

Yacimientos y métodos extractivos para la recuperación de litio a partir de espodumenas. Una revisión.

Deposits and extractive methods for the recovery of lithium from spodumens. A review.

Diego Tamayo-Soriano^a Francisco Raúl Carrillo-Pedroza^b Antonia Martínez-Luévanos^a Ma. de Jesús Soria-Aguilar^b Patricio Navarro-Donoso^c

^a Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Coahuila, Ing. Cárdenas Valdez S/N, República, 25280, Saltillo, Coahuila, México

^b Facultad de Metalurgia, Universidad Autónoma de Coahuila, Carretera 57 Km 5, 25710 Monclova, Coahuila, México

^c Departamento de Metalurgia, Universidad de Santiago de Chile, Av. Las Sophoras 175, Estación Central/ código postal: 9170020, Santiago, Chile

Correspondencia para autor: Diego Alejandro Tamayo Soriano
Universidad Autónoma de Coahuila
Correo electrónico: dtamayo@uadec.edu.mx

Resumen

Esta revisión tiene dos objetivos principales. El primero es poner en el contexto global, los dos tipos de yacimientos de litio como principales fuentes de extracción. El segundo, está enfocado principalmente en resumir los principales métodos de recuperación de litio a partir de espodumena. En lo que respecta a la espodumena, varios estudios se han realizado sobre la extracción de litio desde la α -espodumena en su forma natural, así como los pretratamientos utilizados para transformar a β -espodumena, proceso que influye de manera directa en la optimización del procesamiento y su extracción.

Palabras claves: Litio; yacimientos; ambiente sedimentario e ígneo; pirohidrometalurgia

Abstract

This review has two main objectives. The first one is to put in the global context, the two types of lithium deposits as the main sources of extraction. The second one is mainly focused on summarizing the main lithium recovery methods from spodumene. As regards spodumene, several studies have been carried out on the extraction of lithium from α -spodumene in its natural form, as well as the pretreatments used to transform β -spodumene, a process that directly influences the optimization of the processing and its extraction.

Key words: Lithium; ores; spodumene; sedimentary and igneous environment; pyro-hydrometallurgy

1. Introducción

1.1. Litio

El litio es el metal más ligero de la naturaleza. Geológicamente, tiende a concentrarse en sedimentos arcillosos. Sus concentraciones son variables,

pudiendo albergar depósitos de gran interés económico (p. ej. en zonas de salares). En cuanto a las rocas ígneas (Tabla 1) se presenta en las rocas diferenciadas. En los granitos, así como en las pegmatitas graníticas, su enriquecimiento puede generar mineralización de litio. (Rósler y Lange, 1972; London, 2014).

Tabla 1. Contenido medio en Li en ppm en rocas ígneas.(fuente)

Tipo de Roca	Contenido de litio (ppm)	Autor
Riolitas	50	
Dioritas	20	
Granodioritas	20	
Granitos alto Ca	24	Turekian y Wedepohl (1961)
Granitos bajo Ca	40	
Sienitas	28	
Sienitas nefelínicas	20	

1.2 Mineralogía

Se conocen algo más de 30 minerales de litio que tienen como características comunes una baja densidad (2.3 a 33 g/cm³) y bajos contenidos relativos en Li₂O. El litio suele reemplaza isomórficamente a Fe, Mg y B, fundamentalmente en micas. Además de sus minerales propios, puede entrar a formar parte de las redes de muchos otros minerales, tales como micas (biotita, moscovita, lamprofilíta, flogopita), anfíboles (hornblenda), piroxenos (egirina), ciclosilicatos (berilo), etc. Los principales minerales de litio son silicatos y fosfatos y aparecen casi exclusivamente en pegmatitas graníticas y, en menor medida, en sienitas nefelínicas, en donde destaca la espodumena. (Vlasov, 1966).

A continuación se mencionan algunas de las características más relevantes de la espodumena:

Su composición está dada por Li₂O 8.0%; Al₂O₃ 27.4%; SiO₂; 64.6%. Tiene una pequeña cantidad de sodio reemplazando al litio. La estructura de la espodumena es la misma que poseen otros piroxenos. Se altera fácilmente a otras especies,

volviéndose mate, dando como producto de alteración minerales arcillosos, albita, moscovita y microclina (Deer et al., 1992).

Se encuentra naturalmente como un cristal monoclinico llamado α -espodumena. Cristaliza en el grupo espacial C2/c. Cuando sufre una modificación en su estructura cristalina, se le conoce β -espodumena (Tabla 2), que tiene una estructura tetragonal. Esta estructura cristalina no está tan empaquetada como la α -espodumena. (Li y Peacor, 1968).

Tabla 2. Estructura cristalina de α espodumena y β espodumena.

Fase	Estructura cristalina	Referencia
LiAlSi ₂ O ₆	Monoclinica	Welsch et al. (2015)
LiAlSiO ₆	Tetragonal	Li y Peacor (1968)

2. Tipos de yacimientos de Litio

2.1 Ambiente sedimentario

De acuerdo a Garrido (1992), la generación de este tipo de yacimientos puede deberse a dos principales factores:

- 1) Geológicos: existencia de cuencas cerradas que favorezcan la concentración y precipitación de las sales, evitando la dispersión de los elementos en solución.
- 2) Climáticos: de los cuales el más relevante es la existencia de un clima árido, favoreciendo así la concentración de los elementos metalogénicos. Los principales yacimientos de este tipo se encuentran en el oeste de América, asociados a rocas volcánicas ácidas principalmente en USA, Chile y Bolivia. (Tabla 3)

2.2 Ambiente magmático

Dentro de la geología económica, los especialistas colocan a los depósitos de pegmatitas a la par con otros minerales asociados al granito (Lindgren, 1913), y por tal motivo, este tipo de rocas continúan siendo fuentes únicas o importantes de metales raros y minerales industriales utilizados en la industria del vidrio y cerámicos (Glover et al., 2012; Linnen et., 2012; Simmons et al., 2012). Aunque las pegmatitas han sido estudiadas exhaustivamente en sus muchas partes, han recibido sorprendentemente poca investigación, sobre todo en el campo de la petrografía. En el caso de la espodumena, constituye la principal fuente de obtención de este elemento a partir de pegmatitas, se destacan los yacimientos de Tanco (Canadá), Kings Mountains (EE.UU.), Greenbushes (Australia), Eikita (Zimbabwe), etc.

Bajo este contexto, puede establecerse una clasificación de los yacimientos de litio en dos grandes grupos, según se trate de yacimientos de ambiente sedimentario o de ambiente ígneo. (Tabla 3).

Tabla 3. Clasificación de los principales yacimientos de Li en función del ambiente de formación. Garrido (1992)

Ambiente	Tipo	Localidad
Sedimentario	Salmueras	Salar de Atacama (Chile), Uyuni (Bolivia), Searles Lake y Salt Lake (EE.UU.) Salton Sea (EE.UU.)
		Pennsylvania y Michigan (EE.UU.) Hector y Overton Valley (EE.UU.)
Magmático	Pegmatitas graníticas, granitos y mineralizaciones hidrotermales asociadas	Greenbushes (Australia) Mt Holland (Australia)

Aunque los minerales de pegmatita fueron la fuente predominante de litio por muchas décadas, varias operaciones mineras que involucran pegmatitas y otras fuentes minerales para el beneficio de Li, se están desarrollando o se encuentran en etapas avanzadas de desarrollo en Australia, Canadá, China, Finlandia, Serbia y México (U.S. Geological Survey, 2017)

En lo particular en México, actualmente no se cuenta con ningún yacimiento de litio en explotación; no obstante, a la fecha se encuentran en etapa de exploración tres yacimientos que contienen este mineral en los Estados de Baja California, San Luis Potosí, Zacatecas y Sonora. (Tabla 4).

Tabla 4. Estados de la República Mexicana con potencial de litio (Servicio Geológico Mexicano, 2018)

Estado	Observaciones
Baja California	La empresa Pan American Lithium estudia el reprocesamiento de una salmuera residual, producto de la operación de la planta de generación geotérmica de Cerro Prieto, perteneciente a la Comisión Federal de Electricidad.
San Luis Potosí-Zacatecas	El Proyecto se ubica en la parte occidental del estado de San Luis Potosí, en el Altiplano semidesértico en la zona limítrofe con el Estado de Zacatecas, dentro de los municipios de Salinas, Santo Domingo, Villa de Ramos, en S.L.P. y Villa de Cos, en el Estado de Zacatecas. Las rocas que afloran en el área de estudio están constituidas por material volcánico y sedimentario de origen continental.
Sonora	Bacanora Minerals continúa desarrollando el proyecto de litio de Sonora, del cual la firma espera producir 17,500 toneladas de carbonato de litio para 2019-2020, y

luego aumentarlo a 35,000 toneladas anualmente. Las rocas que afloran en el área de estudio están formadas por rocas volcánicas representadas litológicamente por basalto-andesita, riolita e ignimbrita, así como por dos horizontes de arcilla constituidos básicamente por material volcánico, que desde el punto de vista económico resultan atractivas por sus contenidos de litio.

3. Metalurgia extractiva del litio

3.1 A partir de espodumena

Actualmente, el litio se extrae de las salmueras (An et al., 2012) y espodumena, que es el mineral más abundante de litio. A medida que aumenta su demanda las, investigaciones de extracción de otros minerales de litio han cobrado importancia.

Los estudios recientes han demostrado la posibilidad de recuperación de litio de Petalita (Sitando y Crouse, 2012; Sitando, 2012), Lepidolita (Luong et al., 2013, 2014; Yan et al., 2012a, 2012b), Zinwaldita (Martin et al., 2017a, 2017b; Schneider et al., 2017), y también arcillas (Siame y Pascoe, 2011; Siame, 2011). Además, que el litio proveniente de las baterías usadas en la vida cotidiana, estos materiales han empezado a ser estudiados a escala laboratorio (Meshram et al., 2014).

Mineralógicamente las impurezas en la estructura de la espodumena como Fe, Mn, Mg, Na y Ti, da como resultado, diferentes colores como blanco, gris, amarillo, verde y morado (Claffy 1953; Gabriel et al., 1942; Salakjani et al., 2016, 2017, 2019a; Zelikman et al., 1996). Sin embargo, estas impurezas pueden interferir en el proceso de extracción.

Para poder obtener un beneficio del mineral de espodumenas, el proceso implica la trituración, separación, separación magnética y flotación (Garrett, 2004; Gibson et

al., 2017) y el resultado de este beneficio puede producir diferentes grados de concentrado de espodumena para una variedad de aplicaciones.

Aunque el concentrado de espodumena después del beneficio contiene hasta 7.6% de Li_2O . Los estudios han demostrado que el mineral presenta cierta refractariedad a los procesos de extracción (Djingheuzian, 1957; García, 1984), por tal motivo, el proceso implica hacer un cambio en la estructura del mineral para volverlo reactivo y hacer posible que los reactivos a utilizar acceden a la estructura atómica del litio. Esto se logra actualmente por calcinación, que implica calentar el concentrado a temperaturas superiores a 1000 °C (Ellestad y Leute, 1950; White y McVay, 1958). Sin embargo, investigaciones han revelado que la irradiación de microondas y la activación mecánica de la espodumena, son factores que sirven para hacer más eficiente producir fases reactivas (Kotsupalo et al., 2010; Peltosaari et al., 2015).

En los últimos años, la espodumena ha atraído mucho interés como fuente de obtención de litio ya que las fuentes de salmuera por sí solas no pueden satisfacer la creciente demanda de litio (Egbue y Long, 2012), por lo que se han implementado tecnologías para obtener litio directamente del mineral.

Como ya se ha mencionado con anterioridad, la espodumena es el mineral de litio más abundante entre los depósitos de roca dura. El α -espodumena natural es un mineral refractario. Normalmente en todos los métodos prácticos de extracción (Figura 1), el proceso de calcinación y tostación como etapa de pretratamiento es necesario para transformar el mineral a su fase menos refractaria (β -espodumena) donde la necesidad del pretratamiento de dicho mineral y sus cambios de estructura a través de pretratamientos son ampliamente explicados por Salakjani, Singh y Nikoloski (2019).

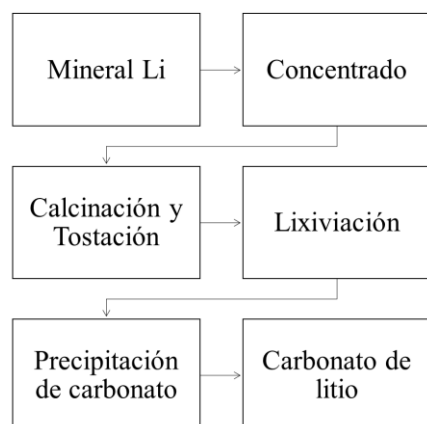


Figura 1. Diagrama de flujo donde se muestran las etapas llevas a cabo en la extracción de litio a partir de pegmatitas. (fuente)

También existen diferentes reactivos químicos que pueden extraer litio a través de lixiviación (Tran y Luong, 2015). Con un aumento en su demanda, el número de los estudios sobre recursos y métodos de extracción y producción de sales de litio de alta pureza están aumentando rápidamente. En consecuencia, los artículos de investigación útiles sobre este tema se encuentran publicados recientemente (Choubey et al., 2016; Dessemond et al., 2019; Meshram, Pandey y Mankhand, 2014; Zagal, 2017). De igual forma (Karrech et al., 2020) ha revisado todos los recursos de litio disponibles y métodos de extracción, debido a la importancia del espodumena como fuente de litio y su impacto en el mercado.

Una revisión exhaustiva de todos los métodos experimentados de recuperación de litio en espodumena han llevado a revisar los procesos donde se clasifican en dos principales grupos, Bajo los procesos pirometalúrgicos, el tostado de la espodumena con un reactivo químico se realiza como el proceso extractivo principal, que posteriormente implica lixiviación para separar el litio del material insoluble (Averill y Olson, 1978; Choubey et al., 2016; Garrett, 2004; Meshram, Pandey y Mankhand, 2014).

3.1.1. Proceso pirometalúrgico

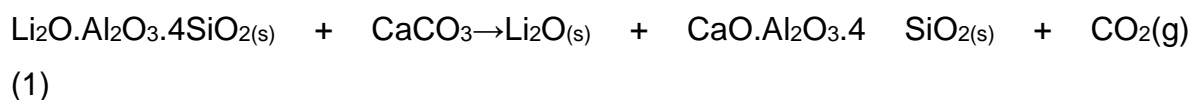
Los procesos pirometalúrgicos incluyen la transformación de α - a β - espodumena con o sin reactivo, con el objetivo de descomponer su estructura cristalina. Este tratamiento a menudo va seguido por el proceso de lixiviación. (Tabla 5)

A continuación, se mencionan los métodos pirometalúrgicos comúnmente utilizados junto con las tendencias a seguir:

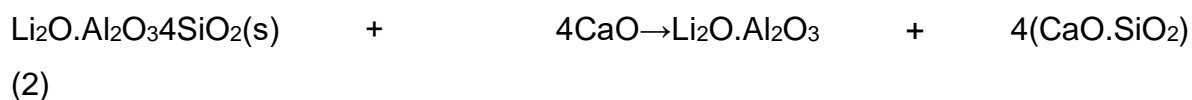
3.1.1.1 Proceso de encalado

El proceso de encalado consiste en tostar la espodumena a temperaturas superiores a 1000 °C con cal (CaO) o piedra caliza (CaCO₃). El tostado a temperaturas tan elevadas provoca la descomposición de la espodumena. Este proceso es seguido por la lixiviación con agua para disolver y recuperar sales de litio (Zelikman, et al., 1966).

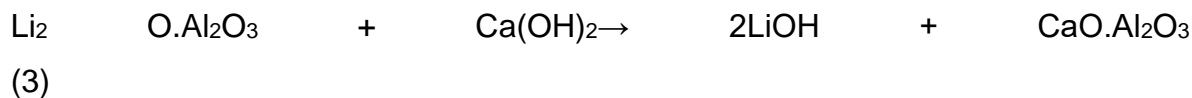
Se han reportado que la tostación de finas partículas de espodumena y piedra caliza a temperaturas entre 1000 °C y 1230 °C seguidas de lixiviación con agua caliente, ha dado casi un 80% de extracción de litio (Nicholson, 1946). La ecuación (1) muestra la reacción que tiene lugar durante proceso.



La adición de yeso a la alimentación a temperaturas de 1100°C, junto con la lixiviación en CaCl₂ en lugar de agua se ha reportado con incremento en la extracción hasta de un 86% (Hayes, et al., 1950). El tostado de la espodumena y la cal, se produce de acuerdo con siguiente reacción que da como resultado la formación aluminato de litio y silicatos de calcio.

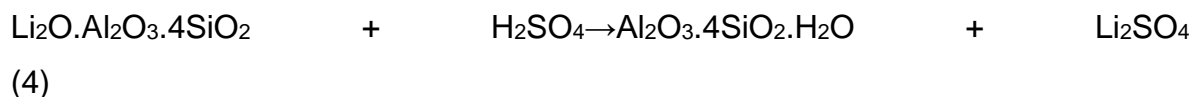


Por otro lado, también en este proceso se ha producido LiOH como se muestra en la Ecuación (3) (Zelikman, et al., 1966). Se ha demostrado que este compuesto (hidróxido de litio) se puede convertir en otras sales que son aplicables en distintas aplicaciones industriales (Pandey y Mankhand, 2014)



3.1.1.2. Tostación ácida

Dentro del proceso de tostación, también se reporta el tostado ácido de espodumena (también conocido como horneado ácido). Este proceso comienza con la calcinación del mineral de espodumena a temperaturas por encima de 1000 °C (Salakjani, Singh y Nikoloski, 2016; Salakjani, et al., 2017; Salakjani, Singh y Nikoloski, 2019a). Mediante este proceso, α -espodumena se convierte en β -espodumena que tiene una estructura menos compacta y permite que la especie de litio sea penetrada por el ácido. Durante el proceso, al realizar una mezcla de β -espodumena y ácido sulfúrico, utilizando una temperatura entre 200 °C y 300 °C que produce un residuo insoluble en agua y Li_2SO_4 soluble. Estos subproductos pueden separarse mediante lixiviación de agua (Dessemond et al., 2018; Ellestad y Leute, 1950). En esto proceso, los iones de hidrógeno reemplazan a los iones de litio en la estructura de β -espodumena mientras que el aluminio y el silicio permanecen en el residuo como se muestra en la Ecuación (4).



Utilizando temperaturas superiores a 225 °C en este proceso, se reportan valores de extracción de más del 95%. Sin embargo, autores como Djingheuzian (1957); Ellestad y Leute (1950); Salakjani, et al. (2019b) han demostrado que utilizar temperaturas por encima de los 300°C, pueden afectar negativamente el proceso de extracción.

De igual forma se reporta que al momento de la interacción del mineral espodumena y el agente lixiviante, para este caso el ácido, al no estar en valores estequiométricos, disminuye el porcentaje de extracción desde un mínimo del 30% (Dessemond et al., 2018; Lajoie-Leroux et al., 2018; Salakjani, Singh y Nikoloski, 2019b).

Sin embargo, autores como (Lajoie-Leroux et al., 2018), mencionan que el exceso de ácido depende del tamaño de partícula con la cual se esté llevando a cabo la extracción, junto con la cantidad de temperatura y el tiempo del proceso. Este método de extracción se ha mantenido más o menos igual desde los años 60, donde se han tenido conocimientos que el proceso de tostación ácida para ciertos grados de espodumena, han alcanzado de 85% a 90% de extracción (Robinson 1961). El tostado ácido con HCl concentrado también ha dado como resultado extracciones superiores al 90% (Djingheuzian, 1957; Reader, 1957) en la forma de LiCl.

3.1.1.3. Tostación por sulfatación

Para este proceso de tostación por sulfatación se añade una mezcla de SO₂, O₂, donde el SO₃ en consecuencia, tiende a descomponer la estructura cristalina de la espodumena a ~ 800 ° C. El producto que se extrae es el sulfato de litio (MacEwan, 1961; Sharratt, 1955).

Aunque el proceso fue más efectivo en β-espodumena con extracción de litio de 60% a 93% (Sharratt, 1955), las α-espodumenas con tamaños de partícula de menos de 30 mm también puede ser tratados a través de este proceso (MacEwan, 1961). El aumento de la temperatura aumenta la recuperación de litio pero por encima de 880 °C, la extracción disminuye al aumentar la temperatura debido a la fusión del Li₂SO₄ (punto de fusión de 859 ° C) y sinterización de las partículas (Sharratt, 1955). Además, el litio y los residuos reaccionan para formar un silicato de litio insoluble similar a β-espodumena (Salakjani, Singh y Nikoloski, 2019b). Este proceso se ha visto afectado por los gases expedidos de SO₂, lo cual lo vuelve un

método de extracción tóxico. Este proceso necesita un monitoreo de los gases ya que el SO_2 es tóxico.

3.1.1.4. Tostación por cloración

Este procedimiento extractivo de litio, consiste en tostar un mineral de litio que contiene mica y espodumena con Na_2SO_4 a 700°C durante 40 min, seguido de lixiviación, donde se reportan extracciones 70.6% de litio (Natasha et al., 2018). Estos autores observaron que la formación de β -espodumena comenzó a 700°C y la sanidina ($\text{AlLiO}_8\text{Si}_3$) comenzó a formarse a 750°C .

3.1.1.5. Tostación cáustica

Tostar con solo NaOH fue investigado por Catovic (2018). El material de alimentación era mineral de espodumena, pero no se informó el procedimiento de la alimentación. Reportan el uso de espodumena triturada a ($40\text{-}100\ \mu\text{m}$) se mezcló con una proporción de 2.6 a 4.8 del mineral y NaOH a temperatura entre 250°C y 350°C durante 1 a 6 h. Se reportó extracción de litio en 90%.

Tabla 5. Métodos pirometalúrgico para la extracción de litio a partir de espodumenas.

Métodos pirometalúrgico	Producto	Aditivo	Temperatura °C	Referencias
Tostación ácida	α- espodumena β- espodumena	H ₂ SO ₄	200-300	Ellestad and Leute 1950; Dessemond et al. 2018
Tostación por sulfatación	β- espodumena	SO ₂ + O ₂	800-900 y 225-425	Sharratt 1955
Tostación por cloración	β- espodumena	Na ₂ SO ₄	700	Natasha et al., 2018
Tostación cáustica	α- espodumena β- espodumena	NaOH Fundido aluminio- magnesio	250-350 >900	Catovic 2018; Mast 1989

3.1.2. Proceso Hidrometalúrgico

A continuación, se mencionan los métodos hidrometalúrgicos comúnmente utilizados para la extracción de litio. (Tabla 6)

3.1.2.1. Lixiviación ácida

Para este proceso, diversos autores como (Rosales, Ruiz y Rodríguez, 2014) reportan lixivitaciones en medio ácido, utilizando HF. El proceso requiere temperaturas bajas ~ 70 ° C) y tiempos de lixiviación cortos (25 min). Para estos experimentos se consideró el tamaño de las partículas, utilizando fracciones de (-850 + 300 μm, -300 + 85 μm y -85 +45 μm) para lixiviación con HF. Los resultados mostraron que el 99% del litio se extrajo de la fracción -85 + 45 μm. En la extracción

de litio de $-300 + 85 \mu\text{m}$ y $-850 + 300 \mu\text{m}$, las fracciones fueron 92% y 78%, respectivamente.

Por otro lado, (Guo et al., 2017) se han realizado lixiviaciones utilizando α -espodumena con una mezcla de HF y H_2SO_4 , logrando valores de extracción de hasta un 96% de litio a 100°C , con una relación mineral/HF/ H_2SO_4 de 1: 3: 2.

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

3.1.2.2. Lixiviación alcalina

Se tiene conocimiento que en la segunda mitad de la década de los 40's, Nicholson (1946) introdujo otro método de extracción de litio a partir de espodumena. β -espodumena con tamaños de partículas de 45 a $75 \mu\text{m}$, utilizando cal y agua caliente a una temperatura entre 100°C y 205°C y a presiones de 15 a 250 psi. El litio se disolvió como LiOH. Se logró una extracción del 90%.

De igual forma, (Song et al., 2019) estudiaron la lixiviación alcalina en α -espodumena en un rango de temperatura de 160 a 250°C . La extracción a 250°C se reportó con los valores más altos ($> 90\%$).

3.1.2.3. Biolixiviación

Se tiene conocimiento que (Rezza et al., 1997) intentaron lixiviar espodumenas de un yacimiento, utilizando *Penicillium purpurogenum*, *Aspergillus niger* y *Rhodotorula rubra* reportando que los microorganismos pueden acelerar la lixiviación de elementos como el Li, Al y Si, produciendo ácidos orgánicos como ácido oxálico y ácido cítrico (Rezza et al., 2000).

Debido a los escasos trabajos realizados en el campo de la biolixiviación. Se considera que es un proceso que necesita de un mayor tiempo de investigación y pruebas, para poder confirmar que es un proceso viable en el ámbito comercial. Esto ha generado que se sigan llevando a cabo los métodos tradicionales.

En cuanto a los métodos hidrometalúrgicos en medio ácido y alcalino respectivamente, se tiene conocimiento, que al lixiviar β -espodumena, normalmente incluye un proceso previo de calcinación para lograr la transformación en la estructura cristalina de la espodumena y así poder lograr mayores tasas de extracción. Por otro lado, los trabajos reportados en la lixiviación de α -espodumenas han alcanzado valores de extracción favorables. Al realizarse con ácidos fuertes, es necesario el establecimiento de una metodología de manipulación para su uso correcto y seguro.

Tabla 6. Métodos hidrometalúrgicos para la extracción de litio a partir de espodumenas.

Métodos hidrometalúrgicos	Producto	Aditivo	Temperatura °C	Referencias
Lixiviación ácida	α y β espodumena			Rosales, Ruiz and
	α y β espodumena	HF	70 – 100	Rodriguez
	α espodumena	H ₂ SO ₄ + HF	~100	2014; Guo et al. 2019;
	α espodumena	H ₂ SO ₄ + CaF ₂	~100	Griffith et al. 2018;
Lixiviación alcalina	α espodumena	HCL	90 - 100	Sharma, 2014b
	β espodumena			
	α y β espodumena	NaOH	200 - 300	Catovic 2018; Song et al. 2019

Biolixiviación	β espodumena	Penicillium purpurogenum Aspergillus niger Rhodotorula	NA	Rezza et al. 2000
----------------	-----------------------	--	----	----------------------

4. Conclusiones

Gracias a los avances tecnológicos en cuestión geológico-minero, se ha podido generar un conocimiento basto de los tipos de yacimientos que albergan a este mineral y empleando los procesos extractivos adecuados, se ha demostrado una creciente optimización en su beneficio.

En cuestión de procesamiento y extracción, la ciencia y la investigación de grandes empresas mineras y Universidades, han enfocado sus esfuerzos a la optimización en los costos, los cuales pueden variar en función del yacimiento y/o fuente de extracción.

Debido a lo anterior, la obtención de carbonato de litio como materia prima, suele ser de mayor rentabilidad a partir de las salmueras y de menor impacto medioambiental, en comparación al litio extraído desde pegmatitas.

Los proceso iniciales de extracción de litio a partir de espodumena, conllevan una descomposición en sus estructura cristalina, con el objetivo principal de extraer únicamente el litio y deshacerse de las impurezas que lleva consigo. Este proceso, consiste en la calcinación de α - espodumena en muflas. Se utilizan temperaturas superiores a los 1000 ° C y normalmente, durante este proceso, quedan elementos no deseados los cuales deben ser removidos por lixiviación.

Durante el proceso de lixiviación, se ha utilizado ácido sulfúrico como el método convencional de disolución. Otros métodos de lixiviación con ácido, también se han

reportado, como la utilización de ácido nítrico y clorhídrico, generando un gran impacto medioambiental.

En extracción por el método hidrometalúrgico, se ha puesto énfasis en los últimos años en los métodos biolixiviantes. Las soluciones de algunas sales de sodio son eficaces en promover la extracción de litio a través de un proceso de intercambio iónico, que puede reducir la disolución de otros elementos en la solución de lixiviación, en comparación con los métodos que implican la descomposición de la espodumena.

Finalmente, se considera que para generar una optimización en los procesos extractivos de litio, se debe tener especial cuidado en los parámetros utilizados durante el circuito de extracción, esto implica, seguir detallando e investigando los factores de la temperatura, tipo de reactivo durante la lixiviación, concentración del reactivo, tiempo de reacción, sin dejar de lado los parámetros durante los procesamientos primarios, como tamaño de partícula durante la molienda, grado de liberación, etc.

De estos factores dependerán las tasas de extracción de litio y la calidad de pureza de la materia prima, que por consecuencia se verá reflejado en el mercado.

5. Referencias bibliográficas

- An, J. W., Kang, D. J., Tran, K. T., Kim, M. J., Lim, T., & Tran, T. (2012). Recovery of lithium from Uyuni salar brine. *Hydrometallurgy*, 117, 64-70.
- Averill, W. A., & Olson, D. L. (1978). A review of extractive processes for lithium from ores and brines. *Lithium Needs and Resources*, 305-313.
- Catovic, E. (2018). Caustic digestion process. International Patent No.WO2018/023159 A1.
- Choubey, P. K., Kim, M. S., Srivastava, R. R., Lee, J. C., & Lee, J. Y. (2016). Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element:

Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*, 89, 119-137.

- Dessemond, C., Lajoie-Leroux, F., Soucy, G., Laroche, N., & Magnan, J. F. (2018). Revisiting the traditional process of spodumene conversion and impact on lithium extraction. In *Extraction 2018* (pp. 2281-2291). Springer, Cham.
- Dessemond, C., Lajoie-Leroux, F., Soucy, G., Laroche, N., & Magnan, J. F. (2019). Spodumene: The lithium market, resources and processes. *Minerals*, 9(6), 334.
- Djingheuzian, L. E. (1957). Metallurgy developments in recovery of some of less common metals in Canada. In *Symposium of extrication and refining of the rare metals*, London Institute of Mining and Metallurgy, London, UK (pp. 75-81).
- Egbue, O., & Long, S. (2012). Critical issues in the supply chain of lithium for electric vehicle batteries. *Engineering Management Journal*, 24(3), 52-62.
- Ellestad, R. B., & Milne, L. K. (1950). U.S. Patent No. 2,516,109. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Ellestad, R. B., & Milne, L. K. (1950). U.S. Patent No. 2,516,109. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Garcia, H. J. (1984). Lithium extraction from spodumene and lepidolite by pressure leaching with sodium carbonate (Doctoral dissertation, New Mexico Institute of Mining and Technology).
- Garrett, D. E. (2004). *Handbook of lithium and natural calcium chloride*. Elsevier.
- Gibson, C., Aghamirian, M., & Grammatikopoulos, T. (2017). A review: the beneficiation of lithium minerals from hard rock deposits. *SME Annual Meeting*, Denver, Colorado
- Glover, A. S., Rogers, W. Z., & Barton, J. E. (2012). Granitic pegmatites: storehouses of industrial minerals. *Elements*, 8(4), 269-273.
- Guo, H., Kuang, G., Wang, H., Yu, H., & Zhao, X. (2017). Investigation of enhanced leaching of lithium from α -spodumene using hydrofluoric and sulfuric acid. *Minerals*, 7(11), 205.
- Hayes, E. T., Williams, F. P., & Sternberg, W. M. (1950).
- Howie, R. A., Zussman, J., & Deer, W. (1992). *An introduction to the rock-forming minerals* (p. 696). London, UK: Longman.
- Kotsupalo, N. P., Menzheres, L. T., Ryabtsev, A. D., & Boldyrev, V. V. (2010). Mechanical activation of α -spodumene for further processing into lithium

- compounds. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 44(4), 503-507.
- Lajoie-Leroux, F., Dessemond, C., Soucy, G., Laroche, N., & Magnan, J. F. (2018). Impact of the impurities on lithium extraction from β -spodumene in the sulfuric acid process. *Minerals Engineering*, 129, 1-8.
- Li, C. T., and Peacor, D. R., (1968). The crystal structure of LiAlSi₂O₆-II (β -spodumene). *Zeitschrift Für Kristallographie*, 126(1-3). pp. 46-65. doi:10.1524/zkri.1968.126.1-3.46.
- Linnen, R. L., Van Lichtervelde, M., & Černý, P. (2012). Granitic pegmatites as sources of strategic metals. *Elements*, 8(4), 275-280.
- London, D. (2014). A petrologic assessment of internal zonation in granitic pegmatites. *Lithos*, 184, 74-104.
- Luong, V. T., Kang, D. J., An, J. W., Kim, M. J., & Tran, T. (2013). Factors affecting the extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 134, 54-61.
- Luong, V. T., Kang, D. J., An, J. W., Dao, D. A., Kim, M. J., & Tran, T. (2014). Iron sulphate roasting for extraction of lithium from lepidolite. *Hydrometallurgy*, 141, 8-16.
- Martin, G., Pätzold, C., & Bertau, M. (2017). Integrated process for lithium recovery from zinnwaldite. *International Journal of Mineral Processing*, 160, 8-15.
- Martin, G., Schneider, A., Voigt, W., & Bertau, M. (2017). Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: Part II: Lithium carbonate recovery by direct carbonation of sintered zinnwaldite concentrate. *Minerals Engineering*, 110, 75-81.
- Macewan, J. U. (1961). U.S. Patent No. 2,972,517. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Meshram, P., Pandey, B. D., & Mankhand, T. R. (2014). Extraction of lithium from primary and secondary sources by pre-treatment, leaching and separation: A comprehensive review. *Hydrometallurgy*, 150, 192-208.
- Natasha, N. C., Lalasari, L. H., Rohmah, M., & Sudarsono, J. W. (2018). Ekstraksi Litium dari β -Spodumene Hasil Dekomposisi Batuan Sekismika Indonesia Menggunakan Aditif Natrium Sulfat [Lithium Extraction from β -Spodumene the Decomposition Product of Schist Mica Indonesia Using Sodium Sulphate as Additive]. *Metalurgi*, 33(2), 69-78.
- Nicholson, C. M. (1946). Production of lithium compounds. U.S Patent No. 2413644

- Peltosaari, O., Tanskanen, P., Heikkinen, E. P., & Fabritius, T. (2015). $\alpha \rightarrow \gamma \rightarrow \beta$ -phase transformation of spodumene with hybrid microwave and conventional furnaces. *Minerals Engineering*, 82, 54-60.
- Rezza, I., Salinas, E., Calvente, V., Benuzzi, D., & Tosetti, M. S. D. (1997). Extraction of lithium from spodumene by bioleaching. *Letters in applied microbiology*, 25(3), 172-176.
- Rezza, I., Salinas, E., Calvente, V., Benuzzi, D., & Tosetti, M. S. D. (1997). Extraction of lithium from spodumene by bioleaching. *Letters in applied microbiology*, 25(3), 172-176.
- Robinson, G. P. (1961). U.S. Patent No. 2,983,576. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Rosales, G. D. (2014). M. d. C. Ruiz, MH Rodriguez. *Hydrometallurgy*, 147, 1-6.
- Rosler, H.J., Lange, H. (1972). *Geochemical Tables*, Ed. Elsevier Publ. Co., 482 pp.
- Salakjani, N. K., Singh, P., & Nikoloski, A. N. (2016). Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 1: Conventional heating. *Minerals Engineering*, 98, 71-79.
- Salakjani, N. K., Singh, P., & Nikoloski, A. N. (2020). Production of lithium—A literature review part 1: Pretreatment of spodumene. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 41(5), 335-348.
- Salakjani, N. K., Singh, P., & Nikoloski, A. N. (2019). Acid roasting of spodumene: Microwave vs. conventional heating. *Minerals Engineering*, 138, 161-167.
- Salakjani, N. K., Nikoloski, A. N., & Singh, P. (2017). Mineralogical transformations of spodumene concentrate from Greenbushes, Western Australia. Part 2: Microwave heating. *Minerals Engineering*, 100, 191-199.
- Servicio Geológico Mexicano., (2018)
- Schneider, A., Schmidt, H., Meven, M., Brendler, E., Kirchner, J., Martin, G., ... & Voigt, W. (2017). Lithium extraction from the mineral zinnwaldite: Part I: Effect of thermal treatment on properties and structure of zinnwaldite. *Minerals engineering*, 111, 55-67.
- Schreck, A. E. (1957). Lithium. *Mineral yearbook*, 765–71.
- Sharratt, H. J. (1955). The extraction of lithium from spodumene. MSc Thesis, McGill University, Canada.
- Sharma, Y. (2014). Processing of lithium containing ore. Australian Patent, 2013201833.

- Sharma, Y. (2014a). Processing of lithium containing material. U.S Patent No. 20150152523.
- Siame, E. (2011). Recovery of lithium from China clay waste using a combination of froth flotation, magnetic separation, roasting and leaching.
- Siame, E., & Pascoe, R. D. (2011). Extraction of lithium from micaceous waste from china clay production. *Minerals Engineering*, 24(14), 1595-1602.
- Simmons, W. B., Pezzotta, F., Shigley, J. E., & Beurlen, H. (2012). Granitic pegmatites as sources of colored gemstones. *Elements*, 8(4), 281-287.
- Sitando, O. (2012). Beneficiation of Zimbabwean petalite: Extraction, purification and compound synthesis. MSc Thesis, University of Pretoria, South Africa. doi: 10.1094/PDIS-11-11-0999-PDN
- Sitando, O., & Crouse, P. L. (2012). Processing of a Zimbabwean petalite to obtain lithium carbonate. *International Journal of Mineral Processing*, 102, 45-50.
- Song, Y., Zhao, T., He, L., Zhao, Z., & Liu, X. (2019). A promising approach for directly extracting lithium from α -spodumene by alkaline digestion and precipitation as phosphate. *Hydrometallurgy*, 189, 105141.
- Tran, T., & Luong, V. T. (2015). Lithium production processes. In *Lithium process chemistry* (pp. 81-124). Elsevier.
- Turekian, K. K., & Wedepohl, K. H. (1961). Distribution of the elements in some major units of the earth's crust. *Geological society of America bulletin*, 72(2), 175-192.
- U.S. Geological Survey (2017). Mineral commodity summaries 2017: U.S. Geological Survey, 202 p., 10.3133/70180197.
- Welsch, A. M., Murawski, D., Prekajski, M., Vulic, P., and Kremenovic, A. (2015). "Ionic conductivity in single-crystal $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$: influence of structure on lithium mobility." *Physics and Chemistry of Minerals*, 42(5). pp. 413–420. doi:10.1007/s00269-015-0732-2.
- White, G. D., & McVay, T. N. (1958). Some aspects of the recovery of lithium from spodumene (No. ORNL-2450). Oak Ridge National Lab., Tenn.
- Qun-xuan, Y. A. N., Xin-hai, L. I., Zhi-xing, W. A. N. G., Xi-fei, W. U., Hua-jun, G. U. O., Qi-yang, H. U., ... & Jie-xi, W. A. N. G. (2012). Extraction of valuable metals from lepidolite [J]. *Hydrometallurgy*, 117, 116-118.
- Yan, Q., Li, X., Wang, Z., Wu, X., Wang, J., Guo, H., ... & Peng, W. (2012). Extraction of lithium from lepidolite by sulfation roasting and water leaching. *International Journal of Mineral Processing*, 110, 1-5.

Zelikman, A. N., Krein, O. E., & Sansonov, G. V. (1966). Metallurgy of Rare Metals (translated from Russian). Washington, DC: NASA and National Science Foundation, pp. 458.