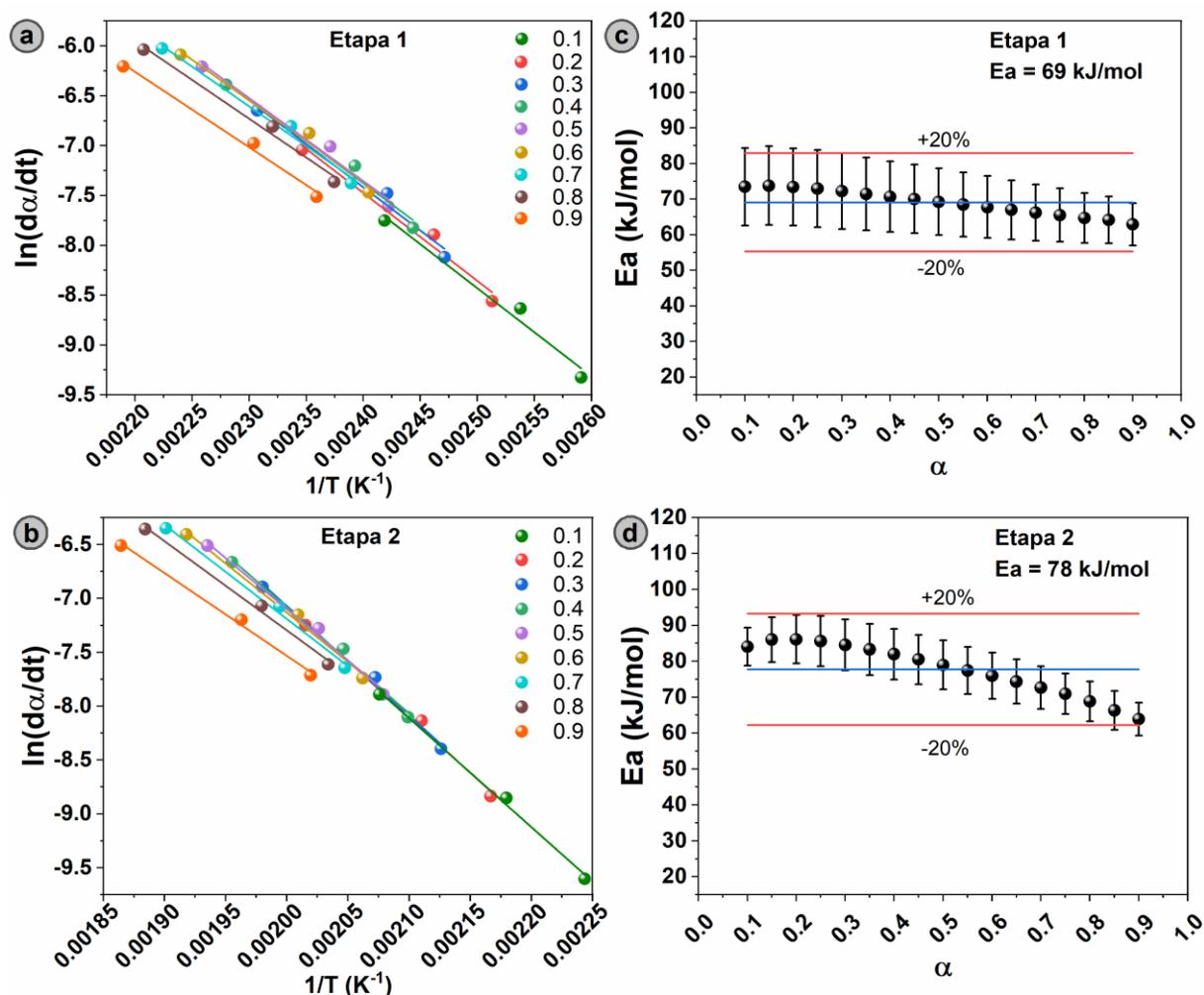


Figura 7.5. Análisis isoconversional de Friedman para las etapas 1 ((a) y (b)) y 2 ((c) y (d))

### 7.3.5. Análisis cinético combinado

Con el fin de determinar  $E_a$ ,  $\ln(A)$  y  $f(\alpha)$ , se realizó un ACC para cada etapa utilizando el modelo SB. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 7.6.

Las Figuras 6 (a) y (b) muestran los ajustes de los modelos SB para las etapas 1 y 2, respectivamente. Según el ACC, la descomposición del  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  sigue un modelo  $f(\alpha)_1 = (1 - \alpha)^{0,356}\alpha^{0,196}$ , mientras que la sublimación de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  sigue un modelo  $f(\alpha)_2 = (1 - \alpha)^{0,344}\alpha^{0,125}$ . Los valores obtenidos de  $E_a$  aparente fueron  $73,0 \pm 0,9$  y  $81,4 \pm 0,6$  kJ/mol para las etapas 1 y 2, respectivamente. Estos valores concuerdan apropiadamente con los obtenidos por el método isoconversional de Friedman. Por otro lado, los valores de  $\ln(A/s^{-1})$  fueron de  $14,1 \pm 0,3$  y  $12,8 \pm 0,2$  para cada etapa, respectivamente.

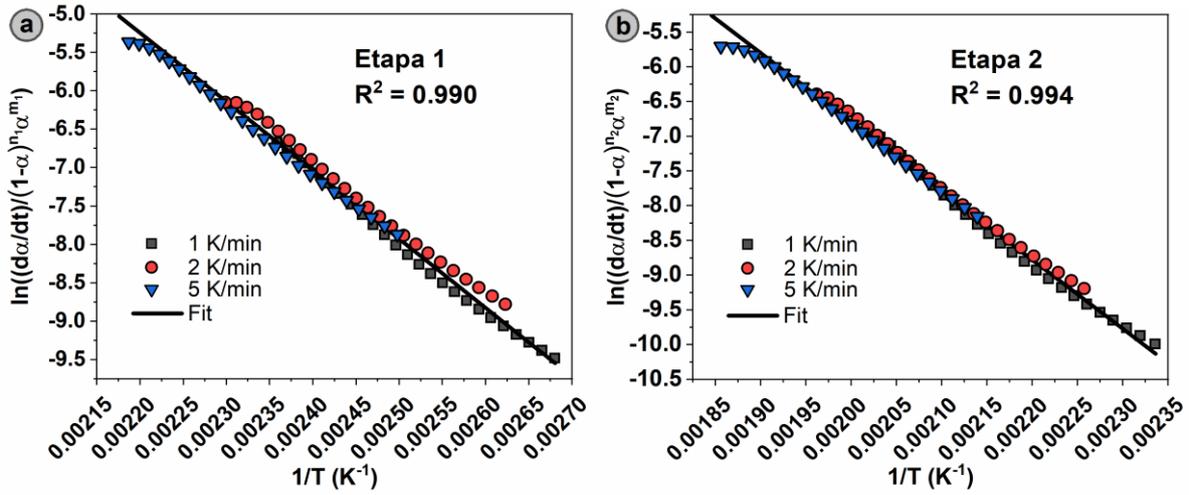


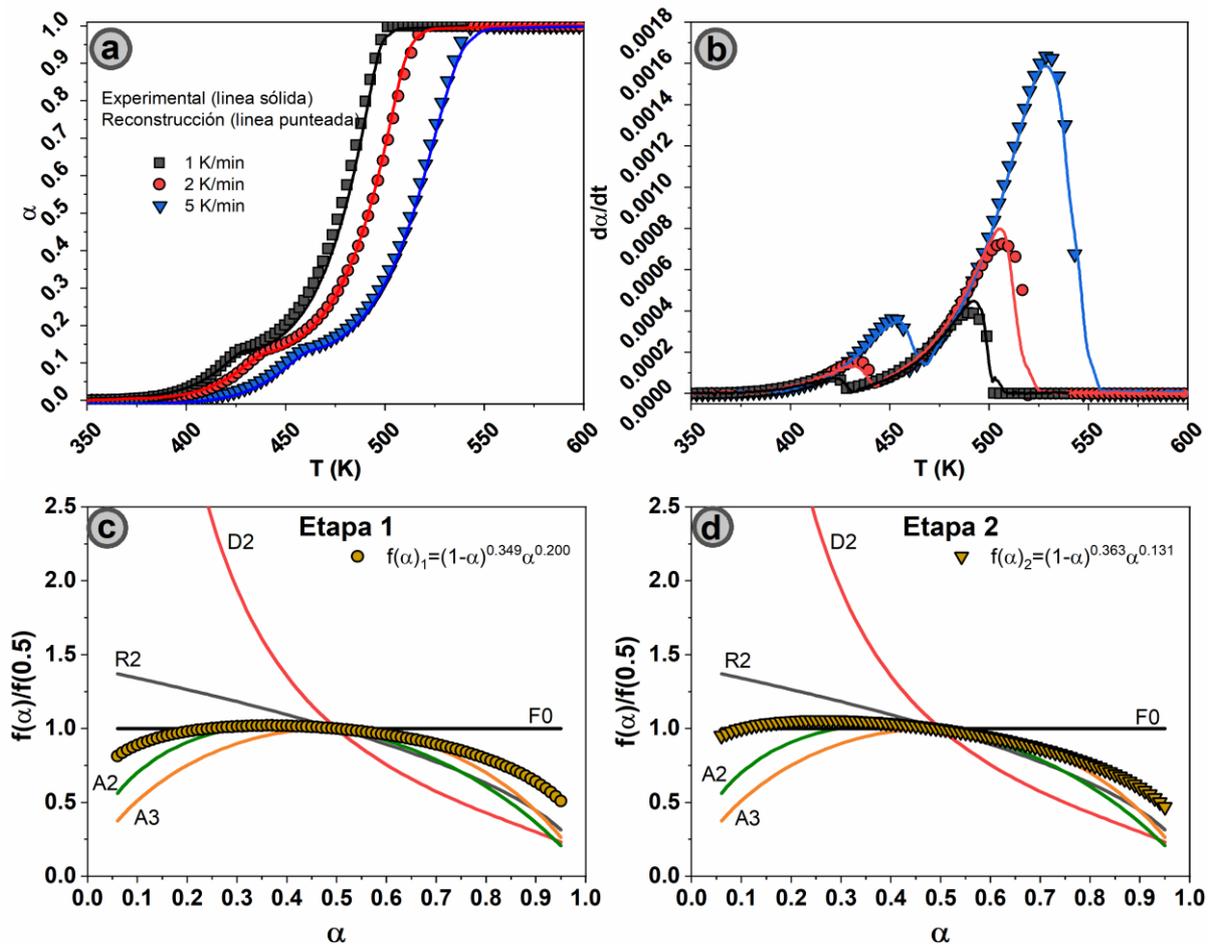
Figura 7.6. ACC obtenido al optimizar la ecuación SB para las etapas 1 (a) y 2 (b)

### 7.3.6. Optimización de parámetros cinéticos mediante Regresión No Lineal (ORNL)

Es importante tener en cuenta la deconvolución de etapas con la función FS ofrece una aproximación empírica de la forma de las curvas de velocidad. El triplete cinético final se ajustó mediante una ORNL de la ecuación cinética global 7.2, utilizando como valores de partida los parámetros obtenidos en el ACC.

$$\frac{d\alpha}{dt} = l_1 A_1 e^{(-Ea_1/RT)} (1 - \alpha_1)^{n_1} \alpha_1^{m_1} + l_2 A_2 e^{(-Ea_2/RT)} (1 - \alpha_2)^{n_2} \alpha_2^{m_2} \quad (7.2)$$

donde  $l_1$  y  $l_2$  son las contribución de las etapas 1 y 2, respectivamente;  $l_1 + l_2 = 1$  y  $l_1 \alpha_1 + l_2 \alpha_2 = \alpha$ . La Figura 7.7 muestra los resultados de la ORNL.



**Figura 7.7. Ajustes de las curvas cinéticas obtenidas por ORNL ((a) y (b)). Curvas experimentales  $f(\alpha)/f(0,5)$  versus  $\alpha$  en comparación con modelos cinéticos teóricos para las etapas 1 (c) y 2 (d)**

Las Figuras 7.7 (a) y (b) muestran que las curvas reconstruidas por la ORNL ajustan satisfactoriamente con los datos experimentales del proceso global. La contribución de la Etapa 1 mejora ligeramente (11,22%) respecto de la deconvolución matemática, acercándose al valor teórico. Las  $Ea$  aparentes obtenidas fueron  $72,6 \pm 0,1$  y  $79,8 \pm 0,1$  kJ/mol para las etapas 1 y 2, respectivamente, mientras que  $\ln(A/s^{-1})$  son  $13,99 \pm 0,01$  y  $12,43 \pm 0,01$ , respectivamente. Los parámetros cinéticos son ligeramente inferiores a los obtenidos por ACC. Además, los parámetros del modelo de SB fueron  $n_1 = 0,349$  y  $m_1 = 0,200$  para la Etapa 1, y  $n_2 = 0,363$  y  $m_2 = 0,131$  para la Etapa 2.

Con el fin de dar significado físico a los modelos cinéticos obtenidos para ambas etapas, las

Figuras 7.7 (c) y (d) presentan las gráficas de  $f(\alpha)/f(0,5)$  versus  $\alpha$  de los modelos obtenidos en comparación con los modelos cinéticos teóricos [142]. La Figura 7.7 (c) muestra que la Etapa 1 ajusta con un modelo A2 de nucleación y crecimiento. Los modelos aleatorios de nucleación y crecimiento de los núcleos implican que las reacciones comienzan en puntos discretos, llamados núcleos, y progresan desde ellos hacia el resto del material [143–145]. Los defectos en la red cristalina del sólido podrían actuar como núcleos a partir de los cuales comenzaría la reacción, que luego avanza por el resto del sólido [144,146]. Las pequeñas desviaciones del modelo cinético A2 observadas en la Figura 7.7 (c) podrían explicarse considerando que los modelos cinéticos fueron propuestos asumiendo condiciones ideales, que rara vez se cumplen totalmente en los sistemas reales debido a, por ejemplo, distribuciones en el tamaño de partícula o forma [25]. Así, cualquier desviación de la idealidad en un sistema real implica ciertas desviaciones del modelo ideal. Por otro lado, la Figura 7.7 (d) muestra que  $f(\alpha)$  se ajusta a un modelo F0 para conversiones entre 0,0 y 0,6, aproximadamente. Para conversiones más altas, el modelo se desvía hacia un modelo R2, aproximadamente. Los procesos de sublimación suelen estar asociados a los modelos F0 [114]. En estos casos la liberación de gas se produce en la superficie expuesta, por lo que la velocidad del proceso es constante y proporcional al área de superficie libre de la sustancia (solo si la superficie de reacción no cambia durante el proceso). A medida que aumenta la conversión, es posible que los pequeños cristales en el polvo no se extiendan uniformemente por el fondo de la cápsula, lo que cambia el área de la superficie de reacción [105]. Por lo tanto, la superficie libre del sólido se modifica a lo largo de la sublimación, desviándose del modelo F0 hacia modelos tipo R2 o R3 [114].

### 7.3.7. Prueba de sublimación

Como se mencionó anteriormente, la alta probabilidad de corrosión en los detectores de equipos avanzados impide el análisis de los gases liberados durante este proceso térmico. Por lo tanto, se propuso un experimento simple para probar la sublimación del  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , como se muestra en la Figura 7.8. El experimento consistió en el calentamiento lento de 1 g de mFSA hasta 523 K durante dos horas, la Figura 7.8 (a). La Figura 7.8 (b) muestra el estado inicial de la tapa del reactor (zona fría), mientras que la Figura 7.8 (c) muestra el estado de la misma una vez finalizado el proceso. Parte de los gases liberados se condensaron en forma de polvos en la zona fría, y fueron recogidos para su caracterización mediante ATR-FTIR. La Figura 7.8 (d) muestra un

espectro FTIR comparativo del polvo condensado (línea roja), el  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  puro (línea punteada) y la muestra mFSA inicial (línea gris).

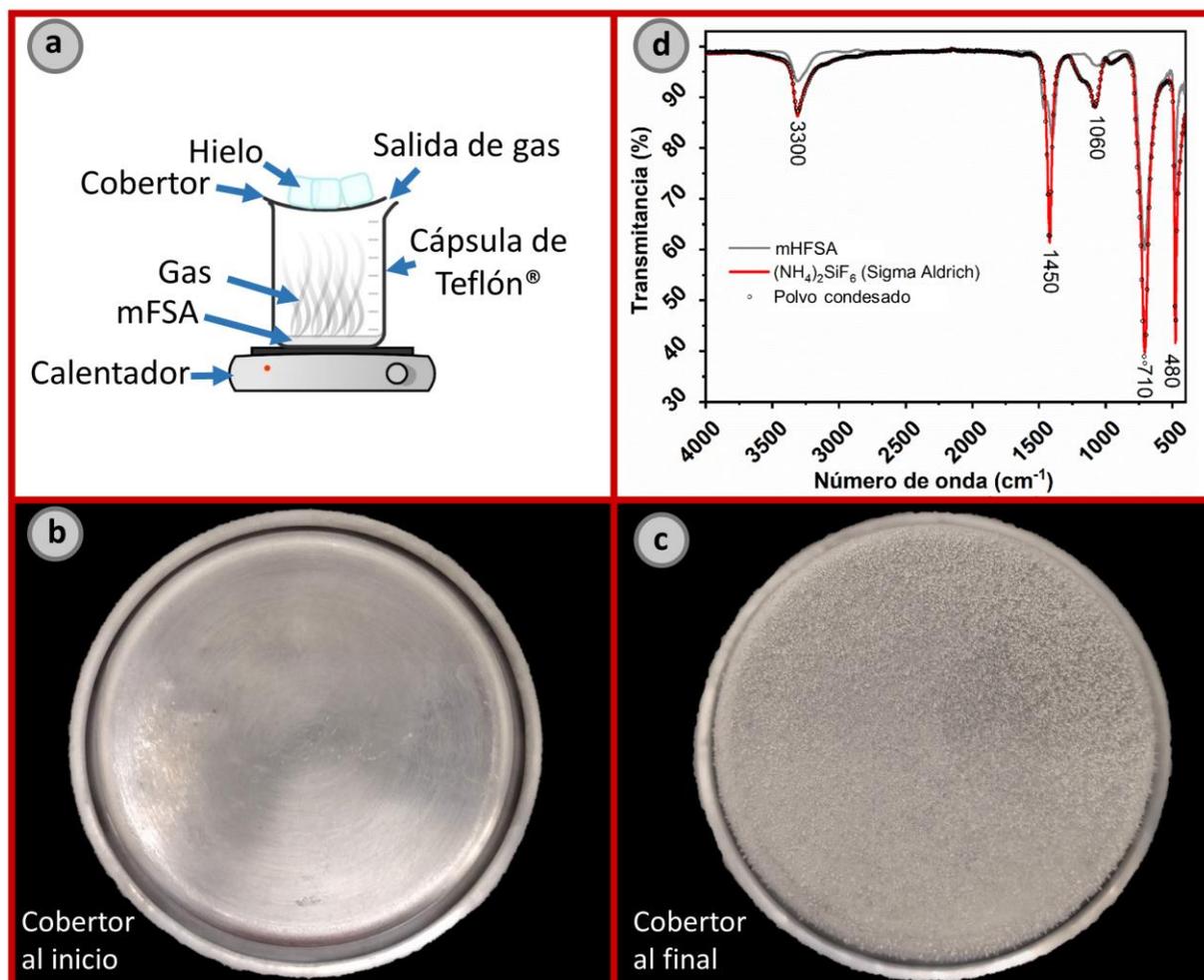


Figura 7.8. Experimento simple para prueba de sublimación

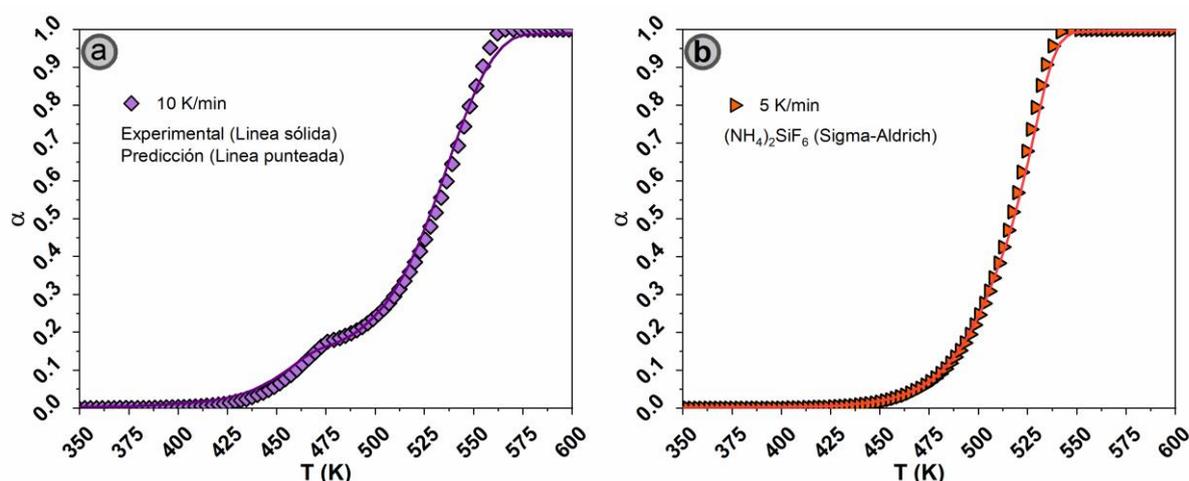
### 7.8. Predicciones cinéticas

La cinética de descomposición de  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  no ha sido reportada en la literatura, mientras que para la sublimación de  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , otros autores han reportado  $E_a$  de 8 y 10.8 kJ/mol [62,137,147]. Estos valores son considerablemente diferentes a los obtenidos en este capítulo. Al parecer, en estos artículos solo se analizó la conversión de la sublimación junto con el proceso de digestión de los minerales con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , por lo que los parámetros obtenidos podrían corresponder a etapas de pérdida de masa superpuestas o podrían estar influenciados por

efectos de transferencia de masa y calor.

Por este motivo, validar los parámetros obtenidos es de gran importancia ya que permite obtener información sobre la reacción y predecir el comportamiento del proceso en condiciones experimentales distintas a las empleadas para construir el modelo [141]. De esta forma, la estimación precisa de los parámetros cinéticos nos permite adaptar o controlar el proceso como se desee.

La Figura 7.9 presenta las curvas experimentales (línea continua) de la mFSA a 10 K/min (a) y de un reactivo puro  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (>98 %, Sigma Aldrich) a 5 K/min (b) comparadas con las predicciones realizadas por el modelo obtenido en la Sección 7.3.6 de este capítulo.



**Figura 7.9. Predicciones bajo diferentes condiciones experimentales utilizando el modelo cinético determinado. (a) mFSA a 10 K/min y (b)  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (>98 %, Sigma Aldrich) a 5 K/min**

Las curvas reconstruidas con el modelo cinético se ajustan correctamente a las curvas experimentales para ambos programas de calentamiento, indicando que las ecuaciones cinéticas obtenidas son flexibles y pueden ajustarse a diferentes condiciones de trabajo. Este resultado tiene importantes implicaciones tecnológicas e industriales ya que permite predecir el comportamiento de la mFSA bajo diferentes programas de calentamiento. Por ejemplo, permitiría maximizar la liberación de los componentes de la mFSA como gases sin utilizar temperaturas más altas o largos períodos de tiempo para los procesos de separación por vía seca.

## 7.4. Conclusiones parciales

En este capítulo, se sintetizó una mezcla de  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  como subproducto del proceso de extracción de Li a partir de  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Luego del proceso de digestión del mineral con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , los productos fueron lixiviados con agua para separar el mFSA del LiF y  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ; mientras que el lixiviado se evaporó a temperatura ambiente para obtener la mFSA.

El comportamiento térmico de la mFSA se analizó mediante experimentos termogravimétricos no isotérmicos a temperaturas entre 298 y 600 K en atmósfera de nitrógeno. Los parámetros cinéticos que describen la descomposición del  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  y la sublimación del  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  fueron estudiados mediante deconvolución matemática de procesos superpuestos, método isoconversional de Friedman, análisis cinético combinado y optimización por regresión no lineal. Los resultados indican que el proceso ocurre en dos etapas parcialmente superpuestas: 1) la descomposición térmica de  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  en  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  y 2) la sublimación del  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . Las ecuaciones (7.3) y (7.4) muestran los parámetros obtenidos para las etapas 1 y 2, respectivamente.

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1 = 1,19 \times 10^6 \text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{72,6 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) (1 - \alpha)^{0,349} \alpha^{0,200} \quad (7.3)$$

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2 = 2,50 \times 10^5 \text{ s}^{-1} \exp\left(-\frac{79,8 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) (1 - \alpha)^{0,363} \alpha^{0,131} \quad (7.4)$$

Finalmente, los parámetros resultantes permitieron la reconstrucción de las curvas experimentales originales y predicciones de curvas registradas bajo otras condiciones. Estos resultados tienen importantes implicaciones tecnológicas e industriales ya que permiten predecir el comportamiento del mFSA bajo diferentes programas de calentamiento.

## 7.5. Bibliografía

- [1] V.O. Gelmboldt, V.C. Kravtsov, M.S. Fonari, Ammonium hexafluoridosilicates: Synthesis,

structures, properties, applications, *J. Fluor. Chem.* 221 (2019) 91–102. doi:10.1016/j.jfluchem.2019.04.005.

[2] N. He, C. Yang, J. Tang, H. Chen, Mesopores developed in KL zeolite dealuminated with  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  solution, in: 2003: pp. 347–350. doi:10.1016/S0167-2991(03)80396-8.

[3] C. Liu, L. Bai, J. Zhang, D. Hu, M. Li, G. Zeng, Y. Zhang, W. Wei, Y. Sun, Rapid synthesis and characterization of DD3R zeolite with  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  as silica source, *Microporous Mesoporous Mater.* 225 (2016) 312–322. doi:10.1016/j.micromeso.2016.01.009.

[4] L.P. Demyanova, V.S. Rimkevich, A.S. Buynovskiy, Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method, *J. Fluor. Chem.* 132 (2011) 1067–1071. doi:10.1016/j.jfluchem.2011.06.003.

[5] Y. Wang, Y. Zhang, G. Liang, X. Zhao, Fabrication and properties of amorphous silica particles by fluorination of zircon using ammonium bifluoride, *J. Fluor. Chem.* 232 (2020) 109467. doi:10.1016/j.jfluchem.2020.109467.

[6] D.D. Thorat, B.M. Tripathi, D. Sathiyamoorthy, Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride, *Hydrometallurgy.* 109 (2011) 18–22. doi:10.1016/j.hydromet.2011.05.003.

[7] A.M. Abdel-Rehim, Thermal study of synthesis of cryptohalite, *J. Therm. Anal.* 38 (1992) 475–486. doi:10.1007/BF01915512.

[8] A.C. Resentera, G.D. Rosales, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez, Thermal and structural analysis of the reaction pathways of  $\alpha$ -spodumene with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , *Thermochim. Acta.* 689 (2020) 178609. doi:10.1016/j.tca.2020.178609.

[9] V. Singh, V.C. Srivastava, Hazardous maize processing industrial sludge: Thermo-kinetic assessment and sulfur recovery by evaporation-condensation technique, *J. Hazard. Mater.* 424 (2022) 127477. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.127477.

[10] A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez, Low-temperature lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ : Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks, *Chem. Eng. Res. Des.* 167 (2021) 73–83. doi:10.1016/j.cherd.2020.12.023.

[11] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta.* 520 (2011) 1–19. doi:10.1016/j.tca.2011.03.034.

[12] N. V. Muravyev, N. Koga, D.B. Meerov, A.N. Pivkina, Kinetic analysis of overlapping multistep thermal decomposition comprising exothermic and endothermic processes: thermolysis of ammonium dinitramide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 3254–3264. doi:10.1039/C6CP08218A.

[13] S. V. Mel'nikova, M.S. Molokeev, N.M. Laptash, E.I. Pogoreltsev, S. V. Misyul, I.N. Flerov, Sequence of phase transitions in  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ , *Dalt. Trans.* 46 (2017) 2609–2617. doi:10.1039/c6dt04874a.

- [14] E. V. Boldyreva, T.P. Shakhtshneider, H. Sowa, H. Ahsbahs, Effect of hydrostatic pressure up to 6 GPa on the crystal structures of ammonium and sodium hexafluorosilicates,  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  and  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ; a phase transition in  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  at 0.2–0.3 GPa, *Zeitschrift Für Krist.* 222 (2007) 23–29. doi:10.1524/zkri.2007.222.1.23.
- [15] I. Kabacelik, B. Ulug, Further investigation on the formation mechanisms of  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  synthesized by dry etching technique, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 1870–1873. doi:10.1016/j.apsusc.2007.08.064.
- [16] M. Noh, D.H. Yoon, C.H. Kim, S.J. Lee, Organic solvent-assisted synthesis of the  $\text{K}_3\text{SiF}_7\cdot\text{Mn}^{4+}$  red phosphor with improved morphology and stability, *J. Mater. Chem. C.* 7 (2019) 15014–15020. doi:10.1039/C9TC04670D.
- [17] M. Saadoun, Formation of luminescent  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  phase from vapour etching-based porous silicon, *Appl. Surf. Sci.* 210 (2003) 240–248. doi:10.1016/S0169-4332(03)00152-1.
- [18] S. Kalem, Synthesis of ammonium silicon fluoride cryptocrystals on silicon by dry etching, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 336–341. doi:10.1016/j.apsusc.2004.05.008.
- [19] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, I. V. Girenko, Synthesis and properties of amorphous  $\text{SiO}_2$  nanoparticles, *Inorg. Mater.* 48 (2012) 355–360. doi:10.1134/S0020168512040103.
- [20] V.A. Andreev, A.S. Buinovskiy, A.N. Dyachenko, R.I. Kraidenko, Studying the Utilization Techniques of Ammonium Hexafluorosilicate, *Bull. Tomsk Polytechnic Univ.* 311 (2007) 31–34.
- [21] A.M. Abdel-Rehim, Application of thermal analysis to mineral synthesis, *J. Therm. Anal.* 48 (1997) 177–202. doi:10.1007/BF01978977.
- [22] C.J. Pretorius, W. du Plessis, J.T. Nel, P.L. Crouse, Kinetics and thermodynamic parameters for the manufacturing of anhydrous zirconium tetrafluoride with ammonium acid fluoride as fluorinating, *J. South. African Inst. Min. Metall.* 7A (2012) 601–604. [http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S2225-62532012001500016](http://www.scielo.org.za/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2225-62532012001500016).
- [23] S. Vyazovkin, Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes, 2015. doi:10.1007/978-3-319-14175-6.
- [24] A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, C. García-Garrido, L.A. Pérez-Maqueda, Kinetic study of complex processes composed of non-independent stages: pyrolysis of natural rubber, *Polym. Degrad. Stab.* 188 (2021) 109590. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109590.
- [25] C. García-Garrido, L.A. Pérez- Maqueda, J.M. Criado, P.E. Sánchez-Jiménez, Combined kinetic analysis of multistep processes of thermal decomposition of polydimethylsiloxane silicone, *Polymer (Guildf).* 153 (2018) 558–564. doi:10.1016/j.polymer.2018.08.045.
- [26] F.J. Gotor, J.M. Criado, J. Malek, N. Koga, Kinetic Analysis of Solid-State Reactions: The Universality of Master Plots for Analyzing Isothermal and Nonisothermal Experiments, *J. Phys. Chem. A.* 104 (2000) 10777–10782. doi:10.1021/jp0022205.
- [27] P.E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, J.M. Criado, M.J. Diáñez, L.A. Pérez-Maqueda, Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), *Polymer (Guildf).* 51 (2010) 3998–

4007. doi:10.1016/j.polymer.2010.06.020.

[28] E.G. Pinna, D.S. Drajlín, N. Toro, M.H. Rodríguez, Kinetic modeling of the leaching of  $\text{LiCoO}_2$  with phosphoric acid, *J. Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 14017–14028. doi:10.1016/j.jmrt.2020.09.109.

[29] M. Rodríguez, O. Quiroga, M. del C. Ruiz, Kinetic study of ferrocolumbite dissolution in hydrofluoric acid medium, *Hydrometallurgy.* 85 (2007) 87–94. doi:10.1016/j.hydromet.2006.07.005.

[30] A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, Thermal Stability of Multiferroic  $\text{BiFeO}_3$ : Kinetic Nature of the  $\beta$ - $\gamma$  Transition and Peritectic Decomposition, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 26387–26395. doi:10.1021/jp507831j.

[31] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, Y.N. Malovitskii, I. V. Girenko, Study of fluoride treatment of silica-containing raw material, *Russ. J. Appl. Chem.* 84 (2011) 345–350. doi:10.1134/S1070427211030013.



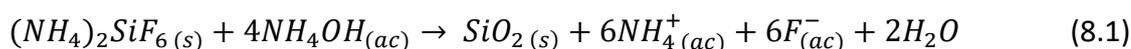
## CAPÍTULO VIII

## OBTENCIÓN DE SÍLICE AMORFA

**8.1. Introducción**

Los silicatos son los principales minerales constituyentes de la corteza terrestre (>90%) y suelen contener una amplia variedad de metales valiosos, tales como, zirconio, berilio, rubidio, metales de tierras raras, silicio, aluminio, litio, entre otros [97]. En este contexto, el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  ha sido considerado como un potente agente fluorante de minerales refractarios a baja temperatura [9]. Algunos de los minerales procesados con este agente han sido circón, caolinita, fenaquita, cuarzo, albita, berilo, cianita, lepidolita, espodumeno, entre otros [13]. En todos los casos, los productos obtenidos en la etapa de fluoración son fluoruros de los metales de interés, fluorosilicatos de amonio ( $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  y/o  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ) y hexafluoroaluminato de amonio ( $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ), dependiendo de la composición del mineral. Luego, en una segunda etapa, los fluorosilicatos de amonio obtenidos pueden separarse del resto de los productos mediante lixiviación con agua debido a su alta solubilidad, o bien, mediante la sublimación del  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (HFSA) como se analizó en el Capítulo VII.

Algunos autores han reportado que las soluciones de HFSA pueden ser hidrolizadas con  $\text{NH}_4\text{OH}$  para la obtención de sílice amorfa, según la Ecuación (8.1) [62,67,137]. Sin embargo, los parámetros operativos de este proceso no han sido estudiados de manera clara y sistemática.



La sílice amorfa es ampliamente usada en la industria como antiaglomerante, absorbente, estabilizador, soporte para catalizadores, adsorbente de contaminantes. Además, se ha

empleado en materiales textiles, productos farmacéuticos y cosméticos, ligantes para elaboración de materiales multifase, portadores para cromatografía de gases, entre otras aplicaciones [62].

Este capítulo presenta el análisis de las variables operativas del proceso de síntesis de sílice amorfa mediante lixiviación de HFSA puro con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Además, los resultados obtenidos fueron aplicados en la síntesis de sílice amorfa partiendo de los productos de fluoración del mineral  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

## 8.2. Experimental

### 8.2.1. Reactivos

En las etapas hidrometalúrgicas desarrolladas en este capítulo se emplearon agua destilada, hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 28% (p/v) marca Alkemit y hexafluorosilicato de amonio (HFSA) 98% (p/p) marca Sigma Aldrich. El mineral  $\alpha$ -espodumeno y el agente fluorante  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  utilizados para el desarrollo experimental del capítulo fueron descriptos en el Capítulo III.

### 8.2.2. Procedimiento experimental

#### 8.2.2.1. Análisis de los parámetros operativos de la síntesis de sílice amorfa desde HFSA puro

Los fluorosilicatos de amonio son uno de los principales productos obtenidos durante la fluoración de cualquier silicato o aluminosilicato. Por ello, se estudió la formación de sílice amorfa partiendo de HFSA puro para generalizar la aplicación de estos resultados a cualquier proceso de fluoración de minerales con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .

Inicialmente, se analizó la factibilidad termodinámica de la hidrólisis de HFSA con  $\text{NH}_4\text{OH}$  empleando el software HSC 6 para construir los diagramas de Pourbaix o potencial en función de pH (Eh-pH) [38]. De esta manera, pueden analizarse las especies más estables termodinámicamente función del pH. En el Anexo C se resumen las principales características para comprensión de estos diagramas.

La obtención sílice amorfa desde HFSA fue estudiada mediante un análisis univariado de los parámetros operativos que influyen en el proceso de hidrólisis<sup>4</sup>. Empleando HFSA puro, se generaron soluciones de concentraciones entre 10 y 30% (p/v), para las que se estudió el tiempo de reacción entre 10 y 70 min y el tiempo de envejecimiento (o reposo) entre 0 y 60 min.

Las soluciones fueron realizadas mediante la disolución de una masa correspondiente de HFSA en 100 mL de agua destilada en un reactor de PVC a 25°C con agitación de 330 rpm. Posteriormente, se agregó NH<sub>4</sub>OH al 28% (p/v) lentamente hasta alcanzar un pH de 8-9 [62,67,137], a partir del cual se comenzó a medir el tiempo de lixiviación. Una vez completado el tiempo de lixiviación, se detuvo la agitación y se contabilizó el tiempo de envejecimiento. Finalmente, el sistema fue filtrado y el sólido obtenido fue secado a 40°C durante 24 horas. Luego, este sólido fue pesado y calcinado a 850°C durante 1,5 horas para evitar su hidratación. La conversión se calculó según la Ecuación (8.2):

$$\text{Conversión}(\%) = \frac{Si_f}{Si_i} 100\% ; Si_f = m_f \frac{MM_{Si}}{MM_{SiO_2}} ; Si_i = m_i \frac{MM_{Si}}{MM_{HFSA}} \quad (8.2)$$

donde  $Si_f$  y  $Si_i$  son las cantidades de silicio en los sólidos final e inicial, respectivamente, calculados mediante estequiometría. Además,  $m_f$  y  $m_i$  son las masas de producto obtenido y HFSA colocado inicialmente, respectivamente.  $MM_{Si}$ ,  $MM_{SiO_2}$  y  $MM_{HFSA}$  son las masas molares de silicio, sílice y HFSA en g/mol, respectivamente.

### 8.2.2.2. Prueba de la síntesis de sílice amorfa en el sistema $\alpha$ -espodumeno/NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>

Finalmente, se realizó una corroboración de la síntesis de sílice amorfa como producto de la fluoración de  $\alpha$ -espodumeno/NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>. Para ello, se preparó una mezcla de 12 g de mineral con 61 g de NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> (relación molar 1:17,5, respectivamente) y se la calcinó a 157°C durante un periodo de 100 min, de acuerdo a las condiciones óptimas determinadas en el Capítulo VI [54].

<sup>a</sup> Como se verá a lo largo del capítulo, en este caso no es posible aplicar DOI y MSR ya que el volumen final varía al agregar la solución NH<sub>4</sub>OH, cuya cantidad depende de la cantidad de HFSA disuelta.

Luego, el producto sólido obtenido fue lixiviado en 250 mL de agua destilada durante una hora para extraer los fluorosilicatos de amonio generados y  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  que no reaccionó [54,97].

Una alícuota de 100 mL del filtrado anterior fue usada para la estimación gravimétrica de iones  $\text{SiF}_6^{2-}$  mediante el agregado de KCl para precipitar  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  [46]. Una vez determinado el contenido de  $\text{SiF}_6^{2-}$  en solución, se tomó otra alícuota de 100 mL del lixiviado con agua y se le agregó  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 28% (p/v) lentamente hasta alcanzar un pH de 8-9 con agitación de 300 rpm. El tiempo de lixiviación y envejecimiento se seleccionaron de acuerdo a las condiciones determinadas en la sección anterior para la cantidad de silicio contenido.

### 8.3. Resultados y discusión

Un diagrama Eh-pH fue construido con fin de analizar la factibilidad de la reacción de hidrólisis del HFSA con  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Dicho diagrama de estabilidad acuosa permite identificar las áreas de predominancia de las especies más estables termodinámicamente en función del pH. El diagrama Eh-pH para el sistema S-F-N- $\text{H}_2\text{O}$  se presenta en la Figura 8.1.

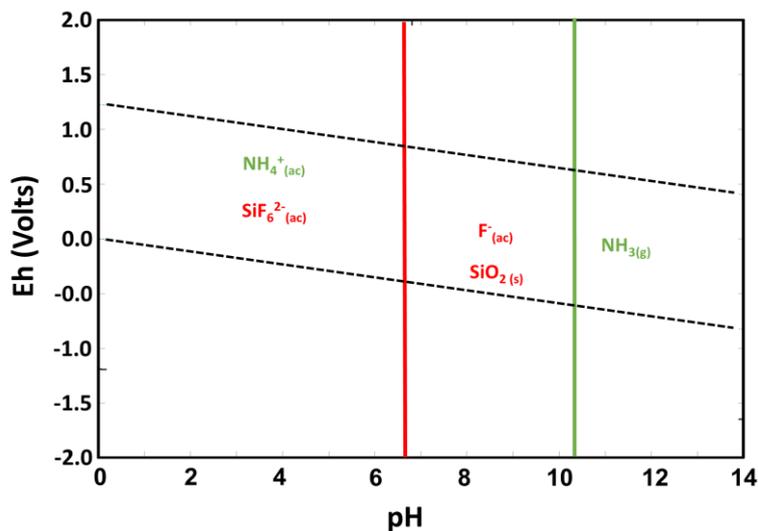
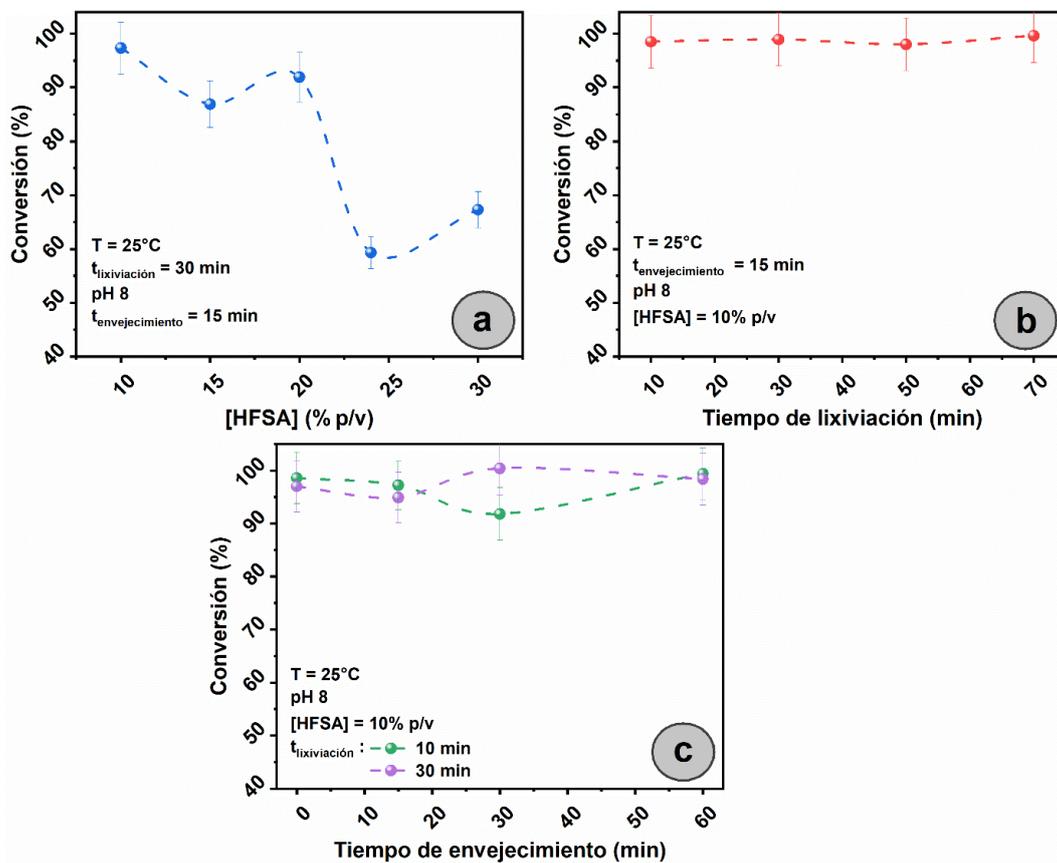


Figura 8.1. Diagrama compuesto Eh-pH para el sistema Si-F-N- $\text{H}_2\text{O}$

Como puede observarse, para valores pH menores a 6,6 el HFSA se solubiliza disociándose en

iones  $\text{SiF}_6^{2-}(\text{ac})$  y  $\text{NH}_4^+(\text{ac})$ . A pH mayor a 6,6 el Si precipita como sílice, dejando iones  $\text{F}^-(\text{ac})$  en el medio. El ion  $\text{NH}_4^+(\text{ac})$  es estable en solución hasta pH 10, por encima del cual es liberado como  $\text{NH}_3(\text{g})$ . De esta manera, para valores de pH entre 8 y 9 es factible la reacción de hidrólisis manteniendo los iones  $\text{F}^-(\text{ac})$  y  $\text{NH}_4^+(\text{ac})$  en solución, para su posterior recuperación.

Con la finalidad de analizar el proceso de obtención de sílice amorfa, se realizó un análisis univariado de las variables operativas que influyen en el proceso de hidrólisis del HFSA. En la Figura 8.2 se presentan las curvas de conversión obtenidas para el efecto de la concentración de HFSA (a), el tiempo de lixiviación (b) y el tiempo de envejecimiento (c).



**Figura 8.2. Curvas de conversión en función de la concentración HFSA (a), el tiempo de lixiviación (b) y el tiempo de envejecimiento (c)**

La Figura 8.2 (a) muestra el efecto de la concentración de HFSA sobre la conversión, empleando tiempos de lixiviación y envejecimiento de 30 y 15 min, respectivamente. Como

puede observarse, para concentraciones de 10 a 20% (p/v), las conversiones rondaron el  $92 \pm 5\%$  en promedio. Luego, al aumentar la concentración HFSA entre 25 y 30% (p/v) hubo una disminución en la conversión del 40%, aproximadamente. Esto podría deberse a que en estas soluciones se supera el límite de solubilidad del HFSA, evitando que la masa en exceso forme sílice [1]. De acuerdo a estos resultados, se seleccionó una concentración de HFSA del 10% (p/v) para la etapa siguiente. En la Figura 8.2 (b) se presenta el efecto del tiempo de lixiviación sobre la conversión, empleando una concentración de HFSA del 10% (p/v) y tiempo envejecimiento de 15 min. En este caso puede observarse que para todos los tiempos las conversiones son relativamente constantes, del  $98 \pm 5\%$  en promedio. Esto indicaría que el proceso de hidrolisis es relativamente rápido, por lo que el tiempo de lixiviación no influye significativamente para estas condiciones. Por lo tanto, se seleccionaron tiempos de lixiviación de 10 y 30 min para analizar el tiempo de envejecimiento. La Figura 8.2 (c) muestra el efecto del tiempo de envejecimiento sobre la conversión empleando una concentración de HFSA del 10% (p/v) y tiempos lixiviación de 10 y 30 min. Como puede observarse en esta figura, en todos los casos los valores de conversión fueron superiores al  $\sim 95\%$  y similares para ambos tiempos de lixiviación. Sin embargo, al aumentar el tiempo de envejecimiento mejoró considerablemente la filtrabilidad del sistema. Esto se debería a que el tiempo de envejecimiento contribuye a mejorar la estabilidad del producto sólido obtenido. Para esta etapa se eligió un tiempo de envejecimiento óptimo de 15 min, obteniendo conversiones del  $95 \pm 5\%$ .

Una vez finalizado el análisis univariado, la sílice obtenida en condiciones óptimas fue calcinada a distintas temperaturas y caracterizada por FTIR para analizar el efecto de hidratación superficial en la misma. Los espectros FTIR del producto calcinado a 80 (verde), 400 (azul) y 850°C (rojo) durante 1,5 h se presentan en la Figura 8.3.

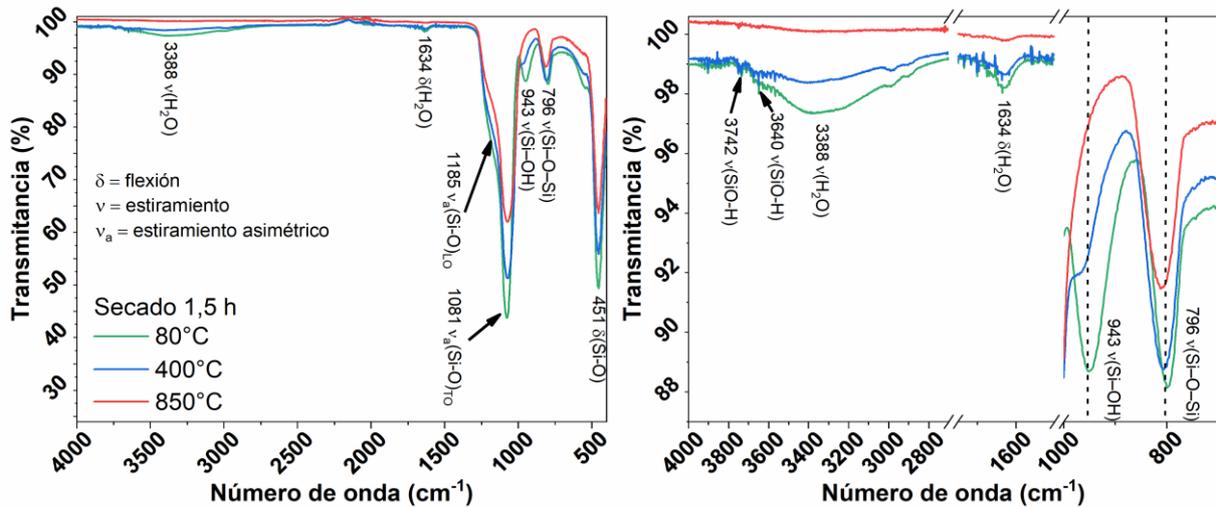


Figura 8.3. Espectro FTIR de la sílice amorfa calcinada a distintas temperaturas

Los espectros FTIR muestran que, a 80°C, los picos más intensos se observan a 1081  $\text{cm}^{-1}$ , generados por los modos de estiramiento asimétrico del enlace Si-O, mientras que el hombro a 1185  $\text{cm}^{-1}$  se deben a los modos ópticos longitudinales [148]. También se observa el modo de flexión de Si-O a 451  $\text{cm}^{-1}$ . A 796  $\text{cm}^{-1}$  se detecta la presencia de la vibración de estiramiento simétrica del grupo siloxano Si-O-Si [148]. La sílice amorfa es un material higroscópico, la humedad residual del sólido se observa en la banda de estiramiento O-H del agua característico alrededor de 3388  $\text{cm}^{-1}$ , y el pico del modo de flexión a los 1634  $\text{cm}^{-1}$ . La banda presente a 943  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a los modos de estiramiento Si-OH de los silanoles vecinales [148]. Con la disminución de la humedad de 80 a 400°C, se produce un aumento en la transmitancia de las bandas a 3388  $\text{cm}^{-1}$  y 943  $\text{cm}^{-1}$ , debido a la disminución en la hidratación superficial y en la concentración superficial de silanoles vecinales [148]. En este rango de temperatura, se esperaría que con la disminución de agua interfacial, los grupos silanoles dejen de cooperar en la formación de puentes de hidrógeno y se encuentren de manera aislada. Finalmente, a 800°C también se observa la disminución total de la banda correspondiente a los estiramientos Si-OH, debido a la formación de Si-O-Si. De esta manera, el producto obtenido a esta temperatura no se rehidrata nuevamente. En la Figura 8.4 se esquematiza el proceso descrito.

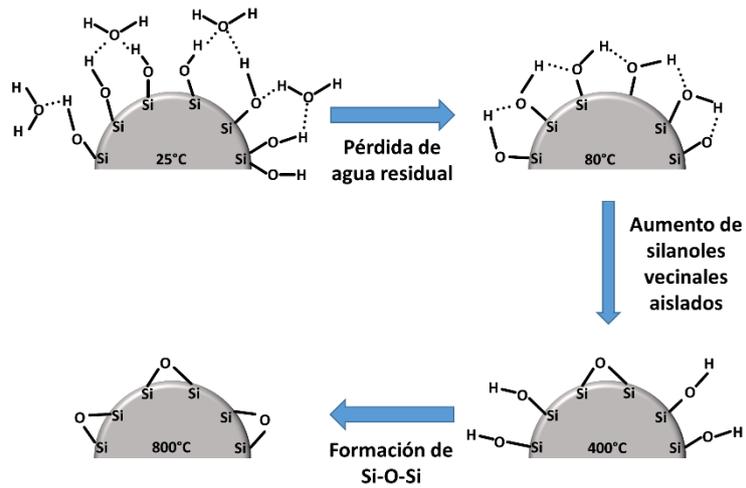


Figura 8.4. Esquema del proceso de pérdida de agua formación durante la calcinación de la sílice amorfa sintetizada

Además, la Figura 8.5 muestra un difractograma de la sílice amorfa obtenida en condiciones óptimas del proceso de hidrólisis. En la misma se observa un pico amplio a 22°, en el rango angular de 10 a 35°, característico de un producto amorfo o con dominios cristalinos de tamaño menor a la determinación de la técnica de DRX. Además, no se observan otras fases cristalinas, según la sensibilidad de la técnica.

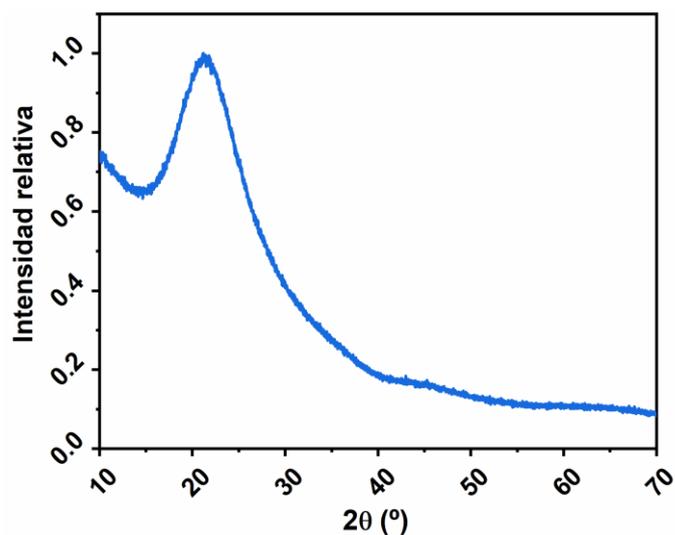


Figura 8.5. Difractograma de la sílice amorfa obtenida desde HFSA en condiciones óptimas

Finalmente, el proceso de precipitación de sílice amorfa se probó a partir del líquido obtenido en la lixiviación con agua de los productos de fluoración del  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  [2]. La determinación gravimétrica de iones  $\text{SiF}_6^{2-}$  indicó un contenido equivalente al 15% (p/v) de HFSA en solución acuosa, por lo que se emplearon tiempos de lixiviación y envejecimiento del 10 y 15 min, según lo observado anteriormente en la Figura 8.2.

Los resultados obtenidos de la precipitación de sílice amorfa muestran un  $91 \pm 5\%$  (p/p) de conversión, muy similares a los obtenidos en el estudio univariado del HFSA puro. La Figura 8.6 muestra la caracterización MEB (a) y EDS (b) del producto final.

En la Figura 8.6 (a) se muestra una micrografía MEB de la sílice amorfa obtenida a  $25^\circ\text{C}$  desde el mineral, en la cual se observa un conjunto partículas aglomeradas. La subfigura presentada en la parte inferior izquierda muestra las partículas dispersadas en n-hexano (apolar), que indicaría que las mismas poseen tamaño aproximadamente nanométrico. La Figura 8.6 (b) presenta un análisis linescan EDS realizado sobre la partícula (línea punteada en Figura 8.6 (a)). La composición elemental muestra Si y O, donde el exceso del segundo se debería a la hidratación de la sílice.

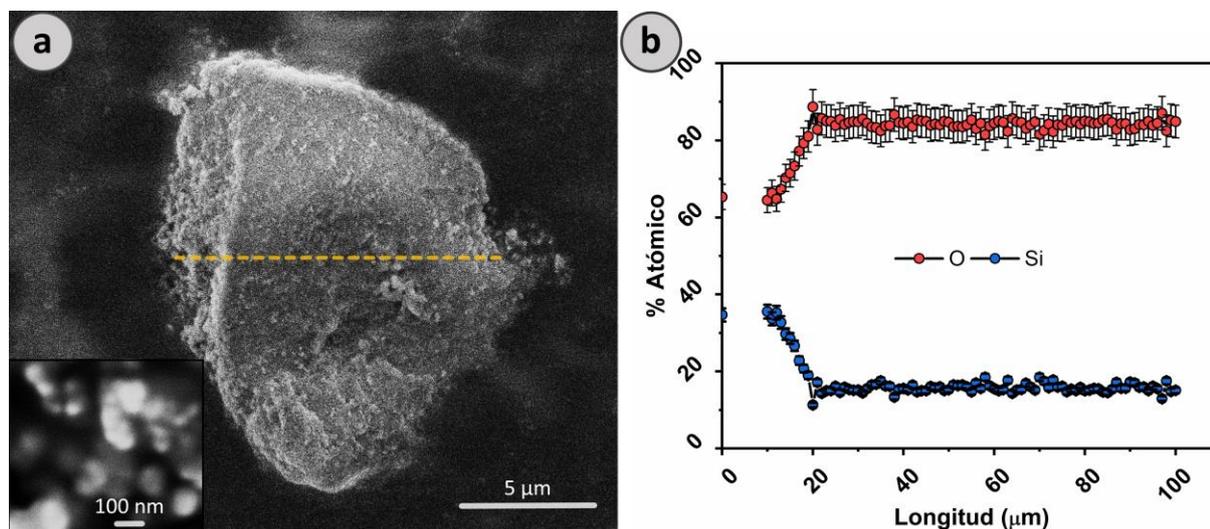


Figura 8.6. Caracterización de la sílice amorfa por MEB (a) y EDS (b)

El filtrado obtenido luego de la precipitación de sílice amorfa contiene iones  $\text{F}^-$  y  $\text{NH}_4^+$ ,

principalmente, y los iones  $\text{SiF}_6^{2-}$  que no fueron precipitados. El mismo fue secado a  $60^\circ\text{C}$  en estufa y caracterizado por DRX. En la Figura 8.7 se muestra el difractograma del sólido obtenido, donde se detectan las fases  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . De esta manera, los subproductos obtenidos pueden reutilizarse en procesos de fluoración [54].

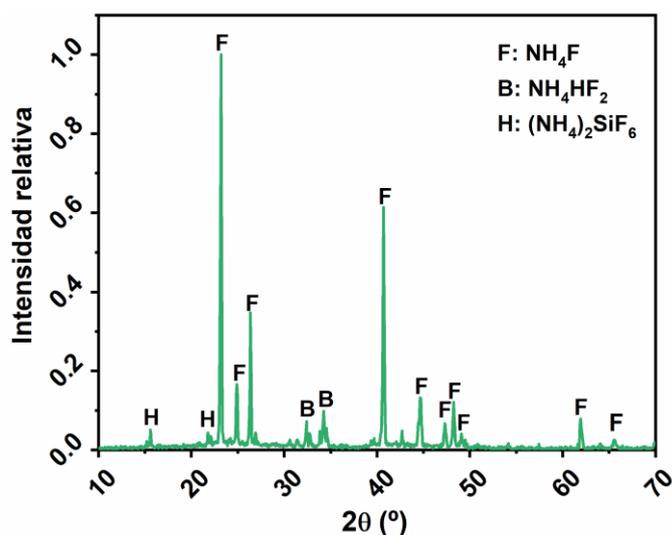


Figura 8.7. Difractograma del sólido obtenido luego de secar el filtrado

#### 8.4. Conclusiones parciales

En este capítulo se estudió la síntesis de sílice amorfa mediante hidrólisis de HFSA puro con  $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{ac})}$  al 28% (p/p). Las variables operativas estudiadas en el mismo fueron: concentración de HFSA, tiempo de lixiviación y de envejecimiento. Los resultados indicaron que conversiones de hasta el  $95 \pm 5\%$  (p/p) pueden obtenerse a partir de una concentración de 10% (p/v) de HFSA, 10 min de lixiviación y 15 min de envejecimiento previo a la filtración.

Finalmente, se realizó la síntesis de sílice amorfa partiendo de los productos de la fluoración del mineral  $\alpha$ -espodumeno con bifluoruro de amonio, alcanzando conversiones del  $91 \pm 5\%$  (p/p). La caracterización mediante MEB indicó que las partículas de sílice poseen tamaño nanométrico. Además, el secado del lixiviado final condujo a la obtención de agentes fluorantes potenciales como  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , que pueden reincorporarse al sistema para la fluoración de  $\alpha$ -espodumeno.

## 8.5. Bibliografía

- [1] A.C. Resentera, A. Perejón, M.R. Esquivel, L.A. Pérez-Maqueda, M.H. Rodríguez, Thermal behavior of ammonium fluorosilicates complexes: Obtaining and kinetic analysis, *Chem. Eng. Res. Des.* 182 (2022) 490–501. doi:10.1016/j.cherd.2022.04.021.
- [2] D.D. Thorat, B.M. Tripathi, D. Sathiyamoorthy, Extraction of beryllium from Indian beryl by ammonium hydrofluoride, *Hydrometallurgy*. 109 (2011) 18–22. doi:10.1016/j.hydromet.2011.05.003.
- [3] A.C. Resentera, G.D. Rosales, M.R. Esquivel, M.H. Rodríguez, Thermal and structural analysis of the reaction pathways of  $\alpha$ -spodumene with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ , *Thermochim. Acta*. 689 (2020) 178609. doi:10.1016/j.tca.2020.178609.
- [4] Y. Wang, Y. Zhang, G. Liang, X. Zhao, Fabrication and properties of amorphous silica particles by fluorination of zircon using ammonium bifluoride, *J. Fluor. Chem.* 232 (2020) 109467. doi:10.1016/j.jfluchem.2020.109467.
- [5] V.S. Rimkevich, A.A. Pushkin, I. V. Girenko, Synthesis and properties of amorphous  $\text{SiO}_2$  nanoparticles, *Inorg. Mater.* 48 (2012) 355–360. doi:10.1134/S0020168512040103.
- [6] L.P. Demyanova, V.S. Rimkevich, A.S. Buynovskiy, Elaboration of nanometric amorphous silica from quartz-based minerals using the fluorination method, *J. Fluor. Chem.* 132 (2011) 1067–1071. doi:10.1016/j.jfluchem.2011.06.003.
- [7] HSC, Outokumpu HSC Chemistry, (2006).
- [8] A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodríguez, Low-temperature lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ : Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks, *Chem. Eng. Res. Des.* 167 (2021) 73–83. doi:10.1016/j.cherd.2020.12.023.
- [9] G.D. Rosales, M. Del Carmen Ruiz, M.H. Rodríguez, Alkaline metal fluoride synthesis as a subproduct of  $\beta$ -spodumene leaching, *Hydrometallurgy*. 139 (2013) 73–78. doi:10.1016/j.hydromet.2013.07.008.
- [10] S.L. Warring, D.A. Beattie, A.J. McQuillan, Surficial Siloxane-to-Silanol Interconversion during Room-Temperature Hydration/Dehydration of Amorphous Silica Films Observed by ATR-IR and TIR-Raman Spectroscopy, *Langmuir*. 32 (2016) 1568–1576. doi:10.1021/acs.langmuir.5b04506.



## CAPÍTULO IX

MODELADO Y OPTIMIZACIÓN DE LA DISOLUCIÓN ÁCIDA DE LOS PRODUCTOS LiF Y  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 

---

**9.1. Introducción**

Como se mencionó en los capítulos anteriores, la extracción óptima de Li desde  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  se alcanza a  $157^\circ\text{C}$  durante 100 min, empleando una relación molar de 1:17,5  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$  [54]. Los productos obtenidos de silicio y el agente fluorante sin reaccionar pueden separarse fácilmente mediante lixiviación con agua, permaneciendo LiF y  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  (HFAA) en el sólido debido a su baja solubilidad [97]. Según la bibliografía consultada, el LiF generado puede solubilizar en soluciones de ácido sulfúrico [149–151], sin embargo, aún no se han reportado las condiciones óptimas de para su disolución cuando se encuentra junto a HFAA. Por tanto, es de gran importancia modelar y optimizar la disolución de la mezcla LiF/HFAA en medio ácido para, luego, separar sus componentes.

En este capítulo se presenta el modelado y optimización del proceso de lixiviación ácida de la mezcla LiF/HFAA utilizando diseño experimental (DOE, de sus siglas en inglés), redes neuronales artificiales (ANN, de sus siglas en inglés) y mínimos cuadrados (MC). La mezcla LiF/HFAA se obtuvo mediante el tratamiento térmico del  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  a baja temperatura, y la posterior lixiviación de los productos con agua. Empleando un diseño experimental Box-Behnken (DBB), se investigaron los parámetros operativos de lixiviación: relación sólido/líquido (S/L), concentración de ácido sulfúrico y tiempo de lixiviación. La conversión de masa y la extracción de Li se analizaron y modelaron utilizando ANN y MC, respectivamente. Luego, el sistema se optimizó la extracción de Li utilizando metodología de la superficie de respuesta (MSR) con la función deseabilidad.

Finalmente, a partir de un lixiviado obtenido en condiciones óptimas, se recuperó el aluminio como criolita ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), y se separaron los iones sulfato y fluoruro como sulfato de calcio ( $\text{CaSO}_4$ ) y fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ), respectivamente, dejando así el litio extraído del mineral en solución.

## 9.2. Experimental

### 9.2.1. Reactivos

El mineral  $\alpha$ -espodumeno y el agente fluorante  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  utilizados para el desarrollo experimental del capítulo fueron descritos en el Capítulo III. Además, en las etapas hidrometalúrgicas del proceso se empleó agua destilada y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 98% (p/p), marca Anedra. Finalmente, se utilizó NaOH marca Alkemit e  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  marca MAG en los procesos de precipitación selectiva.

### 9.2.2. Procedimiento experimental

#### 9.2.2.1. Etapa de fluoración y lixiviación con agua

En la etapa de fluoración se procesaron 70 g de mineral empleando  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en relación molar de 1:17,5, respectivamente. Los sólidos se mezclaron durante 15 min en un mortero manual y se dividieron en 4 partes. Luego, cada parte se calentó a  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $165^\circ\text{C}$  y se mantuvo isotérmico durante 120 min para maximizar la extracción de litio [54]. Transcurrido este tiempo, los productos se enfriaron hasta temperatura ambiente y se trituraron en un mortero durante 15 min.

Los compuestos de silicio obtenidos y el  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  sin reaccionar se separaron por vía húmeda de acuerdo a los presentado en el Capítulo VII Sección 7.2.2.1 [97]. Para ello, los productos de fluoración se lixiviaron con agua destilada durante 30 min usando una relación sólido/líquido de 126 g/L y agitación magnética a 300 rpm. Después, el sistema se filtró y el sólido obtenido (mezcla LiF/HFAA), se utilizó para el proceso de lixiviación ácida.

Para determinar la cantidad total de Li en la mezcla LiF/HFAA ( $Li_m$ ), se lixivió 1 g de la misma en 100 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 10% v/v durante dos horas para asegurar su disolución completa [54]. Luego, el sistema se filtró y se determinó analíticamente la cantidad de Li en el lixiviado mediante fotometría de llama (FP).

### 9.2.2.2. Etapa de lixiviación ácida

Las mezclas de LiF/HFAA se lixiviaron en soluciones de ácido sulfúrico utilizando un Diseño experimental Box-Behnken (DBB). Los parámetros operativos investigados fueron relación sólido/líquido (30 a 100 g/L), concentración de ácido sulfúrico (4 a 12% v/v) y tiempo de lixiviación (10 a 60 min). Cada ensayo de lixiviación se realizó en 100 mL de solución ácida a temperatura ambiente con una velocidad de agitación de 330 rpm. El sistema se filtró después de cada experimento y el sólido se secó a 60°C durante 24 h y, posteriormente, se pesó. Además, se determinó Li cada uno de los lixiviados separados. Finalmente, se modeló la conversión de masa total y la extracción de litio.

La conversión de masa de la mezcla LiF/HFAA se calculó de acuerdo a la Ecuación (9.1):

$$\text{Conversion de masa (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} 100\% \quad (9.1)$$

donde  $m_i$  es la masa inicial de la mezcla LiF/HFAA y  $m_f$  es la masa de sólido remanente después de la lixiviación.

La extracción de Li se cuantificó a partir de la cantidad de Li en los lixiviados obtenidos luego de la filtración según la Ecuación (9.2):

$$\text{Li extraido (\%)} = \frac{Li_L}{Li_m} 100\% \quad (9.2)$$

donde  $Li_L$  es la cantidad de litio en el licor de lixiviación y  $Li_m$  es la cantidad total de litio en la mezcla LiF/HFAA empleada en ese ensayo.

Los resultados lineales para distribuciones normales fueron analizados por MC en el software Design-Expert 12, mientras que los datos no lineales para distribuciones normales se analizaron por ANN con SRO\_ANN de MatLab. Finalmente, las condiciones de extracción de Li se

optimizaron utilizando la función de deseabilidad ( $D$ ) con Design-Expert 12. Estas metodologías fueron descritas en detalle en el Anexo B.

Con el fin de proponer reacciones posibles de disolución, se utilizó el software HSC 6 para realizar los cálculos termodinámicos y construir los diagramas de potencial como una función de pH (Eh-pH) o de Pourbaix.

### 9.3. Resultados y discusión

#### 9.3.1. Obtención de la mezcla LiF/HFAA

La Figura 9.1 presenta el difractograma de los productos de fluoración del  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  obtenidos en condiciones óptimas. Las fases detectadas fueron LiF (PDF 01-078-1217),  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  (PDF 01-076-0117),  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  (PDF 01-074-0944) y  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  (PDF 01-071-1965), mientras que no se observó la fase  $\alpha$ -espodumeno de acuerdo al límite de detección de la técnica. Esto indica que la reacción se completa, como se observó también en los capítulos anteriores. La extracción de Li alcanzó el  $98 \pm 2\%$  ( $Li_m$ ).

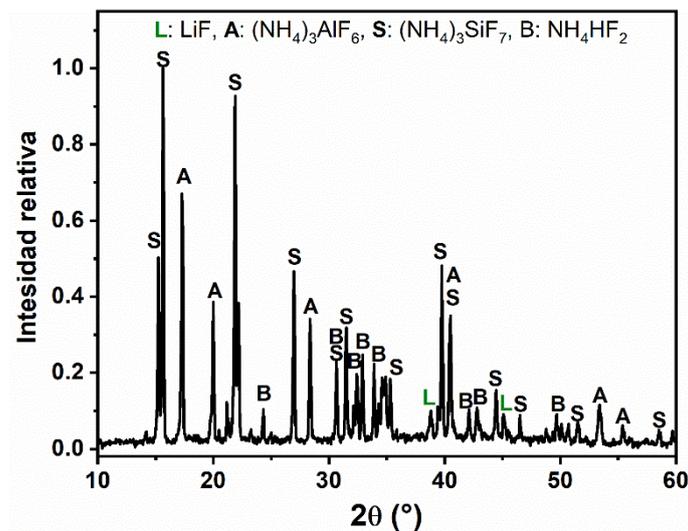
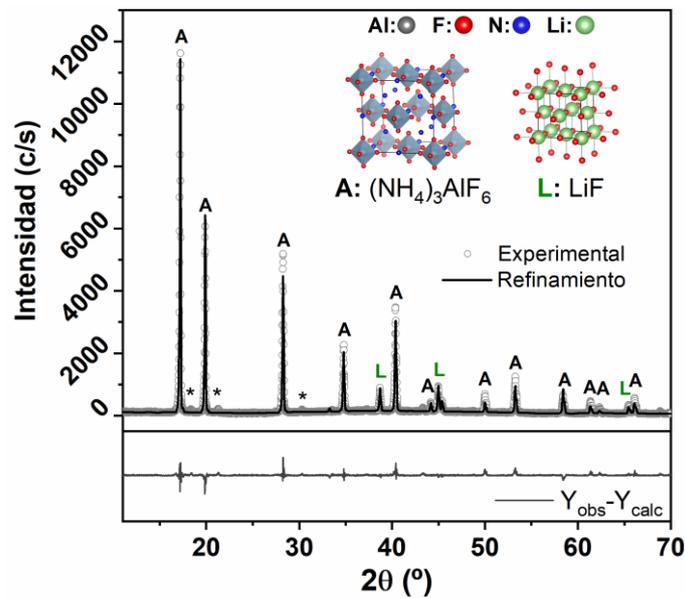


Figura 9.1. Difractograma de los productos de fluoración de  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$

Luego de la fluoración, los productos obtenidos fueron lixiviados con agua destilada para eliminar los compuestos de silicio y el agente fluorante que no reaccionó. La Figura 9.2 muestra el difractograma del sólido obtenido luego del lavado (línea continua) y el ajuste obtenido por el método de Rietveld (círculos). Las principales fases detectadas fueron LiF y  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , mientras que el asterisco indica una impureza que podría corresponder a  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ , remanente del lavado.



**Figura 9.2. Difractograma (puntos huecos) y refinamiento de Rietveld (línea continua) de la mezcla LiF/HFAA sintetizada**

En la Tabla 9.1 se resumen los parámetros refinados por el método de Rietveld. LiF y HFAA cristalizan en el sistema cúbico en los grupos espaciales  $Fm\bar{3}m$  y  $F\bar{4}3m$ , respectivamente. La relación de masa entre las fases indica un 12,2(3) y 87,8(1)% (p/p), respectivamente. Estos valores son cercanos a las proporciones teóricas considerando los contenidos de Li y Al de la muestra de mineral.

La Figura 9.3 muestra una micrografía MEB de la mezcla LiF/HFAA. En general, la mezcla tiene una morfología poco desarrollada asociada al crecimiento en un medio fundido. La partícula en el centro de la microimagen muestra una morfología diferente, con cortes rectos y bordes bien

definidos sobre una superficie porosa, asociada al desarrollo de cristales en el sistema cúbico.

Tabla 9.1. Datos cristalográficos obtenidos por refinamiento de Rietveld

Estructura (GE <sup>a</sup> )	Parámetros de celda	At.	pW <sup>b</sup>	x	y	z	Relación de masa (%)
(NH <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub> (F43m)	$a = b = c = 8,93490(4) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	N <sup>3+</sup>	4b	0,5	0,5	0,5	87,8(1)
		N <sup>3+</sup>	4c	0,25	0,25	0,25	
		N <sup>3+</sup>	4d	0,75	0,75	0,75	
		Al <sup>3+</sup>	4a	0	0	0	
		F <sup>-</sup>	24f	0	0	0,19471(3)	
LiF (Fm3m)	$a = b = c = 4,02657(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Li <sup>+</sup>	4a	0	0	0	12,2(3)
		F <sup>-</sup>	4b	0,5	0,5	0,5	

$$\chi^2 = 3,21, (\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6: R_{\text{Bragg}} = 10,4\%, \text{LiF}: R_{\text{Bragg}} = 9,92\%$$

<sup>a</sup>GE: Grupo espacial, <sup>b</sup>pW: Posición de Wyckoff

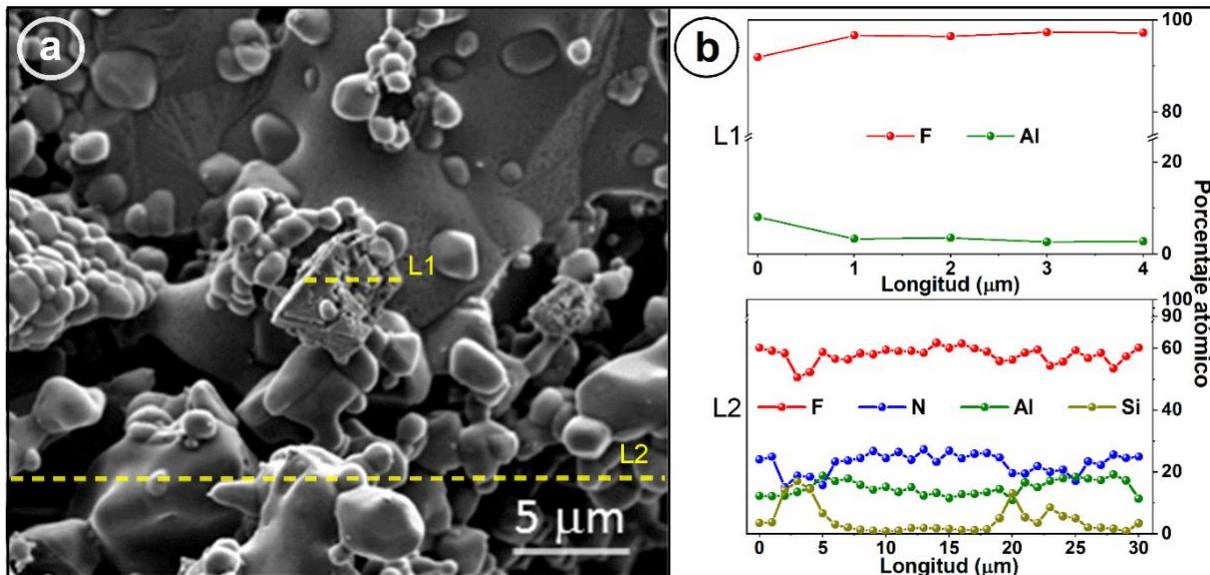


Figura 9.3. Análisis MEB/EDS de la mezcla LiF/HFAA. (a) micrografía MEB y (b) linescans EDS L1 y L2. Las líneas de exploración se resaltan en (a) con líneas punteadas amarillas.

Se realizaron dos linescan EDS, L1 y L2, sobre las diferentes morfologías de partícula. Como se muestra en la Figura 9.3 (b), las partículas con diferente morfología presentan diferente composición. L1 muestra una composición compatible con el compuesto LiF (Figura 9.3 (b)

superior). Debe tenerse en cuenta que Li no es detectable con el sistema EDS disponible, mientras que la baja señal de Al está asociada al volumen de interacción del haz de electrones con la muestra, cercano a 1 μm<sup>3</sup> para una tensión de 20 kV. Por otro lado, L2 muestra una composición coincidente con HFAA para N, Al y F (Figura 9.3 (b) inferior). El linescan también muestra una presencia minoritaria de Si en algunas zonas, que podría asociarse a restos de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, como se indicó anteriormente.

### 9.3.2. Modelado y optimización de la lixiviación con ácido sulfúrico

Los parámetros operativos de la lixiviación de la mezcla LiF/HFAA con ácido sulfúrico se investigaron a partir de un DBB. La Tabla 9.2 presenta la matriz de diseño utilizada para el análisis y los resultados obtenidos en cada experimento.

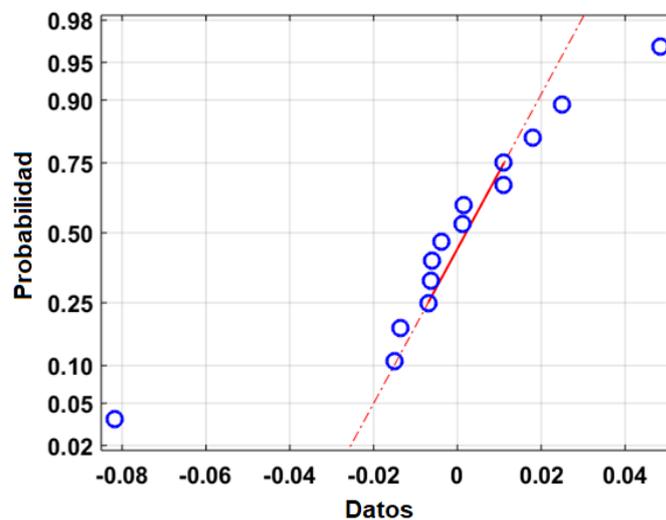
Tabla 9.2. Matriz del DBB y las respuestas experimentales obtenidas

Orden estándar	Número de experimento	Factor A	Factor B	Factor C	R1	R2
		Relación S/L (g/L)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (% v/v)	Tiempo (min)	Conversión de masa (%)	Li extraído (%)
1	11	30	4	35	96	92
2	10	100	4	35	48	25
3	3	30	12	35	97	96
4	7	100	12	35	79	30
5	2	30	8	10	98	96
6	13	100	8	10	88	17
7	15	30	8	60	92	92
8	1	100	8	60	84	25
9	6	65	4	10	88	27
10	9	65	12	10	94	63
11	4	65	4	60	92	32
12	12	65	12	60	95	77
13	14	65	8	35	94*	50
14	5	65	8	35	93	42
15	8	65	8	35	93	40

\* Outlier no considerado en el modelado ANN

Como puede observarse en la Tabla 9.2, las conversiones de masa y las extracciones de Li mostraron una disparidad notable en varios casos, por ejemplo, conversiones altas y extracciones de litio bajas para el orden estándar 4. Esto podría indicar a priori que el HFAA, compuesto mayoritario en la mezcla, es más soluble en medio ácido que el LiF. Por lo tanto, se modeló la conversión de masa y la extracción de Li por separado para analizar sus comportamientos.

De acuerdo con la Figura 9.4, los datos de conversión de masa mostraron no ser lineales para una distribución normal. Por lo tanto, estos datos se analizaron por ANN, ya que incumplen con el supuesto de la normalidad del ANOVA empleado en MC [152].



**Figura 9.4. Gráfica normal de los residuales para el modelo ANN de los datos de conversión de masa de la mezcla LiF/HFAA**

La ANN construida para los datos de conversión de masa posee una arquitectura de tres neuronas de entrada, diez neuronas ocultas y una neurona de salida. Los resultados del entrenamiento de datos indicaron un buen ajuste, donde  $R^2 = 0,997$ ,  $DE = 1,002$ ,  $CV\% = 1,122$ , error puro = 0,577 y una falta significativa de ajuste ( $p = 0,274$ ). La Figura 9.5 muestra el gráfico tridimensional del modelo ANN, donde se destaca la influencia de la relación S/L y la concentración de ácido sulfúrico (a), la relación S/L y el tiempo (b), y el tiempo y la concentración de ácido sulfúrico (c). Además, en la Figura 9.6 se observa una buena concordancia entre los valores experimentales y las predicciones del modelo ANN para conversiones de masa.

El modelo ANN indica que los factores que afectan significativamente la conversión de masa son la relación S/L y la concentración de ácido. Además, se observa claramente que la concentración de ácido tiene un efecto positivo, la relación S/L un efecto negativo y el tiempo posee poca influencia sobre la conversión.

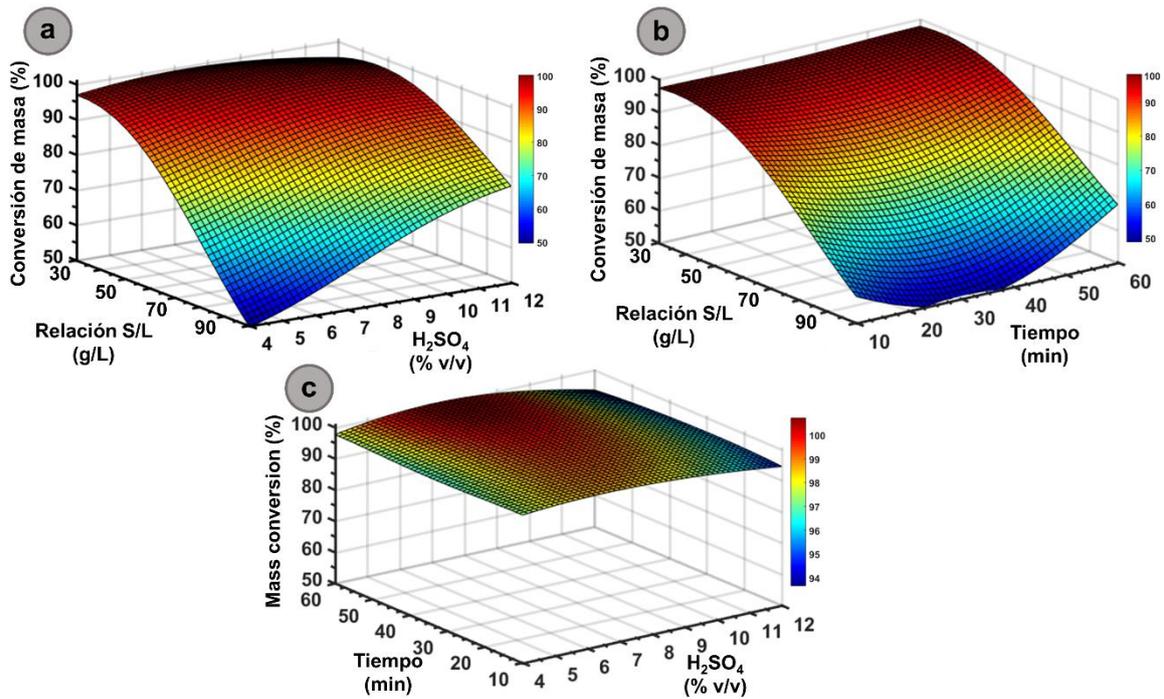


Figura 9.5. Modelo ANN para la conversión de masa de la mezcla LiF/HFAA

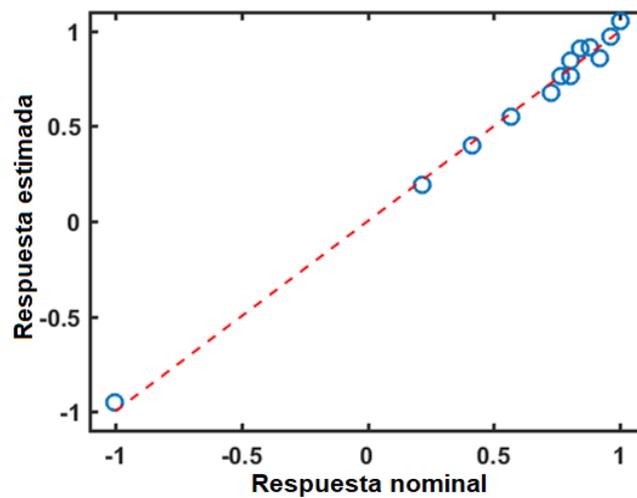


Figura 9.6. Valores predichos vs. experimentales usando el modelo ANN

Por otro lado, de acuerdo a los resultados de la Figura 9.7, los datos de extracción de Li cumplen con los supuestos del ANOVA de normalidad (Figura 9.7 (a)), varianza constante (Figura 9.7 (b)) e independencia de residuos (Figura 9.7 (c)); por lo que fueron analizada por MC para obtener un modelo matemático predictivo del sistema. La Tabla 9.3 resume los resultados obtenidos por ANOVA del modelo cúbico reducido para extracción de Li.

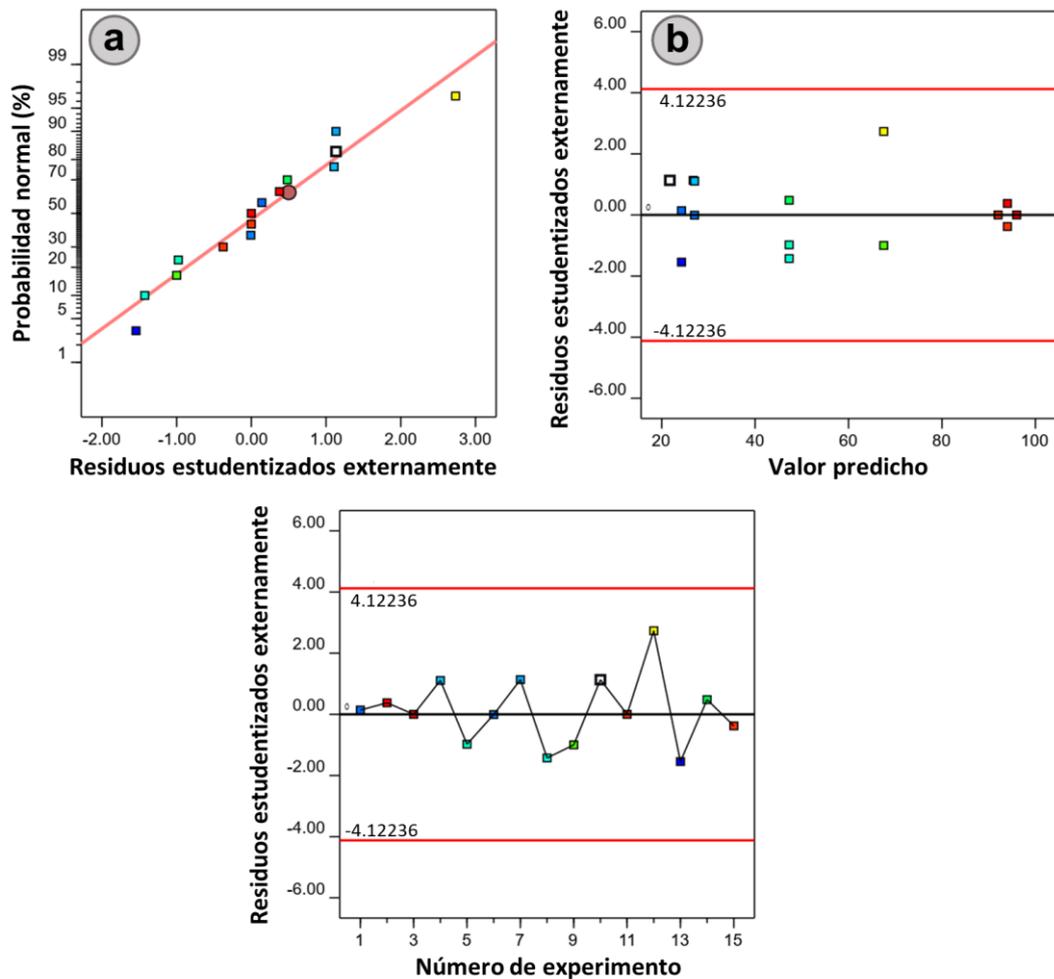


Figura 9.7. Gráficos de diagnóstico del modelo MC

El modelo cúbico reducido fue significativo según el valor  $F$  de 70,21 y el ajuste estadístico reveló un valor de  $R^2$  0,9750. El  $R^2$  predicho y el  $R^2$  ajustado concuerdan bien entre sí, es decir, la diferencia es inferior a 0,2. Los términos  $A$ ,  $B$ ,  $A^2$ ,  $A^2B$  fueron significativos del modelo (valores  $p < 0,05$ ). El término  $AB$  no fue significativo (valor  $p = 0,9335$ ), sin embargo, se incluyó para

mantener la jerarquía del modelo, ya que  $A^2B$  es significativo. Además, la falta de ajuste no significativa y la precisión adecuada muestran que el modelo se puede utilizar para navegar por el espacio de diseño. La Ecuación (9.3) expresa la representación matemática del modelo con variables reales que describe la extracción de Li.

**Tabla 9.3. ANOVA del modelo cúbico reducido para extracción de Li**

ANOVA						
Fuente	Suma de cuadrados	GL	Cuadrado medio	Valor F	Valor p	Significativo
<b>Modelo</b>	11914,17	5	2382,83	70,21	< 0,0001	Si
<b>A - S/L ratio</b>	9730,13	1	9730,13	286,72	< 0,0001	Si
<b>B - H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	1640,25	1	1640,25	48,33	< 0,0001	Si
<b>AB</b>	0,2500	1	0,2500	0,0074	0,9335	No
<b>A<sup>2</sup></b>	523,30	1	523,30	15,42	0,0035	Si
<b>A<sup>2</sup>B</b>	648,00	1	648,00	19,09	0,0018	Si
<b>Residuo</b>	305,43	9	33,94			
<b>Falta de ajuste</b>	249,43	7	35,63	1,27	0,5078	No
<b>Error puro</b>	56,00	2	28,00			
<b>Correlación total</b>	12219,60	14				
Ajuste estadístico						
	<b>R<sup>2</sup></b>	0,9750		<b>DE</b>	5,83	
	<b>R<sup>2</sup> ajustado</b>	0,9611		<b>Media</b>	53,60	
	<b>R<sup>2</sup> predicho</b>	0,9237		<b>CV%</b>	10,87	
	<b>PA</b>	20,1527				

GL: grados de libertad. DE: desviación estándar. CV%: coeficiente de variación. PA: precisión adecuada.

$$Li \text{ extraído (\%)} = 237,47886 - 6,08754 A - 10,57398 B + 0,479337 AB + 0,039052 A^2 - 0,003673 A^2B \quad (9.3)$$

donde  $A$  y  $B$  son la relación S/L (g/L) y la concentración de ácido sulfúrico (% v/v), respectivamente. La ecuación predice la respuesta en todo el espacio de diseño en las unidades originales de cada factor. La Figura 9.8 muestra el gráfico del modelo MC tridimensional que destaca la influencia de la relación S/L y la concentración de ácido sulfúrico (a) y la relación S/L y el tiempo (b). Además, en la Figura 9.9 se observa una concordancia adecuada entre los valores experimentales y las predicciones del modelo MC para la extracción de Li.

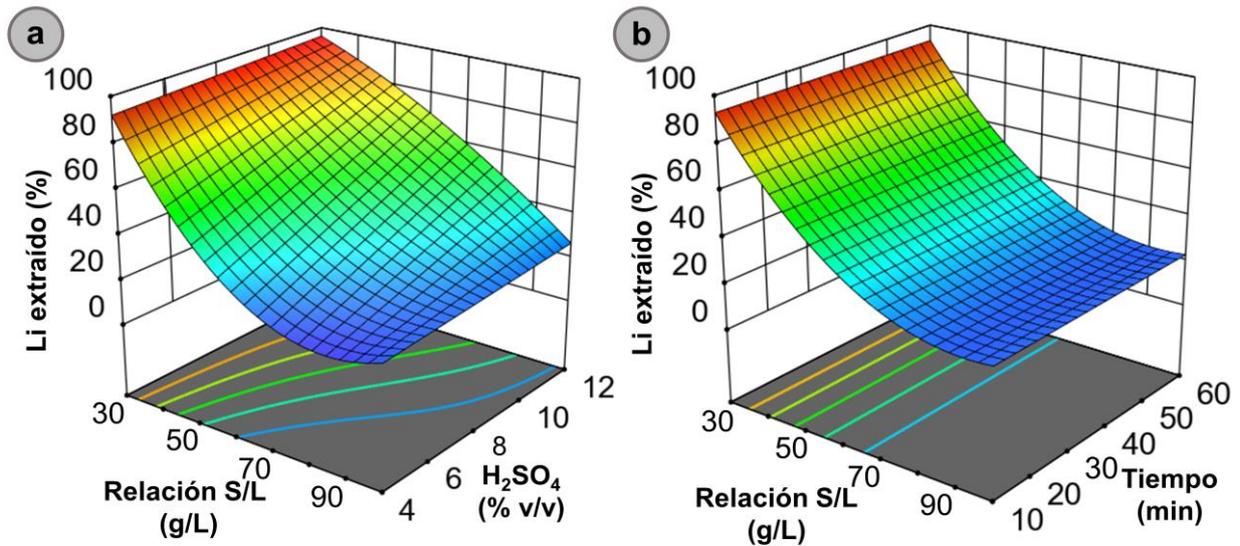


Figura 9.8. Modelo de extracción de Li obtenido MC

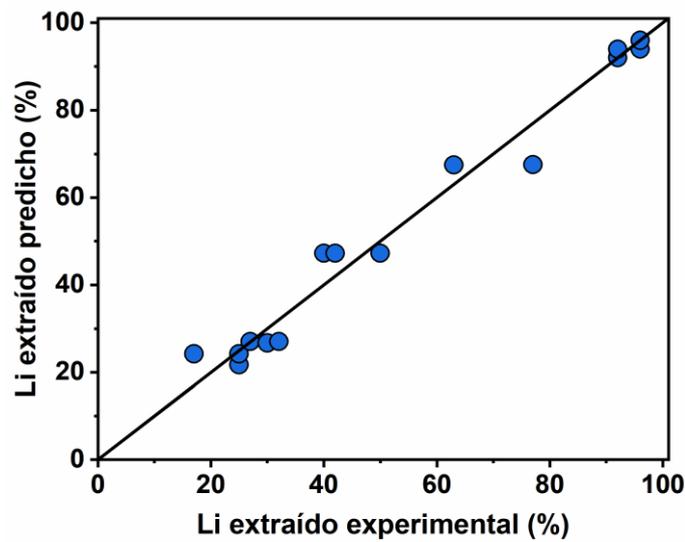


Figura 9.9. Valores predichos vs. experimentales para extracción de Li usando el modelo de MC

La Figura 9.8 (a) muestra que la extracción de Li aumenta con el incremento de la concentración de ácido y la disminución de la relación S/L, similar a lo observado para la conversión de masas de la mezcla. Además, la interacción entre estos dos parámetros se pone de manifiesto en la convexidad de la superficie. Esto se debería a que a medida que aumenta la

concentración de ácido, existe una mayor disponibilidad del agente lixivante para reaccionar y formar productos [120]. A su vez, al disminuir la relación S/L la solución está menos saturada, favoreciendo el contacto con el sólido y el transporte de masa. Además, la Figura 9.8 (b) muestra que el tiempo tiene una influencia no significativa en el sistema, lo que podría permitir el uso de sistemas de procesamiento continuo para esta etapa.

Para ambas respuestas, los factores *A* y *B* son de gran importancia, sin embargo, las superficies del modelo de conversión de masa muestran tendencias cóncavas (Figuras 9.5 (a) y (b)), a diferencia del modelo de extracción de Li (Figuras 9.8 (a) y (b)). Esto indicaría que el componente mayoritario, HFAA, es más soluble que el LiF en medio ácido. Es decir, HFAA se disuelve completamente con una relación S/L y una concentración de ácido más baja que el LiF, además, a medida que se disuelve el HFAA habrá menos ácido disponible para disolver el LiF.

### 9.3.3. Optimización

En general, la etapa de optimización es importante para maximizar la disolución de los compuestos deseados y, a su vez, minimizar los costos operativos del proceso, como cantidades de ácido y agua. La función deseabilidad permite cuantificar las condiciones de optimización para encontrar los mejores resultados de compromiso tanto para la respuesta como para los parámetros operativos [54].

En esta etapa, sólo se optimizó el modelo de extracción de Li a partir del modelo de MC. Para ello, se utilizaron como límites de optimización los rangos experimentales estudiados. Los detalles de los criterios seguidos para la optimización se presentan en la Tabla 9.4.

Una deseabilidad global de 0,339 se obtuvo al aplicar los criterios de optimización. Las condiciones óptimas sugeridas fueron relación S/L de 30 g/L, concentración de ácido sulfúrico de 6% (v/v) y tiempo de lixiviación de 24 min. La Figura 9.10 muestra los resultados obtenidos en esta etapa de optimización. El modelo de extracción de Li predice un valor de  $93 \pm 5\%$  (intervalo de confianza del 95%). Esta predicción permite obtener extracciones de Li elevadas, reduciendo considerablemente la cantidad de ácido sulfúrico y el tiempo de lixiviación en comparación con las condiciones empleadas en el Capítulo VI [54]. Finalmente, las condiciones óptimas sugeridas se confirmaron experimentalmente por triplicado obteniendo valores de  $92 \pm 4\%$ . Además, se

alcanzaron conversiones de masa experimentales del  $99 \pm 2\%$ , en acuerdo con lo predicho por el modelo ANN respectivo.

Tabla 9.4. Criterios empleados para la optimización

Variable	Objetivo	Límite inferior	Límite superior	Peso inferior	Peso superior
A	Maximizar	30	100	0,25	1
B	Minimizar	4	12	1	1,5
C	En rango	10	60	1	1
Li extraído	Maximizar	90	100	1	1

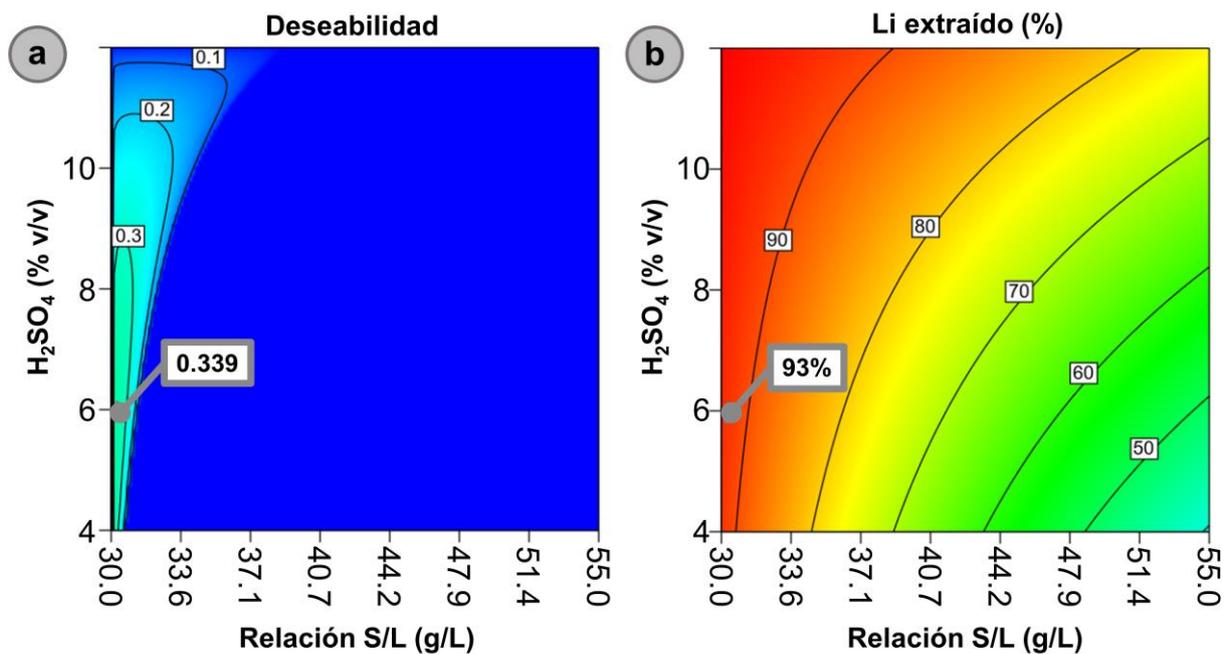


Figura 9.10. Resultados del proceso de optimización

### 9.3.4. Análisis termodinámico para proponer posibles reacciones de disolución

Con la finalidad de proponer las posibles reacciones de disolución de LiF y HFAA, se construyó un diagrama Eh-pH. Este diagrama de estabilidad acuosa permite identificar el campo de

predominancia de las especies más estables termodinámicamente en condiciones específicas y predecir las condiciones de disolución o precipitación de compuestos.

El diagrama Eh-pH para el sistema Li-Al-F-S-N-H<sub>2</sub>O puede observarse en la Figura 9.11. Cabe señalar que no hay datos termodinámicos para el HFAA en estado sólido, por lo que el diagrama permite solo una aproximación. Los resultados obtenidos indican que la disolución de LiF se produce a pH < 7. Todas las concentraciones de ácido utilizadas en el DBB generaron soluciones de pH 1, por lo que las reacciones de disolución propuestas para esta condición se presentan en las ecuaciones (9.4) y (9.5).

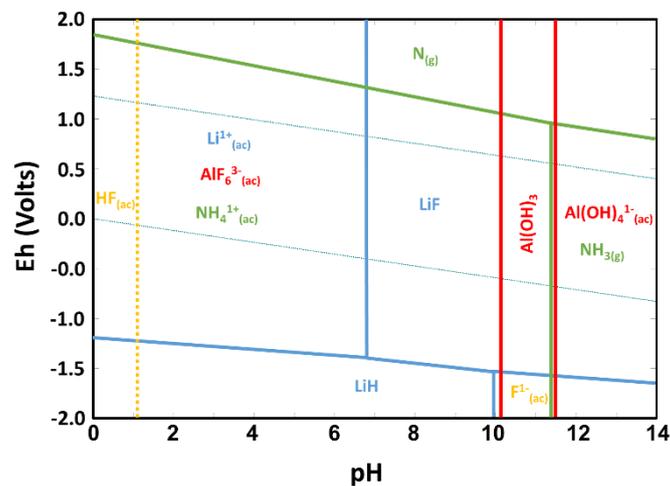
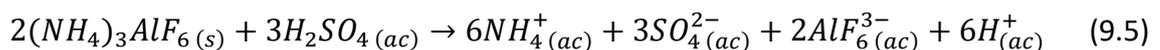
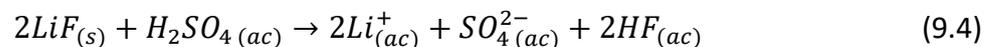


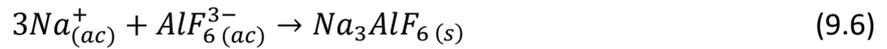
Figura 9.11. Diagrama compuesto Eh-pH para el sistema Li-Al-F-S-N-H<sub>2</sub>O



### 9.3.5. Recuperación de aluminio como criolita y separación iones sulfato y fluoruro

Una masa de 40 g de mezcla LiF/HFAA fue lixiviada en las condiciones óptimas determinadas en la sección anterior (9.3.2). En estas condiciones, se obtuvo una extracción de litio del 95% y una conversión de masas del 99%, en acuerdo con los resultados esperados por los modelos.

Con el fin de separar y recuperar el aluminio contenido en el lixiviado, se agregó NaOH hasta ajustar el pH a 7 para la obtención de Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, según la Ecuación (9.6) [8]. Además, de esta manera es posible precipitar de manera conjunta las impurezas de hierro contenidas en el mineral.



En la Figura 9.12 se presenta un difractograma del sólido precipitado. Los picos del mismo coinciden con el patrón de difracción de la fase Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> (PDF 01-070-1606). Además, el sólido precipitado poseía una coloración rojiza, debida a la presencia de compuestos de Fe<sup>3+</sup>, que no fue detectada por la técnica. La conversión de masa de esta etapa indicó un 94% para la recuperación de aluminio con una pérdida de litio del 1% en el lixiviado. Este subproducto es ampliamente empleado como fundente en procesos industriales [8].

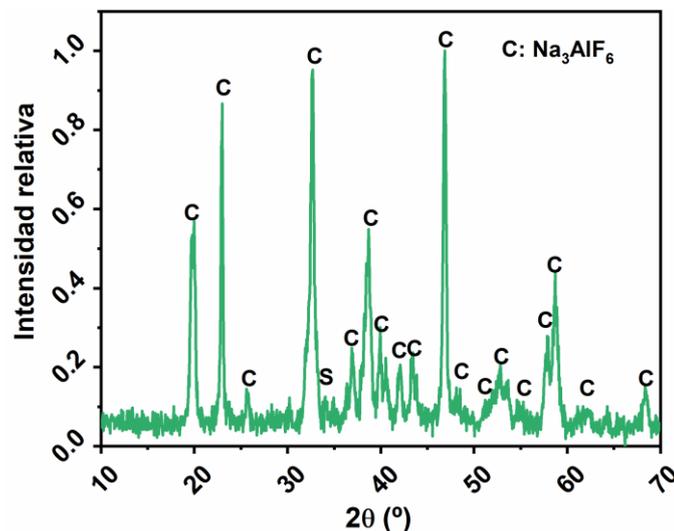
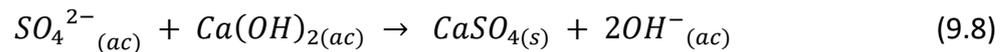
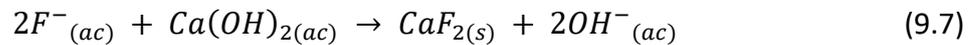


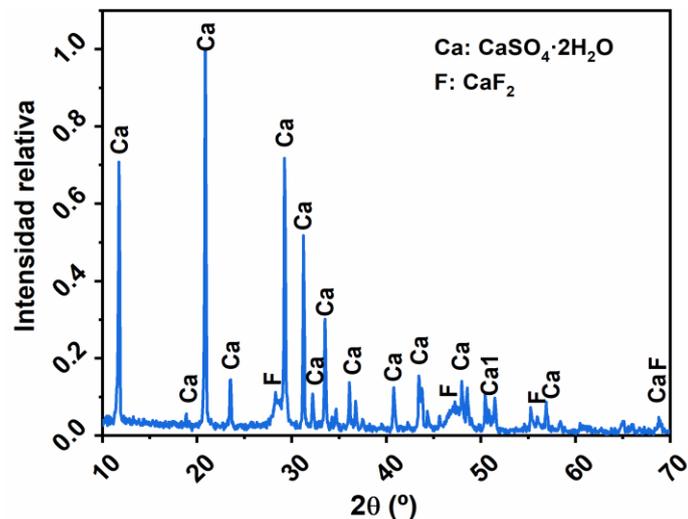
Figura 9.12. Difractograma de los productos obtenidos en la recuperación de aluminio

La eliminación de los iones F<sup>-</sup> y SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> fue llevada a cabo mediante el agregado de Ca(OH)<sub>2</sub>, con la finalidad de precipitar CaF<sub>2</sub> y CaSO<sub>4</sub>. Estas reacciones de precipitación se representan en las

ecuaciones (9.7) y (9.8), respectivamente. Las cantidades de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  agregadas al medio fueron calculadas estequiométricamente para la cantidad de LiF solubilizado y los iones sulfato agregados en el proceso de lixiviación ácida.



En la Figura 9.13 se presenta el difractograma del sólido precipitado luego del agregado de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a la solución. En el mismo se identificaron las fases  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (01-072-0596) y  $\text{CaF}_2$  (01-077-2096). El análisis del contenido de Li en solución indicó una pérdida del contenido de litio del 2%, que podría deberse a la adsorción de los iones  $\text{Li}^+$  en el precipitado.



**Figura 9.13. Difractograma de los sólidos obtenidos en la separación de iones sulfato y fluoruro**

Además, el pH de la solución incrementó a 12 debido al agregado del hidróxido. Por ello, el proceso de precipitación incluyó la liberación de  $\text{NH}_3$  (g). Así, el amoníaco podría recuperarse

burbujeando en agua, para luego reincorporarse al proceso de precipitación de sílice amorfa analizado en el Capítulo VIII. De esta manera, se obtuvo una solución que contiene iones  $\text{Li}^+$  con una extracción final del 92%.

#### 9.4. Conclusiones parciales

Este capítulo presenta el modelado y optimización de la extracción de litio y los parámetros operativos de la lixiviación ácida de la mezcla LiF/HFAA. Los compuestos LiF y HFAA se obtuvieron del procesamiento de  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  a baja temperatura, según las condiciones óptimas determinadas en el Capítulo VI. La mezcla se caracterizó por DRX, MEB/EDS y método de Rietveld. Se utilizaron DOE y MSR para investigar los parámetros operativos de lixiviación: relación sólido/líquido (*A*), concentración de ácido sulfúrico (*B*) y tiempo de lixiviación (*C*). Se modelaron dos respuestas, conversión de masa de mezcla LiF/HFAA por ANN y extracción de Li por MC. Los modelos indican que el HFAA se disuelve con mayor facilidad que el LiF. *A* y *B* fueron los parámetros que más influyeron en las respuestas. La etapa de optimización del proceso muestra que pueden obtenerse extracciones de Li del  $92 \pm 4\%$  y conversiones de masa del  $99 \pm 2\%$  trabajando con solución de ácido sulfúrico al 6% (v/v) y una relación S/L de 30 g/L durante 24 min.

Finalmente, se reprodujo la disolución ácida con una muestra de 40 g de mezcla LiF/HFAA para la recuperación de aluminio y separación de iones sulfato y fluoruro. Los resultados de la lixiviación ácida en condiciones óptimas alcanzaron extracciones del 95% de litio y conversión de masa del 99%, en acuerdo con los modelos obtenidos. Esta etapa condujo a una recuperación de aluminio del 94% mediante el agregado de sodio al lixiviado. Luego, los iones sulfato y fluoruro fueron separados como  $\text{CaF}_2$  y el  $\text{CaSO}_4$  mediante el agregado de hidróxido de calcio al medio. Además, el incremento de pH libero el amoníaco gaseoso, obtenido un lixiviado final con un 92% de extracción final de litio.

La Figura 9.14 muestra un esquema tecnológico final del proceso para la extracción de Li a partir de  $\alpha$ -espodumeno con bifluoruro de amonio.

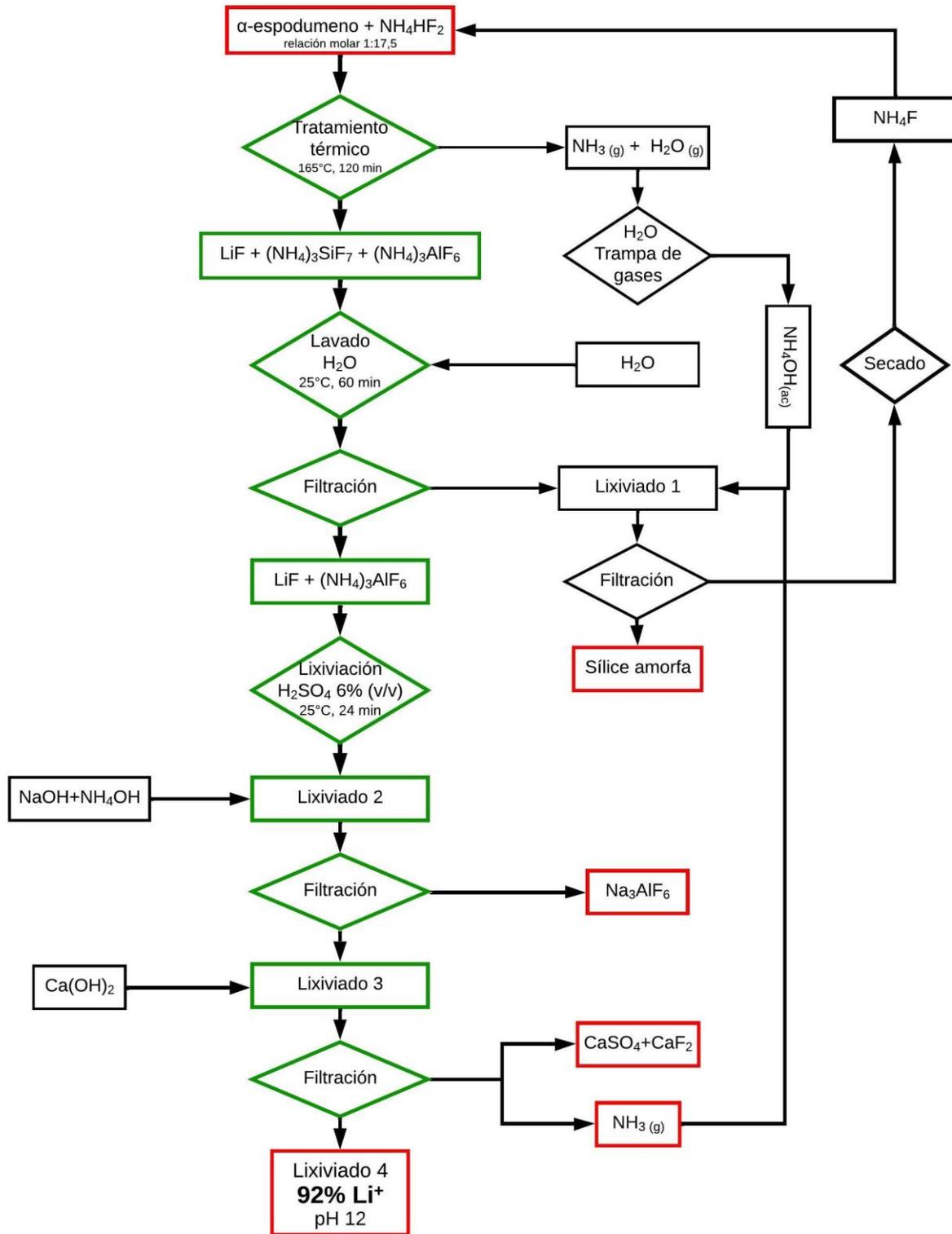


Figura 9.14. Esquema tecnológico final del proceso de extracción de Li a partir de  $\alpha$ -espodumeno con bifluoruro de amonio

## 9.5. Bibliografía

- [1] A.C. Resentera, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez, Low-temperature lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ : Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks, *Chem. Eng. Res. Des.* 167 (2021) 73–83. doi:10.1016/j.cherd.2020.12.023.
- [2] A.C. Resentera, A. Perejón, M.R. Esquivel, L.A. Pérez-Maqueda, M.H. Rodriguez, Thermal behavior of ammonium fluorosilicates complexes: Obtaining and kinetic analysis, *Chem. Eng. Res. Des.* 182 (2022) 490–501. doi:10.1016/j.cherd.2022.04.021.
- [3] A.C. Resentera, M.H. Rodriguez, G.D. Rosales, Procedimiento pirometalúrgico para la obtención de compuestos de litio e intermediarios a partir de  $\alpha$ -espodumeno y lepidolita, WO2019102416, 2019. <https://patentscope.wipo.int/search/es/detail.jsf?docId=WO2019102416>.
- [4] G.D. Rosales, A.C. Resentera, P.F. Braga, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez, Simple process for lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with potassium fluoride: modeling and optimization, *Chem. Eng. Res. Des.* (2023). doi:10.1016/j.cherd.2023.01.042.
- [5] A.C. Resentera, G.D. Rosales, M.R. Esquivel, M.H. Rodriguez, Lithium fluoride dissolution in sulfuric acid solution: Optimization and application in the extraction of lithium from fluorinated  $\alpha$ -spodumene, *Hydrometallurgy*. (2023) 106027. doi:10.1016/j.hydromet.2023.106027.
- [6] L. Vera Candiotti, M.M. De Zan, M.S. Cámara, H.C. Goicoechea, Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development, *Talanta*. 124 (2014) 123–138. doi:10.1016/j.talanta.2014.01.034.
- [7] E.G. Pinna, D.S. Suarez, G.D. Rosales, M.H. Rodriguez, Hydrometallurgical extraction of Al and Si from kaolinitic clays, *REM - Int. Eng. J.* 70 (2017) 451–457. doi:10.1590/0370-44672017700006.
- [8] G.D. Rosales, M. Del Carmen Ruiz, M.H. Rodriguez, Alkaline metal fluoride synthesis as a subproduct of  $\beta$ -spodumene leaching, *Hydrometallurgy*. 139 (2013) 73–78. doi:10.1016/j.hydromet.2013.07.008.

## CAPÍTULO X

### CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS A FUTURO

---

#### 10.1. Conclusiones generales

En este trabajo de tesis doctoral se realizó el estudio de la extracción de Li desde el mineral  $\alpha$ -espodumeno mediante fluoración con bifluoruro de amonio. Las principales conclusiones a las cuales se arribó en la misma se resumen a continuación.

##### 10.1.1. Comportamiento termocinético del bifluoruro de amonio

El análisis termocinético del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  indicó que la gasificación de este material comienza en estado sólido a partir de los  $70^\circ\text{C}$ , aproximadamente, y continúa después del punto de fusión ( $125^\circ\text{C}$ ) en estado líquido hasta volatilizarse completamente. Los procesos siguen modelos de orden cero (F0) con  $Ea_{\text{Sol}} = 71,3 \text{ kJ/mol}$  y  $\ln(A_{\text{Sol}}/s^{-1}) = 12,8$  para el estado sólido, y  $Ea_{\text{Liq}} = 66,6 \text{ kJ/mol}$  y  $\ln(A_{\text{Liq}}/s^{-1}) = 11,5$  para el estado líquido.

El modelo F0 indicó que los procesos están dominados por sublimación y vaporización, respectivamente. De esta manera, el modelo obtenido y un ensayo de condensación indicaron que la gasificación está dominada por la formación de una nueva fase,  $\text{NH}_4\text{HF}_2(g)$ , desconocida hasta ahora.

##### 10.1.2. Análisis térmico de las vías de reacción del $\alpha$ -espodumeno con $\text{NH}_4\text{HF}_2$

Los resultados indicaron que la fluoración del  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  es un proceso complejo de múltiples reacciones solapadas en un rango de temperaturas estrecho. La reacción entre el mineral y el agente fluorante comienza aproximadamente a unos  $70^\circ\text{C}$  y se completa

cerca de los 150°C, generando LiF,  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{NH}_3(\text{g})$  y  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ . Este proceso ocurre de manera simultánea a la evaporación del  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Entre 130 y 156°C, el  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  generado comienza a transformarse en  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  y, a su vez, este último y el  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  comienzan a sublimar y a descomponerse, respectivamente, entre 160 y 215°C. Los resultados de la caracterización indican que los productos finales a 300°C son LiF y  $\text{AlF}_3$ .

### 10.1.3. Optimización de las variables operativas del tratamiento térmico

El proceso de tratamiento térmico para la extracción de Li de  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  fue modelado y optimizado utilizando metodología de la superficie de respuesta. De esta manera se obtuvo un modelo matemático del sistema que puede predecir la respuesta en cualquier punto del dominio experimental (Ecuación (6.2)).

La optimización de los factores permitió maximizar las extracciones de Li y minimizar la temperatura, el tiempo y la cantidad de  $\text{NH}_4\text{HF}_2$  en el tratamiento térmico, obteniendo extracciones de litio del  $97 \pm 4\%$  trabajando a 157°C, 100 min de reacción y una relación molar  $\alpha$ -espodumeno: $\text{NH}_4\text{HF}_2$  de 1:17,5, respectivamente.

### 10.1.4. Comportamiento termocinético de los subproductos de silicio y su recuperación como sílice amorfa

La mezcla  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7/(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (mFSA) se aisló como subproducto del proceso de extracción de Li a partir de  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ . Los productos obtenidos en el proceso de fluoración fueron lixiviados con agua para separar LiF y  $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$  insolubles de los compuestos de silicio; mientras que el lixiviado obtenido se evaporó a temperatura ambiente para obtener la mFSA.

El comportamiento cinético de la mFSA indicó que el proceso térmico ocurre en dos etapas parcialmente superpuestas: 1) la descomposición térmica de  $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$  en  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  y 2) la sublimación del  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ . La primera etapa ocurre según un modelo de nucleación y crecimiento (A2) con  $Ea_1 = 72,6 \text{ kJ/mol}$  y  $\ln(A_1/s^{-1}) = 79,8$ , mientras que la segunda etapa sigue un modelo F0 con  $Ea_2 = 66,6 \text{ kJ/mol}$  y  $\ln(A_2/s^{-1}) = 12,43$ . Este proceso permite la purificación del  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ .

Además, se estudiaron las variables operativas involucradas en síntesis de sílice amorfa mediante hidrólisis de HFSA puro con  $\text{NH}_4\text{OH}_{(\text{ac})}$  al 28% (p/p). Los resultados indicaron que conversiones de hasta el  $95 \pm 5\%$  (p/p) pueden obtenerse a partir de una concentración de 10% (p/v) de HFSA, 10 min de lixiviación y 15 min de envejecimiento previo a la filtración. Finalmente, se llevó a cabo la síntesis de sílice amorfa partiendo de los productos de fluoración del mineral  $\alpha$ -espodumeno con bifluoruro de amonio, alcanzando recuperaciones del  $91 \pm 5\%$  (p/p) del silicio contenido en el mineral.

#### 10.1.5. Optimización de la disolución ácida de $\text{LiF}/(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ y recuperación de aluminio

El modelado y optimización de la lixiviación ácida de la mezcla  $\text{LiF}/(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ , se estudiaron mediante MSR. La etapa de optimización del proceso indicó que se obtienen extracciones de Li del  $92 \pm 4\%$  y conversiones de masa del  $99 \pm 2\%$  trabajando con solución de ácido sulfúrico al 6% (v/v) y una relación S/L de 30 g/L durante 24 min.

Finalmente, la recuperación de aluminio y la separación de iones sulfato y fluoruro fue realizada sobre un lixiviado obtenido en condiciones óptimas. Los resultados mostraron una recuperación de aluminio como criolita del 94%, mediante el agregado de hidróxido de sodio al lixiviado. Luego, los iones sulfato y fluoruro fueron separados como  $\text{CaF}_2$  y el  $\text{CaSO}_4$  mediante el agregado de hidróxido de calcio al medio. El incremento de pH liberó el amoníaco gaseoso, obtenido un lixiviado con un 92% de extracción final de litio.

#### 10.2. Perspectivas a futuro

- Estudiar la precipitación de sales de litio desde los lixiviados obtenidos en este proceso.
- Estudiar las características físicas de la sílice amorfa obtenida en el proceso y evaluar sus aplicaciones posibles.
- Analizar la disolución selectiva de litio desde mezclas  $\text{LiF}/\text{AlF}_3$  obtenidas por fluoración del mineral a  $\sim 300^\circ\text{C}$ .
- Realizar un análisis económico del proceso desarrollado.

- Realizar un escalado del proceso de extracción de litio por fluoración de  $\alpha$ -espodumeno con  $\text{NH}_4\text{HF}_2$ .
- Aplicar el proceso desarrollado a la extracción de litio desde otros minerales de litio.

## ANEXO A

## ANÁLISIS TERMOCINÉTICO

**A.1. Introducción**

En análisis térmico, la velocidad de las reacciones heterogéneas de un solo paso puede ser parametrizada en función de la temperatura ( $T$ ), el grado de conversión ( $\alpha$ ) y la presión ( $P$ ), según la Ecuación (A.1) [100]. Asumiendo estas funciones como independientes entre sí se tiene que [153]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)h(P) \quad (\text{A.1})$$

Para muchos procesos, la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura se puede aproximar utilizando la ecuación empírica de Arrhenius:

$$k(T) = A \exp(-Ea/RT) \quad (\text{A.2})$$

donde  $A$  y  $Ea$  son el factor preexponencial y energía de activación, respectivamente,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  es la temperatura absoluta. La función  $f(\alpha)$  se puede expresar mediante una gran variedad de modelos cinéticos ideales, algunos de los cuales se presentaron en la Tabla 4.2 del Capítulo IV. Por otro lado, el efecto de  $h(P)$  puede minimizarse seleccionando las condiciones de flujo de gas experimentales apropiadas, tales que  $h(P) \approx cte$  [100,141]. Por lo tanto, la velocidad de reacción se puede representar por:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-Ea/RT) f(\alpha) \quad (\text{A.3})$$

Los métodos cinéticos descritos a continuación han sido recomendados por el comité de cinética de la International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC).

## A.2. método isoconvensional de Friedman

El principio de isoconversión establece que la velocidad de reacción para un grado constante de conversión es solo una función de la temperatura [100]. Según el método de Friedman, la Ecuación (A.3) se puede linealizar aplicando el principio de isoconversión y logaritmo natural a ambos miembros (Ecuación (A.4)) [114,154].

$$\ln \left( \frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha,i} = \ln[f(\alpha)A_{\alpha}] - \frac{Ea_{\alpha}}{RT_{\alpha,i}} \quad (\text{A.4})$$

donde  $i$  identifica un programa de calentamiento individual (por ejemplo una velocidad de calentamiento o isoterma particular) y  $T_{\alpha,i}$  es la temperatura a la que se alcanza el grado de conversión  $\alpha$  bajo  $i$ -ésimo programa de calentamiento. Para cada  $\alpha$ , el valor de  $Ea_{\alpha}$  se determina a partir de la pendiente de un gráfico de  $\ln(d\alpha/dt)$  en función de  $1/T$ . Si  $Ea_{\alpha}$  es aproximadamente constante para conversiones de 0.1 a 0.9 (variación del máximo y mínimo de  $Ea_{\alpha}$  menor al 20% del promedio) y no se observan hombros en la curva de velocidad de reacción, se puede considerar que el proceso está dominado por un solo paso de reacción y puede describirse adecuadamente mediante un modelo de un solo paso [100,101].

### A.3. Análisis cinético combinado

La base del análisis cinético combinado (ACC) puede obtenerse fácilmente reordenando los términos de la forma logarítmica de la Ecuación (A.3), como se muestra en la Ecuación (A.5) [155].

$$\ln \left( \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} \right) = \ln A - Ea/RT \quad (\text{A.5})$$

Este método establece que, para un conjunto de curvas obtenidas en diferentes programas de calentamiento, todos los datos se ajustan a una sola línea recta para un único modelo de reacción, con la misma pendiente e intersección [155]. Usando los modelos ideales de  $f(\alpha)$  de la Tabla 4.2, la Ecuación (A.5) nos permite calcular la  $Ea$  y  $A$  del proceso a partir de la pendiente y la ordenada al origen, respectivamente, mediante un ajuste lineal conjunto en una gráfica del  $\ln \left( \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} \right)$  en función de  $1/T$ .

Sin embargo, las reacciones de estado sólido a menudo se desvían de los modelos físicos idealizados de la Tabla 4.2, debido a diferentes factores influyen fuertemente en el mecanismo de reacción, como el tamaño y la forma de las partículas. Pérez-Maqueda y col. han demostrado que estas limitaciones pueden superarse utilizando el modelo empírico truncado de Šesták-Berggren (SB),  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \alpha^m$ . De esta forma, aplicando el ACC,  $m$  y  $n$  deben optimizarse para obtener el mejor ajuste lineal conjunto de todas las curvas [104,105,156]. Luego,  $Ea$  y  $A$  son obtenidos de la pendiente y la ordenada al origen. Finalmente, a partir de los valores de  $m$  y  $n$ , la interpretación del modelo cinético se puede obtener fácilmente por comparación con los modelos ideales empleando gráficos de  $f(\alpha)/f(0,5)$  vs  $\alpha$  [140].

De esta manera, el ACC permite determinar el modelo cinético sin necesidad de suposiciones matemáticas o sobre los programas de calentamiento previas. Por lo tanto, puede usarse para ajustar los datos experimentales obtenidos bajo cualquier condición de calentamiento o combinaciones de ellos [155].

#### A.4. Deconvolución de curvas cinéticas complejas

En muchos casos, las reacciones en estado sólido son complejas e involucran varios procesos superpuestos. Por ello, para una descripción cinética completa de un proceso general, se debe realizar la determinación del triplete cinético de cada pasos involucrados [101]. Los procesos de múltiples pasos generalmente se detectan mediante inspección visual como hombros o picos superpuestos en las curvas  $d\alpha/dt$  en función de  $T$  o  $t$ . Sin embargo, este proceso no siempre es tan sencillo, por ello las desviaciones significativas en los gráficos de  $Ea_\alpha$  vs  $\alpha$  (método de Friedman) permiten revelar de manera eficiente procesos cinéticos de varios pasos [101].

En curvas cinéticas complejas obtenidas con programas no isotérmicos, los picos superpuestos pueden separarse ajustando varias funciones matemáticas adecuadas. Según Perejón y col., la función de Fraser-Suzuki (FS), Ecuación (A.6), se puede utilizar para la deconvolución de procesos independientes superpuestos. Esta función permite simular adecuadamente la asimetría intrínseca de las curvas cinéticas, independientemente del modelo cinético de la reacción en estado sólido [101,154,157].

$$y = a_0 \exp \left[ -\ln 2 \left[ \frac{\ln \left( 1 + 2a_3 \frac{x-a_1}{a_2} \right)}{a_3} \right]^2 \right] \quad (\text{A.6})$$

donde  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  y  $a_3$  son la amplitud, posición, ancho a media altura y asimetría de la curva, respectivamente.

#### A.5. Optimización de parámetros cinéticos

La Ecuación (A.7) permite describir la cinética de un proceso con múltiples pasos de reacción independientes:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \sum_{i=1}^N l_i A_i e^{(-Ea_i/RT)} (1 - \alpha_i)^{n_i} \alpha_i^{m_i} \quad \text{con} \quad \sum_{i=1}^N l_i = 1 \quad \text{y} \quad \sum_{i=1}^N l_i \alpha_i = \alpha \quad (\text{A.7})$$

donde  $l_i$  representa la contribución de cada paso y los subíndices  $i$  denotan cada paso de reacción de un total de  $N$  pasos [143,158]. Utilizando los resultados obtenidos en el ACC, una Optimización por Regresión No Lineal (ORNL) permite ajustar los parámetros de la Ecuación (A.7) ( $l_i, A_i, Ea_i, n_i, m_i$ ). Así, la forma de los picos se considera de acuerdo con la Ecuación cinética (A.7), como ocurre al realizar una deconvolución cinética típica [143,158].

## A.6. Bibliografía

- [1] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochim. Acta.* 520 (2011) 1–19. doi:10.1016/j.tca.2011.03.034.
- [2] A.K. Burnham, *Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels*, Springer International Publishing, Cham, 2017. doi:10.1007/978-3-319-49634-4.
- [3] C. García-Garrido, L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, P.E. Sánchez-Jiménez, Combined kinetic analysis of multistep processes of thermal decomposition of polydimethylsiloxane silicone, *Polymer (Guildf)*. 153 (2018) 558–564. doi:10.1016/j.polymer.2018.08.045.
- [4] R. Yahyaoui, P.E.S. Jimenez, L.A.P. Maqueda, K. Nahdi, J.M.C. Luque, Synthesis, characterization and combined kinetic analysis of thermal decomposition of hydrotalcite ( $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ ), *Thermochim. Acta.* 667 (2018) 177–184. doi:10.1016/j.tca.2018.07.025.
- [5] S. Vyazovkin, *Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes*, 2015. doi:10.1007/978-3-319-14175-6.
- [6] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, L. Favregeon, N. Koga, E. Moukhina, L.A. Pérez-Maqueda, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for analysis of multi-step kinetics, *Thermochim. Acta.* 689 (2020) 178597. doi:10.1016/j.tca.2020.178597.
- [7] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, F.J. Gotor, J. Málek, Advantages of Combined Kinetic Analysis of Experimental Data Obtained under Any Heating Profile, *J. Phys. Chem. A.* 106 (2002) 2862–2868. doi:10.1021/jp012246b.
- [8] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Criado, P.E. Sánchez-Jiménez, Combined kinetic analysis of solid-state reactions: A powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism, *J. Phys. Chem. A.* 110 (2006) 12456–12462. doi:10.1021/jp064792g.
- [9] M.I. Martín, F. Rodríguez-Lence, A. Güemes, A. Fernández-López, L.A. Pérez-Maqueda, A. Perejón, On the determination of thermal degradation effects and detection techniques for

thermoplastic composites obtained by automatic lamination, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 111 (2018) 23–32. doi:10.1016/j.compositesa.2018.05.006.

[10] N. V. Muravyev, N. Koga, D.B. Meerov, A.N. Pivkina, Kinetic analysis of overlapping multistep thermal decomposition comprising exothermic and endothermic processes: thermolysis of ammonium dinitramide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 3254–3264. doi:10.1039/C6CP08218A.

[11] A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, C. García-Garrido, L.A. Pérez-Maqueda, Kinetic study of complex processes composed of non-independent stages: pyrolysis of natural rubber, *Polym. Degrad. Stab.* 188 (2021) 109590. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2021.109590.

[12] A. Perejón, P.E. Sánchez-Jiménez, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, Kinetic analysis of complex solid-state reactions. A new deconvolution procedure, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 1780–1791. doi:10.1021/jp110895z.

[13] Yamamoto, Koga, Thermal Decomposition of Maya Blue: Extraction of Indigo Thermal Decomposition Steps from a Multistep Heterogeneous Reaction Using a Kinetic Deconvolution Analysis, *Molecules.* 24 (2019) 2515. doi:10.3390/molecules24132515.

[14] P.E. Sánchez-Jiménez, A. Perejón, J.M. Criado, M.J. Diáñez, L.A. Pérez-Maqueda, Kinetic model for thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), *Polymer (Guildf).* 51 (2010) 3998–4007. doi:10.1016/j.polymer.2010.06.020.

## ANEXO B

## METODOLOGÍA DE LA SUPERFICIE DE RESPUESTA

**B.1. Modelado de datos por mínimos cuadrados**

En el modelado por mínimos cuadrados (MC), los datos experimentales son ajustados con una función polinómica de segundo orden o mayor, para construir un modelo matemático de acuerdo con el siguiente modelo de regresión:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{1 \leq i < j}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (\text{B.1})$$

donde  $y$  es la respuesta,  $\beta_0$  es el efecto medio general,  $\beta_i$  representa el efecto de los factores (variables)  $X_i$  y,  $\beta_{ij}$  es el efecto de la interacción entre los factores  $X_i$  y  $X_j$ ,  $\beta_{ii} X_i^2$  corresponde a los términos cuadráticos y  $\varepsilon$  es un componente de error aleatorio, que representa otras fuentes de variabilidad que no se tienen en cuenta en el modelo. De esta manera, la significancia del modelo y los factores es investigada mediante análisis de la varianza (ANOVA), una colección de modelos estadísticos utilizados para analizar las diferencias entre las medias de los grupos y sus procedimientos asociados, como la “variación” entre grupos [152,159].

El modelo ajustado debe describir adecuadamente la relación de los datos para hacer predicciones precisas dentro del dominio experimental [152]. La prueba de ANOVA puede considerarse satisfactoria cuando se obtiene una regresión significativa y una falta de ajuste no significativa para el nivel de confianza seleccionado ( $\alpha = 0,05$ ). El modelo también debe cumplir con los supuestos de ANOVA: distribución normal de los residuos, homogeneidad de las varianzas e independencia de los residuos. Además, son necesarias evaluaciones del coeficiente de determinación ( $R^2$ ) y del coeficiente de determinación ajustado ( $R_{\text{adj}}^2$ ), que representan el

porcentaje de varianza explicado por el modelo [159].

La selección los términos significativos de un modelo, es decir, aquellos que se conservarán, puede realizarse de manera manual o automática mediante algoritmos en Design Expert [123]. En esta tesis para todos los casos se empleó el criterio estándar del valor  $p$ , que busca términos significativos para mantener ( $p \leq 0,05$ ) y/o términos no significantes para eliminar ( $p > 0,05$ ) del modelo. De esta manera, partiendo de un modelo completo se eliminan los términos no significativos y se reevalúa el mismo, y así sucesivamente hasta obtener un modelo que solo contenga términos significativos. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que los modelos siempre deben ser jerárquicos, por lo que pueden incluirse términos no significativos, por ejemplo, si  $A^2$  es significativo entonces  $A$  debe estar incluido aunque no lo sea.

A continuación, se definen algunas terminologías empleadas y presentadas en los ANOVA de esta tesis [123]:

**Modelo:** muestra cuánta variación en la respuesta explica el modelo junto con la prueba general del modelo para determinar su significación.

**Términos del modelo:** el modelo se separa en términos individuales y se prueban de forma independiente.

**Residuo:** muestra cuánta variación aún no se explica en la respuesta.

**Falta de ajuste:** es la cantidad en que las predicciones del modelo fallan en las observaciones.

**Error puro:** es la cantidad de diferencia entre ejecuciones replicadas.

**Correlación Total:** es la cantidad de variación alrededor de la media de las observaciones. El modelo explica una parte, el residuo explica el resto.

**Suma de cuadrados:** suma de las diferencias al cuadrado entre el promedio general y la cantidad de variación explicada por esa fuente de filas.

**Grados de libertad (GL):** El número de parámetros estimados utilizados para calcular la suma de cuadrados de la fuente.

**Cuadrado medio:** La suma de los cuadrados dividida por los grados de libertad. También

llamada varianza.

**Valor  $F$ :** prueba para comparar el cuadrado medio de la fuente con el cuadrado medio residual.

**Valor  $p$ :** Probabilidad de ver el valor  $F$  observado si la hipótesis nula es verdadera (no hay efectos de factores). Los valores de probabilidad pequeños exigen el rechazo de la hipótesis nula. La probabilidad es igual a la integral bajo la curva de la distribución  $F$  que se encuentra más allá del valor  $F$  observado. Es decir, si  $p \leq 0,05$  entonces la fuente es significativa y, por lo tanto, probablemente tengan un efecto real en la respuesta. Una falta significativa de ajuste indica que el modelo no se ajusta a los datos dentro de la variación replicada observada.

**Desviación estándar (DE):** Raíz cuadrada del cuadrado medio residual. Es una estimación de la desviación estándar asociada con el experimento.

**Media:** Promedio general de todos los datos de respuesta.

**Coefficiente de variación (CV%):** es la desviación estándar expresada como porcentaje de la media. Se calcula dividiendo la desviación estándar por la media y multiplicando por 100.

**$R^2$ :** una medida de la cantidad de variación alrededor de la media explicada por el modelo.

**$R^2$  ajustado:** Una medida de la cantidad de variación alrededor de la media explicada por el modelo, ajustada por el número de términos en el modelo. El  $R^2$  ajustado disminuye a medida que aumenta el número de términos en el modelo si esos términos adicionales no agregan valor al modelo.

**$R^2$  predicho:** Una medida de la cantidad de variación en nuevos datos explicada por el modelo.

La diferencia entre el  $R^2$  predicho y el  $R^2$  ajustado debe ser menor a 0,20, de lo contrario, puede haber un problema con los datos o con el modelo.

**Precisión adecuada (PA):** esta es una relación señal-ruido. Compara el rango de los valores pronosticados en los puntos de diseño con el error de predicción promedio. Las proporciones superiores a 4 indican una discriminación adecuada del modelo.

## B.2. Modelado de datos por redes neuronales artificiales

Las redes neuronales artificiales (ANN) permiten modelar relaciones no lineales o complejas entre factores y respuesta, imitando el cerebro humano, sin necesidad de conocer la forma exacta de la función sobre la que se debe construir el modelo, dar el tipo funcional, o el número de parámetros del modelo [159].

Los datos experimentales se modelaron utilizando una ANN basada en funciones de base radial (FBR) [124]. La red neuronal consta de tres capas o unidades informáticas básicas, la capa de entrada utilizada para distribuir las variables de entrada en una única capa oculta, donde cada neurona usa una función gaussiana básica como transferencia, y una capa de salida activada linealmente con una unidad para cada respuesta [124]. La red se entrenó para obtener gráficos de valores de respuesta predichos frente a valores experimentales, residuos de predicción en función de los valores de respuesta nominales la probabilidad normal para residuos. Finalmente, la red fue optimizada para modelar los datos [159].

## B.3. Optimización a través de la función de deseabilidad

El procedimiento de optimización implica el logro de condiciones aceptables para una o más respuestas y un buen desempeño en términos de tiempo o consumo de reactivo [160]. La  $D$  se basa en la idea de que la calidad de un proceso es inaceptable si sus parámetros o respuesta están fuera de un límite deseable. En consecuencia, la función busca condiciones de operación para asegurar la concordancia entre los criterios utilizados para las respuestas y los factores, y así brindar el mejor valor de compromiso entre ellos [159,160].

Utilizando Design-Expert 12, se calculó una función de deseabilidad individual  $d_i(\hat{y}_i(x))$  para cada respuesta o factor  $\hat{y}_i(x)$ , según modelos previamente ajustados. Los criterios de optimización pueden ser maximización, minimización, alcanzar un valor objetivo o un rango de valores. Las cifras de deseabilidad varían dentro de un rango aceptable de valores de respuesta establecidos por  $[U_i (\text{valor superior aceptable}) - L_i (\text{valor aceptable inferior})]$  [159]. Por ejemplo, las ecuaciones (B.2) y (B.3) se utilizaron para maximizar y minimizar, respectivamente.

$$d_i(\hat{y}_i(x)) = \begin{cases} 0 & \text{Si } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{\hat{y}_i(x)-L_i}{U_i-L_i}\right)^S & \text{Si } L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 1 & \text{Si } \hat{y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

$$d_i(\hat{y}_i(x)) = \begin{cases} 1 & \text{Si } \hat{y}_i(x) < L_i \\ \left(\frac{U_i-\hat{y}_i(x)}{U_i-L_i}\right)^t & \text{Si } L_i \leq \hat{y}_i(x) \leq U_i \\ 0 & \text{Si } \hat{y}_i(x) > U_i \end{cases} \quad (\text{B.3})$$

donde  $S$  se denomina “peso”, y lo establece el analista para determinar la importancia de que  $\hat{y}_i$  esté cerca del máximo. Por otro lado,  $t$  es el peso para determinar qué tan importante es que  $\hat{y}_i$  esté cerca del mínimo. Con un peso de 1, la conveniencia varía linealmente. Pesos superiores a 1 dan más énfasis a la meta, mientras que pesos de menos de 1 dan menos énfasis a la meta.

La deseabilidad individual toma valores entre 0 y 1, donde 0 es indeseable y 1 es el valor ideal. Los valores intermedios indican respuestas más o menos deseables y pueden aceptarse.

Finalmente,  $D$  se obtuvo combinando las funciones de deseabilidad individuales de acuerdo con:

$$D = (d_1^{r_1} x d_2^{r_2} x \dots x d_n^{r_n})^{\frac{1}{\sum r_i}} = \left(\prod_{i=1}^n d_i^{r_i}\right)^{\frac{1}{\sum r_i}} \quad (\text{B.4})$$

donde  $r_i$  es la importancia de cada respuesta o factor en relación con los demás, es decir, permite indicar si una o más respuestas deben tenerse en cuenta más que otras. Si  $D$  alcanza un valor diferente de cero, se puede considerar que todas las respuestas tienen un valor deseable.

#### B.4. Bibliografía

- [1] M. Carabajal, C.M. Teglia, S. Cerutti, M.J. Culzoni, H.C. Goicoechea, Applications of liquid-

phase microextraction procedures to complex samples assisted by response surface methodology for optimization, *Microchem. J.* 152 (2020) 104436. doi:10.1016/j.microc.2019.104436.

[2] L. Vera Candioti, M.M. De Zan, M.S. Cámara, H.C. Goicoechea, Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development, *Talanta*. 124 (2014) 123–138. doi:10.1016/j.talanta.2014.01.034.

[3] I. Stat-Ease, *Desing-Expert*, (2019).

[4] P.C. Giordano, H.C. Goicoechea, A.C. Olivieri, SRO\_ANN: An integrated MatLab toolbox for multiple surface response optimization using radial basis functions, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 171 (2017) 198–206. doi:10.1016/j.chemolab.2017.11.004.

[5] C.M. Teglia, M. Guiñez, H.C. Goicoechea, M.J. Culzoni, S. Cerutti, Enhancement of multianalyte mass spectrometry detection through response surface optimization by least squares and artificial neural network modelling, *J. Chromatogr. A*. 1611 (2020) 460613. doi:10.1016/j.chroma.2019.460613.

## ANEXO C

### DIAGRAMAS Eh-pH

---

#### B.1. Análisis termodinámico del sistema calcinado-agente lixivante

La termodinámica permite analizar la factibilidad de que ocurra una reacción y el estado de equilibrio al que debería llegar si finalmente esta ocurre. En los sistemas hidrometalúrgicos pueden existir diversas especies en equilibrio tales como metales, sus compuestos (hidróxidos, sulfuros, fluoruros, etc.) y sus iones en solución acuosa. Los diagramas de potencial en función del pH (Eh-pH) de Pourbaix son la forma más conveniente de representar el comportamiento termodinámico de los sistemas acuosos [19]. Estos diagramas permiten observar la posibilidad de que ciertas reacciones ocurran, mediante una representación gráfica sencilla y clara de los cálculos termodinámicos implicados en la determinación de los fenómenos que tienen lugar en medio acuoso [79].

Es importante destacar que el análisis termodinámico permite predecir la tendencia de que ocurran fenómenos, pero no la velocidad a la cual éstos puedan ocurrir. En la práctica las velocidades de reacción pueden variar ampliamente donde, por ejemplo, una cinética lenta puede conducir a bajos rendimientos [79].

#### C.2. Interpretación de los diagramas Eh-pH

En reacciones redox, la potencia oxidante o reductora relativa de una hemirreacción puede determinarse a partir del potencial de semicelda, que es el potencial de la hemirreacción relativo al potencial de una hemirreacción en la que el ion hidrógeno (1 mol/L) se reduce a gas hidrógeno (presión de 100 kPa en una superficie de negro de platino) [19,161,162]. A esta hemirreacción de

referencia se le asigna un potencial estándar cero,  $E^0$ , como se observa en la Ecuación (C.1):

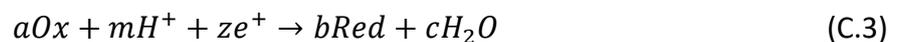


El potencial es la fuerza que impulsa la reacción, y es una medida de la energía libre del proceso. La relación entre energía libre y potencial está dada por la Ecuación (C.2) [19]:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (\text{C.2})$$

donde  $\Delta G^\circ$  es el cambio de energía libre estándar,  $n$  es el número de moles de electrones,  $F$  es la constante de Faraday ( $9,65 \cdot 10^4 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) y  $E^\circ$  es el potencial de electrodo estándar. Para que una reacción redox sea espontánea, la suma de sus potenciales de reducción de semicelda debe ser positiva. Cuanto más positivo sea el potencial de reducción de semicelda, mayor será el poder oxidante de la especie.

Las reacciones hidrometalúrgicas pueden ser generalizadas como una suma de hemirreacciones electroquímicas simples, Ecuación (C.3), que involucran una especie reactante oxidada ( $Ox$ ), protones, electrones, un producto reducido ("Red") y agua [79].



En esta hemirreacción (representada en el sentido de la reducción) las especies ( $Ox$ ) y ( $Red$ ) pueden ser sólidos, gases o iones acuosos.

El potencial electroquímico de la Ecuación (C.4) está dado por la ecuación de Nernst [4]:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Red]^b}{[Ox]^a [H^+]^b} \quad (C.4)$$

donde  $R$  es la constante de los gases ideales ( $8,31 \text{ VCmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T$  es la temperatura en kelvin,  $n$  es la cantidad de moles de electrones transferidos según la ecuación redox,  $F$  es la constante de Faraday ( $9,65 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$ ),  $E^0$  es el potencial en las condiciones estándar de  $1 \text{ mol/L}$  si la especie está en solución y de  $100 \text{ kPa}$  de presión si se trata de un gas, y  $a$  y  $b$  son los coeficientes estequiométricos [161,162].

Además, la ecuación de Nernst nos muestra como varían los potenciales de semicelda con la concentración, por lo que es posible que una reacción sea espontánea en ciertas condiciones y no en otras [19].

Considerando  $T = 298,158 \text{ K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ),  $m$  la cantidad de protones y convirtiendo la Ecuación (C.5) a logaritmo decimal se obtiene:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a} - 0,0591 \frac{m}{n} pH \quad (C.5)$$

Las actividades de las especies  $Ox$  y  $Red$  en solución acuosa pueden considerarse constantes, simplificando aún más la Ecuación (C.5) [2],

$$E = cte. - 0,0591 \left[ \frac{m}{n} \right] pH \quad (C.6)$$

donde

$$cte. = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[Red]^b}{[Ox]^a} \quad (C.7)$$

Esta relación entre el potencial eléctrico y el pH es lineal. Su representación en un gráfico Eh vs pH es una recta que establece campos de predominancia relativa entre las especies  $Ox$  y  $Red$

[2,4].

De esta manera, los parámetros Eh y pH son representados para los diferentes equilibrios en coordenadas cartesianas de la siguiente manera:

- Las reacciones que sólo dependen del pH, son representadas por un conjunto de rectas paralelas al eje de las ordenadas.
- Las reacciones que sólo dependen del potencial, son representadas por un conjunto de rectas paralelas al eje de las abscisas.
- Las reacciones que dependen tanto del pH como del potencial, son representadas por un conjunto de rectas inclinadas, en relación con los ejes de las coordenadas.

Los diagramas también muestran dos líneas discontinuas. Estas líneas representan los límites dentro de los cuales las reacciones en solución acuosa son posibles. Si el potencial es más alto, el agua comenzará a oxidarse y con un potencial más bajo el agua comenzará a reducirse [19].

El software HSC Chemistry for Windows versión 5.11 permite construir diagramas de Pourbaix de forma rápida y simple [38]. Este programa emplea las propiedades termodinámicas de los compuestos químicos, incluidas en una amplia base abierta de datos. Además, utiliza los métodos de estimación semiempíricos, desarrollados por Criss y Coble, para extrapolar los datos termodinámicos a mayores temperaturas que las usadas para su determinación.

### C.3. Bibliografía

- [1] G. Rayner-Canham, Química Inorgánica Descriptiva, 2nd ed., Pearson Educación S.A., México, 2000.
- [2] G.D. Rosales, Estudio cinético-químico de la reacción de Li a partir de  $\beta$ -espodumeno mediante la disolución del mineral en un recipiente cerrado, usando HF como agente lixivante, Universidad Nacional de San Luis. Argentina, 2015.
- [3] M. Pourbaix, Thermodynamics of Dilute Aqueous Solutions, E. Arnold, 1949.
- [4] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in - Aqueous solutions, Cebelcor, USA, n.d.
- [5] HSC, Outokumpu HSC Chemistry, (2006).



## ANEXO D

## PUBLICACIONES REALIZADAS DURANTE EL DOCTORADO

## D.1. Publicaciones en revistas internacionales indexadas

- **2023.** Resentera A. C., Rosales G. D., Esquivel M. R., Rodriguez M. H, “*Acid dissolution of LiF/(NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> mixtures obtained in the fluorination of  $\alpha$ -spodumene with NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>: modeling and optimization*”. Chemical Engineering Research and Design. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.10.038>
- 
- **2023.** Resentera A. C., Rodriguez M. H, “*Some limitations of the Fraser-Suzuki function for fitting thermokinetic curves*”. Thermochimica Acta 725, 179520. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2023.179520>
- **2023.** Resentera A. C., Esquivel M. R., Rodriguez M. H, “*New insights into the thermal behavior and stability of ammonium bifluoride: non-isothermal thermokinetic analysis*”. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 148, 4333–4344. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12054-y>
- **2023.** Resentera A. C., Rosales G. D., Esquivel M. R., Rodriguez M. H, “*Lithium fluoride dissolution in sulfuric acid solution: Optimization and application in the extraction of lithium from fluorinated  $\alpha$ -spodumene*”. Hydrometallurgy 217, 106027. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106027>
- **2023.** Rosales G. D., Resentera A. C., Braga P. F., Esquivel M. R., Rodriguez M. H. “*Simple process for lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with potassium fluoride: modeling and optimization*”. Chemical Engineering Research and Design 191, 319-324. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2023.01.042>
- **2022.** Rosales G. D., Resentera A. C., Wuilloud R. G., Rodriguez M. H., Esquivel M. R. “*Optimization of combined mechanical activation-leaching parameters of low-grade  $\alpha$ -spodumene/NaF mixture using response surface methodology*”. Minerals Engineering 184,107633 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107633>

- **2022.** Resentera A. C., Perejón A., Esquivel M. R., Pérez-Maqueda L., Rodríguez M. H., “*Thermal behavior of ammonium fluorosilicates complexes: Obtaining and kinetic analysis*”. Chemical Engineering Research and Design 182, 490 - 501.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.04.021>
- **2021.** Resentera A. C., Esquivel M. R., Rodríguez M. H., “*Low-temperature lithium extraction from  $\alpha$ -spodumene with  $NH_4HF_2$ : Modeling and optimization by least squares and artificial neural networks*”. Chemical Engineering Research and Design 167, 73 - 83.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.12.023>
- **2020.** Resentera A. C., Rosales G. D., Esquivel M. R., Rodríguez M. H., “*Thermal and structural analysis of the reaction pathways of  $\alpha$ -spodumene with  $NH_4HF_2$* ”. ThermochimicaActa689,178609.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178609>
- **2019.** Rosales G. D., Resentera A. C., Gonzalez J. A., Wuilloud R. G., Rodríguez M. H., “*Efficient extraction of lithium from  $\beta$ -spodumene by direct roasting with NaF and leaching*”. Chemical Engineering Research and Design 150, 320 - 326.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.08.009>

## D.2. Patente

- **2023.** Resentera A., Rosales G., Rodríguez M. “*Pyrometallurgical method for obtaining compounds of lithium and intermediates from alpha-spodumene and lepidolite*”. US11674199B2. Estados Unidos. **CONCEDIDA.**
- **2023.** Resentera A., Rosales G., Rodríguez M. “*Pyrometallurgical method for obtaining compounds of lithium and intermediates from alpha-spodumene and lepidolite*”. CA3083505. Canadá. **CONCEDIDA.**
- **2022.** Resentera A., Rosales G., Rodríguez M. “*Procedimiento pirometalúrgico para la obtención de compuestos de litio a partir de  $\alpha$ -espodumeno y lepidolita*”. PCT/IB2018/059265. WO/2019/102416. Argentina. **CONCEDIDA.**