

---

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRES**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES**



**“EXTRACCIÓN DE COBALTO A PARTIR DE UNA MENA PROVENIENTE  
DE LA MINA SAN LUIS DEL DEPARTAMENTO DE POTOSÍ, MEDIANTE  
LIXIVIACIÓN ÁCIDA”**

**(PROYECTO DE GRADO, PARA OPTAR AL TÍTULO EN INGENIERÍA  
METALÚRGICA)**

**POR: DIEGO ARMANDO CARI GUTIERREZ**

**TUTOR: Dr. HORACIO RAFAEL CORTEZ CONDORI**  
**CO-TUTOR: Ing. ARMANDO ALVAREZ QUISPE**

**LA PAZ-BOLIVIA**

**2019**



## AGRADECIMIENTOS

*Es para mí una gran satisfacción del poder usar este espacio para ser justo y consecuente, expresando mi agradecimiento a todas aquellas personas que han contribuido a la conformación de este trabajo, en especial:*

- *A mi tutor Dr. Horacio Cortes, por su ayuda y consejo incondicional, desde el inicio del proyecto.*
- *A mi Co-tutor Ing. Armando Álvarez por gran colaboración y trabajar de manera conjunta.*
- *A los miembros del tribunal revisor: Ing. Franz Ninachoque, Ing. Oscar Vila e Ing. Alberto Alejo por su enorme aporte al presente trabajo.*
- *Ingeniero Heberth Pinto, director de la carrera de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales por la contribución y recomendación para la óptima elaboración de los proyectos.*
- *A mi padre Ángel Cari y mi madre Yolanda Gutiérrez.*

## **DEDICATORIA**

*El trabajo va dedicado a mi familia por el apoyo incondicional durante mi etapa en la universidad.*

*A mis asesores de tesis por su infinita paciencia y colaboración.*

## RESUMEN O SÍNTESIS

El presente trabajo de investigación tiene por objetivo la determinación de los factores de mayor influencia para la extracción del cobalto existente en la mina San Luis del departamento de Potosí, para lo cual se realizaron ensayos con métodos hidrometalúrgicos, como ser la lixiviación dinámica. Las variables independientes estudiadas fueron: la concentración del agente lixivante (ácido sulfúrico), la temperatura y el tiempo de lixiviación. El cobalto existente en este yacimiento boliviano, tiene el fin de ser utilizado en la fabricación de materiales catódicos, mismos que en la actualidad son de mucha importancia debido a que la empresa estatal YLB (Yacimientos de Litio Bolivianos) tiene firmado un convenio con la empresa alemana ACI Systems GmbH para la fabricación de baterías de ion-litio; el cobalto al haber incrementado su precio notablemente en los últimos años, hace que el material catódico sea el componente de mayor costo en dichas baterías. Debido a esto, es necesario desarrollar un proceso para el tratamiento de los minerales de cobalto existentes en la mina San Luis. El proceso hidrometalúrgico sugerido en este trabajo realizado a nivel laboratorio, demostró la posibilidad de extraer el cobalto por esta vía, alcanzando recuperaciones de cobalto de hasta un 91.669 % (concentración de ácido sulfúrico 1M, temperatura 15 °C, tiempo de lixiviación 2 horas), haciendo uso de un agente reductor (sulfito de sodio). El proyecto se ejecutó aplicando diseño de experimentos, lo cual resulta ser bastante útil al momento de analizar los factores tomados en cuenta y ver su respectiva significancia.

## ABSTRACT

The objective of this research work is to determine the most influential factors for the extraction of cobalt at San Luis mine in Potosí-Bolivia, for which tests were carried out using hydrometallurgical methods, such as dynamic leaching. The independent variables studied were: the concentration of the leaching agent (sulfuric acid), the temperature and the leaching time. The existing cobalt in this Bolivian deposit, has the purpose of being used in the manufacture of cathodic materials, which are currently very important because the state company YLB (Yacimientos de Litio Bolivianos) has signed an agreement with the German company ACI Systems GmbH for the manufacturing of lithium-ion batteries; cobalt having significantly increased its price in recent years, makes the cathode material the most expensive component in these batteries. Due to this, it is necessary to develop a process for the treatment of the existent cobalt minerals at San Luis mine. The hydrometallurgical process suggested in this work carried out at the laboratory level demonstrated the possibility of extracting cobalt by this means, reaching cobalt retrieval of up to 91.669% (1M sulfuric acid concentration, 15 ° C temperature, 2-hour leaching time), using a reducing agent (sodium sulphite). This project was proposed applying experiment design, which turns out to be quite useful when analyzing the factors taken into account and seeing their respective significance.

## NOMENCLATURA

LIB	Baterías de Ion Litio
NMC	Óxido de Cobalto Manganeso Níquel Litio
°C	Grados Centígrados.
g	Gramos
g/L	Gramos por litro
M	Concentración Molar
h	Horas
g/ml	Gramos por mililitro
Co	Cobalto
Li	Litio
Cu	Cobre
DRX	Difracción de Rayos X
FRX	Fluorescencia de Rayos X
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
EDS	Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X
ICP-OES	Espectrómetro de Emisión Óptica acoplada Inductivamente por Plasma
SE	Sudeste

# INDICE

INDICE DE ILUSTRACIONES.....	V
INDICE DE TABLAS.....	X
<b>1. GENERALIDADES .....</b>	<b>1</b>
1.1. Introducción. ....	1
1.1.1. Antecedentes. ....	1
1.1.2. Estudio del problema.....	3
1.1.2.1. Análisis del problema. ....	3
1.1.2.2. Identificación del problema. ....	5
1.2. Objetivos .....	6
1.2.1. Objetivo General. ....	6
1.2.2. Objetivos Específicos.....	6
1.3. Justificación.....	6
1.4. Hipótesis.....	8
1.5. Alcance y delimitación del proyecto.....	8
<b>2. MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>9</b>
2.1. Consideraciones Generales.....	9
2.1.1. Propiedades del Cobalto.....	9
2.1.1.1. Propiedades Químicas.....	9



2.1.2.	Aplicaciones del Cobalto. ....	10
2.1.2.1.	Materiales del cátodo en baterías de ion-litio. ....	12
2.1.2.1.1.	<i>Baterías primarias.</i> ....	13
2.1.2.1.2.	<i>Baterías secundarias.</i> ....	14
2.1.3.	Reservas mundiales de cobalto.....	15
2.1.3.1.	Minerales de Cobalto. ....	17
2.1.3.2.	Mineralogía de Cobalto y Ocurrencia.....	17
2.2.	Producción mundial de cobalto.....	18
2.3.	Procesos extractivos del cobalto.....	18
2.3.1.	Concentración de menas sulfuradas de cobalto.....	19
2.3.2.	Procesamiento de menas oxidadas de cobalto.....	19
2.3.3.	Extracción de cobalto a partir de concentrados de Cu-Co. ....	19
2.3.4.	Extracción de cobalto a partir de concentrados de Ni-Co. ....	20
2.3.5.	Lixiviación de Óxidos de Cobalto.....	21
2.3.5.1.	Termodinámica de la lixiviación de óxidos de cobalto. ....	23
2.3.6.	Lixiviación de Cobalto a Partir de Baterías.....	24
<b>3.</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>27</b>
3.1.	Diseño de experimentos .....	27
3.1.1.	Tipo de Investigación. ....	27
3.1.2.	Diseños Factoriales 2 <sup>k</sup> . ....	27

3.2.	Metodología de Trabajo .....	28
3.2.1.	Obtención de muestras. ....	28
3.2.2.	Preparación de la carga obtenida.....	29
3.2.3.	Selección de Variables. ....	30
3.2.3.1.	Parámetros.....	31
3.2.4.	Pruebas de Lixiviación. ....	32
3.2.5.	Procedimiento Experimental. ....	33
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>37</b>
4.1.	Caracterización del Mineral .....	37
4.2.	Lixiviación del mineral de Cobalto.....	44
4.2.1.	Estabilidad del Cobalto Lixiviado.....	45
4.3.	Influencia de la variación de la concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Temperatura y Tiempo en la lixiviación de cobalto del mineral de la mina San Luis. ....	45
4.3.1.	Efectos determinados mediante el algoritmo de Yates. ....	47
4.3.2.	Análisis de Varianza.....	49
4.3.3.	Determinación del modelo matemático de la extracción de cobalto.....	54
4.4.	Análisis de superficies de respuesta de la lixiviación de Cobalto.....	54
<b>5.</b>	<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....</b>	<b>58</b>
5.1.	Conclusiones. ....	58
5.2.	Recomendaciones.....	59

<b>6. REFERENCIAS</b> .....	60
<b>7. ANEXOS</b> .....	64
7.1. Anexo-A (Condiciones de Operación y Balances Metalúrgicos de los ensayos experimentales) .....	64
7.2. Anexo-B (Determinación de los Efectos) .....	71
7.3. Anexo-C (Toma de Muestras de la Mina San Luis).....	73
7.4. Anexo-D (Espectros Realizados en IGEMA-UMSA) .....	74
7.5. Anexo-E (Muestras analizadas en los laboratorios en YLB, por las técnicas DRX, SEM-EDS, ICP).....	77
7.6 Anexo-F (Costo del Proceso).....	109

## INDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1-1. Ubicación Geográfica, Mina San Luis (fuente: Montaña, 2014).....	2
Ilustración 1-2. Diagrama de flujo para la obtención del NMC. (Fuente: Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos - MEMORIA 2016) .....	4
Ilustración 2-1. Aplicaciones del cobalto (Fuente: ResearchInChina, CDI 2015). .....	10
Ilustración 2-2. Precio del cobalto (Fuente: infomine 2018).....	12
Ilustración 2-3. Reservas mundiales de cobalto en % por país (2016. (Fuente: Mineral Commodity Summaries 2017).....	16
Ilustración 2-4. Diagrama de Pourbaix del Cobalto. (Fuente: extraído de ScienceDirect, 2008) .	24
Ilustración 3-1. Vetas de cobalto en el interior de la mina San Luis. (Fuente: Elaboración Propia) .....	28
Ilustración 3-2. Vetas de cobalto en el interior de la mina San Luis. ....	29
Ilustración 3-3. Flujograma del procedimiento experimental para las pruebas de lixiviación. ....	34
Ilustración 4-1. Espectro de la Fluorescencia de Rayos X para muestra de elevado contenido en Cobalto. (Fuente: Informe IGEMA).....	37
Ilustración 4-2. Espectro de la Difracción de Rayos X para muestra de elevado contenido en Cobalto (Fuente: Informe IGEMA).....	38
Ilustración 4-3. Espectro del análisis elemental realizado por técnica de Energía Dispersa, en la región 1.....	39
Ilustración 4-4. a) Micrografía de la región 1, b) contenido de cobalto en la misma región. ....	39
Ilustración 4-5. Espectro del análisis elemental realizado por técnica de Energía Dispersa, en la región 2.....	40
Ilustración 4-6. a) Micrografía de la región 2, b) contenido de cobalto en la misma región. ....	40

Ilustración 4-7. Espectro de la Difracción de Rayos X, para la identificación de fases.....	41
Ilustración 4-8. Porcentaje aproximado de las fases identificadas por DRX. ....	42
Ilustración 4-9. Microfotografía de la Heterogenita.....	43
Ilustración 4-10. Clastos de Cuarzo subangulosos, cementados parcialmente por Heterogenita, aumento 100x.....	43
Ilustración 4-11. Diagrama de Pourbaix del Cobalto, con los puntos de pH y Eh medidos de las PLS. (Fuente: Elaboración propia).....	45
Ilustración 4-12. Grafica de cubos con los tres factores y sus puntos centrales. Valores de la variable respuesta para cada experimento.....	46
Ilustración 4-13. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados ( $\alpha = 0.05$ ), (fuente: elaboración Propia).....	49
Ilustración 4-14, Grafica normal de efectos estandarizados, estimando la significancia de cada factor y/u interacción. $\alpha = 0.05$ (Fuente: Elaboración Propia).....	53
Ilustración 4-15. Graficas de Superficies de Extracción vs (Concentración de ácido sulfúrico y Temperatura). (Fuente: Elaboración Propia).....	55
Ilustración 4-16. Graficas de Superficies de Extracción vs (Concentración de ácido sulfúrico y Tiempo). (Fuente: Elaboración Propia).....	55
Ilustración 4-17. Graficas de Superficies de Extracción vs (Temperatura y Tiempo). (Fuente: Elaboración Propia).....	56
Ilustración 7-1. Toma de muestras en la mina San Luis, foto propia en el socavón de la mina. ...	73
Ilustración 7-2. Vetas de cobalto en el interior mina. (Fuente: Elaboración propia). ....	73
Ilustración 7-3. Espectro de FRX realizado en IGEMA-UMSA (primera muestra de veta). ....	74
Ilustración 7-4. Espectro de DRX realizado en IGEMA-UMSA (primera muestra de veta).....	74
Ilustración 7-5. Espectro de FRX realizado en IGEMA-UMSA (segunda muestra de veta).....	75

Ilustración 7-6. Espectro de DRX realizado en IGEMA-UMSA (segunda muestra de veta).....	75
Ilustración 7-7. Caracterización de las muestras por FRX y DRX. Realizado en IGEMA-UMSA .....	76
Ilustración 7-8. Análisis realizado por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersa. Region- 1.....	78
Ilustración 7-9. Micrografía de la región seleccionada para el primer mapeo.....	78
Ilustración 7-10. Análisis realizado por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersa. Region- 2.....	81
Ilustración 7-11. Micrografía de la región seleccionada para el segundo mapeo.....	82
Ilustración 7-12. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra “M- 0”.....	84
Ilustración 7-13. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-0".....	85
Ilustración 7-14. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-1-C".....	86
Ilustración 7-15. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra “M-1- C”.....	86
Ilustración 7-16. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-1-C".....	86
Ilustración 7-17. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-2-C".....	87
Ilustración 7-18. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra “M-2- C”.....	88
Ilustración 7-19. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-2-C".....	88
Ilustración 7-20. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-3-C".....	89

Ilustración 7-21. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra “M-3-C” .....	90
Ilustración 7-22. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-3-C" .....	90
Ilustración 7-23. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-4-C" .....	91
Ilustración 7-24. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra “M-4-C” .....	91
Ilustración 7-25. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-4-C" .....	92
Ilustración 7-26. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-5-C" .....	93
Ilustración 7-27. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra “M-5-C” .....	93
Ilustración 7-28. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-5-C" .....	94
Ilustración 7-29. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-6-C" .....	95
Ilustración 7-30. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra “M-6-C” .....	95
Ilustración 7-31. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-6-C" .....	96
Ilustración 7-32. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-7-C" .....	97
Ilustración 7-33. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra “M-7-C” .....	97
Ilustración 7-34. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-7-C" .....	98

Ilustración 7-35. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-8-C" .....	99
Ilustración 7-36. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra “M-8-C” .....	99
Ilustración 7-37. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-8-C".....	100
Ilustración 7-38. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "Primer Punto Central del Experimento". .....	101
Ilustración 7-39. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra “Primer punto central del Experimento” .....	101
Ilustración 7-40. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "Primer Punto Central del Experimento".....	102
Ilustración 7-41. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "Segundo Punto Central del Experimento". .....	103
Ilustración 7-42. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra “Segundo punto central del Experimento”.....	103
Ilustración 7-43. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "Segundo Punto Central del Experimento".....	104



## INDICE DE TABLAS

Tabla 2-1. Pares galvánicos más comunes en baterías primarias. (Tomado de Linden & Reddy, 2002 a).....	13
Tabla 2-2. Pares galvánicos más usados en baterías secundarias (Tomando de Linden & Reddy, 2002a).....	14
Tabla 2-3. Minerales de cobalto de mayor relevancia.....	17
Tabla 2-4. Cobalto y Cobre extraído a diferente pH, consumo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> y Fe <sup>2+</sup> (Fuente: Barriga, A. Frenay, J. & Patiño, E. <sup>[27]</sup> ).....	21
Tabla 2-5. Efecto de distintos agentes reductores en la lixiviación de Cu, Co, Fe, Mg.....	22
Tabla 3-1. Niveles de los factores para la etapa experimental. ....	32
Tabla 3-2. Valores de los puntos centrales experimentales.....	33
Tabla 3-3. Densidades de las soluciones utilizadas y el mineral.....	36
Tabla 4-1. Niveles de cada factor dentro del diseño de experimentos (2 <sup>k</sup> ). ....	46
Tabla 4-2. Planificación del diseño de experimentos.....	47
Tabla 4-3. Algoritmo de Yates para la estimación de los efectos. ....	48
Tabla 4-4. Análisis de Varianza. ....	52
Tabla 7-1. Condiciones de Operación Prueba-1.....	64
Tabla 7-2. Balance Metalúrgico, Prueba-1.....	64
Tabla 7-3. Condiciones de operación Prueba-2. ....	65
Tabla 7-4. Balance Metalúrgico, Prueba-2.....	65
Tabla 7-5. Condiciones de operación prueba-3.....	65
Tabla 7-6. Balance Metalúrgico, Prueba-3.....	66
Tabla 7-7. Condiciones de operación. Prueba-4.....	66

Tabla 7-8. Balance Metalúrgico, Prueba-4.....	66
Tabla 7-9. Condiciones de operación. Prueba-5.....	67
Tabla 7-10. Balance Metalúrgico, Prueba-5.....	67
Tabla 7-11. Condiciones de Operación. Prueba-6.....	67
Tabla 7-12. Balance Metalúrgico, Prueba-6.....	68
Tabla 7-13. Condiciones de Operación. Prueba-7.....	68
Tabla 7-14. Balance Metalúrgico, Prueba-7.....	68
Tabla 7-15. Condiciones de Operación. Prueba-8.....	69
Tabla 7-16. Balance Metalúrgico, Prueba-8.....	69
Tabla 7-17. Condiciones de Operación. Prueba-9 (punto central).....	69
Tabla 7-18. Balance Metalúrgico, Prueba-9 (Primer punto central), código “M11”.....	70
Tabla 7-19. Condiciones de Operación. Prueba-10. (Punto central).....	70
Tabla 7-20. Balance Metalúrgico, Prueba-10 (Segunda Replica en el centro), código “M12”.....	70
Tabla 7-21. Costo de reactivos para el proceso de lixiviación.....	109
Tabla 7-22. Costo de Materiales para el proceso de Lixiviación.....	109

# CAPITULO-I

## 1. GENERALIDADES

### 1.1. Introducción

#### 1.1.1. Antecedentes

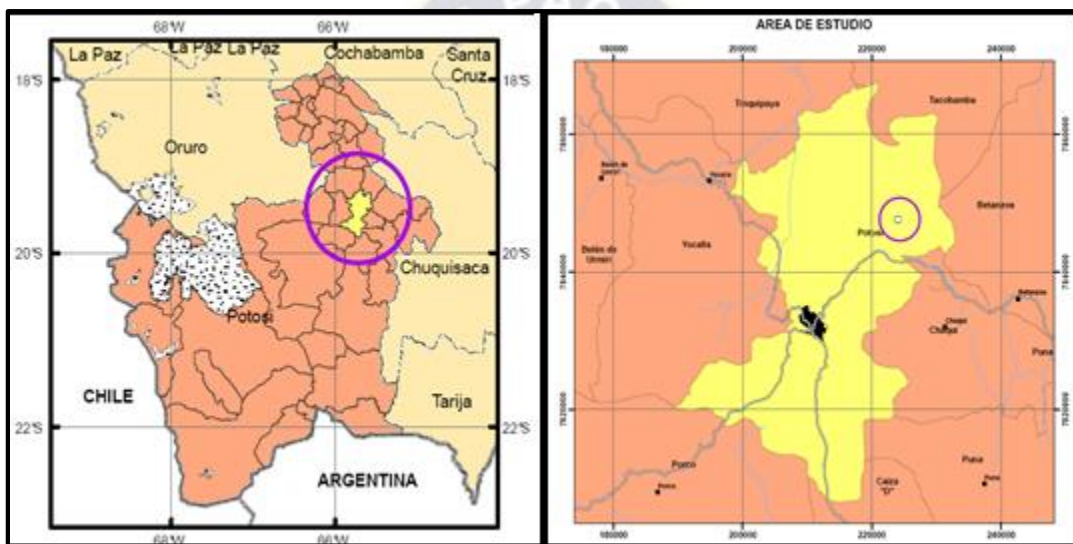
Actualmente en el mundo existen varios estudios para la lixiviación de minerales de cobalto, muchos de los cuales están relacionados con la separación del hierro y níquel con los cuales, generalmente, está acompañado. Por tanto, suele ser tratado como sub producto de cobre y níquel, tal es el caso de los procesos en los cuales se trata concentrados de sulfuros de cobre (proceso *GECAMINES*) o concentrados sulfurados de níquel (proceso *Sherritt Gordon*)<sup>[1]</sup>. Sin embargo, existe poca información de la lixiviación directa de minerales oxidados de cobalto, los cuales pueden ser encontrados en la mina San Luis (Departamento de Potosí).

En Bolivia no se reportan datos de producción de cobalto, lo cual llevo a buscar y prospeccionar yacimientos de dicho metal. Así también desarrollar un proceso para la recuperación de este metal.

En cuanto a la recopilación de información previa respecto al cobalto en Bolivia, la poca información hace referencia a estudios de prospección de cobalto como los realizados por el SERVICIO GEOLÓGICO DE BOLIVIA (GEOBOL), en cuanto se refiere a la faja Huari Huari al grupo de minas de cobaltina. Al respecto, en la actualidad estudios como: PROSPECCIÓN DE COBALTO EN LA MINA “SAN LUIS” DEL ÁREA DE CHULCHUCANI-POTOSÍ (ilustración 1), confirman la existencia del cobalto en este yacimiento. Estudios de procesos extractivos de cobalto en el país son inexistentes.

El yacimiento mineral “San Luis” se encuentra ubicado entre las provincias Tomas Frías y Cornelio Saavedra, del departamento de Potosí, en las cercanías de la población de Chulchucani a aproximadamente 30 kilómetros al SE de la ciudad de Potosí [2].

Esta mina que contiene minerales de cobalto, níquel y cobre, donde entre los años 1937 a 1940 y el año 1970 aproximadamente, se habrían realizado la explotación de mineral de cobre y cobalto en pequeña escala.



*Ilustración 1-1. Ubicación Geográfica, Mina San Luis (fuente: Montaño, 2014)*

En la actualidad la Corporación Minera de Bolivia (COMIBOL), por encargo de la empresa estatal YACIMIENTOS DE LITIO BOLIVIANO (YLB), tiene planificado reactivar la exploración del yacimiento del mineral de cobalto, para lo cual, como una primera actividad desarrollada fue la limpieza del socavón principal que tiene un avance de aproximadamente 70 metros, habiéndose dejado al descubierto tres estructuras mineralizadas (vetas).

## 1.1.2. Estudio del problema

### 1.1.2.1. Análisis del problema

Actualmente en el país se están ejecutando proyectos de explotación de recursos no renovables, tal es el caso de la explotación de los recursos evaporíticos del Salar de Uyuni, donde uno de los objetivos más grandes que se tiene es industrializar el litio hasta la obtención de productos de uso final, baterías de ion-litio. Dichas baterías están constituidas por un electrolito, ánodo y cátodo, este último representa la mayor complicación tanto técnica como económica en dichas baterías.

La puesta al mercado de baterías de ion litio (LIB) a principios de 1990 por la empresa japonesa Sony ha constituido el inicio de una revolución comercial en el campo de sistemas de almacenamiento de energía, provocando un crecimiento en el mercado de dispositivos electrónicos, tales como teléfonos móviles, computadoras portátiles entre otros. De hecho, las baterías de ion litio son actualmente producidas por miles de millones de unidades al año, su demanda en los últimos años está en aumento, fundamentalmente por la utilización de baterías de litio de potencia para diferentes aplicaciones, y su introducción poco a poco al mercado de la industria de automóviles Híbridos (HEV), Eléctricos (EV), y Eléctricos Enchufables (PHEV) <sup>[3]</sup>.

En el año 2014, en el marco del proyecto de la Industrialización de Recursos Evaporíticos de Bolivia encarado por la Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos (GNRE), se dio inicio al proyecto de Implementación del Centro de Investigación, Desarrollo y Pilotaje (CIDYP) ubicado en la localidad de la Palca a aproximadamente 5 Km al norte de la ciudad de Potosí. Entre los sub proyectos operativos del referido centro de investigación, se contempla la Implementación de la Planta Piloto de Baterías (PPB), Planta Piloto de Materiales Catódicos (PPMC) y el Centro de

Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales y Recursos Evaporíticos de Bolivia (CICYT MAT-REB).

Para dar cumplimiento a estos objetivos, en noviembre del 2015 se suscribe el contrato entre la Empresa Francesa EMC GREENTECH y la G.N.R.E. para la compra de una PLANTA PILOTO DE BATERÍAS Y ESTUDIO DE PROYECCIÓN DE MATERIALES CATODICOS, planta piloto que ingreso en operación a principios del 2017. Para la fabricación del cátodo, que es uno de los constituyentes de mayor relevancia en una batería, se requieren elementos metálicos tales como el Manganeso, Níquel y Cobalto, ya sean productos metálicos de alta pureza o sales como el  $\text{CoSO}_4$  (Sulfato de cobalto II),  $\text{MnSO}_4$  (Sulfato de Manganeso) y  $\text{NiSO}_4$  (sulfato de níquel II) también de una elevada pureza (grado batería). Las sales de estos elemento metálicos son de gran importancia debido a que la empresa estatal YLB (Yacimientos de Litio Bolivianos) ex GNRE en cumplimiento con el acuerdo firmado con la empresa alemana ACI, fabricará baterías con un material catódico conocido como el NMC ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ). Para ello el centro de Investigación CICYT MAT – REB tiene planificado desarrollar varias investigaciones en la obtención de este compuesto. El proceso de síntesis del NMC elegido se muestra en la ilustración 1.2.

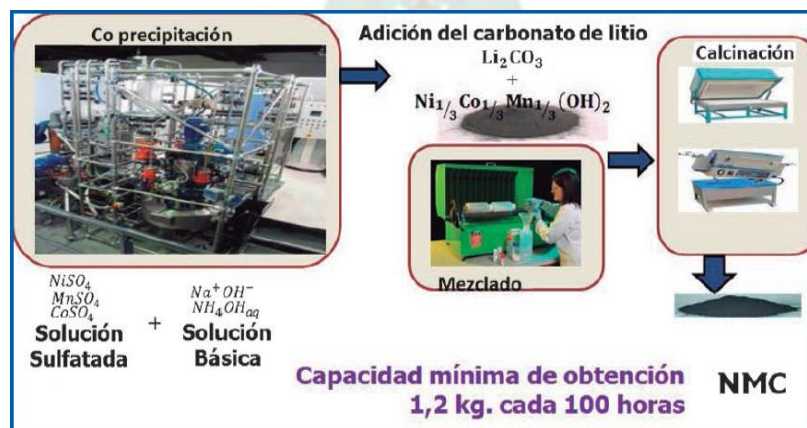


Ilustración 1-2. Diagrama de flujo para la obtención del NMC. (Fuente: Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos - MEMORIA 2016)

De los precursores necesarios para la síntesis del material catódico, el que tiene mayor costo económico en el mercado internacional es el Cobalto. Por esta razón YLB (ex Gerencia Nacional de Recursos Evaporíticos GNRE) ha hecho conocer en diversas oportunidades a la comunidad investigadora en ciencia y tecnología la necesidad de establecer propuestas de investigación, en cuya lista está la de la obtención de  $\text{CoSO}_4$ .

El sulfato de cobalto II ( $\text{CoSO}_4$ ), precursor valioso, podría ser obtenido si se realiza el debido aprovechamiento del cobalto existente en la mina San Luis, razón por la que cualquier aporte intelectual del procesamiento de las menas de esta mina resulta de gran interés para la empresa Yacimientos de Litio Bolivianos.

En consecuencia, el estudio de la extracción de cobalto de la mena proveniente de la mina “San Luis”, a nivel de laboratorio, permitirá adquirir los conocimientos teóricos y prácticos con la finalidad de lograr la obtención de productos intermedios con contenidos de Cobalto.

### *1.1.2.2. Identificación del problema*

Debido a que YLB importa  $\text{CoSO}_4$  para la fabricación de material catódico NMC, y que esto genera una dependencia de los proveedores internacionales, determinar un proceso extractivo de cobalto empleando un mineral nacional (Mina San Luis, Potosí) resultaría en un aporte para la obtención eventual de  $\text{CoSO}_4$  y con ello se coadyuvaría en la industrialización del litio del salar de Uyuni.



## 1.2. Objetivos

### 1.2.1. Objetivo General

- Determinar las variables de mayor influencia en la lixiviación de cobalto de un mineral de la mina San Luis del Departamento de Potosí, utilizando ácido sulfúrico.

### 1.2.2. Objetivos Específicos

- Realizar la caracterización química y mineralógica del mineral de cobalto proveniente de la mina San Luis.
- Evaluar los efectos de las principales variables operativas: concentración de ácido sulfúrico, temperatura y tiempo de lixiviación; sobre la lixiviación de cobalto.
- Determinar la mejor combinación de las variables experimentales mediante el análisis estadístico del diseño de experimentos.
- Efectuar la medición tanto de pH y potencial de las “PLS” obtenidas para verificar el producto obtenido  $\text{Co}^{++}$ , utilizando diagramas de Pourbaix.

## 1.3. Justificación

Como ya se había mencionado en la actualidad la industrialización del litio es uno de los temas más trascendentes para el país, más aún con el convenio firmado entre YLB y ACI Systems GmbH para la producción masiva de baterías de ion litio. Es importante volver a remarcar que el material catódico de estas baterías (el que será de interés es el ya mencionado NMC) representara el mayor costo de las mismas, y esto se puede comprender al ver que los últimos estudios realizados por la empresa canadiense “Central America Niquel Inc.”, establece que la tecnología de baterías de litio han tenido un constante crecimiento. En 2014 estas baterías ocupaban 33.4% del mercado de los acumuladores en el mundo y se estima que en 2025 este mercado ocupara al rededor del 70% del mercado (debido al sector automotriz) <sup>[4]</sup>. Conjuntamente con este crecimiento, aumentara



también y sustancialmente la demanda de cátodos compuestos por cobalto por las excelentes cualidades debido a su fácil preparación, alta conductividad electrónica y excelente comportamiento en la ciclización <sup>[3]</sup>.

En la actualidad para la fabricación del material catódico (NMC) la empresa YLB importa sulfato de cobalto II de origen chino, en una cantidad de 150 Kg, que representaría un costo de 64500 Bs, para producir 110 Kg de NMC. Estas cantidades en un futuro tienen perspectivas de aumentar, por lo tanto no son invariantes.

Debido a esto es importante determinar procesos extractivos para el cobalto en el país, que como ya se ha indicado existe un yacimiento del mismo. Por ello el presente estudio extractivo del cobalto tiene la finalidad de ser utilizado para producir un producto de uso final (interviniendo en los materiales catódicos de las baterías de la empresa Yacimientos de Litio Bolivianos), que además aportará a la industrialización del litio y los recursos evaporíticos existentes en Bolivia a cargo de dicha empresa.

Debido a la alta importancia que llega a tener en la actualidad el cobalto, es necesario determinar al menos un proceso extractivo para obtener este metal del yacimiento encontrado en las cercanías de Chulchucani (mina San Luis).

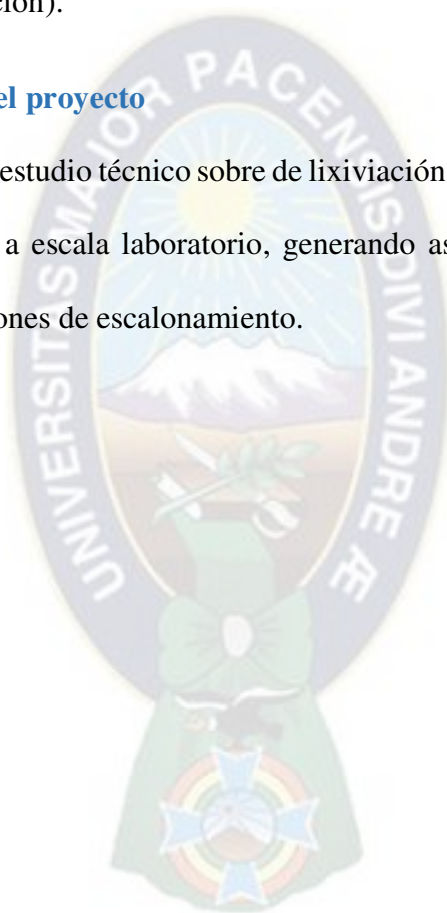
La información del proceso de la lixiviación de cobalto del mineral presente en la mina “San Luis” brindará la base teórica/práctica para el tratamiento de minerales de cobalto en Bolivia. Por otra parte, es producto de la sinergia entre la industria (YLB) y la UMSA (carrera de ingeniería Metalúrgica) establecida en el convenio interinstitucional entre ambas entidades. Y servirá como referencia para la toma de decisiones por parte de YLB en el marco del desarrollo de la cadena de valor del litio.

#### **1.4. Hipótesis**

Es posible extraer el cobalto de las menas de la mina San Luis por medio de procesos hidrometalúrgicos, empleando información previa de extracción de minerales de cobalto. En función de las variables operacionales del proceso (concentración del agente lixiviante, temperatura, tiempo de lixiviación).

#### **1.5. Alcance y delimitación del proyecto**

El proyecto propone un estudio técnico sobre de lixiviación acida para lograr extraer cobalto presente en la mina San Luis a escala laboratorio, generando así los antecedentes técnicos y/o pautas para futuras investigaciones de escalonamiento.



## CAPÍTULO II

### 2. MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Consideraciones Generales

El cobalto es un metal ferromagnético de color blanco azulado, normalmente se encuentra junto con el níquel y ambos suelen ser parte de los meteoritos de hierro. Su configuración electrónica es  $3d^74s^2$ . Solo un isótopo,  $^{59}\text{Co}$ , es estable y se encuentra de manera natural, los otros isótopos son conocidos como radioactivos.

##### 2.1.1. Propiedades del Cobalto

###### 2.1.1.1. Propiedades Químicas

Entre las propiedades químicas del cobalto podemos tener el estado de oxidación, normalmente presenta estados de oxidación bajos como los son el 3+ y 2+ que son los más frecuentes. Los compuestos en los que el cobalto tiene un estado de oxidación de 4+ son poco comunes y también existen complejos importantes con el estado de oxidación +1 <sup>[5]</sup>.

El cobalto presenta menor tendencia a oxidarse que el hierro a condiciones ambientales. Cuando éste es calentado comienza su proceso de oxidación como  $\text{Co}_3\text{O}_4$  y cerca de  $900\text{ }^\circ\text{C}$  pasa a un segundo estado de oxidación, formando  $\text{CoO}$ . El cobalto no reacciona directamente con el hidrógeno o nitrógeno, pero presenta afinidad por el fósforo, carbono y azufre. A  $877\text{ }^\circ\text{C}$  forma la fase  $\text{Co}_4\text{S}_3$ , que es eutéctico. A temperatura menores a  $877\text{ }^\circ\text{C}$  se forman capas protectoras que, dependiendo del ambiente en el que se encuentre, pueden estar constituidas por varios tipos de óxidos <sup>[1]</sup>.

El cobalto es altamente resistente al ataque de sustancias corrosivas, siendo las más agresivas los ácidos nítrico, fosfórico y sulfúrico, debido a su afinidad por estos elementos. En las disoluciones químicas, el ion que predomina es el  $\text{Co}^{2+}$ . Los hidróxidos expuestos a la atmósfera pueden precipitar debido a la formación de  $\text{Co}(\text{OH})\text{S}$ , que presenta menor solubilidad. Los haluros de cobalto, a excepción del bifluoruro, son también solubles en algunos agentes orgánicos como acetona y metilacetato, entre otros. En condiciones alcalinas o con la ayuda de sustancias acomplejantes, se favorece la formación del ion  $\text{Co}^{3+}$ . A valores de pH elevados se da la formación de  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , que es altamente insoluble y precipita en estado sólido.

### 2.1.2. Aplicaciones del Cobalto

Existe una gran variedad de aplicaciones del cobalto o sub productos intermedios (compuestos de cobalto), una de las más importantes y a la que se dará énfasis en el proyecto es el uso que tienen en los materiales catódicos de las baterías de litio. En la ilustración 2.1 vemos que cerca de la mitad del cobalto a nivel mundial es utilizado en baterías, en la actualidad esta ponderación ha incluso aumentado.

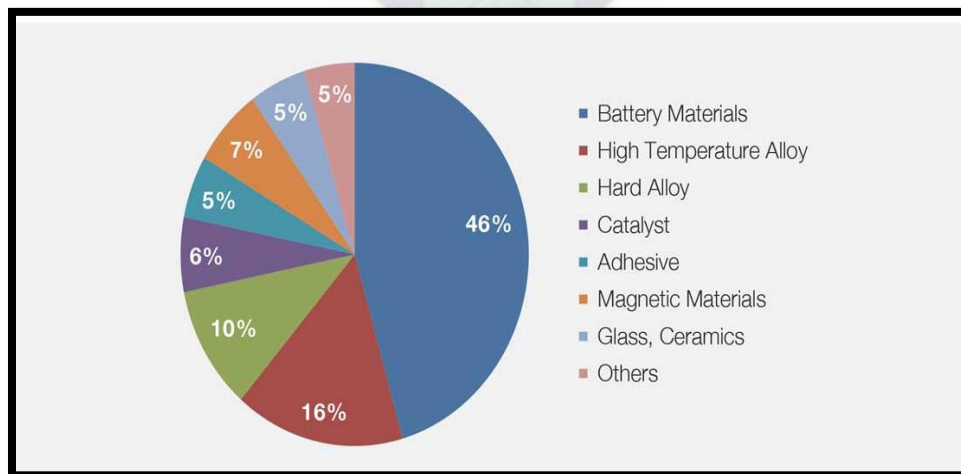


Ilustración 2-1. Aplicaciones del cobalto  
(Fuente: ResearchInChina, CDI 2015).

El cobalto puede ser utilizado en distintas áreas de la industria como ser: Electrónica, eléctrica, química, metalúrgica, cerámica, y en la medicina. A continuación, se presenta un listado de las demás aplicaciones del cobalto:

- El cobalto de alta pureza es uno de los componentes en algunas de las baterías ligeras de tipo metal-hidruro o similares, cuyo uso es ya generalizado en telefonía, radiofonía, cámaras de vídeo o fotografía.
- Electrodo de baterías eléctricas: El óxido de cobalto se utiliza como un electrodo en baterías de litio. Las baterías recargables de níquel-hidruro metálico (NiMH) también contienen algo de cobalto.
- De manera general podemos indicar otras aplicaciones de cobalto como ser: Radiográfica industrial, compuestos químicos, Super-aleaciones, Recubrimientos metálicos, imanes, en medicina (para producir rayos gamma aplicados en radioterapia), algunos de los productos de plástico usan fuentes de cobalto radioactivos ( $^{60}\text{Co}$ ) para reforzar enlaces moleculares de compuestos poliméricos (tuberías, componentes de motores, piezas de turbinas, etc.).

Debido a su notable incremento en los cátodos de las baterías, es que el cobalto ha incrementado en demasía su precio internacional, como podemos observar en la Ilustración 2.2, este se debe a la demanda que tiene este metal estratégico.



Ilustración 2-2. Precio del cobalto (Fuente: infomine 2018).

### 2.1.2.1. Materiales del cátodo en baterías de ion-litio

Utilizando los resultados encontrados por Alessandro Volta surge lo que en la actualidad conocemos como batería. Las baterías son dispositivos donde se convierte la energía química en energía eléctrica mediante un proceso de oxidación – reducción, en las cuales se da la interacción de tres elementos básicos: un ánodo (el lugar donde ocurre la reacción de oxidación del material y es el encargado de suministrar los electrones - corriente anódica), un cátodo (donde ocurre la reacción de reducción y que tiene como función la recepción de los electrones liberados en el ánodo - corriente catódica) y un electrolito ( que es el puente entre el ánodo y el cátodo y que permite la migración de las especies iónicas) . El sistema se cierra mediante un circuito externo que permite la migración de los electrones del ánodo al cátodo, produciéndose la corriente eléctrica propiamente dicha [26].

### 2.1.2.1.1. Baterías primarias

Dentro de esta categoría de baterías la reacción electroquímica es irreversible, por ello no pueden ser recargadas externamente, siendo inutilizables después de su uso. En estas baterías, el ánodo se consume completamente, disolviéndose dentro del electrolito mientras que en el cátodo existe una deposición de metales. A la combinación de los metales con los cuales están fabricados tanto el ánodo como el cátodo se les conoce como par galvánico y su selección es realizada de acuerdo a las características de voltaje y de desempeño que se requieran de la batería en cuestión [26]. La tabla 2.1 muestra los pares galvánicos más utilizados.

*Tabla 2-1. Pares galvánicos más comunes en baterías primarias.  
(Tomado de Linden & Reddy, 2002 a).*

Ánodo	Cátodo	Electrolito	Voltaje nominal (V)	Energía Específica Teórica (Wh/kg)
Zn	MnO <sub>2</sub>	Acido	1.5	222
Zn	MnO <sub>2</sub>	Alcalino (KOH)	1.5	272
Zn	Ag <sub>2</sub> O	Alcalino (KOH)	1.6	350
Zn	Aire (O <sub>2</sub> )	Alcalino (KOH)	1.45	1086
Li	MnO <sub>2</sub>	Orgánico	3.5	1005
Li	SOCL <sub>2</sub>	SOCL <sub>2</sub>	3.9	1470
Li	SO <sub>2</sub>	Orgánico	3.1	1175
Li	FeS <sub>2</sub>	Orgánico	1.8	1307
Li	CF <sub>x</sub>	Orgánico	3.1	2189
Li	L <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> VP)	Orgánico	2.8	560

La tabla 2.1 muestra que en los pares galvánicos de las baterías primarias no se utiliza el cobalto.



### 2.1.2.1.2. Baterías secundarias

Éstas se diferencian de las baterías primarias en que las reacciones electroquímicas que ocurren a su interior son totalmente reversibles, principalmente las reacciones que ocurren en el ánodo y cátodo, mediante la aplicación de una fuerza electromotriz externa (recarga), teniendo la posibilidad de que la batería pueda usarse más de una vez. Esta característica hace que las baterías secundarias pasen de ser un sistema de almacenamiento de energía (como pasa con las primarias), a entrar en el campo de los acumuladores-generadores eléctricos propiamente dichos <sup>[26]</sup>. La tabla 2.2 muestra los pares galvánicos más usados en las baterías secundarias.

Tabla 2-2. Pares galvánicos más usados en baterías secundarias (Tomando de Linden & Reddy, 2002a)

Ánodo	Cátodo	Electrolito	Energía Específica	
			Voltaje Nominal (V)	Teórica (Wh/kg)
Pb	PbO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.0	161
Cd	NiOOH	KOH	1.3	240
H <sub>2</sub> (Hidruro Metálico)	NiOOH	KOH	1.3	300
AgO	Zn	KOH	1.5	180
AgO	Cd	KOH	1.1	120
Li	FeS <sub>2</sub>	Orgánico	1.7	350
Li	MnO <sub>2</sub>	Orgánico	3.0	265
Li <sub>x</sub> C	Li <sub>(1-x)</sub> MnO <sub>2</sub>	Orgánico	3.6	>450
Li <sub>x</sub> C	Li <sub>(1-x)</sub> CoO <sub>2</sub>	Orgánico	3.8	570

El cobalto tiene un rol muy importante en las baterías de ion-litio como se ha demostrado, interviniendo en el cátodo de estas, un material para el cátodo que en la actualidad es el principal



a producir en la empresa estatal boliviana YLB es el NMC que es el material catódico a realizarse y el cobalto de la mina San Luis, tiene el fin de ser utilizado en dicho material ( $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ) que es un material catódico que combina ventajas como alta capacidad específica, bajo costo, grandes ciclos de vida útil, estabilidad térmica y estructural. Para ello el cobalto que estará como sulfato ( $\text{CoSO}_4$ ), junto con las otras sales de níquel y manganeso para realizar la síntesis del material catódico por co-precipitación.

### 2.1.3. Reservas mundiales de cobalto

El cobalto se encuentra en la naturaleza de forma generalizada pero dispersa en cantidades de traza en muchas rocas, suelos y plantas. También se encuentra en el agua de mar y en los nódulos marinos ricos en manganeso. El contenido de cobalto en la corteza terrestre es de aproximadamente 20 mg/Kg, mientras que su concentración en el agua de mar se ha informado que es de 0.1-1 partes en  $10^9$ . Las mayores concentraciones de cobalto se encuentran en rocas ígneas y ultramáficas.

El cobalto, en la naturaleza, no se encuentra como un metal nativo; se presenta generalmente en forma de minerales como cobaltita ( $\text{CoAsS}$ ), eritrina ( $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), glaukodota,  $((\text{Co,Fe})\text{AsS})$ , etc. Según Shedd <sup>[5]</sup>, minerales como la heterogenita ( $\text{CoOOH}$ ) y la carrolita ( $\text{Co}_2\text{CuS}_4$ ) son minoritarios, el cobalto generalmente no se extrae solo en un proceso hidrometalúrgico; de hecho, tiende a producirse como un subproducto de las actividades minero metalúrgicas de níquel y cobre.

El depósito de cobalto más grande del mundo y conocido, corresponde al cinturón de cobre de África central que tiene una extensión de alrededor de 500 kilómetros en el noroeste de Zambia y en la parte sudeste de la República Democrática del Congo, donde se estima una reserva de

aproximadamente seis millones de toneladas de cobalto <sup>[7]</sup>, como se puede apreciar en la ilustración 2.3.

El cobalto se presenta en una gran variedad de minerales, de los cuales, los asociados a sulfuros (Yacimientos primarios o magmáticos) presentan un mayor contenido en cobalto.

En RDC (Kinshasa), el cobalto es extraído artesanalmente, mientras que en la mayoría de los otros países el cobalto se extrae como subproducto de la extracción de cobre o el níquel. Por su parte, China, el principal comprador, es también el mayor productor de cobalto refinado, con 77% que se espera llegue al 90% en 2020.

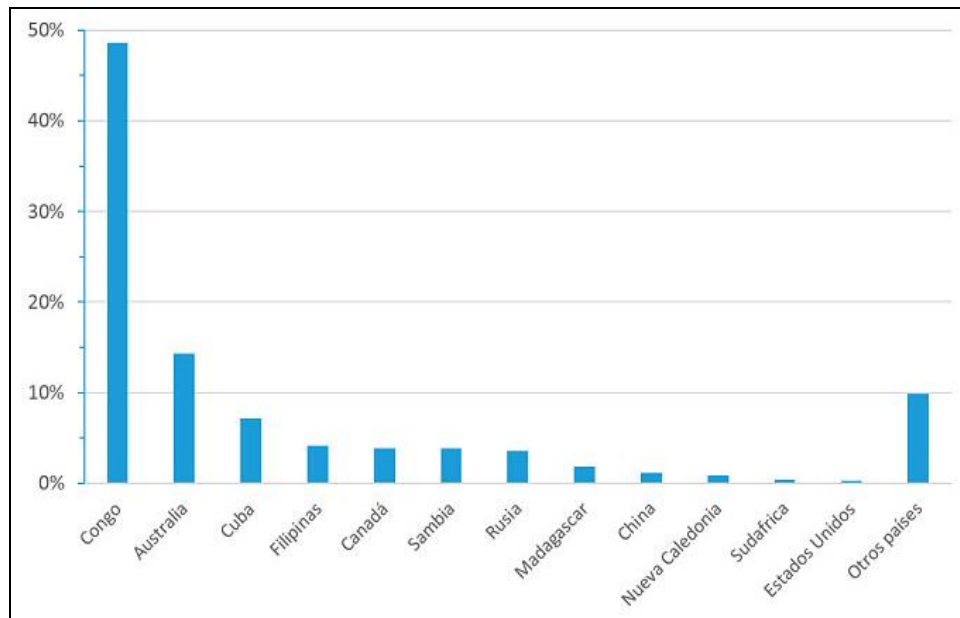


Ilustración 2-3. Reservas mundiales de cobalto en % por país (2016).  
(Fuente: Mineral Commodity Summaries 2017)

### 2.1.3.1. Minerales de Cobalto

Los minerales de cobalto existentes en la corteza terrestre se muestran en la tabla 2.3

Tabla 2-3. Minerales de cobalto de mayor relevancia.

<b>MINERAL</b>	<b>FORMULA QUÍMICA</b>
Pentlandita	$(\text{Fe, Ni, Co})_9\text{S}_8$
Carrolita	$\text{Co}_2 \text{Cu S}_4$
Heterogenita-H	$(\text{Co, Ni}) \text{O.OH} (1,3\%)$
Heterogenita-3R	$(\text{Co O (OH)})$
Linneita	$\text{Co}_3\text{S}_4$
Cobaltita, Cobaltina	$\text{CoAsS}$
Glaucodota	$(\text{Co, Fe})\text{AsS}$
Esmaltina	$\text{CoAs}_2$
Safflorita	$(\text{Co, Fe})\text{As}_2$
Asbolan	$m(\text{Co, Ni})\text{O}_2 \text{ MnO}_2 \text{ nH}_2\text{O}$
Eritrina	$\text{Co}_3 (\text{AsO}_4)_2 \text{ 8H}_2\text{O}$
Parasimplesita	$(\text{Co, Fe})_3(\text{AsO}_4)_2 \text{ 8H}_2\text{O}$
Kottigita	$(\text{Co, Zn})_3(\text{AsO}_4)_2 \text{ 8H}_2\text{O}$

### 2.1.3.2. Mineralogía de Cobalto y Ocurrencia

Aproximadamente la mitad de la producción mundial de cobalto primario se extrae como subproducto del cobre, el óxido de níquel y los minerales de sulfuro. Estos tipos de minerales son todos económicamente importantes. Otro depósito en el que se produce el cobalto es la heterogenita, que es una variedad de oxihidróxido natural de cobalto con la composición química de  $\text{CoOOH}$ . Este mineral se encuentra en la parte superior del horizonte oxidado de las formaciones portadoras de cobre-cobalto del cinturón mineralizado en la provincia de Katanga (República

Democrática del Congo - RDC). Los contenidos en cobalto en los depósitos de minerales de óxido, anteriormente citados, varían en el rango de 0,1 a 1,0% de cobalto.

Por otro lado, en el cinturón de cobre de Zambia y también de Katanga se pueden encontrar depósitos mineralizados compuestos principalmente por minerales primarios del tipo sulfuros (Ejm.: Carrolita, calcopirita, bornita y calcosina). En estos depósitos, la meteorización superficial de los sulfuros primarios dio como resultado la formación de un conjunto extenso de minerales formados que incluyen a los hidróxidos de cobre y cobalto, óxidos, silicatos y carbonatos <sup>[8]</sup>.

## **2.2. Producción mundial de cobalto**

En promedio, el 70% de la producción mundial de cobalto se obtiene a través de procedimientos hidrometalúrgicos <sup>[9]</sup>. En la actualidad, las exigencias económicas y ambientales han establecido la necesidad de desarrollar métodos efectivos y baratos para la recuperación de metales valiosos contenidos en fuentes primarias o secundarias. El cobalto se puede extraer a partir de minerales concentrados y, en ocasiones, directamente del propio mineral mediante procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos. La lixiviación y la extracción con solventes resultan ser los procesos más importantes en la obtención de cobalto a partir de minerales de baja ley <sup>[10]</sup>.

## **2.3. Procesos extractivos del cobalto**

Inicialmente se obtienen concentrados de cobalto mediante separación por métodos gravimétricos o la flotación. Por lo general, estos procesos solo aumentan el nivel de cobalto de 0.1 a 0.6% solamente <sup>[1]</sup>.

### **2.3.1. Concentración de menas sulfuradas de cobalto**

Mineral de cobalto como ser la carrolita de la provincia de Shaba en Zaire, se flota junto con la calcocita a un pH aproximado de 9.2, utilizando cal para subir el pH, xantatos como colectores y trietoxibanita como agente espumante, obteniéndose concentrados de 0.53% en cobalto y cobre entre 43-53%.

El proceso de flotación en Outokumpu Keretti Mill primero separa los minerales de cobre con xantatos a un pH 11-11.5 en presencia de cal y cianuro de sodio. Los minerales de cobalto se hacen flotar luego a un pH 9 para recuperar entre 65-75%, el cobalto proveniente de una mena tiene una ley aproximada de entre 0.23 y 0.31%; el concentrado contiene entre 0.70 y 0.82 % en cobalto. Las menas sulfuradas de níquel-cobre-cobalto de Ontario son tratadas primeramente para separar los sulfuros de la ganga, los minerales de cobalto (sulfuros) están contenidos en los concentrados de sulfuro de níquel <sup>[1]</sup>.

### **2.3.2. Procesamiento de menas oxidadas de cobalto**

Se han utilizado dos métodos a escala comercial para hacer flotar minerales oxidados. El proceso de sulfurización se usa para sulfuros de óxidos mixtos para flotar minerales de sulfuro primero y para concentrar minerales de óxido posteriormente en una flotación con xantato <sup>[1]</sup>.

### **2.3.3. Extracción de cobalto a partir de concentrados de Cu-Co**

Los minerales de cobre-cobalto de Zaire y Zambia se tratan con una tostación sulfurante en un horno de lecho fluidizado para convertir los sulfuros de cobre y cobalto en óxidos solubles y el hierro en hematita insoluble. Se lixivía posteriormente con ácido sulfúrico del electrolito de recuperación de cobre gastado. Los concentrados de óxido se introducen en esta etapa de lixiviación para mantener el equilibrio ácido en el circuito. El hierro y el aluminio se eliminan de la solución (PLS), y se realiza una electroobtención de para obtener cátodos de cobre. Una parte

del electrolito gastado ingresa al circuito de recuperación de cobalto y se purifica mediante la eliminación de hierro, cobre, níquel y zinc antes de la precipitación del cobalto como hidróxido. En las etapas finales, este hidróxido de cobalto se redissuelve y el metal se refina por electrolisis y desgasificación para eliminar cualquier rastro de hidrogeno <sup>[1]</sup>.

#### **2.3.4. Extracción de cobalto a partir de concentrados de Ni-Co**

De los concentrados sulfurados de Ni-Co, se pueden recuperar por vía hidrometalúrgica el níquel y cobalto, se pueden tratar directamente con una solución de amoníaco a presión de lixiviación. En el proceso de Sherritt Gordon utilizado en Fort Saskatchewan en Canadá una alimentación de sulfuros concentrados que contiene aproximadamente 10% níquel, 2% cobre, 0.4% cobalto, 33% hierro y el 30% de azufre, se lixivian a presión en autoclaves a 83°C y 0.7 MPa (7bar) en un medio amoniacal. La mayor parte del cobre en la solución de lixiviación se precipita como sulfuros de cobre cuando la solución se destila para reciclar el amoníaco. La solución se trata con sulfuro de hidrogeno para eliminar el cobre residual, y cualquier sulfuro restante en esta etapa se convierte en sulfato mediante una reacción de hidrólisis a presión oxidante de 6.5 MPa. Luego la solución entra en reducción por autoclaves donde el polvo de níquel se precipita por reducción con hidrogeno a 3.6MPa, la solución remanente, que contiene 1-1.5 g/L de cobalto y níquel, es tratada en una autoclave con sulfuro de hidrogeno para precipitar sulfuros de cobalto y níquel que posteriormente se lixivian con ácido sulfúrico a 140 °C y 6.4 MPa. El hierro es removido del licor de lixiviación a pH 2.5-3 adicionando una solución amoniacal. El cobalto (II) en solución se oxida en el aire para dar un complejo muy soluble de cobalto (III) pentamina. Posteriormente se precipita níquel de la solución en dos etapas como un sulfato de níquel amonio. Entonces se agrega polvo de cobalto junto con ácido sulfúrico para reducir el complejo de pentamina de cobalto a cobalto

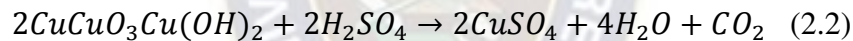
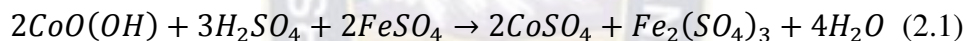


(II), que finalmente se reduce a polvo de cobalto por tratamiento con hidrogeno a 120°C y 4.6 MPa [1].

### 2.3.5. Lixiviación de Óxidos de Cobalto

La poca información respecto a la lixiviación de minerales de cobalto, provenientes de menas oxidadas, son de estudios a nivel laboratorio en los cuales hacen referencia a la importancia de la presencia de un agente reductor para la extracción del cobalto, principalmente de la Heterogenita [CoO(OH)], en el cual el Cobalto se encuentra en estado de oxidación de tres (Co<sup>3+</sup>).

La lixiviación de menas con presencia de cobre y cobalto usando sulfato de ferroso como agente reductor (Barriga, A. Frenay, J. & Patiño, E.)<sup>[27]</sup> muestra el comportamiento del proceso en las siguientes reacciones 2.1 y 2.2.



Los resultados obtenidos en el estudio de lixiviación de esta mena de cobalto-cobre (Barriga, A. Frenay, J. & Patiño, E.)<sup>[27]</sup> son detallados en la tabla 2.4.

Tabla 2-4. Cobalto y Cobre extraído a diferente pH, consumo de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Fe<sup>2+</sup> (Fuente: Barriga, A. Frenay, J. & Patiño, E.<sup>[27]</sup>)

<b>pH</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adicionado [ g]</b>	<b>Fe<sup>++</sup> adicionado[g]</b>	<b>Cu Extraído [%]</b>	<b>Co Extraído [%]</b>
1	3.37	0.376	94.56	94.83
1.5	1.98	0.434	94.76	83.48
2	1.26	0.346	83.89	73.93

Estos resultados fueron obtenidos trabajando con una pulpa de 20% en sólidos, un tiempo de lixiviación de 3 horas y una velocidad de agitación de 300 r.p.m., el hierro fue adicionado en forma de sulfato ferroso heptahidratado (Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>\*7H<sub>2</sub>O)<sup>[27]</sup>.

Estudios de la lixiviación de óxidos de cobalto, usando otro tipo de agente reductor como ser el sulfito de sodio (LIU Jun, LI Linyan, XU Shengming, CHI Ruan) <sup>[28]</sup>, nos muestran la recuperación de cobalto a concentraciones elevadas de ácido sulfúrico. Los resultados obtenidos en dicho estudio los podemos resumir en la siguiente tabla:

Tabla 2-5. Efecto de distintos agentes reductores en la lixiviación de Cu, Co, Fe, Mg

(Fuente: LIU Jun, LI Linyan, XU Shengming, CHI Ruan, 2012)

Agente Reductor	Grado de lixiviación [%]			
	Cu	Co	Fe	Mg
-	93.84	54.53	35.14	48.42
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	94.09	94.51	36.05	44.9
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	95.18	99.43	45.71	56.23
NaNO <sub>2</sub>	94.54	99.81	35.52	49.24

Como se puede apreciar en la tabla 2.5, las mayores lixiviaciones de Co se alcanzaron utilizando como agente reductor el sulfito de sodio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) y nitrito de sodio (NaNO<sub>2</sub>) (99.43% Co y 99.81% Co, respectivamente) sin embargo, el uso de NaNO<sub>2</sub> genera gases tóxicos como el NO<sub>2</sub>. Por lo tanto el Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> sería la mejor alternativa para reducir los compuestos oxidados de cobalto <sup>[28]</sup>, las condiciones en las que se realizaron la lixiviación de Cobalto empleando Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> como agente reductor fueron los siguientes: concentración del ácido sulfúrico (3mol/l), un tiempo de lixiviación de 60 minutos y temperatura fue de 60 °C, y el tamaño de grano 74µm.

Es importante aclarar que en dicho estudio se utilizó menas con un elevado contenido en cobalto (>2%).

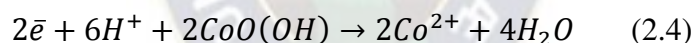
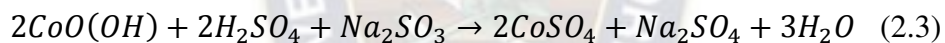


### 2.3.5.1. Termodinámica de la lixiviación de óxidos de cobalto

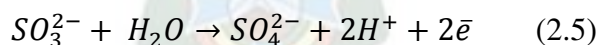
Para hacer el estudio de la termodinámica de los sistemas acuosos, se analizan los diagramas “Eh vs pH” o más conocidos como diagramas de Pourbaix. De manera que, a partir de estos, podremos decidir el tipo de lixiviación a emplearse (ácida o básica).

Estos diagramas de estabilidad son la representación termodinámica que asocia los sistemas acuosos desde los oxidantes hasta reductores, y hace posible la visualización de los campos termodinámicos de existencia de las especies, que pueden existir entre sólidos y líquidos en equilibrio a una determinada temperatura y condiciones de concentración de especies.

Como se puede apreciar en la ilustración 2.4 y la reacción 2.3 la lixiviación de heterogénea [CoO(OH)] es posible en medio ácido (pH < 4). Asimismo, la intervención de un agente reductor favorecerá la reducción de dicho óxido, tal y como se muestra en la reacción 2.4.



La reducción del Cobalto es balanceada por la oxidación del sulfito a sulfato, como se muestra en la reacción 2.5.



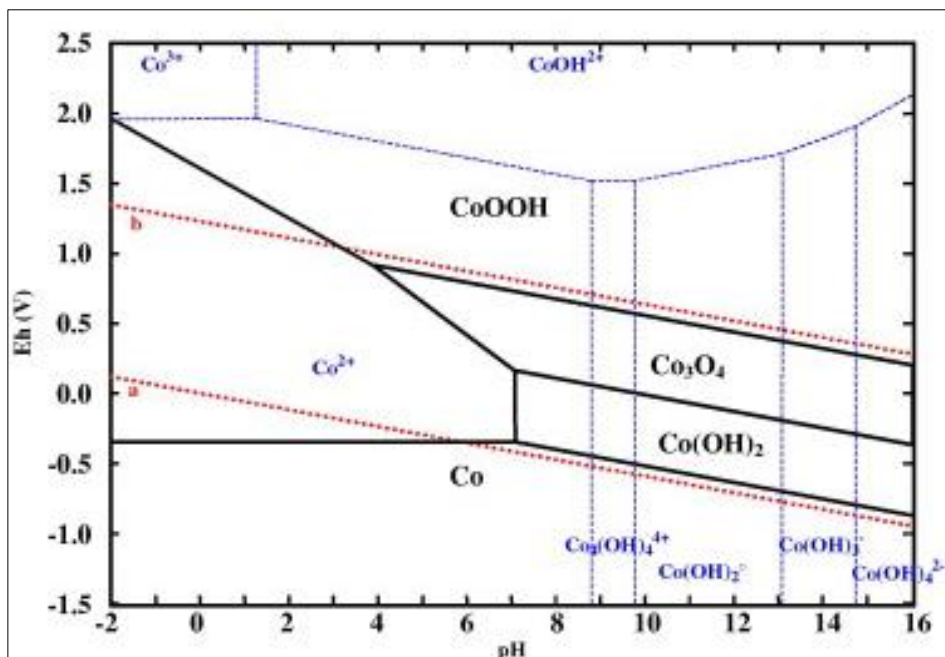


Ilustración 2-4. Diagrama de Pourbaix del Cobalto.  
(Fuente: extraído de ScienceDirect, 2008)

### 2.3.6. Lixiviación de Cobalto a Partir de Baterías

La hidrometalurgia inicialmente requiere la lixiviación de los metales que están en la batería, donde los de mayor valor se encuentran en el ánodo y en el cátodo de la misma <sup>[11]</sup>. Este proceso frecuentemente se hace a partir de ácidos como el sulfúrico, clorhídrico y nítrico, dado que son los que reportan una alta tasa de extracción para separar los metales del resto de la estructura de la batería, especialmente del grafito presente en los electrodos <sup>[12],[13],[14]</sup>, aunque también se ha investigado el uso de ácidos orgánicos como el ácido ascórbico y ácido cítrico <sup>[15]</sup> o maleico <sup>[16]</sup> como medios alternativos, menos costosos y más amigables con el ambiente.

J. Li, Shi, Wang, Chen, & Chang, 2009 <sup>[17]</sup> propone mediante la aplicación de ultrasonido, lograr que los electrodos se desprendan de los sustratos en los que se encuentran, a fin de minimizar la contaminación por los otros metales presentes en la estructura de la batería, para después lixiviar

el cobalto y litio con ácido clorhídrico y posteriormente precipitar los metales mediante la adición de hidróxido de sodio, controlando el pH de la solución entre 4.5 y 6.0. Reportando con este procedimiento eficiencias para el cobalto del 99% en el proceso de lixiviación y un 94% en la recuperación por precipitación con un mínimo de impurezas de aluminio, cobre y hierro.

Como una solución al inconveniente de la co-precipitación de los metales, se han evaluado mezclas de diferentes reactivos con los ácidos mencionados para mejorar la lixiviación selectiva de algunos metales, específicamente la adición de peróxido de hidrógeno para propiciar la conversión de cobalto a iones  $2+$  <sup>[18]</sup>.

También se plantea la alternativa de un pre-tratamiento mediante ultrasonido que retire algunos de los metales como hierro y cobre, que presentan uno de los contaminantes encontrados al intentar obtener cobalto de alta pureza, esto seguido de un proceso de lixiviación con ácido clorhídrico y precipitación con hidróxido de sodio para separar el cobalto del grafito presente. Con esta técnica se reportaron eficiencias de recuperación superiores al 90% <sup>[19]</sup>.

Otra alternativa es la separación mediante solventes orgánicos que atrapen selectivamente los metales <sup>[20]</sup>. Dentro de los solventes más utilizados están el Cyanex 272, Acorga M5640 y el PC-88A, que han demostrado ser muy efectivos en la separación de cobalto, cobre y aluminio, respectivamente <sup>[21], [22], [23]</sup>. Esta técnica implica una cuidadosa selección del orden en el que deben ser utilizados los solventes para lograr un alto grado separación los metales.

Una investigación donde se evidencia la selectividad que tiene el Cyanex 272 para extraer el cobalto frente al uso de D2EHPA fue adelantada por “Granata, Moscardini, Pagnanelli, Trabucco, & Toro, 2012”<sup>[24]</sup> donde comprobaron que el primero hacía una remoción preferencial por el cobalto y solo a concentraciones altas podía secuestrar los otros metales también, cosa que

no ocurría con el D2EHPA que hacía una recuperación conjunta de todos los metales, siendo el níquel y el cobalto los que recuperaron en igual proporción. De igual manera “Kang, Senanayake, Sohn, & Shin, 2010”<sup>[25]</sup> investigaron la relación del Cyanex 272 con el pH y el grado de saponificación del solvente, encontrando que se lograba una extracción del 98% del cobalto y un 1% de níquel como impureza cuando se procedía en un rango de pH de 5 a 6.5 y una saponificación del 50% del Cyanex con NaOH.

El proceso de extracción por solventes es un proceso relativamente simple desde su operación dado que no involucra condiciones como altas temperaturas u equipos con controles operacionales complejos y por ende sus consumos de energía tienden a ser bajos, pero en contraposición tienen un número de etapas y procesos que aumentarán en relación al número de metales que se quieran separar con un alto grado de pureza. Adicionalmente, aunque los solventes usados en los diferentes métodos pueden ser recuperados y regenerados para usarse un número finito de veces, este tipo de procedimientos suelen ser inviables debido al alto costo que tienen los solventes y por tanto no son escalables industrialmente<sup>[20]</sup> (Betancur, 2016)<sup>[26]</sup>.



## CAPITULO-III

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. Diseño de experimentos

##### 3.1.1. Tipo de Investigación

La extracción del cobalto a partir de este yacimiento boliviano (mina San Luis) exigirá una investigación a nivel laboratorio.

La investigación permitirá:

- Aplicar el diseño factorial para lograr ver la significancia de cada factor y además el efecto de estos, además de la influencia que tiene sobre la extracción de cobalto vía hidrometalúrgica.

Los modelos de diseño de experimentos son modelos estadísticos clásicos cuyo objetivo es determinar si ciertos factores influyen en una variable de interés y, si existiese influencia de algún factor, cuantificar dicha influencia.

##### 3.1.2. Diseños Factoriales $2^k$

Los diseños factoriales se usan ampliamente en experimentos que incluyen varios factores cuando es necesario estudiar el efecto conjunto de los factores sobre una variable conocida como “respuesta”. El más importante en estos casos especiales es el de  $k$  factores, cada uno con solo dos niveles ( $2^k$ ). El diseño  $2^k$  es de particular utilidad en las etapas iniciales del trabajo experimental, este diseño proporciona el menor número de corridas con las que pueden estudiarse  $k$  factores.

El efecto de un factor se define como el cambio en la respuesta que produce un cambio en el nivel del factor.

### 3.2. Metodología de Trabajo

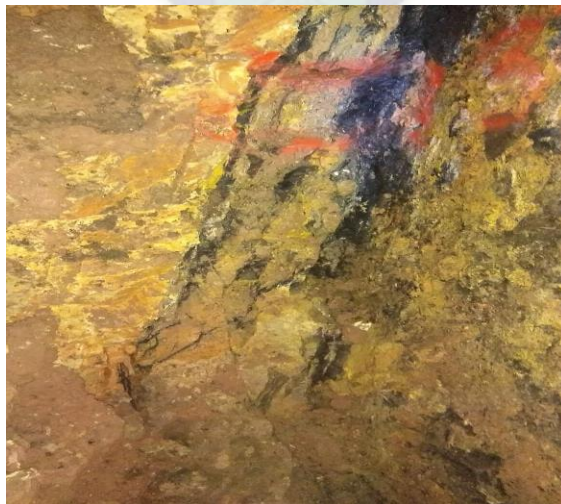
Para lograr los objetivos trazados se trabajó inicialmente por etapas, las cuales son:

- Toma de muestras “in situ” (realizar el viaje al yacimiento para la extracción de muestras y posteriormente realizar los ensayos).
- Preparación de la muestra.
- Caracterización de la muestra.
- Selección de Variables.
- Pruebas de Lixiviación.

#### 3.2.1. Obtención de muestras

Como ya se indicó, el mineral de cobalto proviene de la mina San Luis ubicada entre las provincias Tomas Frías y Cornelio Saavedra, del departamento de Potosí, en las cercanías de la población de Chulchucani.

La toma de muestras se realizó en junio de 2018. En las ilustraciones 3.1 y 3.2 podemos ver las vetas encontradas en interior mina de dicho yacimiento.



*Ilustración 3-1. Vetas de cobalto en el interior de la mina San Luis.  
(Fuente: Elaboración Propia)*



*Ilustración 3-2. Vetas de cobalto en el interior de la mina San Luis.  
(Fuente: elaboración propia, tomada al momento de obtener las muestras, 2018)*

### **3.2.2. Preparación de la carga obtenida**

Una vez que las muestras de mineral de cobalto llegaron al Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales de la Facultad de Ingeniería de la UMSA (II-MET-MAT) se trabajó de la siguiente manera:

- Secado a la intemperie.
- Trituración primaria (trituradora de mandíbulas).
- Trituración secundaria (Conminución realizada en Quimbalete).
- Cuarteo de la muestra y obtención de muestras testigo.



Una vez realizada la conminución respectiva, se procedió a cuartear las muestras, donde se obtuvieron las muestras testigo. Otra cantidad fue preparada para disminuir aún más el tamaño, para las pruebas de lixiviación.

Una muestra (representativa) fue tomada para su respectiva caracterización. Esta muestra de aproximadamente 1000 gramos fue posteriormente cuartada en ocho partes. Donde todas fueron tratadas de la misma manera y algunas guardadas para la posible repetición de ensayos.

### 3.2.3. Selección de Variables

Variables Independientes:

- Concentración del ácido ( $H_2SO_4$ ).
- Tiempo de Lixiviación.
- Temperatura de Lixiviación.

Variables Dependientes:

- Grado de extracción de cobalto.
- Ley de cobalto en la PLS.

#### Descripción de las variables.

- *Concentración de reactivo lixivante.*

El cobalto es soluble en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico. La selección del ácido sulfúrico fue debido a que posterior a la extracción vía hidrometalurgia se realizara la obtención del sulfato de cobalto II (Purificación- Cristalización), de esta manera se podría obtener sulfato de cobalto II acuoso. La determinación de los niveles de este factor (1 M y 0.05 M), fue



elegido (nivel bajo) de acuerdo al contenido de cobalto reportado de manera preliminar para la muestra del yacimiento y considerando todo el cobalto en forma oxidada, vale decir que este valor es el estequiométrico con un exceso aproximadamente del 50%, el nivel alto fue elegido en función de los estudios encontrados de lixiviación de óxidos de cobalto (LIU Jun, LI Linyan, XU Shengming, CHI Ruan)<sup>[28]</sup> donde indican los grandes valores de la recuperación de cobalto al trabajar con soluciones concentradas.

➤ **Temperatura de la pulpa**

Los estudios de lixiviación de cobre y cobalto de distintas menas muestran que se obtiene la mayor recuperación de cobalto a una temperatura de 60 °C <sup>[28]</sup>, en consecuencia, el nivel bajo para esta variable fue la temperatura ambiente que en la ciudad de La Paz y a las horas realizadas de los ensayos (todos por la mañana) es aproximadamente 15 °C.

➤ **Tiempo de lixiviación**

Para la selección de los niveles del tiempo de lixiviación se tomaron en cuenta dos estudios que indicaban altas recuperaciones al tiempo de 1 hora y 3 horas <sup>[28], [27]</sup>. Por ello se consideró un nivel bajo para el tiempo que sería el promedio de dicha información previa, un tiempo de 2 horas y el nivel alto de este factor fue de 6 horas ello para duplicar los máximos tiempos bibliográficos y así garantizar el efecto de esta variable sobre la extracción de cobalto.

### ***3.2.3.1. Parámetros***

Al momento de realizar la extracción de un metal vía hidrometalurgia, se tienen distintas variables que determinan el éxito de la misma, sin embargo, algunas de estas pueden ser parametrizadas, en función de la experiencia de estudios similares como pueden ser: tamaño de

partículas, contenido de sólidos de la pulpa, velocidad de agitación y presión de oxígeno. Las tres primeras variables fueron parametrizadas en 65% menor a 200# mallas de la serie Tyler, pulpa de 20% en sólidos y 600rpm. Debido a que las pruebas se realizaron en La Paz, la presión de oxígeno con la que se trabajó fue de 495mmHg.

En cuanto al agente reductor, las pruebas preliminares mostraron que existía muy poca diferencia entre usar  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  y  $\text{FeSO}_4$ , sin embargo, el uso de  $\text{FeSO}_4$  implicaría la introducción de Fe a la PLS, que luego sería difícil de remover en la etapa de purificación de la PLS. Por tanto, se empleó  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  como agente reductor, en exceso (alrededor de un 300%) esto debido a la existencia de especies que también presumiblemente reaccionan con dicho agente reductor (todos los cálculos se realizaron considerando el mineral de cobalto como reactivo limitante).

Todas las condiciones en las cuales se trabajaron para el experimento, están detalladas en tablas individuales por ensayo en el ANEXO-A del presente trabajo.

### 3.2.4. Pruebas de Lixiviación

Los ensayos de lixiviación de cobalto se realizaron considerando las variables y niveles mostrados en la tabla 3.1:

Tabla 3-1. Niveles de los factores para la etapa experimental.

Variables	Bajo	Alto
Concentración del Ácido [M]	0.05	1
Temperatura [°C]	15	60
Tiempo [h]	2	6

Aplicando diseño  $2^k$  ( $2^3$ ) se determinó inicialmente ocho ensayos. Por otra parte, para determinar el error experimental se determinaron dos puntos centrales, los valores de los mismos son determinados de la siguiente manera:

$$\text{Punto central} = \frac{\text{nivel alto} + \text{nivel bajo}}{2} \text{ (Para el respectivo factor)}$$

$$\text{Concentración del ácido} = \frac{0.05 + 1}{2} = 0.525 \text{ M}$$

$$\text{Temperatura} = \frac{15 + 60}{2} = 37.5^\circ\text{C}$$

$$\text{Tiempo de lixiviación} = \frac{2 + 6}{2} = 4 \text{ h}$$

Entonces los valores para los puntos centrales se pueden resumir en la siguiente tabla:

Tabla 3-2. Valores de los puntos centrales experimentales

<b>Puntos centrales</b>	
<b>Factor</b>	<b>Valor</b>
Concentración del Ácido [M]	0.525
Temperatura [°C]	37.5
Tiempo [h]	4

Entonces añadiendo dos puntos centrales al diseño experimental se tendrá un total de 10 pruebas de lixiviación.

### 3.2.5. Procedimiento Experimental

Una vez preparadas las muestras para los ensayos de lixiviación, todas fueron homogenizadas y cuarteadas hasta tener una cantidad aproximada de 105[g] para cada ensayo.

El procedimiento realizado para cada ensayo se presenta en la ilustración 3.3.

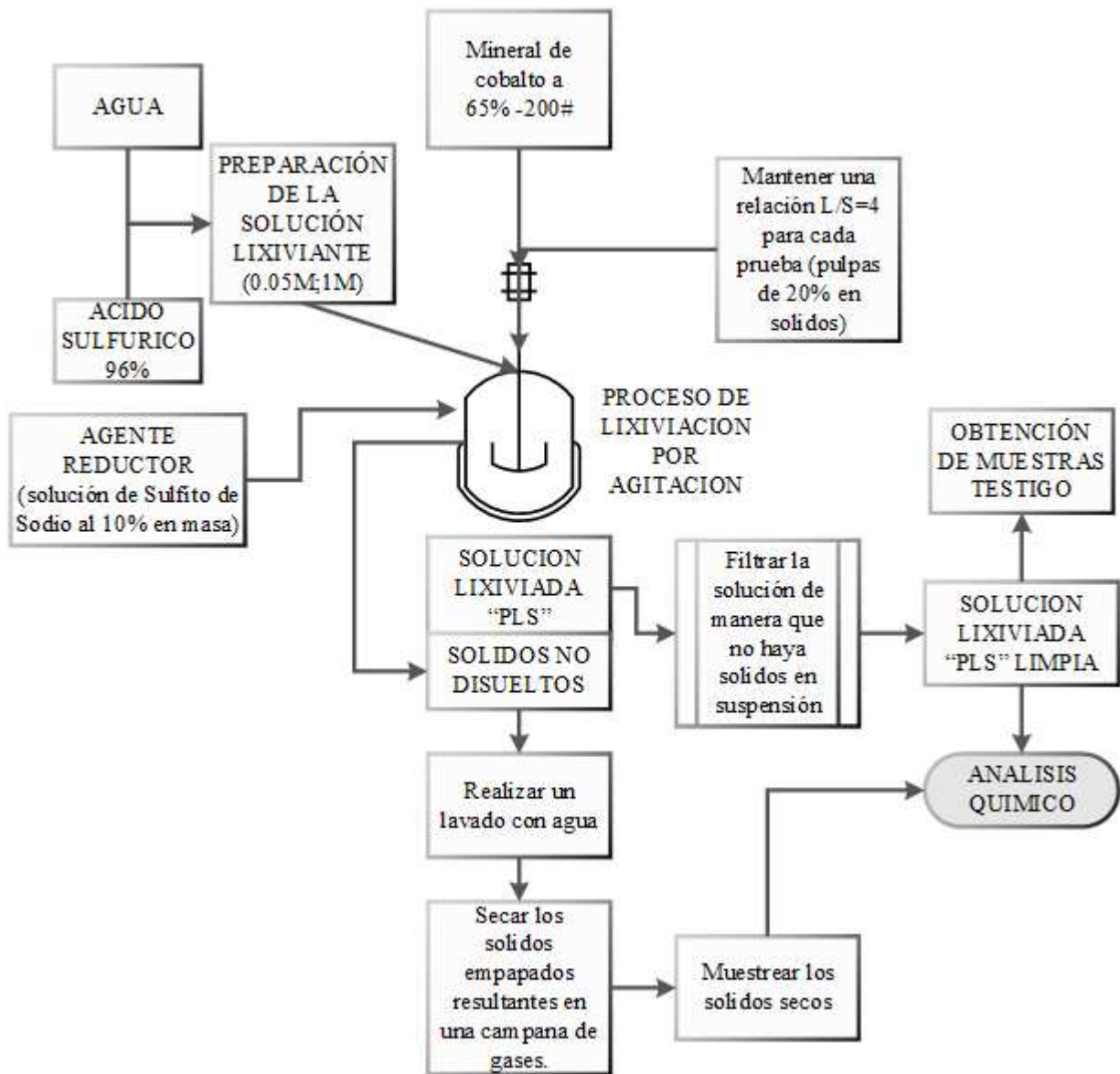


Ilustración 3-3. Flujoograma del procedimiento experimental para las pruebas de lixiviación.

Previo a las pruebas de lixiviación se determinó la densidad del mineral objeto de estudio, así también las soluciones lixiviantes (solución de ácido sulfúrico) se determinó su respectiva densidad (esto es importante puesto que con las densidades determinadas experimentalmente son comparadas con las tabuladas y de esta manera garantizar la concentración de nuestra solución de ácido sulfúrico). De acuerdo a los siguientes pasos:

- En un picnómetro de 50 ml se introdujo primero agua destilada, determinando el peso del picnómetro más el agua.
- Posteriormente una vez seco el picnómetro se introdujeron las soluciones lixiviantes para determinar su peso.
- Obtenidas estas dos masas se procedió a estimar la densidad de cada solución:

Para el Agua:

$$m_{\text{Picnómetro}} = 36.2831[\text{g}]$$

$$m_{\text{Picnómetro+agua}} = 86.3156\text{g}$$

$$m_{\text{Agua}} = 50.0325[\text{g}]$$

Como:  $\rho = \frac{m}{V}$  ; además:  $\rho_{\text{agua}[15^{\circ}\text{C}]} = 0.99919[\frac{\text{g}}{\text{ml}}] \cong 1[\frac{\text{g}}{\text{ml}}]$

Por lo tanto  $V = 50.0325[\text{ml}]$

Puesto que se determinó y se evidenció que el volumen del picnómetro no era exactamente de 50 ml se procedió a determinar las densidades de las soluciones de acuerdo a la ecuación 3.1:

$$\rho_{\text{solución}} = \frac{m_{\text{solución}}}{m_{\text{masa}_{\text{agua}}}} * \rho_{\text{agua}} \quad (3.1)$$

Para ambas soluciones se registraron las siguientes masas en la balanza electrónica:

$$m_{\text{Picnómetro+solución}} = 86.5150[\text{g}] \text{ (solución de } 0.05\text{M)}$$

$$m_{\text{Picnómetro+solución}} = 89.5126[\text{g}] \text{ (solución de } 1\text{M)}$$

Por lo tanto:

$$m_{\text{solución}(0.05\text{M})} = 50.2319[\text{g}]$$

$$m_{\text{solución}(1M)} = 53.2295[g]$$

Reemplazando estos valores en la ecuación 3.1, tenemos las respectivas densidades de la solución:

$$\rho_{\text{solución}(0.05M)} = \frac{50.2319[g]}{50.0325[g]} * 1 \left[ \frac{g}{ml} \right] = 1.004 \left[ \frac{g}{ml} \right]$$

$$\rho_{\text{solución}(1M)} = \frac{53.2295g}{50.0325[g]} * 1 \left[ \frac{g}{ml} \right] = 1.064 \left[ \frac{g}{ml} \right]$$

También se trabajó para determinar la densidad de la solución de 0.525M (punto central del diseño), de acuerdo a:

$$\rho_{\text{solución}(0.525M)} = \frac{51.6776[g]}{50.0325[g]} * 1 \left[ \frac{g}{ml} \right] = 1.033 \left[ \frac{g}{ml} \right]$$

De la misma manera se determinó el peso específico del mineral, utilizando un matraz aforado. De acuerdo al experimento se obtuvo que:

$$\rho_{\text{mineral}} = 2.714 \left[ \frac{g}{cm^3} \right]$$

Resumiendo las densidades respectivas son:

Tabla 3-3. Densidades de las soluciones utilizadas y el mineral.

Muestra	Densidad[g/cc]
Líquida (solución 0.05M)	1.004
Líquida (solución 1M)	1.064
Líquida(solución 0.525M)	1.033
Sólida (mineral)	2.7027



## CAPITULO-IV

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1. Caracterización del Mineral

Las primeras muestras del mineral de cobalto, fueron llevadas al Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente UMSA (IGEMA-UMSA), inicialmente se trabajó con una muestra de “común cabeza” para identificar elementos presentes por Fluorescencia de Rayos X (FRX) y posteriormente especies mineralógicas por Difracción de Rayos X (DRX), En el primer ensayo realizado, si bien el análisis por FRX mostraba presencia de cobalto, en DRX no se identificó ninguna fase cristalina de algún compuesto de cobalto, esto presumiblemente por el bajo contenido de cobalto (<1%), además que al estar rodeado por sílice, su identificación se interfiere bastante. Debido a esto buscamos es que se realizaron otros dos ensayos con muestras de veta de la mina por su mayor concentración de los minerales de interés, que mostro un contenido aproximado de Co de 2% (Ilustración 4.1). Todos los espectros realizados en IGEMA-UMSA se encuentran en el ANEXO-D del presente trabajo.

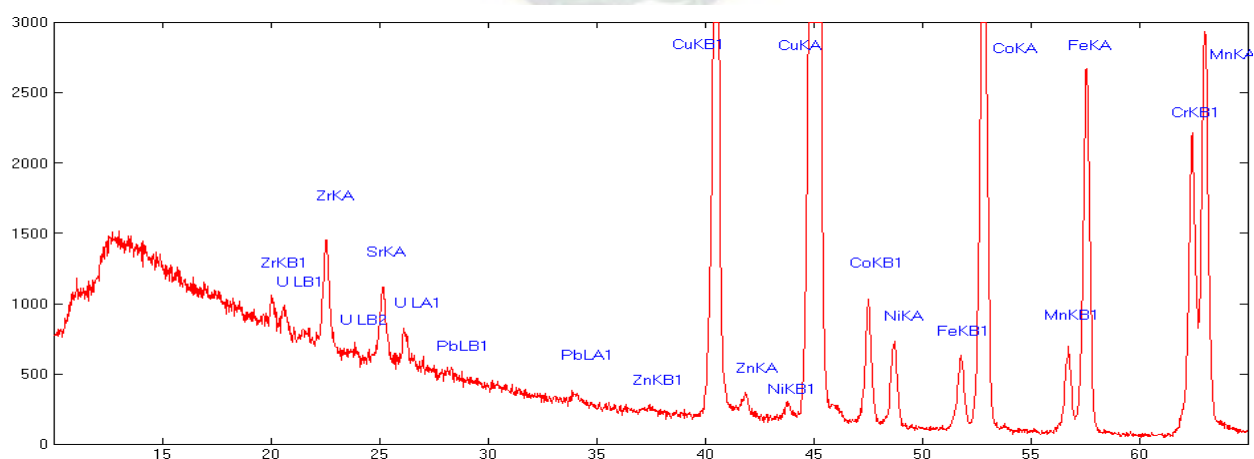


Ilustración 4-1. Espectro de la Fluorescencia de Rayos X para muestra de elevado contenido en Cobalto.  
(Fuente: Informe IGEMA)

En la ilustración 4.1 se puede observar que el pico correspondiente a cobalto es bastante alto, aclarando que la cantidad de cobalto es proporcional a la altura del pico, por ello se tenía gran expectativa para el reconocimiento de especies mineralógicas de cobalto por DRX (Ilustración 4.2), no obstante no ocurrió así, puesto que se presentó el mismo problema que en las otras muestras, es muy probable que la sílice presente sea la causa de esto, también que la base de datos del software utilizado para el reconocimiento sea limitada, debido a que el compuesto de cobalto identificado era simplemente el más probable para ser coherente con el resultado obtenido en FRX.

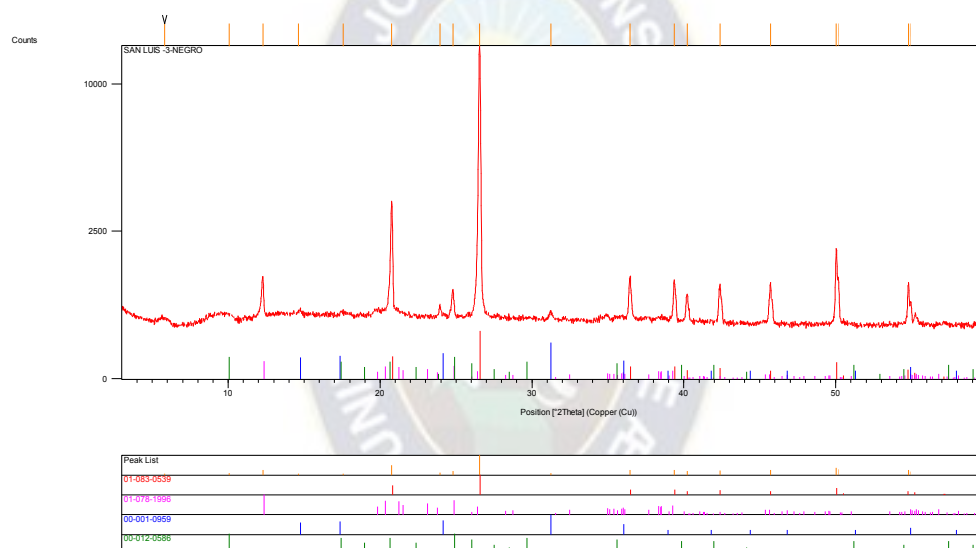


Ilustración 4-2. Espectro de la Difracción de Rayos X para muestra de elevado contenido en Cobalto (Fuente: Informe IGEMA).

1	01-083-0539	Quartz	SiO <sub>2</sub>
2	01-078-1996	Kaolinite	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) (OH) <sub>4</sub>
3	00-001-0959	Malachite	CuCO <sub>3</sub> Cu (OH) <sub>2</sub>
4	00-012-0586	Metakirchheimerite	Co (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *8H <sub>2</sub> O

Adicionalmente, se enviaron muestras del “común cabeza” a YLB para su caracterización por DRX y SEM-EDS.



El mapeo por SEM-EDS se realizó en dos regiones (Región 1: Ilustración 4.3 y 4.4; Región 2: Ilustración 4.5 y 4.6)

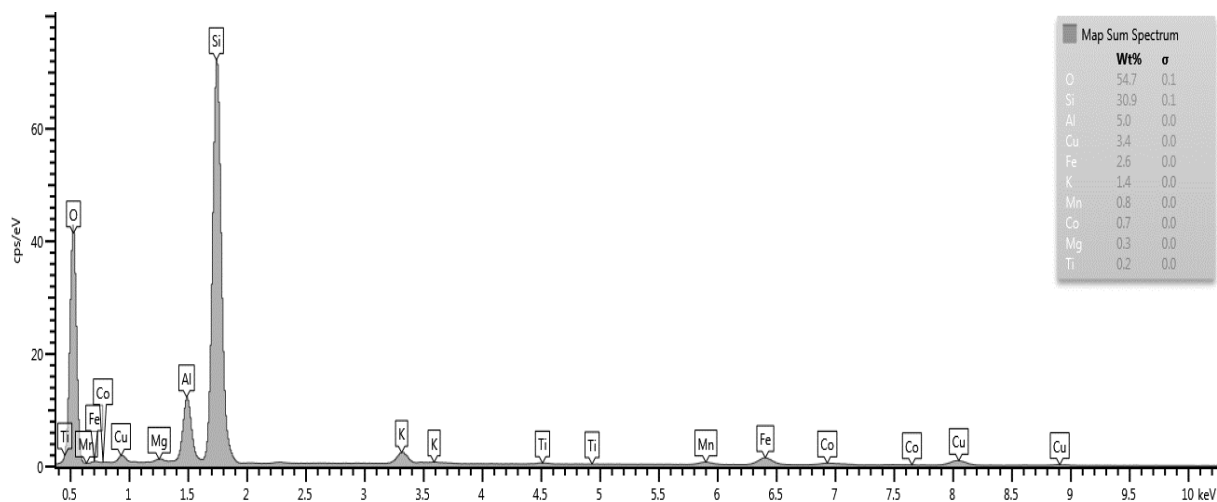


Ilustración 4-3. Espectro del análisis elemental realizado por técnica de Energía Dispersa, en la región 1.

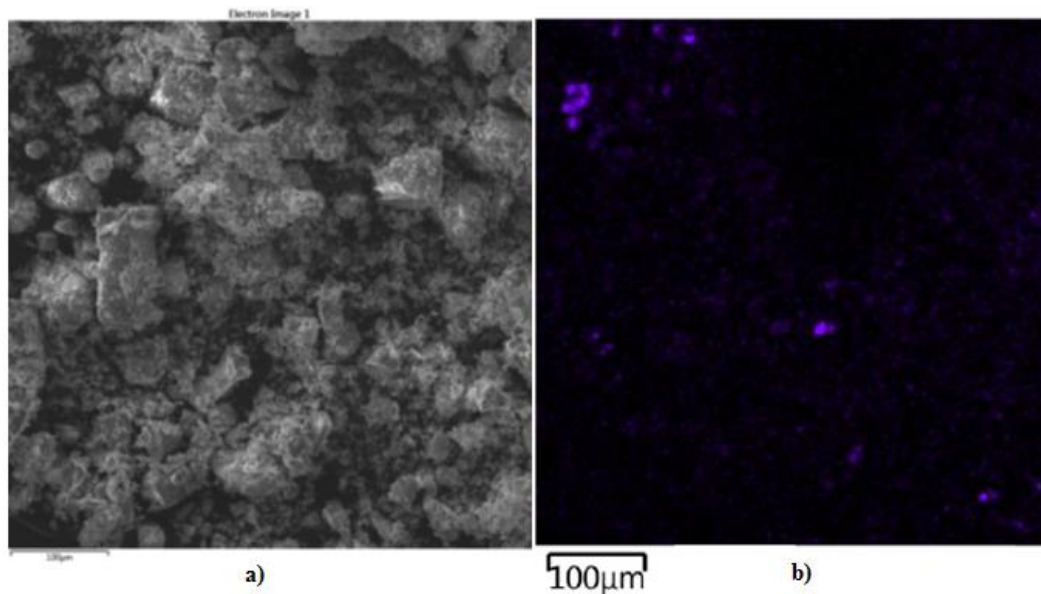


Ilustración 4-4. a) Micrografía de la región 1, b) contenido de cobalto en la misma región.

Las ilustraciones 4.3 y 4.4, muestran que el cobalto se encuentra en muy baja proporción (0.7%) respecto del silicio, lo que justifica su difícil identificación por DRX, y rectifica el análisis por FRX.

De igual manera las ilustraciones 4.5 y 4.6, muestran el bajo contenido de este elemento tan valioso (cobalto).

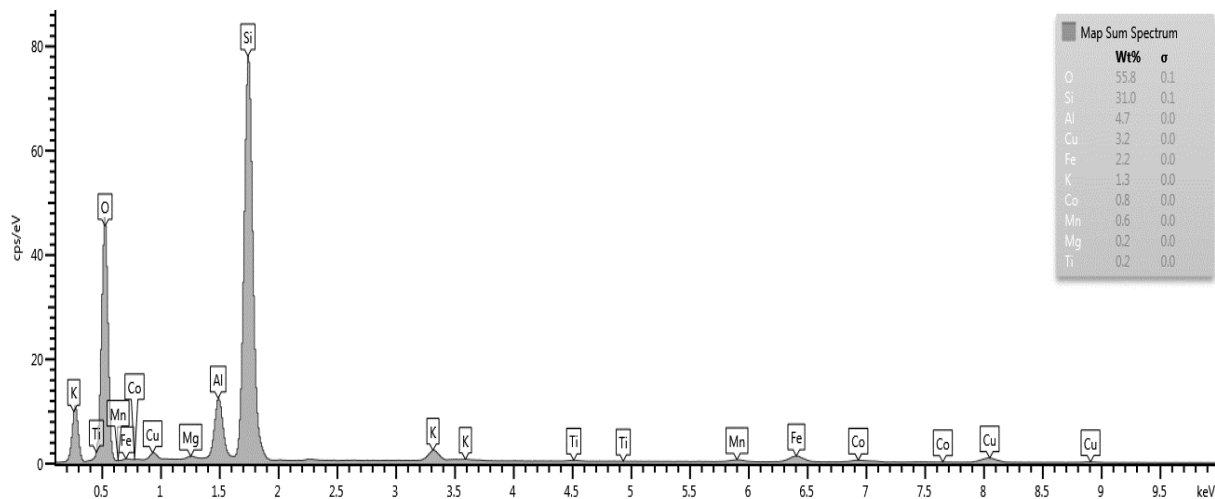


Ilustración 4-5. Espectro del análisis elemental realizado por técnica de Energía Dispersa, en la región 2.

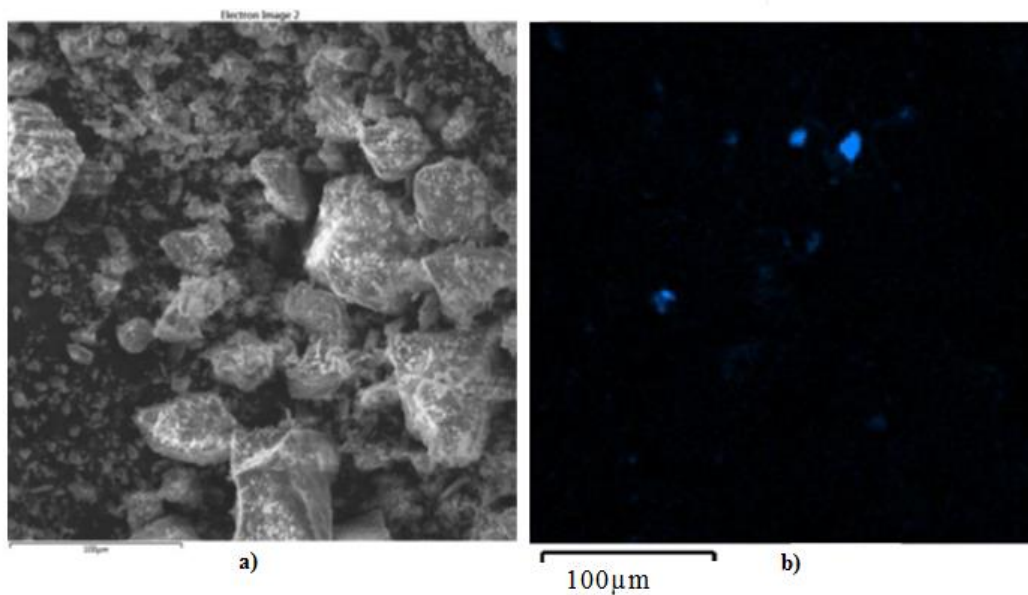


Ilustración 4-6. a) Micrografía de la región 2, b) contenido de cobalto en la misma región.

El mapeo completo para todos estos elementos se encuentran en el ANEXO-E, del presente documento.

En cuanto al análisis por DRX realizado en el centro de investigación CICYT MAT-REB de la empresa estatal YLB, este tuvo las mismas complicaciones que sufrió el IGEMA-UMSA al tratar de identificar los compuestos de cobalto, mostrando el mayoritario contenido de sílice (Cuarzo-SiO<sub>2</sub>) y aluminosilicatos (Kaolinita-Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> y Muscovita- KAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>), que junto al bajo contenido de Co, impiden identificar alguna fase cristalina de cobalto (Ilustraciones 4.7 y 4.8).

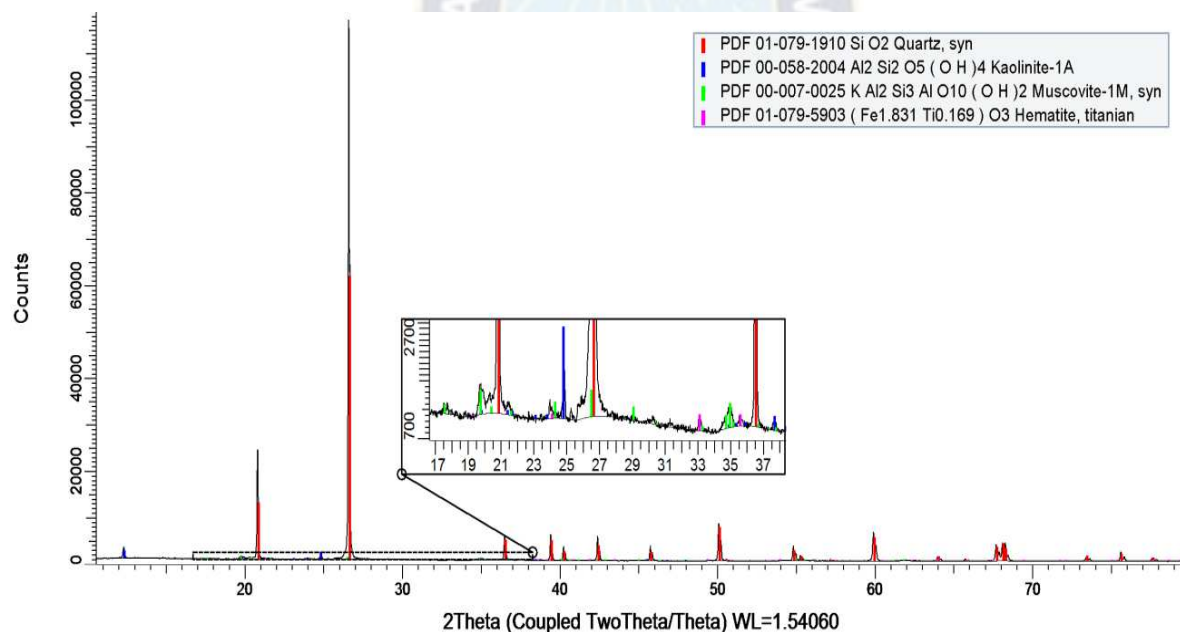
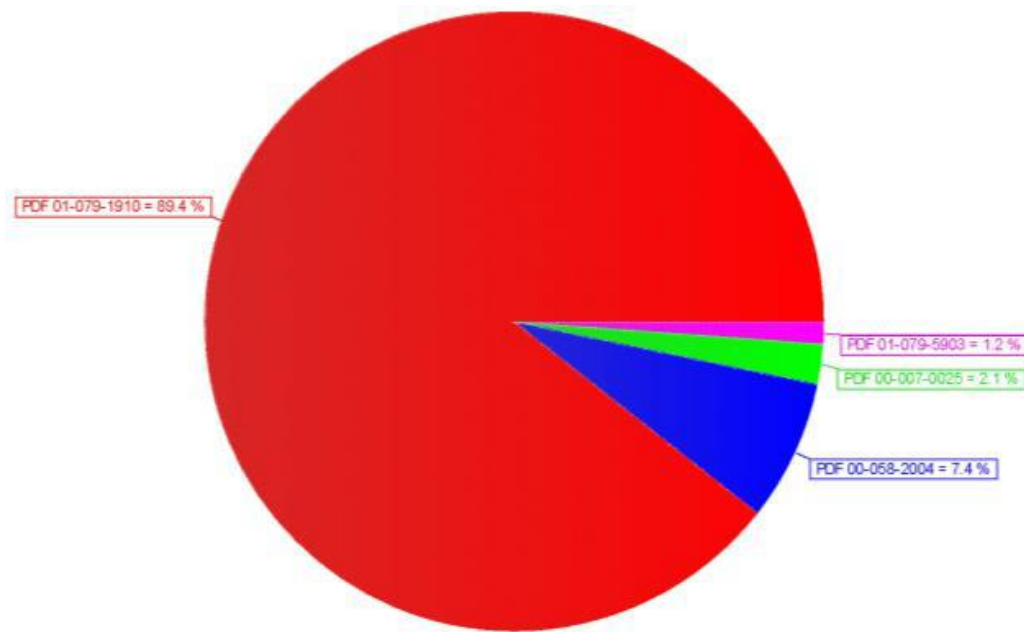


Ilustración 4-7. Espectro de la Difracción de Rayos X, para la identificación de fases.



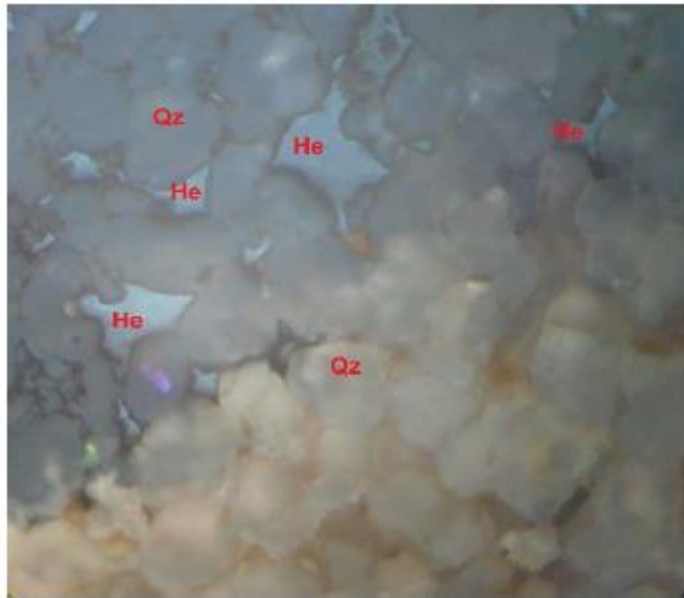
*Ilustración 4-8. Porcentaje aproximado de las fases identificadas por DRX.*

Debido al bajo contenido de Co, reportado por el IGEMA-UMSA y el CICYT MAT-REB, una muestra de mineral de veta de la mina San Luis. Se empleó para la determinación de minerales de cobalto por análisis minerográfico, en el IGEMA. Este análisis (Ilustraciones 4.9 y 4.10) determina que el mineral de cobalto presente en la mina San Luis (Chulchucani-Potosí) es heterogénea ( $\text{CoO}(\text{OH})$ ) que tiene formas anhedrales y subhedrales (Ilustración 4.10) relleno los espacios porales, entre los clastos de cuarzo componentes de la roca, miden entre 20 y 370  $\mu\text{m}$ . lo que confirma el estudio realizado por Montaña <sup>[2]</sup>, que el cobalto se encuentra como un oxihidróxido, aunque no se puede descartar la presencia de carrolita ( $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ ) y otras especies mineralógicas de cobalto.

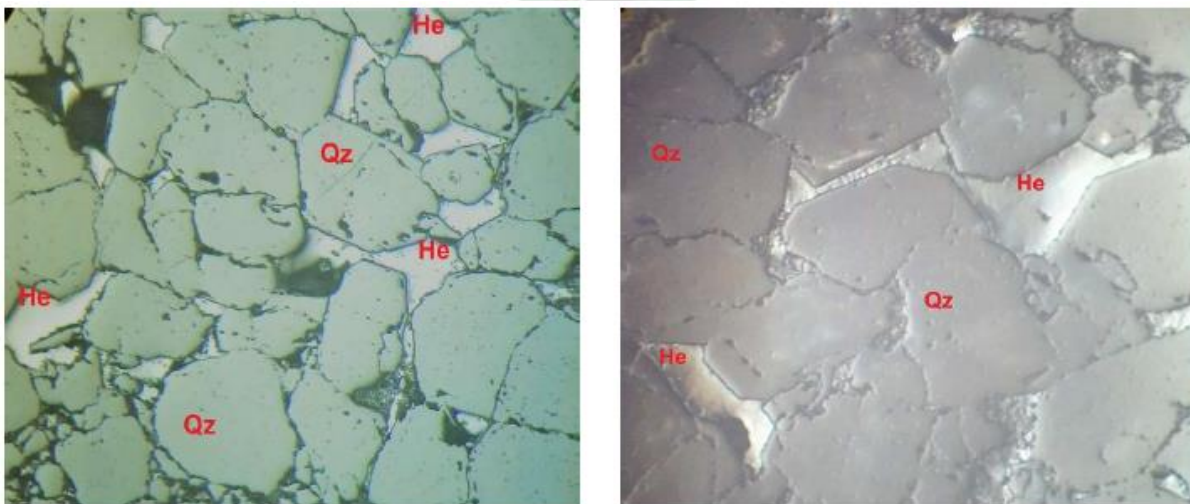
De esta manera una muestra de la veta de cobalto perteneciente a la mina San Luis (representativa para identificar la especie mineralógica de cobalto debido a su alto contenido del mismo, no así representativa del yacimiento) fue utilizada para realizar el análisis minerográfico.

La mineralización presente (aclarando que la siguiente composición es solo para la superficie de la sección pulida de la muestra) con sus respectivas proporciones es la siguiente:

- Pirolusita 10%
- Heterogenita 2%
- Cuarzo 88%



*Ilustración 4-9. Microfotografía de la Heterogenita.*



*Ilustración 4-10. Clastos de Cuarzo subangulosos, cementados parcialmente por Heterogenita, aumento 100x.*

De acuerdo a las técnicas de caracterización que se utilizaron podemos indicar que las especies minerales presentes en la mena son:

- Cuarzo.
- Malaquita.
- Pirolusita.
- Heterogenita.
- Kaolinita.
- Muscovita.

De acuerdo a los reportes del laboratorio de YLB la muestra “Común Cabeza” presenta un contenido de cobalto de 0.21% (mayores detalles Anexo-E).

#### **4.2. Lixiviación del mineral de Cobalto**

Tras la conclusión de los ensayos experimentales, tanto los residuos sólidos como las PLS resultantes, de las diez pruebas ejecutadas fueron enviadas para su respectivo análisis químico.

Para esta parte la empresa estatal YLB colaboro con el proyecto realizando los análisis por la técnica de ICP. Además de la caracterización de los residuos sólidos, mediante SEM-EDS y DRX, esto para lograr analizar como quedo el mineral luego de la lixiviación.

Con los resultados del análisis químico tanto de solidos como de líquidos, además de las masas, volúmenes y demás condiciones trabajadas para cada ensayo se realizaron los respectivos balances metalúrgicos para determinar el grado de extracción de cobalto y la ley de la PLS. Los balances individuales de cada experimento se adjuntan en el ANEXO-A del presente documento.



### 4.2.1. Estabilidad del Cobalto Lixiviado

Una manera de determinar el estado de oxidación de una especie metálica, es conociendo el pH y el potencial redox (Eh) de la PLS que lo contiene, y graficando estos puntos en un diagrama de Pourbaix (Eh-pH), en la ilustración 4.11 se puede apreciar que todas las PLS obtenidas se encuentran en la zona de estabilidad del cobalto II ( $\text{Co}^{2+}$ ), en consecuencia, se puede afirmar que el cobalto se encuentra como  $\text{CoSO}_4$ .

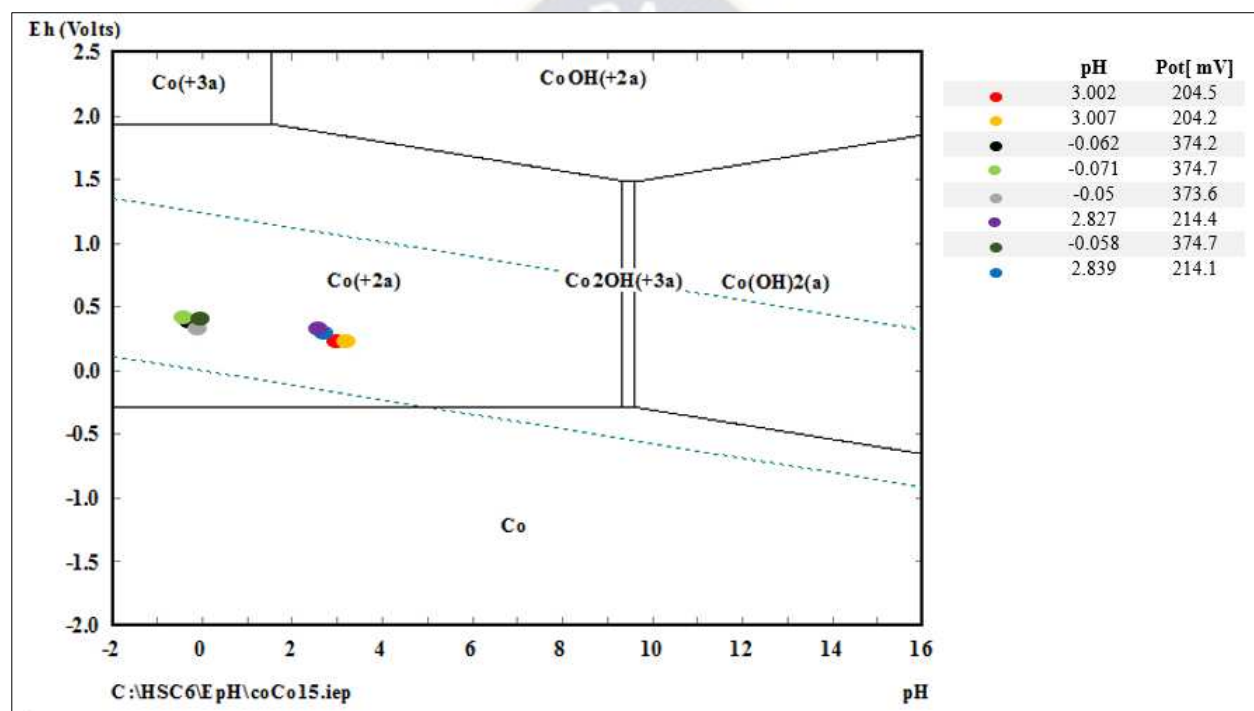


Ilustración 4-11. Diagrama de Pourbaix del Cobalto, con los puntos de pH y Eh medidos de las PLS. (Fuente: Elaboración propia)

### 4.3. Influencia de la variación de la concentración de $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Temperatura y Tiempo en la lixiviación de cobalto del mineral de la mina San Luis

Las condiciones experimentales para el estudio de estas variables en los niveles elegidos se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4-1. Niveles de cada factor dentro del diseño de experimentos ( $2^k$ ).

VARIABLES	Nivel bajo	Nivel alto	Punto central con 2 replicas
(A) Concentración del Ácido [M]	0.05	1	0.525
(B) Temperatura [°C]	15	60	37.5
(C) Tiempo [h]	2	6	4

En la ilustración 4.12 se puede apreciar el diseño de experimentos, tomando los tres ejes como cada variable y el cobalto extraído (%) en cada ensayo.

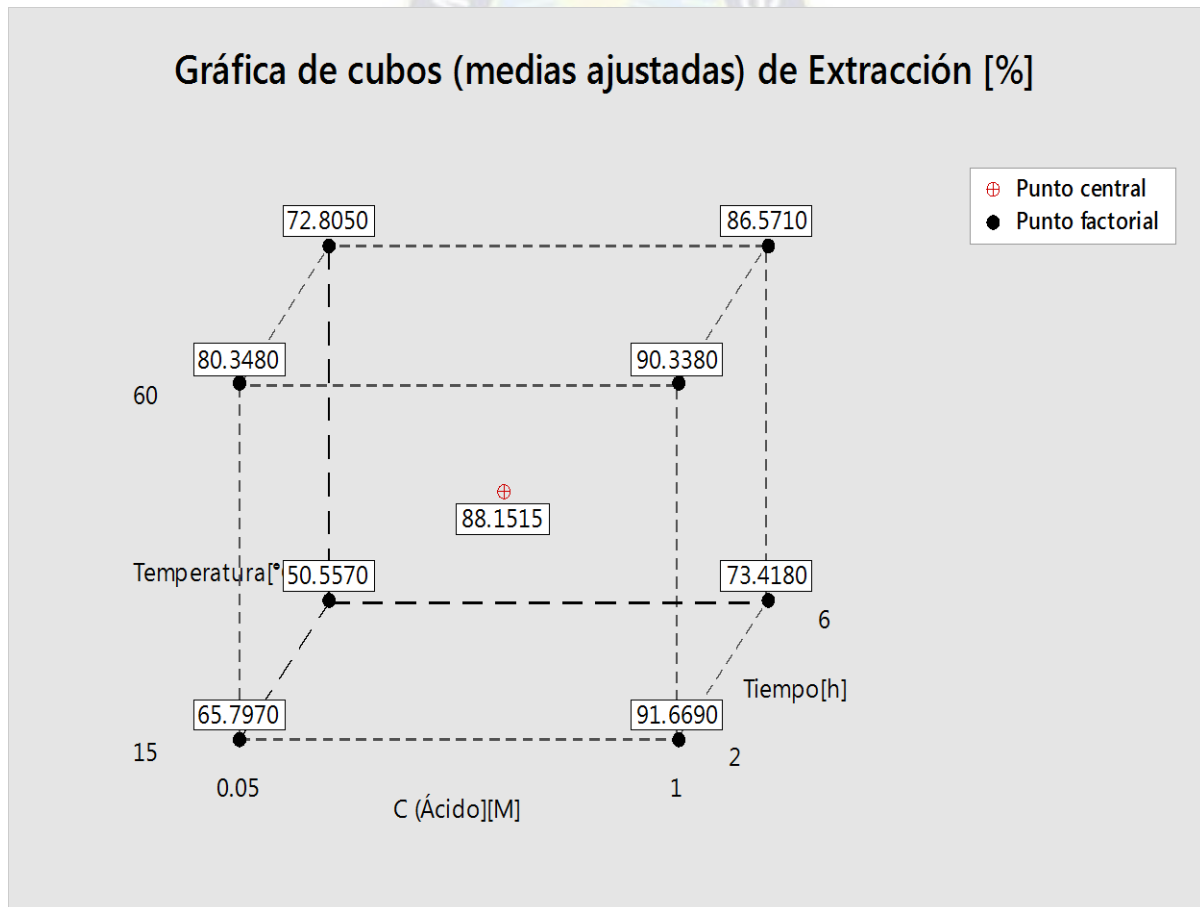


Ilustración 4-12. Gráfica de cubos con los tres factores y sus puntos centrales. Valores de la variable respuesta para cada experimento.



En la tabla 4.2 se determina la planificación del diseño de experimentos para su empleo en la determinación de los efectos por la combinación de variables.

Tabla 4-2. Planificación del diseño de experimentos.

Combinación	Concentración	Temperatura	Tiempo	Y [%extracción]
	del Ácido “A”	“B”	“C”	
I	-	-	-	65.797
A	+	-	-	91.669
B	-	+	-	80.348
AB	+	+	-	90.338
C	-	-	+	50.557
AC	+	-	+	73.418
BC	-	+	+	72.805
ABC	+	+	+	86.571

#### 4.3.1. Efectos determinados mediante el algoritmo de Yates

El algoritmo de Yates se empleó para determinar el grado de influencia de las variables estudiadas sobre la extracción de cobalto. De acuerdo con los resultados de la tabla 4.3 se puede establecer que incrementar la concentración de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) de 0.05 [M] hasta 1[M], provoca el mayor incremento de la extracción de cobalto (18.12%), seguido de la variación de la temperatura desde 15 °C hasta 60 °C provoca un incremento en la extracción de cobalto en 12.16%. Por tanto, el incremento de la temperatura o la concentración de ácido sulfúrico, ambos por separado mejora la extracción de cobalto, muchos más que sus combinaciones.

Tabla 4-3. Algoritmo de Yates para la estimación de los efectos.

RESPUESTA	(1)	(2)	(3)	ESTIMACIÓN DE EFECTOS	IDENTIFICACIÓN
65.80	157.47	328.15	611.50	76.44	MEDIA
91.67	170.69	283.35	72.49	<b>18.12</b>	A
80.35	123.98	35.86	48.62	<b>12.16</b>	B
90.34	159.38	36.63	-24.98	<b>-6.24</b>	AB
50.56	25.87	13.22	-44.80	<b>-11.20</b>	C
73.42	9.99	35.40	0.77	<b>0.19</b>	AC
72.81	22.86	-15.88	22.18	<b>5.55</b>	BC
86.57	13.77	-9.10	6.79	<b>1.70</b>	ABC

En la ilustración 4.13 se muestra de manera gráfica el grado de efecto que ocasiona la variación de la concentración de ácido sulfúrico (A), la temperatura (B), el tiempo (C) y la combinación de estas variables (AB, AC, BC y ABC) sobre la extracción de cobalto, donde se puede apreciar que el incremento de la concentración de ácido sulfúrico incrementa en mayor grado la extracción de cobalto.

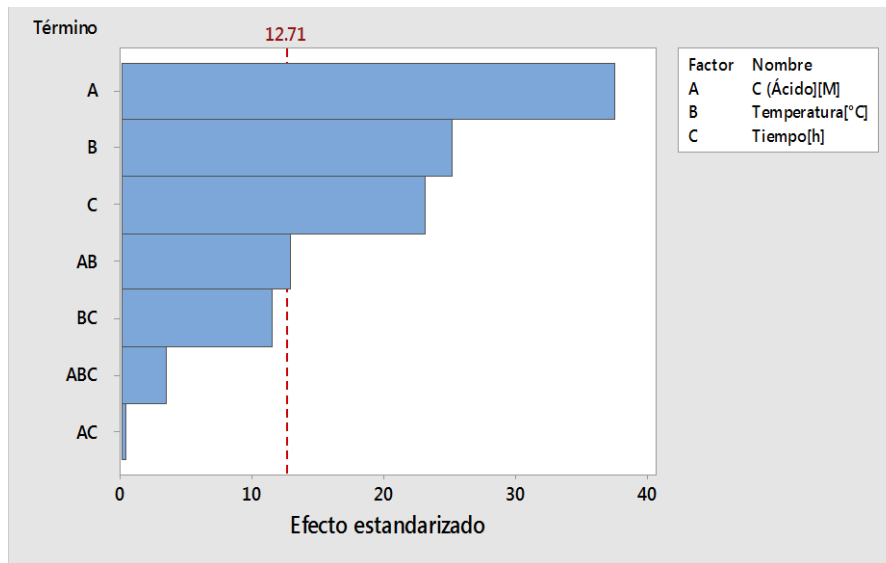


Ilustración 4-13. Diagrama de Pareto de los efectos estandarizados ( $\alpha = 0.05$ ),  
(fuente: elaboración Propia)

#### 4.3.2. Análisis de Varianza

El análisis de varianza es una herramienta útil en la inferencia estadística, pues ayuda a probar la significancia de los efectos en el diseño experimental, es decir que mediante este análisis se verá cuál de las variables de un grupo determinado (Concentración de ácido, Temperatura y tiempo) son realmente importantes en el rango investigado.

Para ello, el análisis de varianza implica el cálculo de:

$SS_{\text{total}}$  = Suma total de cuadrados.

$SS_{\text{efectos}}$  = Suma de cuadrados debido a los efectos o tratamientos

$SS_{\text{Error}}$  = Suma de cuadrados debido al error.

$SS_{\text{Curvatura}}$  = Suma de cuadrados debido a la curvatura.

La variabilidad total de los datos en sus partes componentes, esta dado por la siguiente ecuación:

$$SS_{total} = SS_{efectos} + SS_{error} \quad (4.1)$$

La suma de cuadrados de los efectos e interacciones esta dada por la ecuación 4.2:

$$SS_{efectos} = \left( \frac{n^0 \text{ de datos}}{4} \right) * efecto^2 \quad (4.2)$$

La suma de cuadrados debida al error se calcula con la siguiente ecuación:

$$SS_{error} = \sum_{i=1}^{n^0} (Y_i^0 - \bar{Y}^0) \quad (4.3)$$

Donde:

$Y_i^0$  = Replica en el punto central del diseño

$n^0$  = Numero de replicas en el centro

$\bar{Y}^0 = \frac{\sum_{j=1}^{n^0} Y_j^0}{n^0}$  = Promedio de todas las réplicas

La suma de cuadrados debida a la curvatura se calcula con la ecuación 4.4:

$$SS_{curvatura} = \frac{Nn^0(\bar{Y} - \bar{Y}^0)^2}{N + n^0} \quad (4.4)$$

Donde:

$\bar{Y} = \frac{\sum_{j=1}^N Y_j}{N}$  = Promedio de puntos exteriores del diseño

Previamente se realizo el calculo para determinar los efectos, y vimos que las variables A, B y C (Concentración del acido, Temperatura y tiempo) tienen incidencia importante en el proceso. La manera precisa y estadística de medir la importancia de esas variables es por el teorema de Cochran, el cual puede resumirse en las siguientes ecuaciones:

$$F_0 = \frac{MS_{efectos}}{MS_{error}} \quad (4.5)$$

$$MS_{efectos} = \frac{SS_{efectos}}{f_1} \quad (4.6)$$

$$MS_{error} = \frac{SS_{efectos}}{f_2} \quad (4.7)$$

Donde:

$f_1$  = grados de libertad de los efectos e interacciones, generalmente uno para los diseños factoriales son a dos niveles.

$f_2$  = grados de libertad de la suma de cuadrados del error en este caso igual a uno, ( $f_2 = 2 - 1 = 1$ ).

De acuerdo a las ecuaciones 4.1 hasta la ecuación 4.7, resumimos el análisis ANOVA en la siguiente tabla:

Tabla 4-4. Análisis de Varianza.

FUENTE DE VARIACIÓN	EFFECTOS	SUMA DE CUADRADOS	GRADOS DE LIBERTAD	MEDIA DE CUADRADOS	F <sub>0</sub>
A [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	18.12	656.83	1	656.83	1427.90
B (Temperatura)	12.16	295.50	1	295.50	642.39
AB ([H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]-temperatura)	-6.24	77.98	1	77.98	169.52
C (tiempo)	-11.20	250.89	1	250.89	545.42
AC([H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]-tiempo)	0.19	0.07	1	0.07	0.16
BC(Temperatura-tiempo)	5.55	61.50	1	61.50	133.69
ABC([H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]-temperatura-tiempo)	1.70	5.76	1	5.76	12.52
Curvatura		219.55	1	219.55	477.28
Error		0.46	1	0.460	
<b>Total</b>		1568.55	9		

Una variable o interaccion es significativa si se cumple la siguiente condicion:

$$F_0 > F(\alpha, f_1, f_2) \quad (4.8)$$

Donde :

$\alpha$ = nivel de confianza o significancia (por lo general tiene valores de 0.01 ó 0.05)

Entonces para un nivel de significancia del 95% F de tabla para un grado de libertad en ambos casos. Respectivamente es:

$$F(\alpha, f_1, f_2) = F(0.05; 1; 2) = 161.4$$

Del valor obtenido en tablas (F=161.4) y el valor previamente calculado (F<sub>0</sub>) se determina que las variables mas significativas son:

- A (Concentración del ácido), B (temperatura), C (tiempo) y AB (temperatura-concentración de ácido) en estos cuatro casos  $F_0 > F$ .
- Además, en la ilustración 4.14 podemos observar que el efecto en la curvatura es significativa, por lo cual se puede indicar que la región óptima se encuentra en el centro del diseño.

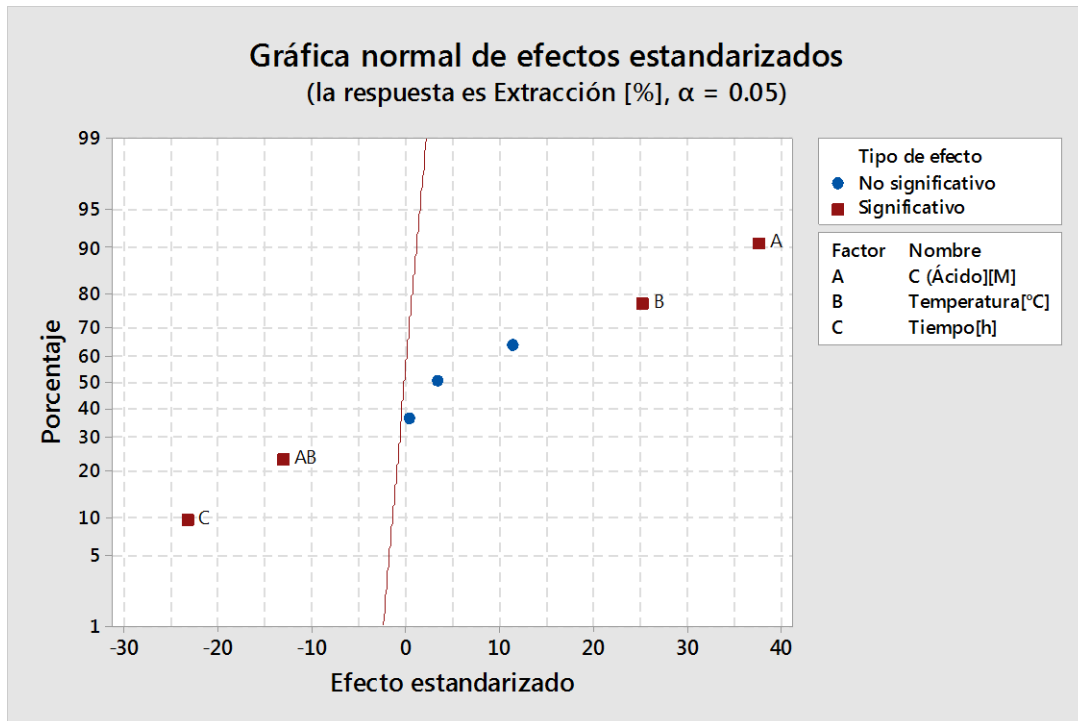


Ilustración 4-14, Gráfica normal de efectos estandarizados, estimando la significancia de cada factor y/u interacción.  $\alpha=0.05$  (Fuente: Elaboración Propia)

### 4.3.3. Determinación del modelo matemático de la extracción de cobalto

La representación matemática de la lixiviación de cobalto se determinó considerando la correlación cercana a la unidad, con lo que se determinó que el mejor ajuste es un polinomio de primer orden (ecuación 4.8).

$$Y = 68.07 + 35.58 * A + 0.2604 * B - 4.382 * C - 0.40509 * A * B - 1.388 * A * C + 0.04078 * B * C + 0.0397 * A * B * C + 11.714 * Pt.C \quad (4.8)$$

Donde:

Y= variable dependiente del experimento “extracción (%)”.

A= concentración del ácido sulfúrico (M)

B= Temperatura de la pulpa (°C)

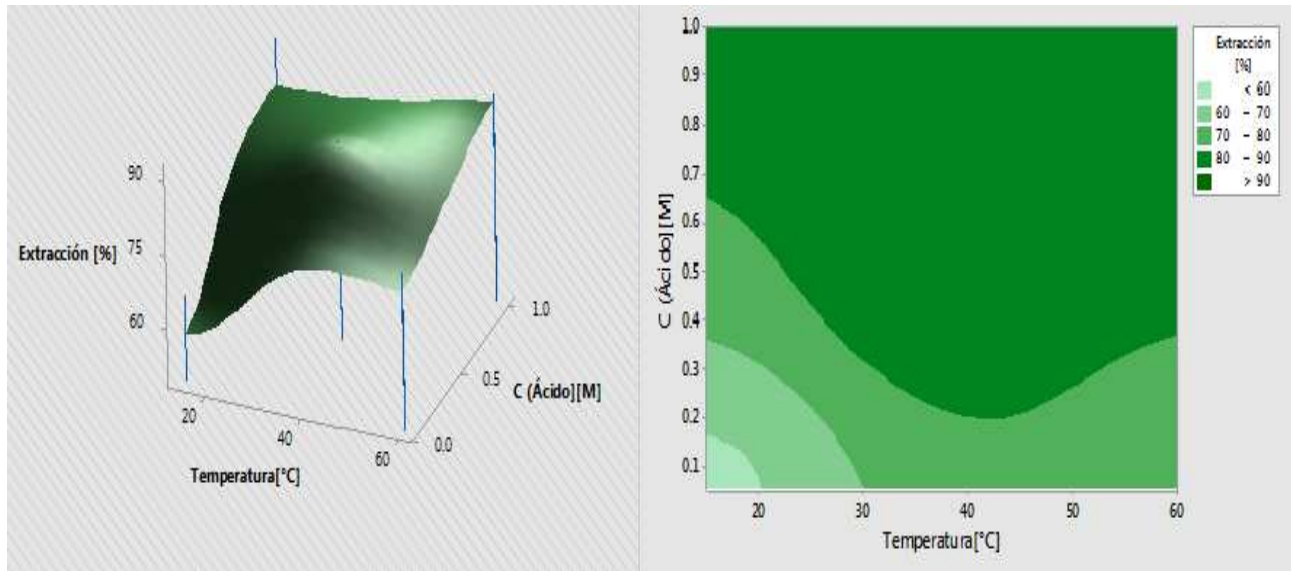
C= Tiempo de lixiviación (min)

Pt.C = Punto central.

### 4.4. Análisis de superficies de respuesta de la lixiviación de Cobalto

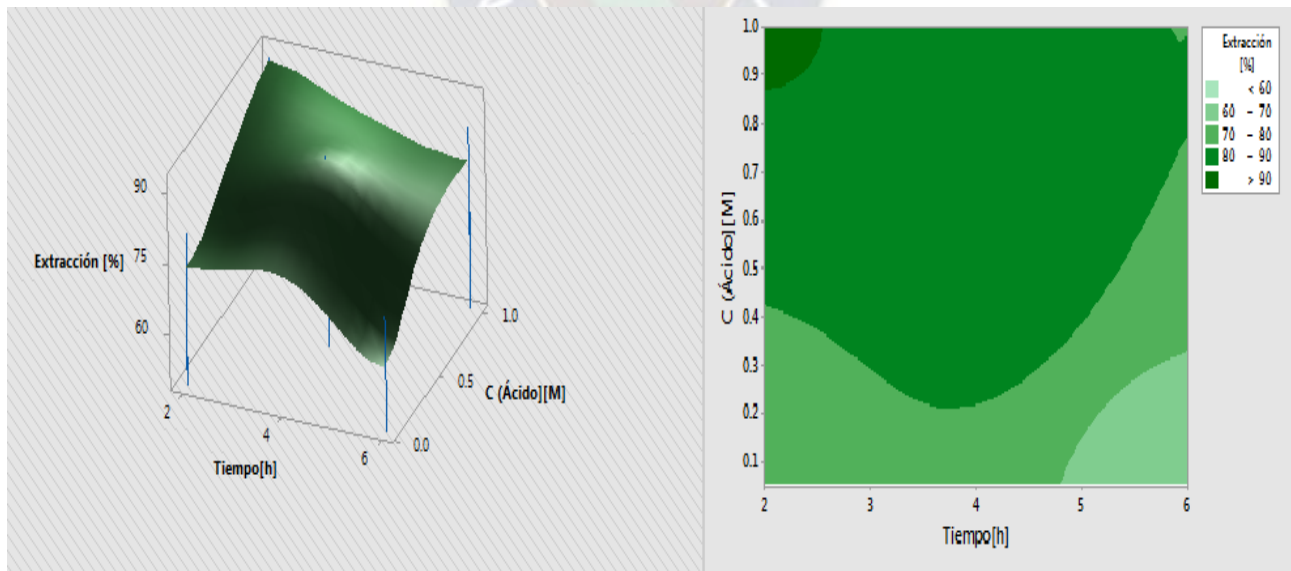
Como se muestra en la ilustración 4.15 la variable que mayor influencia ejerce sobre la extracción de cobalto es la concentración de ácido sulfúrico tanto a alta como a baja temperatura (20 °C y 60°C, respectivamente). Además, se puede ver las zonas donde se alcanzan las mayores recuperaciones (extracción de cobalto), se observa que en regiones donde la concentración es baja y también así la temperatura, las recuperaciones son por debajo del 60%.





*Ilustración 4-15. Graficas de Superficies de Extracción vs (Concentración de ácido sulfúrico y Temperatura). (Fuente: Elaboración Propia)*

Por otra parte, la ilustración 4.16 muestra la interacción entre el incremento de la concentración de ácido sulfúrico y el tiempo, donde aparentemente el incremento del tiempo de lixiviación de 2 a 6 horas no mejora la extracción, sino todo lo contrario.



*Ilustración 4-16. Graficas de Superficies de Extracción vs (Concentración de ácido sulfúrico y Tiempo). (Fuente: Elaboración Propia)*

En cuanto a la combinación de temperatura y tiempo, en la ilustración 4.17 se puede apreciar que la extracción de cobalto disminuye con el incremento del tiempo, aunque en menor proporción que cuando se incrementa la concentración de ácido sulfúrico de 0.5 [M] a 1 [M] (Ilustración 4.16).

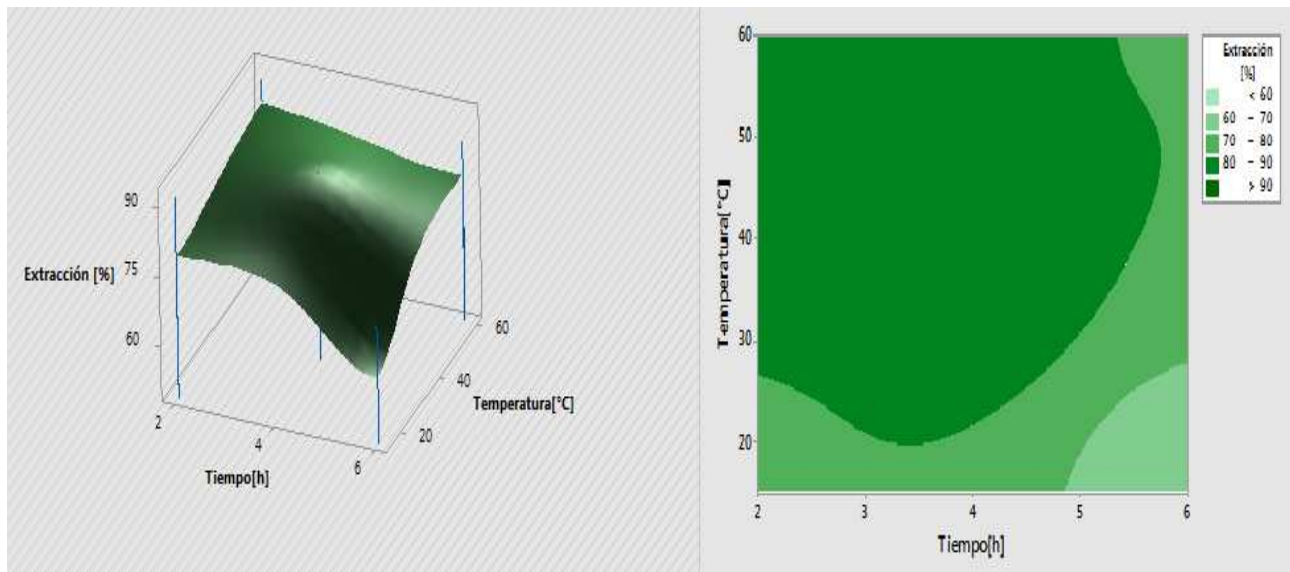


Ilustración 4-17. Gráficas de Superficies de Extracción vs (Temperatura y Tiempo). (Fuente: Elaboración Propia)

Finalmente, las variaciones en la extracción de cobalto se pueden explicar de la siguiente manera:

- El incremento de la concentración de ácido sulfúrico de 0.05 [M] a 1 [M] aumenta la extracción de cobalto debido a que el nivel bajo de este factor (0.05M) se tomó en cuenta en base a los datos de la difracción de rayos X (realizados en IGEMA-UMSA, ANEXO-D), los cuales muestran minerales oxidados de cobre, es decir con la ley de cabeza de Cu y Co, considerando que estos están en forma oxidada se realizó un cálculo estequiométrico para ver la cantidad mínima de ácido a utilizarse. Al ser este un valor tan preciso, que no considero otras especies solubles (tal es el caso del manganeso y hierro, que son mostrados

en FRX y en el mapeo por SEM-EDS, además de notarse de manera cualitativa en las soluciones obtenidas “PLS”) indicando también que la cantidad de cobre y cobalto podría ser elevada, para lo cual un valor de 0.05 [M] no sería suficiente para lixiviar todas las especies solubles es decir que el ácido sulfúrico sería el reactivo limitante. Por otra parte, tener mejores extracciones con soluciones concentradas de ácido sulfúrico significa que se tiene mayor cantidad de sulfatos disponibles en la solución para eventual obtención de  $\text{CoSO}_4$ .

- De manera similar, al incrementar la temperatura se logra disolver mayor cantidad de cobalto, esto se debe a que al incrementar la temperatura, como es conocido, el espacio entre las moléculas del líquido es mayor y se logran disolver una cantidad mayor del sólido. Al favorecer también el movimiento de las moléculas en solución y su rápida difusión, la temperatura hace que la energía de las partículas del sólido, moléculas o iones sea alta y puedan abandonar la superficie, disolviéndose.
- Por otra parte, incrementar el tiempo de lixiviación, provoca la disminución de las recuperaciones, esto puede explicarse de dos maneras, la primera, de acuerdo con LIU Jun, et al. (2012) <sup>[28]</sup> ocurre cierta baja en las recuperaciones de lixiviación de cobalto debido a la posible formación de cristales de sulfato de cobalto II, lo que disminuye la concentración de cobalto en la solución analizada por ICP. La segunda, el cobalto estaría presente en la solución con una valencia principal de dos ( $\text{Co}^{2+}$ ) y como es conocido una valencia secundaria de seis (número de coordinación) hace que se formen complejos, muy posiblemente, empleando agua como ligante y los iones sulfatos para formar compuestos de coordinación. Adicionalmente, el mineral lixiviado contiene muchas especies solubles, a medida que estas se van disolviendo se tiene mayores concentraciones de iones en la solución, dando paso a la formación de distintos complejos metálicos.

## CAPITULO V

### 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1. Conclusiones

- El mineral de la mina San Luis (Chulchucani – Potosí) presenta un contenido considerable de cobalto para su extracción (0,21% Co), en forma de oxihidróxido (CoO(OH)-Heterogenita), acompañado de otros minerales solubles en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (malaquita, pirolusita, entre otros), aunque con elevados contenidos de aluminosilicatos (Kaolinita- Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, Muscovita- KAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>AlO<sub>10</sub>(OH)<sub>2</sub>) y Sílice -SiO<sub>2</sub>.
- Tras realizar el trabajo de lixiviación de la mena de cobalto proveniente de la mina San Luis, se puede afirmar que su extracción vía hidrometalurgica si es posible, alcanzándose un valor máximo de extracción de cobalto de 91,669%, donde la variable que tiene mayor influencia sobre la extracción de cobalto es la concentración de la solución lixivante (solución de ácido sulfúrico).
- Como se había determinado en la parte de la caracterización, contamos con un mineral conocido como heterogenita, donde el cobalto tiene un estado de oxidación de 3+, tras la medición del pH y potencial de la solución resultante, se determina que, en la solución resultante de la lixiviación, el cobalto presenta un estado de oxidación de 2+. Producida por el agente reductor (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) sulfito de sodio.
- De acuerdo con el análisis de varianza, se determina, que las variables significativas del proceso de lixiviación son: la concentración de la solución lixivante, la temperatura, el tiempo de lixiviación y la interacción de la concentración con la temperatura.

- La experimentación del punto central indica que la relación entre las entradas y las respuestas del proceso no es lineal, presentando cierta desviación en el centro. No obstante, el diseño  $2^k$  funciona de manera eficiente.
- El costo estimado de la ejecución de la ejecución del presente proyecto de grado es de 891 Bs. Detallado en el Anexo-F.

## 5.2. Recomendaciones

- Determinar el contenido de todas las especies en la solución resultante, de reportarse manganeso indicaría que también fue reducido (por el pH y potencial de la solución estaría en la zona de manganeso  $2+$ ), esto podría ser perjudicial en una posterior etapa de purificación, lo cual nos llevaría a evaluar la lixiviación de cobalto sin el uso de agente reductor y/o el uso de uno que no reduzca también al manganeso.
- Debido a que se tiene cantidades de extracción de cobalto por encima del 90% a las 2 horas del experimento (en determinados ensayos), es importante verificar las extracciones en tiempos menores a dos horas.
- Efectuar la caracterización de la “PLS” obtenida para posteriores etapas de la investigación, por los elementos detectados mediante FRX y SEM-EDS.
- Realizar pruebas de consumo de ácido sulfúrico, manteniendo en todo momento constante la concentración de este reactivo, lo que permitirá evaluar si la concentración de 1 [M] es suficiente para disolver todo el cobalto contenido.

## 6. REFERENCIAS

- [1] Habashi F, 1997: *Handbook of Extractive Metallurgy*. Québec, Wiley-VCH.
- [2] C. Montaña, 2014: *Prospección de Cobalto en la mina San Luis de área de Chulchucani-Potosí*. Potosí-Bolivia.
- [3] Cabrera, S. (2012). PERSPECTIVAS EN EL PROCESAMIENTO DE MATERIALES - ELECTRODOS PARA BATERÍAS DE ION LITIO EN BOLIVIA. *Revista Boliviana de Química*, 16, 17.
- [4] Central America Nickel INC. Corporate presentation, Julio 2017. La Paz – Bolivia.
- [5] Shedd, K.B., 2008. Commodity Report 2008: Cobalt, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries.
- [6] Haung H, Twidwel G, Miller D. HIDROMETALURGIA, TOMOS 1-2.
- [7] Cailteax, J., Sutton, S. (Eds.), Recent Advances in the Geology and Mineralization of the Central African Copper belt. *Journal of African Earth Sciences*, vol. 42.
- [8] Dewaele, S., Muchez, Ph., Vets, J., Fernandez-Alonzo, M. and Tack, L., 2006. Multiphase origin of the Cu–Co ore deposits in the western part of the Lufilian fold-and-thrust belt, Katanga (Democratic Republic of Congo). *Journal of African Earth Sciences*, 46, 455-469.
- [9] Pradhan, N., Singh, P., Tripathi, B.C., Das, S.C., 2001. Electrowinning of cobalt from acidic sulfate solutions- effect of chloride ions. *Minerals Engineering*.
- [10] Thakur, N.V., Mishra, S.L., 1998. Separation of Co, Ni and Cu by solvent extraction using di-(2-ethylhexyl) phosphonic acid, PC 88A. *Hydrometallurgy*.

- [11] Al-Thyabat, S., Nakamura, T., Shibata, E., & Iizuka, a. (2013). Adaptation of minerals processing operations for lithium-ion (LiBs) and nickel metal hydride (NiMH) batteries recycling: Critical review. *Minerals Engineering*, 45, 4–17. doi:10.1016/j.mineng.2012.12.005
- [12] Castillo, S., Ansart, F., Portal, J., & Laberty-Robert, J. (2002). Advances in the recovering of spent lithium battery compounds. *Journal of Power Sources*, 112, 247–254.
- [13] Suzuki, T., Nakamura, T., Inoue, Y., Niinae, M., & Shibata, J. (2012). A hydrometallurgical process for the separation of aluminum, cobalt, copper and lithium in acidic sulfate media. *Separation and Purification Technology*, 98, 396–401. doi:10.1016/j.seppur.2012.06.034.
- [14] Jian, G., Guo, J., Wang, X., Sun, C., Zhou, Z., Yu, L., ... Qiu, J. (2012). Study on Separation of Cobalt and Lithium Salts from Waste Mobile-phone Batteries. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 495–499. doi:10.1016/j.proenv.2012.10.068.
- [15] Li, L., Ge, J., Wu, F., Chen, R., Chen, S., & Wu, B. (2010). Recovery of cobalt and lithium from spent lithium ion batteries using organic citric acid as leachant. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 288–293. doi:10.1016/j.jhazmat.2009.11.026.
- [16] Li, L., Ge, J., Chen, R., Wu, F., Chen, S., & Zhang, X. (2010). Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 30(12), 2615–21. doi:10.1016/j.wasman.2010.08.008.
- [17] Li, J., Shi, P., Wang, Z., Chen, Y., & Chang, C.-C. (2009). A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. *Chemosphere*, 77(8), 1132–6. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.08.040



- [18] Nayl, A. A., Elkhashab, R. A., Badawy, S. M., & El-Khateeb, M. A. (2014). Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. *Arabian Journal of Chemistry, on line pr.* doi:10.1016/j.arabjc.2014.04.001
- [19] Li, J., Shi, P., Wang, Z., Chen, Y., & Chang, C.-C. (2009). A combined recovery process of metals in spent lithium-ion batteries. *Chemosphere, 77*(8), 1132–6. doi:10.1016/j.chemosphere.2009.08.040.
- [20] Xu, J., Thomas, H. R., Francis, R. W., Lum, K. R., Wang, J., & Liang, B. (2008). A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries. *Journal of Power Sources, 177*(2), 512–527. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.11.074.
- [21] Suzuki, T., Nakamura, T., Inoue, Y., Niinae, M., & Shibata, J. (2012). A hydrometallurgical process for the separation of aluminum, cobalt, copper and lithium in acidic sulfate media. *Separation and Purification Technology, 98*, 396–401. doi:10.1016/j.seppur.2012.06.034.
- [22] Nan, J., Han, D., & Zuo, X. (2005). Recovery of metal values from spent lithium-ion batteries with chemical deposition and solvent extraction. *Journal of Power Sources, 152*, 278–284. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.134.
- [23] Dorella, G., & Mansur, M. B. (2007). A study of the separation of cobalt from spent Li-ion battery residues. *Journal of Power Sources, 170*(1), 210–215. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.04.025
- [24] Granata, G., Moscardini, E., Pagnanelli, F., Trabucco, F., & Toro, L. (2012). Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations. *Journal of Power Sources, 206*, 393–401. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.01.115



- [25] Kang, J., Senanayake, G., Sohn, J., & Shin, S. M. (2010). Recovery of cobalt sulfate from spent lithium ion batteries by reductive leaching and solvent extraction with Cyanex 272. *Hydrometallurgy*, 100(3-4), 168–171. doi:10.1016/j.hydromet.2009.10.010
- [26] J. Betancur (2016): *Recuperación de cobalto y litio de baterías ion-litio por métodos no convencionales*. Medellin-Colombia.
- [27] (Barriga, A. Frenay, J. & Patiño, E): *OPTIMIZING OF LIXIVANT AND REDUCTANT ON THE LEACHING OF OXIDIZED COPPER-COBALT ORES*. Iquique-Chile.
- [28] LIU Jun, LI Linyan, XU Shengming, CHI Ruan (2012): *Recovery of copper and cobalt from lowgrade heterogenite with reductive acid leaching method*. Beijin-China.

## 7. ANEXOS

### 7.1. Anexo-A (Condiciones de Operación y Balances Metalúrgicos de los ensayos experimentales)

Tabla 7-1. Condiciones de Operación Prueba-1

<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN: LIXIVIACIÓN</b>	
Porcentaje en sólidos	20%
Velocidad de Agitación	600 rpm
Granulometría	65% -200#
densidad de solución	1.004[g/ml]
Concentración del acido	0.05[M]
Temperatura	60°C
Tiempo de lixiviación	6[h]

Tabla 7-2. Balance Metalúrgico, Prueba-1.

Producto	Peso [g]	Volumen [L]	LEY		Finos Co [g]	% Distribución Co
			(mg/L)	(%)		
Solución		0.404	491		0.198	72.805
Relaves	101.5			0.073	0.074	27.195
Cabeza Calculada.				0.268	0.272	

Tabla 7-3. Condiciones de operación Prueba-2.

<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN: LIXIVIACIÓN</b>	
Porcentaje en sólidos	20%
Velocidad de Agitación	600 rpm
Granulometría	65% -200#
densidad de solución	1.004[g/ml]
Concentración del acido	0.05[M]
Temperatura	60°C
Tiempo de lixiviación	2 [h]

Tabla 7-4. Balance Metalúrgico, Prueba-2.

<b>Producto</b>	<b>Peso [g]</b>	<b>Volumen [L]</b>	<b>LEY</b>		<b>Finos Co [g]</b>	<b>% Distribución Co</b>
			<b>(mg/L)</b>	<b>(%)</b>		
Solución		0.4041	626		0.253	80.348
Relaves	101.43			0.061	0.062	19.652
Cabeza Calculada.				0.310	0.315	

Tabla 7-5. Condiciones de operación prueba-3

<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN: LIXIVIACIÓN</b>	
Porcentaje en sólidos	20%
Velocidad de Agitación	600 rpm
Granulometría	65% -200#
densidad de solución	1.064[g/ml]
Concentración del acido	1 [M]
Temperatura	15°C
Tiempo de lixiviación	6 [h]

Tabla 7-6. Balance Metalúrgico, Prueba-3.

Producto	Peso [g]	Volumen [L]	LEY		Finos Co [g]	% Distribución Co
			(mg/L)	(%)		
Solución		0.38045	360		0.137	73.418
Relaves	101.2			0.049	0.050	26.582
Cabeza Calculada.				0.184	0.187	

Tabla 7-7. Condiciones de operación. Prueba-4

CONDICIONES DE OPERACIÓN: LIXIVIACIÓN	
Porcentaje en sólidos	20%
Velocidad de Agitación	600 rpm
Granulometría	65% -200#
densidad de solución	1.064[g/ml]
Concentración del acido	1 [M]
Temperatura	15°C
Tiempo de lixiviación	2 [h]

Tabla 7-8. Balance Metalúrgico, Prueba-4.

Producto	Peso [g]	Volumen [L]	LEY		Finos Co [g]	% Distribución Co
			(mg/L)	(%)		
Solución		0.40188	761		0.306	91.669
Relaves	106.9			0.026	0.028	8.331
Cabeza Calculada.				0.312	0.334	

Tabla 7-9. Condiciones de operación. Prueba-5.

<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN: LIXIVIACIÓN</b>	
Porcentaje en sólidos	20%
Velocidad de Agitación	600 rpm
Granulometría	65% -200#
densidad de solución	1.064[g/ml]
Concentración del acido	1 [M]
Temperatura	60°C
Tiempo de lixiviación	2 [h]

Tabla 7-10. Balance Metalúrgico, Prueba-5.

<b>Producto</b>	<b>Peso [g]</b>	<b>Volumen [L]</b>	<b>LEY</b>		<b>Finos Co [g]</b>	<b>% Distribución Co</b>
			<b>(mg/L)</b>	<b>(%)</b>		
Solución		0.38233	572		0.219	90.338
Relaves	101.7			0.023	0.023	9.662
Cabeza Calculada.				0.238	0.242	

Tabla 7-11. Condiciones de Operación. Prueba-6.

<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN: LIXIVIACIÓN</b>	
Porcentaje en sólidos	20%
Velocidad de Agitación	600 rpm
Granulometría	65% -200#
densidad de solución	1.004[g/ml]
Concentración del acido	0.05 [M]
Temperatura	15°C
Tiempo de lixiviación	2 [h]

Tabla 7-12. Balance Metalúrgico, Prueba-6.

Producto	Peso [g]	Volumen [L]	LEY		Finos Co [g]	% Distribución Co
			(mg/L)	(%)		
Solución		0.4094	870		0.356	65.797
Relaves	102.86			0.180	0.185	34.203
Cabeza Calculada.				0.526	0.541	

Tabla 7-13. Condiciones de Operación. Prueba-7.

CONDICIONES DE OPERACIÓN: LIXIVIACIÓN	
Porcentaje en sólidos	20%
Velocidad de Agitación	600 rpm
Granulometría	65% -200#
densidad de solución	1.064[g/ml]
Concentración del acido	1 [M]
Temperatura	60°C
Tiempo de lixiviación	6 [h]

Tabla 7-14. Balance Metalúrgico, Prueba-7.

Producto	Peso [g]	Volumen [L]	LEY		Finos Co [g]	% Distribución Co
			(mg/L)	(%)		
Solución		0.399	755		0.301	86.571
Relaves	106.2			0.044	0.047	13.429
Cabeza Calculada.				0.328	0.348	

Tabla 7-15. Condiciones de Operación. Prueba-8.

<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN: LIXIVIACIÓN</b>	
Porcentaje en sólidos	20%
Velocidad de Agitación	600 rpm
Granulometría	65% -200#
densidad de solución	1.004[g/ml]
Concentración del acido	0.05 [M]
Temperatura	15°C
Tiempo de lixiviación	6 [h]

Tabla 7-16. Balance Metalúrgico, Prueba-8.

<b>Producto</b>	<b>Peso [g]</b>	<b>Volumen [L]</b>	<b>LEY</b>		<b>Finos Co [g]</b>	<b>% Distribución Co</b>
			<b>(mg/L)</b>	<b>(%)</b>		
Solución		0.4217	308		0.130	50.557
Relaves	105.85			0.120	0.127	49.443
Cabeza Calculada.				0.243	0.257	

Tabla 7-17. Condiciones de Operación. Prueba-9 (punto central).

<b>CONDICIONES DE OPERACIÓN: LIXIVIACIÓN</b>	
Porcentaje en sólidos	20%
Velocidad de Agitación	600 rpm
Granulometría	65% -200#
densidad de solución	1.033[g/ml]
Concentración del acido	0.525[M]
Temperatura	37.5°C
Tiempo de lixiviación	4 [h]

Tabla 7-18. Balance Metalúrgico, Prueba-9 (Primer punto central), código "M11".

Producto	Peso [g]	Volumen [L]	LEY		Finos Co [g]	% Distribución Co
			(mg/L)	(%)		
Solución		0.40921	533		0.218	87.670
Relaves	105.78			0.029	0.031	12.330
Cabeza Calculada.				0.235	0.249	

Tabla 7-19. Condiciones de Operación. Prueba-10. (Punto central).

CONDICIONES DE OPERACIÓN: LIXIVIACIÓN	
Porcentaje en sólidos	20%
Velocidad de Agitación	600 rpm
Granulometría	65% -200#
densidad de solución	1.033[g/ml]
Concentración del acido	0.525[M]
Temperatura	37.5°C
Tiempo de lixiviación	4 [h]

Tabla 7-20. Balance Metalúrgico, Prueba-10 (Segunda Replica en el centro), código "M12".

Producto	Peso [g]	Volumen [L]	LEY		Finos Co [g]	% Distribución Co
			(mg/L)	(%)		
Solución		0.395	524		0.207	88.633
Relaves	102.1			0.026	0.027	11.367
Cabeza Calculada.				0.229	0.234	



## 7.2. Anexo-B (Determinación de los Efectos)

Para el efecto principal de A (Concentración de Acido) es el promedio del valor de la variable respuesta (% de extracción o recuperación) cuando A está en su nivel superior menos en su nivel inferior.

Efecto principal de A:

$$A = \frac{a + ab + abc + ac}{4} - \frac{I + b + bc + c}{4} \quad (7.1)$$

Efecto principal de B:

$$B = \frac{b + ab + bc + abc}{4} - \frac{I + a + ac + c}{4} \quad (7.2)$$

Efecto principal de C:

$$C = \frac{c + ac + bc + abc}{4} - \frac{I + a + b + ab}{4} \quad (7.3)$$

Para determinar el efecto de la interacción AB, es la diferencia entre los efectos promedio de A con dos niveles de B, por convención a la mitad de esta diferencia se llama la interacción AB, de acuerdo a la siguiente expresión:

$$AB = \frac{abc + ab + c + I - ac - bc - a - b}{4} \quad (7.4)$$

Para las demás interacciones tendremos:

$$AC = \frac{abc + ac + b + I - ab - bc - a - c}{4} \quad (7.5)$$

$$BC = \frac{abc + bc + a + I - b - c - ab - ac}{4} \quad (7.6)$$

La interacción ABC se define como la diferencia promedio entre la interacción AB para los dos diferentes niveles de C, por lo tanto:

$$ABC = \frac{abc - bc - ac + c - ab + b + a - I}{4} \quad (7.7)$$

De acuerdo a las ecuaciones 7.1 hasta la ecuación 7.7. Calcularemos los valores respectivos para los efectos:

$$A = \frac{91.67 + 90.338 + 86.571 + 73.418 - 65.797 - 80.348 - 72.805 - 50.557}{4} = 18.12$$

$$B = \frac{80.348 + 90.338 + 72.805 + 86.571 - 65.797 - 91.669 - 73.418 - 50.557}{4} = 12.16$$

$$C = \frac{50.557 + 73.418 + 72.805 + 86.571 - 65.797 - 91.669 - 80.348 - 90.338}{4} = -11.2$$

$$AB = \frac{86.57 + 90.34 + 50.56 + 65.78 - 73.42 - 72.81 - 91.67 - 80.35}{4} = -6.24$$

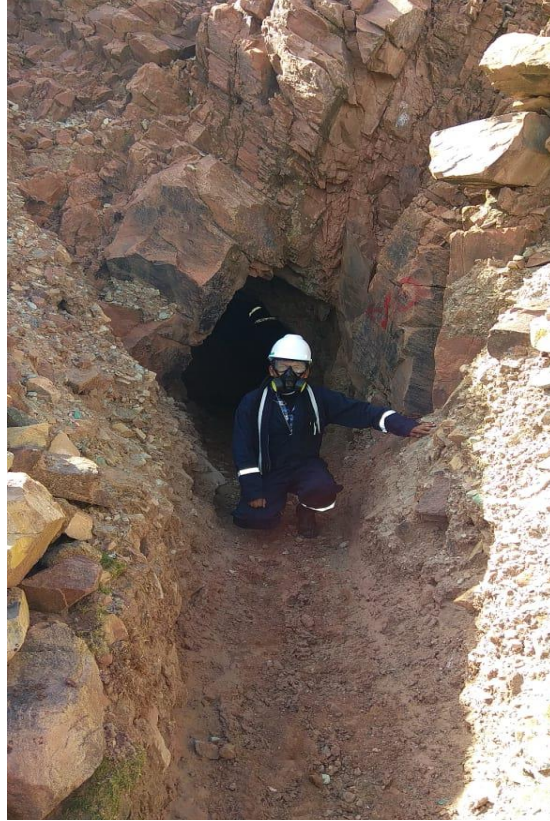
$$AC = \frac{86.57 + 73.42 + 80.35 + 65.797 - 90.34 - 72.805 - 91.67 - 50.557}{4} = 0.19$$

$$BC = \frac{86.57 + 72.81 + 91.67 + 65.78 - 80.35 - 50.56 - 90.34 - 73.42}{4} = 5.55$$

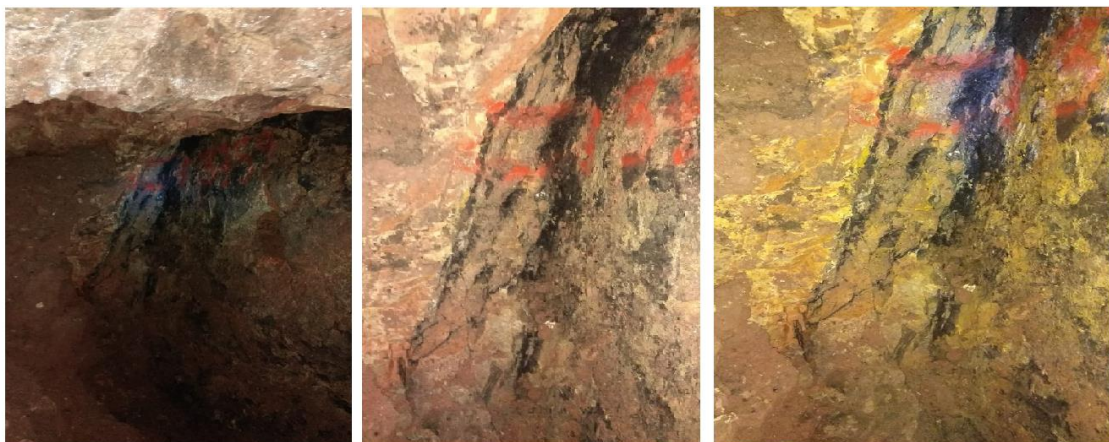
$$ABC = \frac{86.57 - 72.81 - 73.42 + 50.56 - 90.34 + 80.35 + 91.67 - 65.78}{4} = 1.7$$

Notamos que los efectos calculados coinciden con los determinados por el algoritmo de Yates.

### 7.3. Anexo-C (Toma de Muestras de la Mina San Luis)



*Ilustración 7-1. Toma de muestras en la mina San Luis, foto propia en el socavón de la mina.*



*Ilustración 7-2. Vetas de cobalto en el interior mina. (Fuente: Elaboración propia).*

## 7.4. Anexo-D (Espectros Realizados en IGEMA-UMSA)

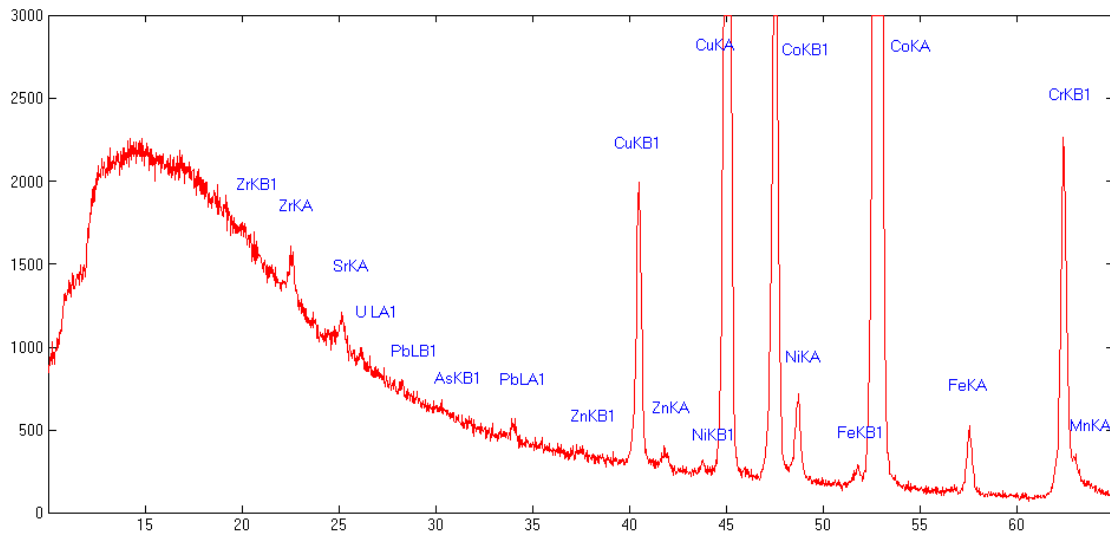


Ilustración 7-3. Espectro de FRX realizado en IGEMA-UMSA (primera muestra de veta).

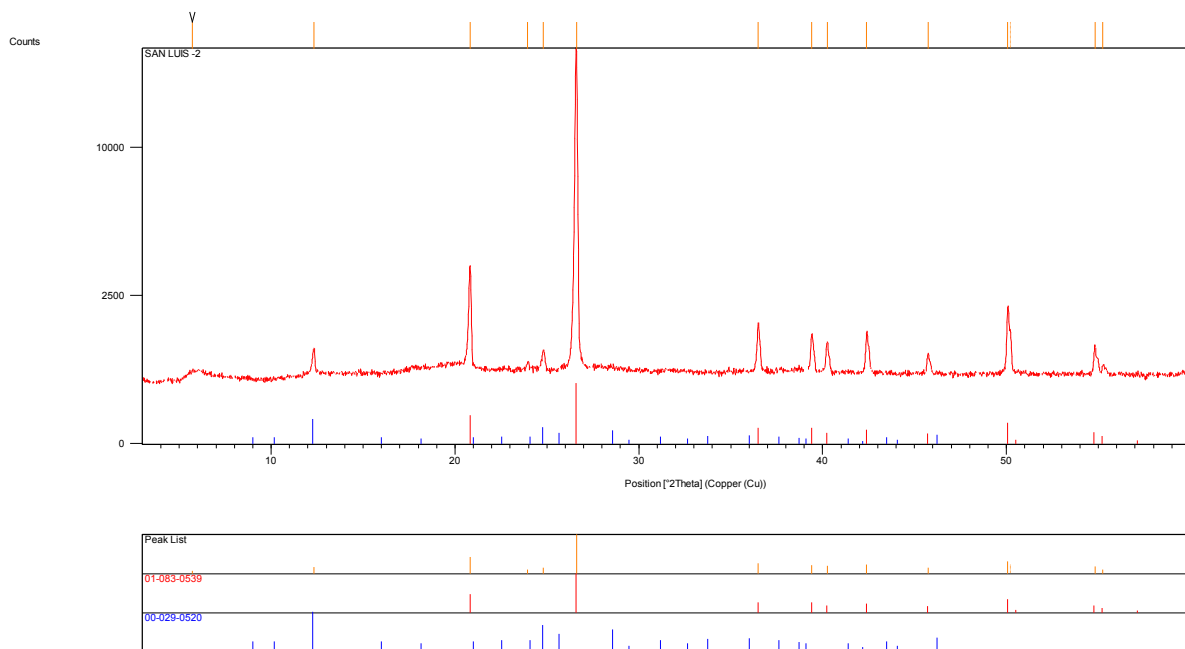


Ilustración 7-4. Espectro de DRX realizado en IGEMA-UMSA (primera muestra de veta).

- 1 01-083-0539 Quartz Si O<sub>2</sub>
- 2 00-029-0520 Cobaltzippeite Co<sub>2</sub> (UO<sub>2</sub>)<sub>6</sub> (S O<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (OH)<sub>10</sub>\*16 H<sub>2</sub> O

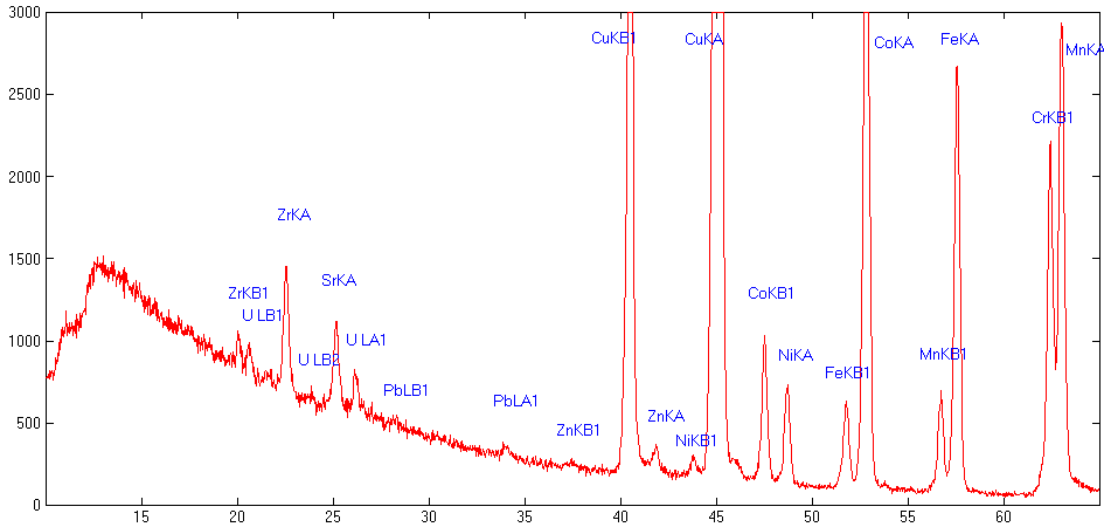


Ilustración 7-5. Espectro de FRX realizado en IGEMA-UMSA (segunda muestra de veta).

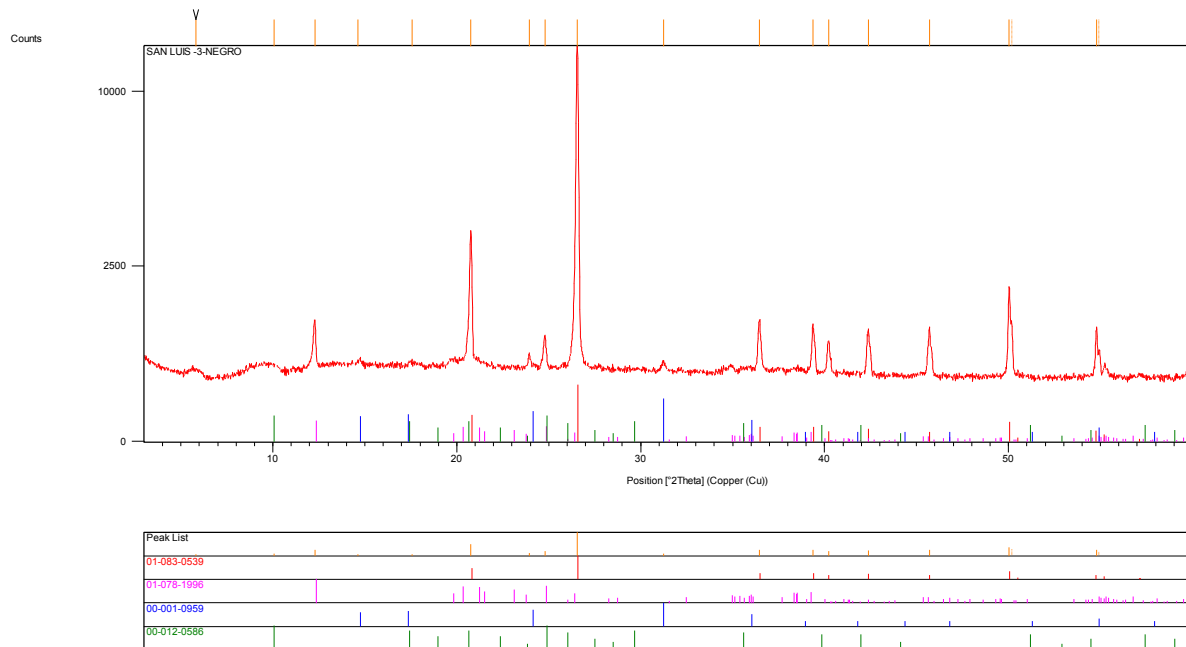


Ilustración 7-6. Espectro de DRX realizado en IGEMA-UMSA (segunda muestra de veta).

1	01-083-0539	Quartz	Si O <sub>2</sub>
2	01-078-1996	Kaolinite	Al <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) (OH) <sub>4</sub>
3	00-001-0959	Malachite	Cu C O <sub>3</sub> * Cu (OH) <sub>2</sub>
4	00-012-0586	Metakirchheimerite	Co (UO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> *8 H <sub>2</sub> O



*Ilustración 7-7. Caracterización de las muestras por FRX y DRX. Realizado en IGEMA-UMSA*

## 7.5. Anexo-E (Muestras analizadas en los laboratorios en YLB, por las técnicas DRX, SEM-EDS, ICP)

Condiciones de operación del difractor de rayos X:

<b>Marca</b>	Brunker; Model: D8 Advance
<b>Angulo de barrido</b>	$2\theta_{\text{inicial}} = 10^\circ$ hasta $2\theta_{\text{final}} = 70^\circ$
<b>Fuente de radiación</b>	Cu(1.5418 Å)
<b>Voltaje</b>	35kV corriente: 30mA
<b>Tamaño de paso</b>	0.02042°
<b>Tiempo de paso</b>	0.2 s
<b>Software</b>	Difrac. Eva V 3.2
<b>Base de datos</b>	PDF-2

### ➤ MUESTRA “M-0” MAPEO PARA LA PRIMERA REGION

Análisis realizado por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersa (EDS), en dos regiones para identificar los elementos presentes.



REGION-1:

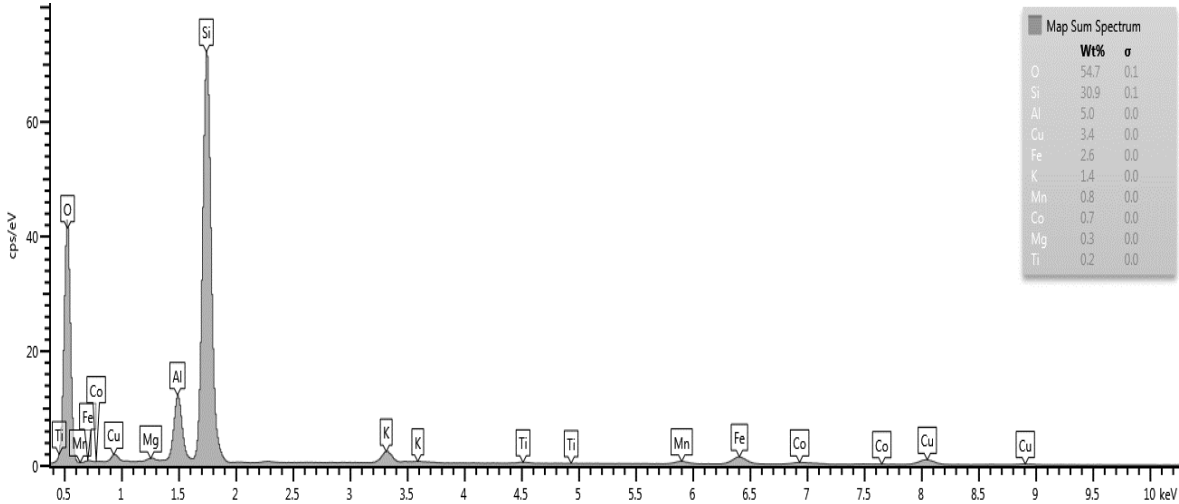


Ilustración 7-8. Análisis realizado por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersa. Region-1.

➤ Mapeo general para la identificación de elementos presentes:

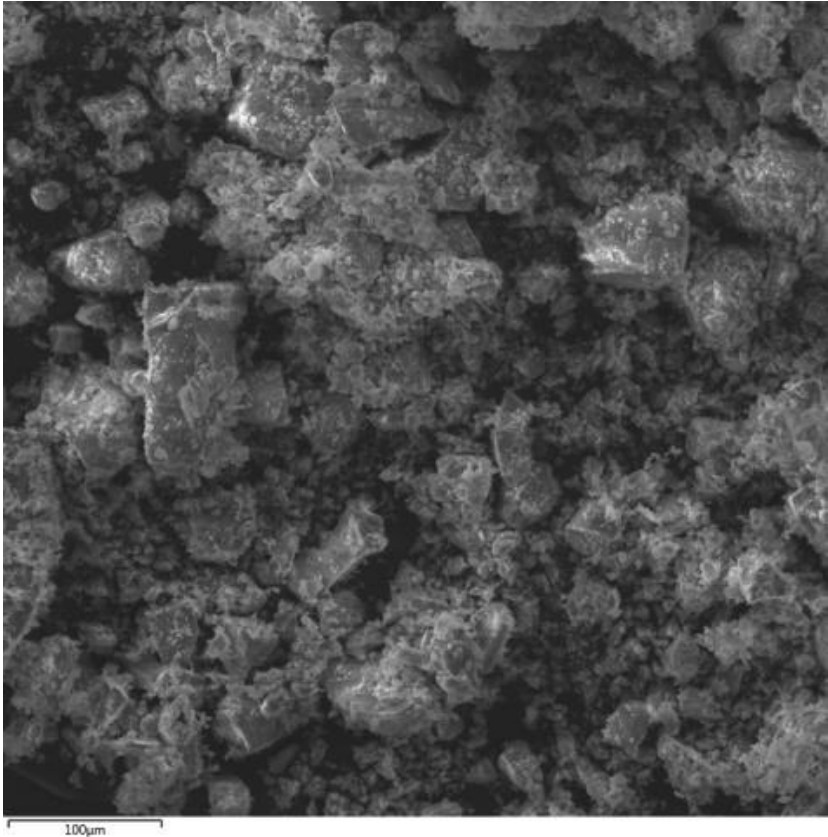
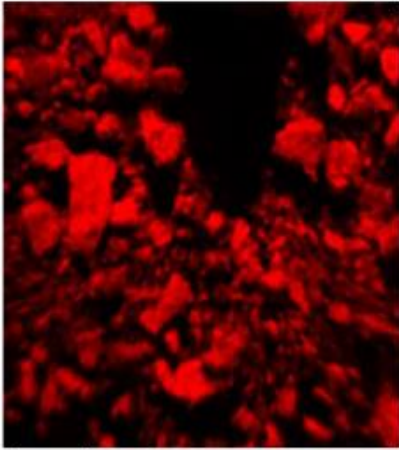


Ilustración 7-9. Micrografía de la región seleccionada para el primer mapeo.

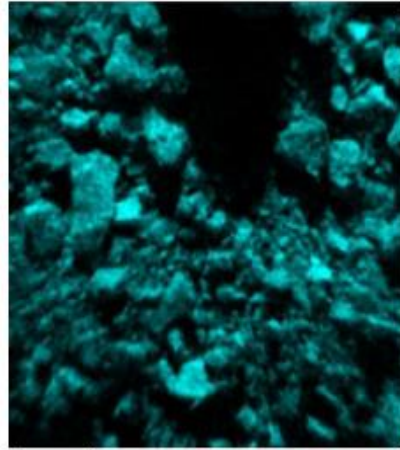


Si K $\alpha$ 1



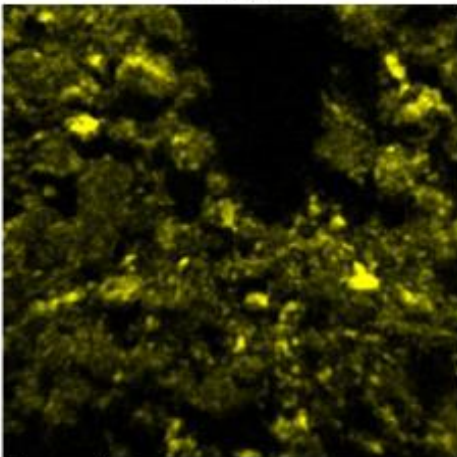
100  $\mu$ m

O K $\alpha$ 1



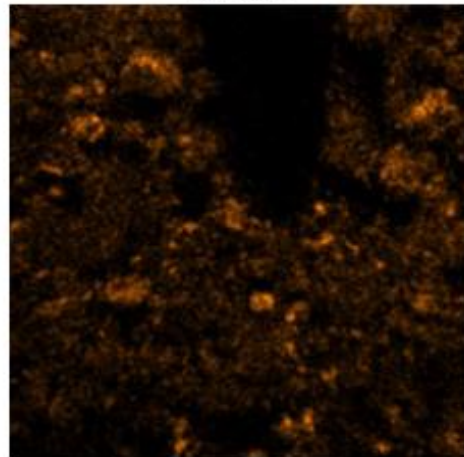
100  $\mu$ m

Al K $\alpha$ 1



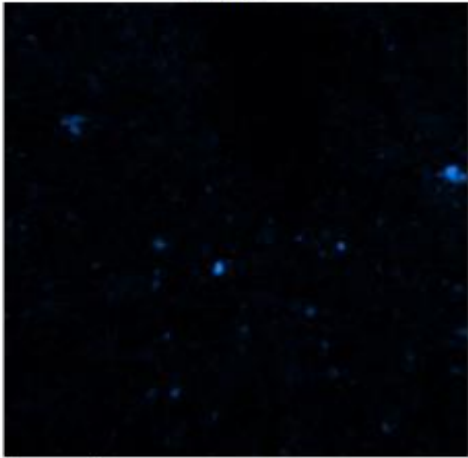
100  $\mu$ m

K K $\alpha$ 1



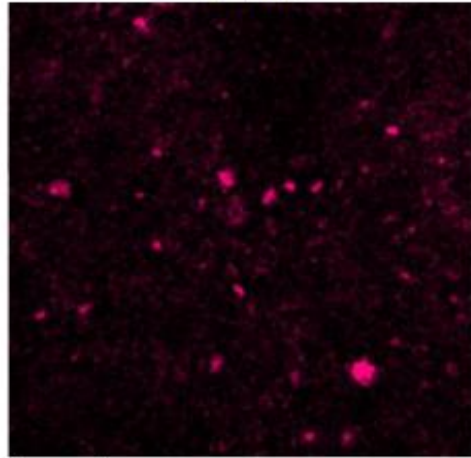
100  $\mu$ m

Fe K $\alpha$ 1



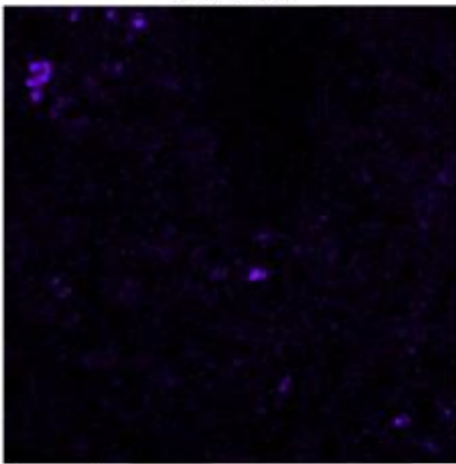
100  $\mu$ m

Cu K $\alpha$ 1



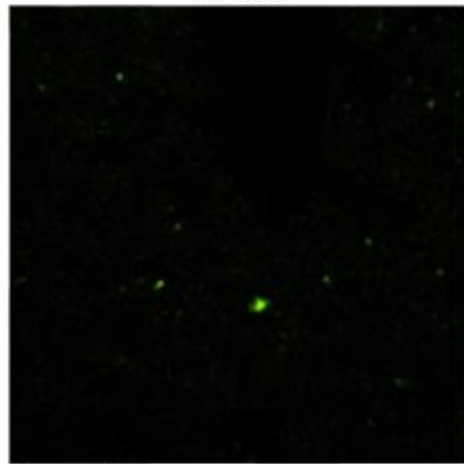
100  $\mu$ m

Co K $\alpha$ 1

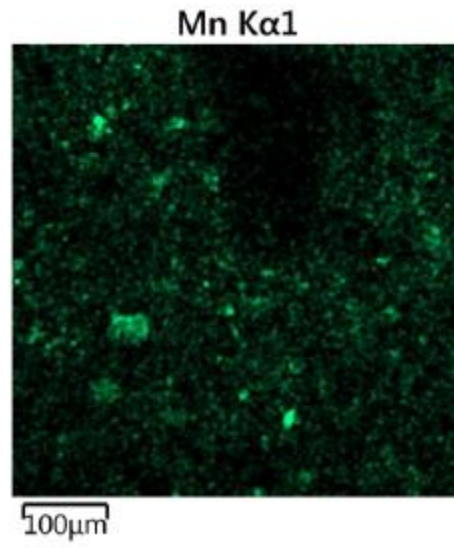
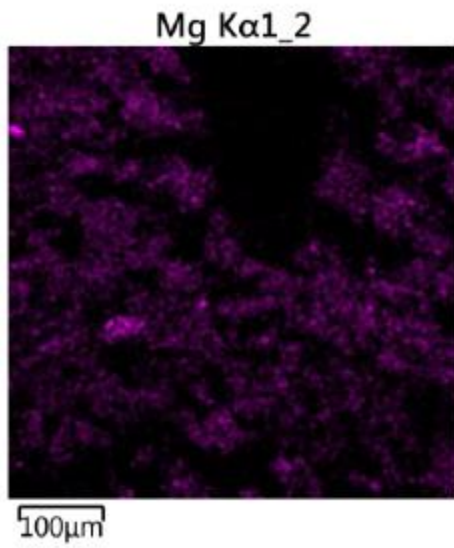


100  $\mu$ m

Ti K $\alpha$ 1



100  $\mu$ m



REGION-2:

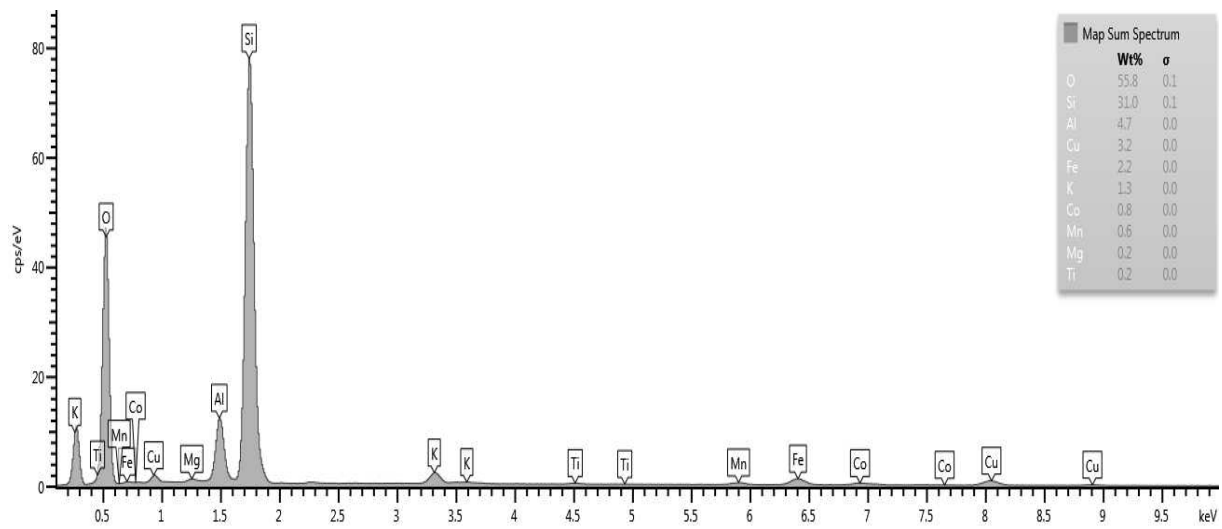
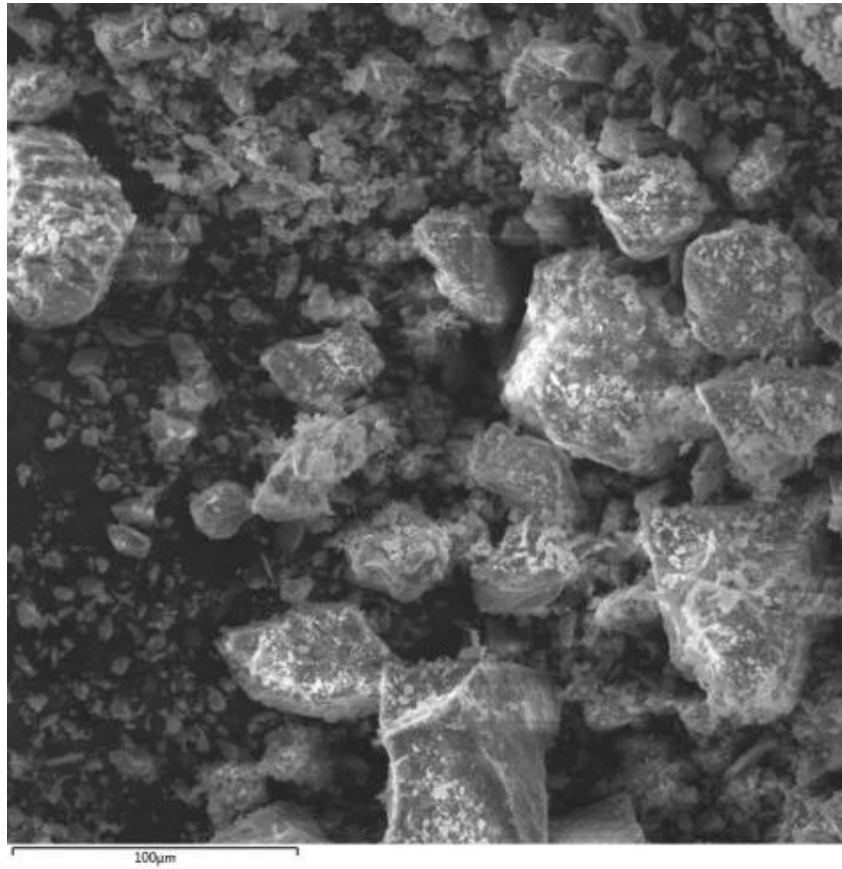
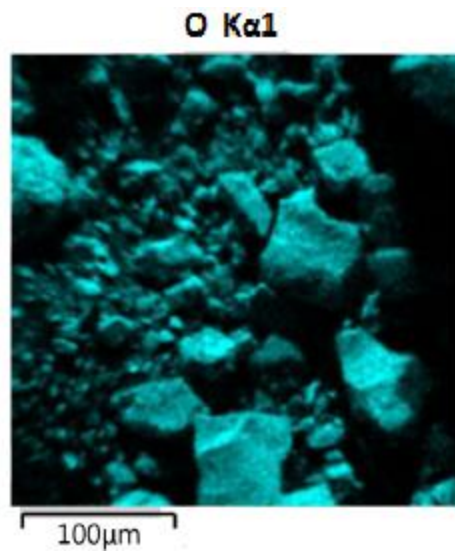
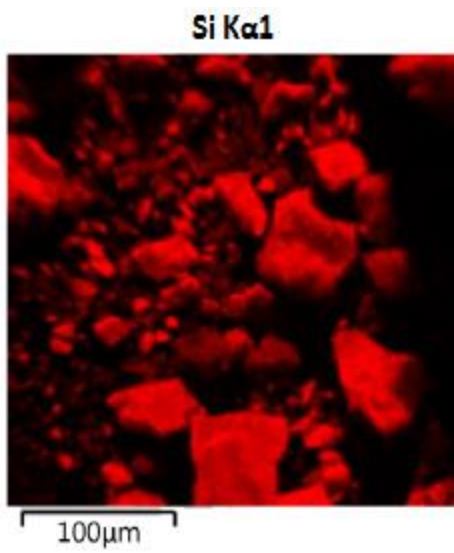


Ilustración 7-10. Análisis realizado por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersa. Region-2.

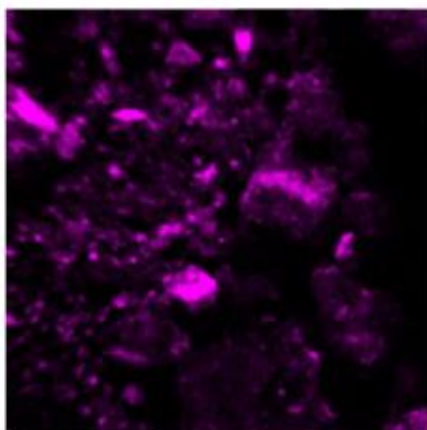


*Ilustración 7-11. Micrografía de la región seleccionada para el segundo mapeo.*



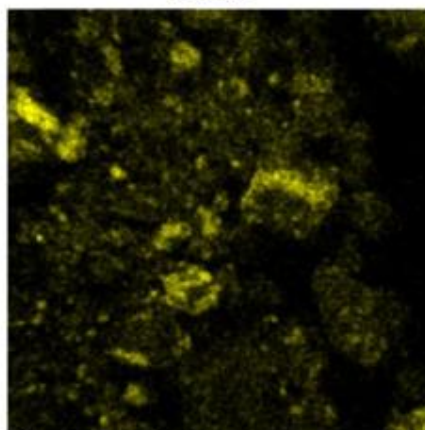


Al K $\alpha$ 1



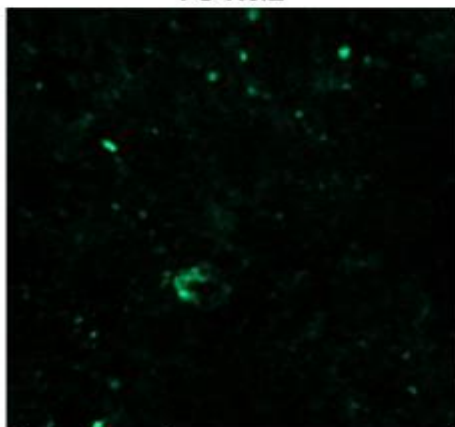
100  $\mu$ m

K K $\alpha$ 1



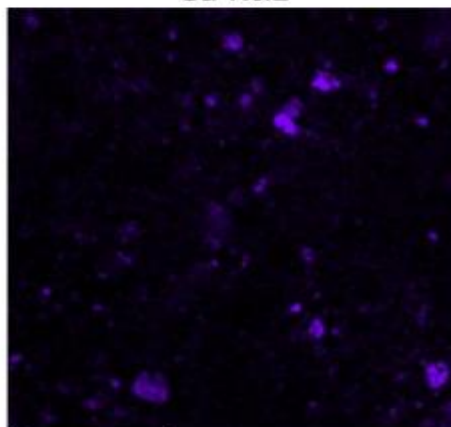
100  $\mu$ m

Fe K $\alpha$ 1



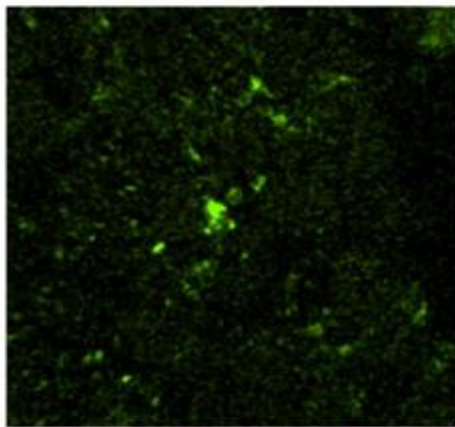
100  $\mu$ m

Cu K $\alpha$ 1



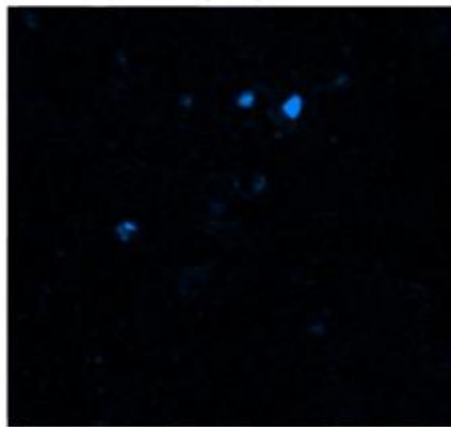
100  $\mu$ m

Mn K $\alpha$ 1

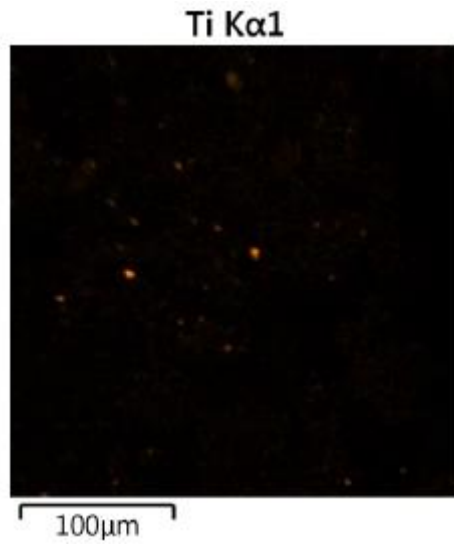


100  $\mu$ m

Co K $\alpha$ 1



100  $\mu$ m



ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE FASES POR DRX:

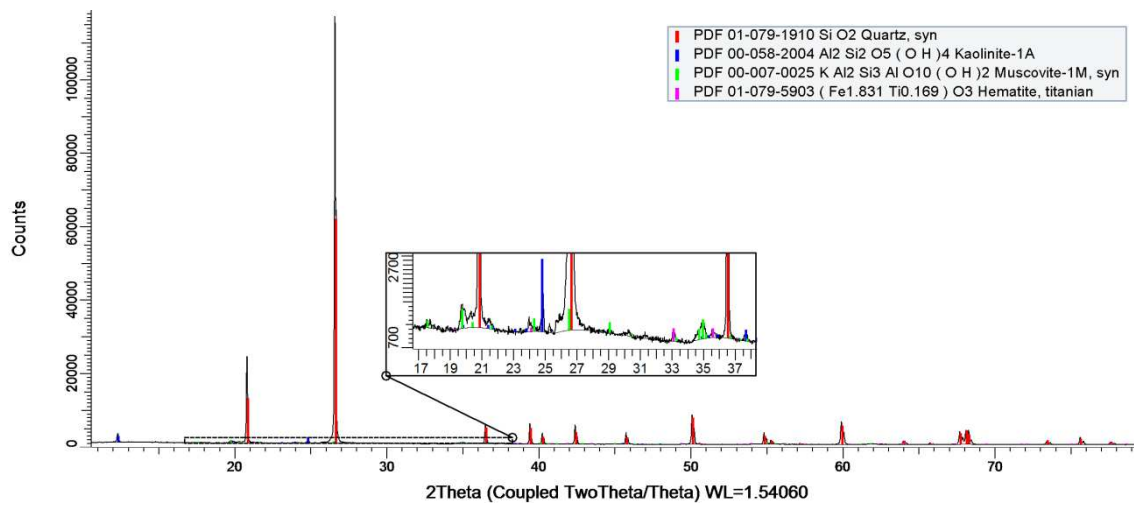


Ilustración 7-12. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra "M-0".

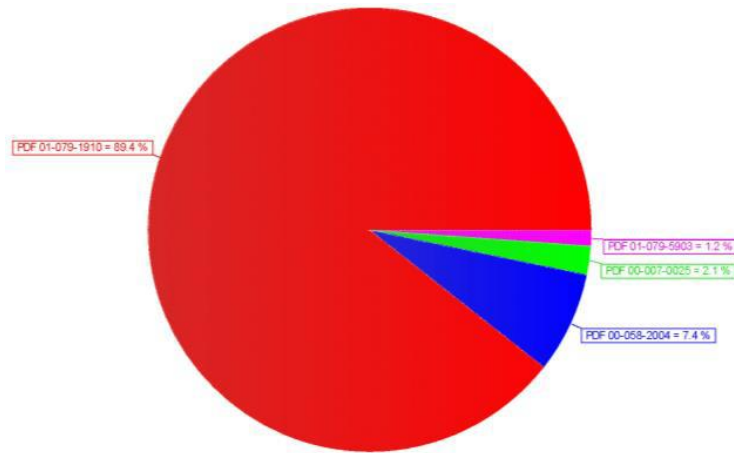
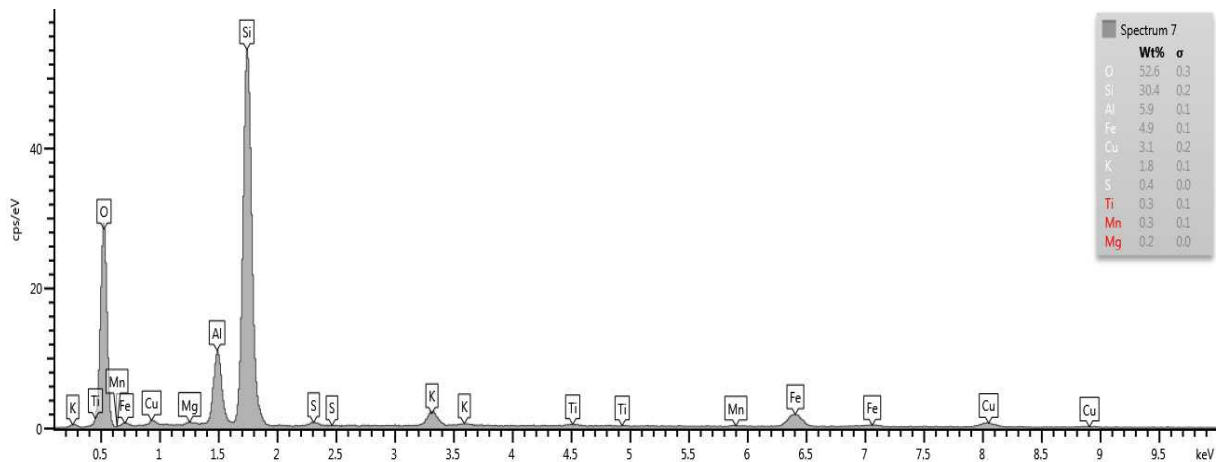


Ilustración 7-13. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-0".

Para las siguientes muestras, las cuales son los residuos sólidos luego de la lixiviación (Colas) se realizó un análisis por EDS en dos regiones diferentes, así mismo se realizó el análisis por DRX con la respectiva identificación de fases.

➤ MUESTRA “M-1-C”



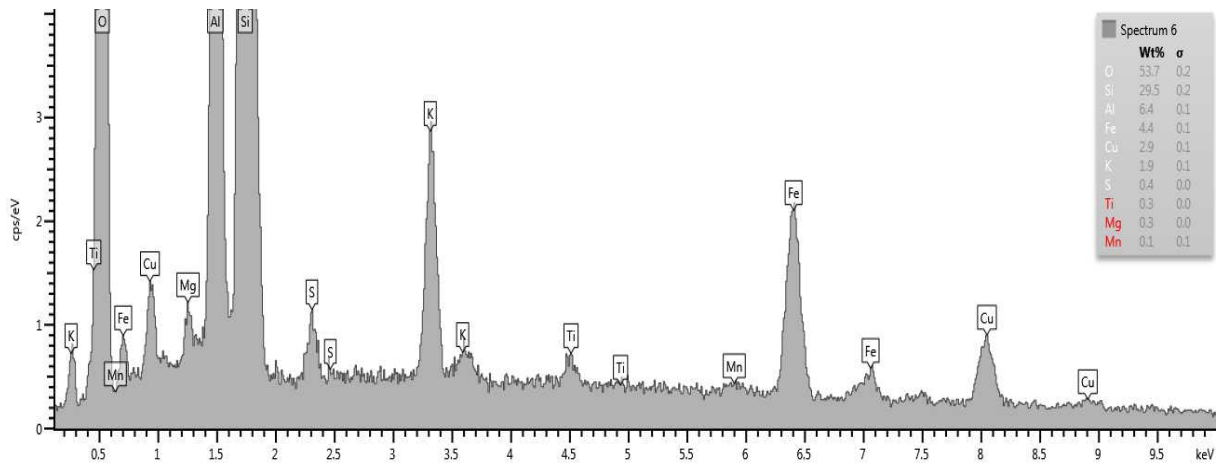


Ilustración 7-14. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-1-C".

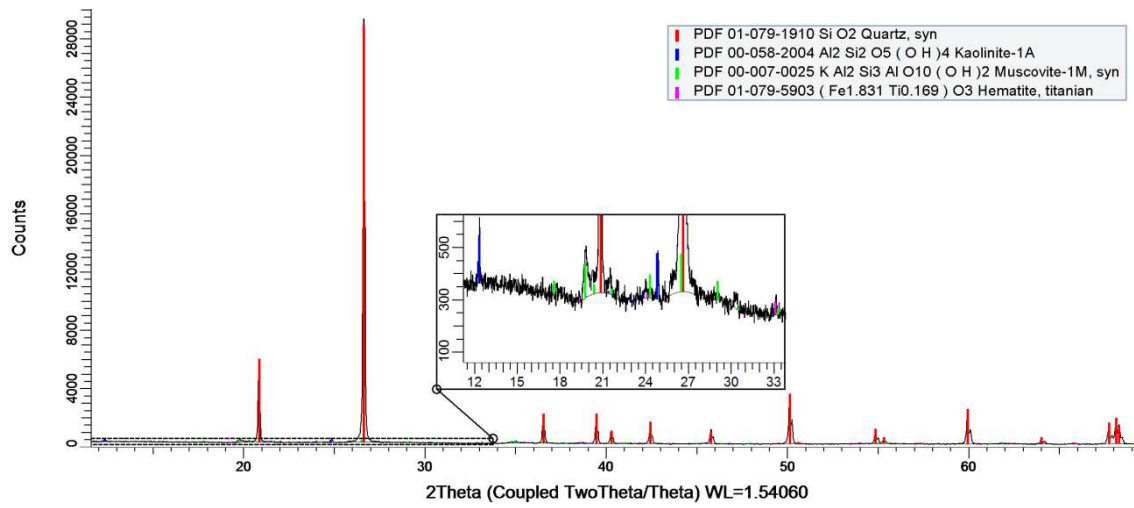


Ilustración 7-15. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra "M-1-C".

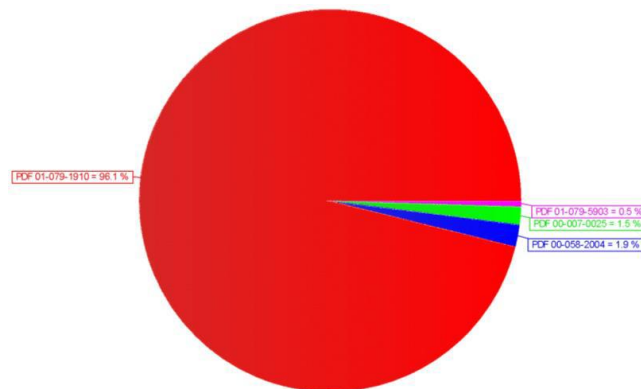


Ilustración 7-16. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-1-C".



➤ MUESTRA “M-2-C”

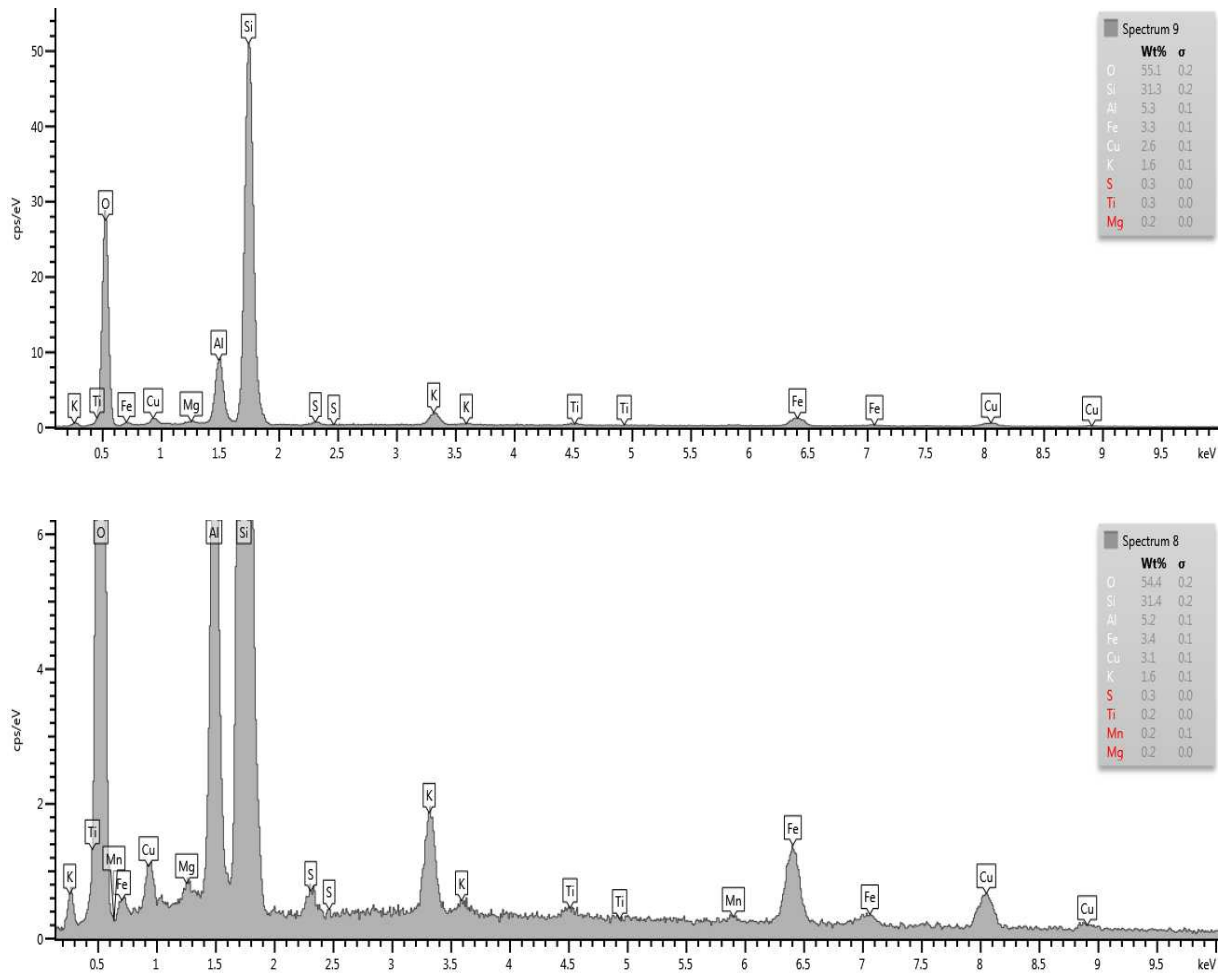


Ilustración 7-17. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-2-C".

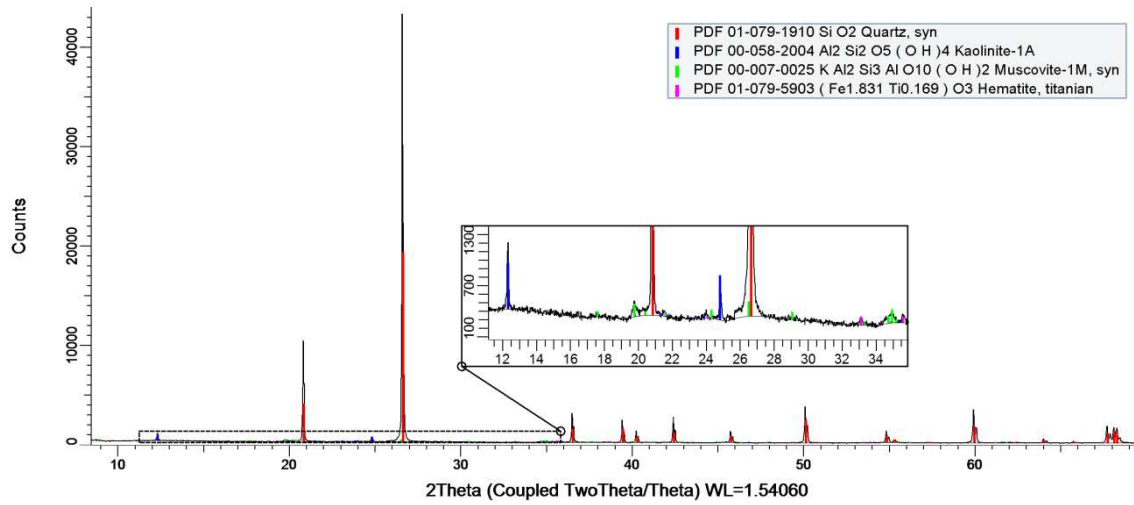


Ilustración 7-18. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra “M-2-C”.

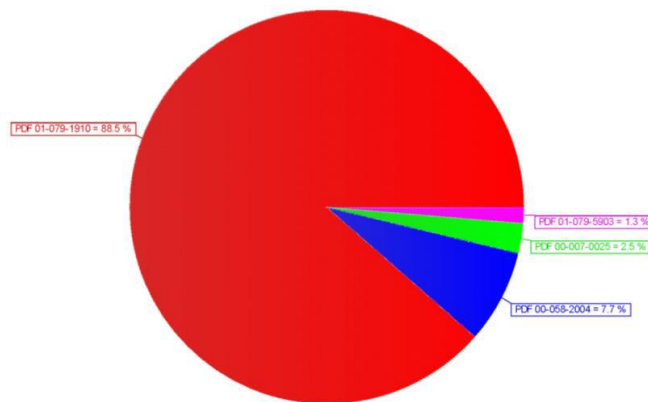


Ilustración 7-19. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra “M-2-C”.

➤ MUESTRA “M-3-C”

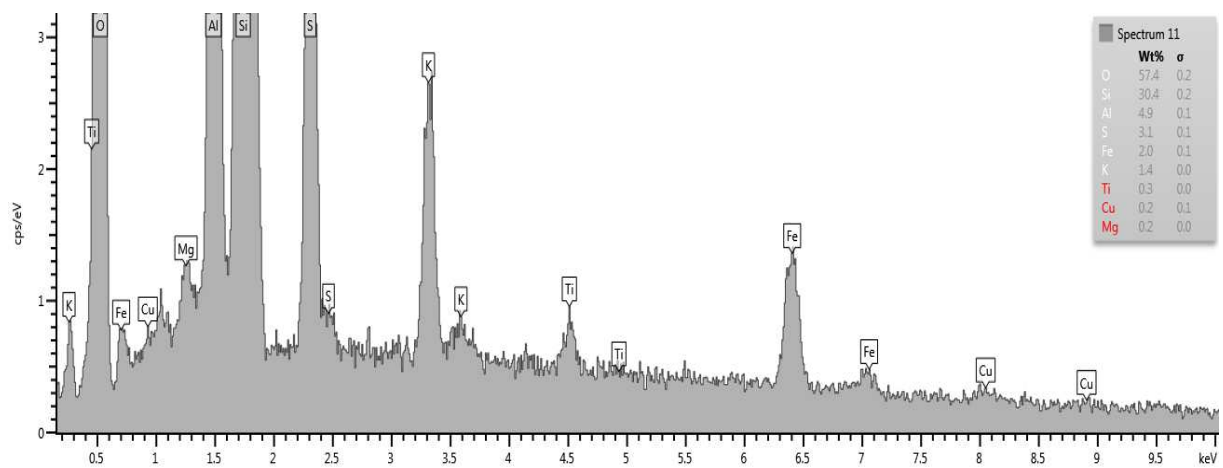
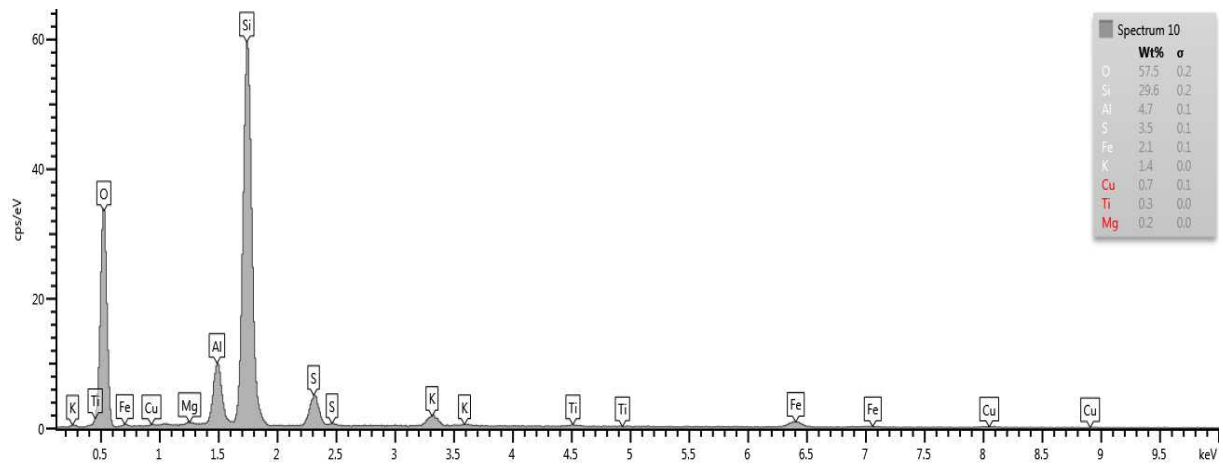


Ilustración 7-20. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-3-C".

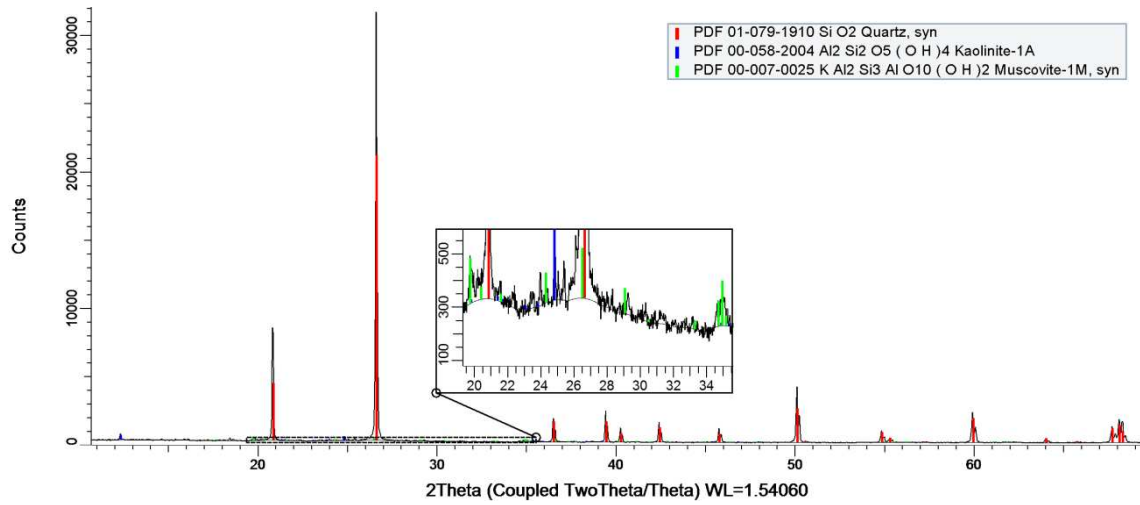


Ilustración 7-21. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra "M-3-C".

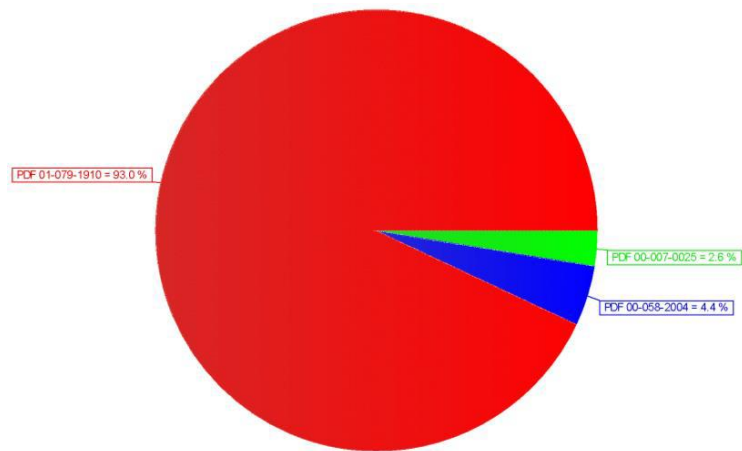


Ilustración 7-22. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-3-C".

➤ MUESTRA "M-4-C"

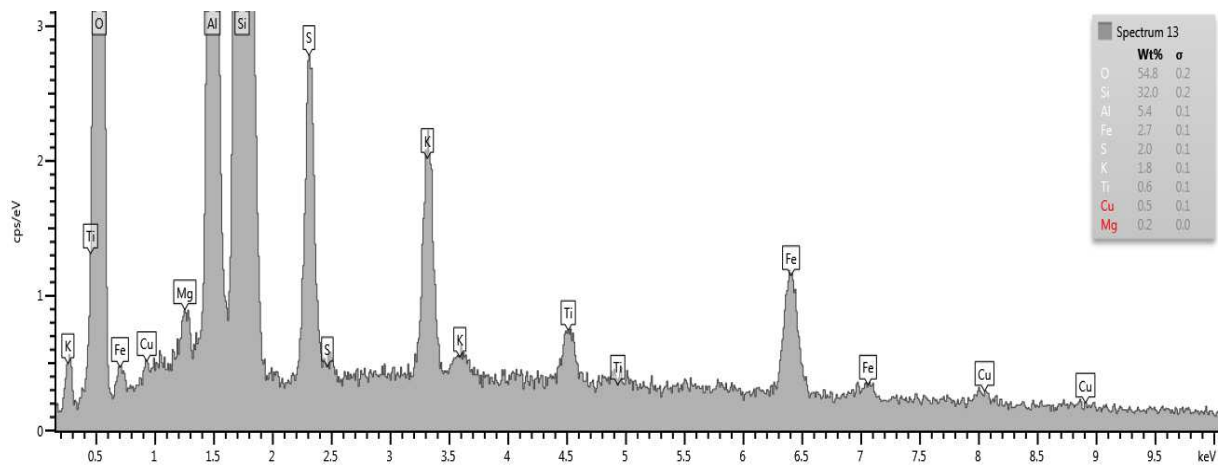
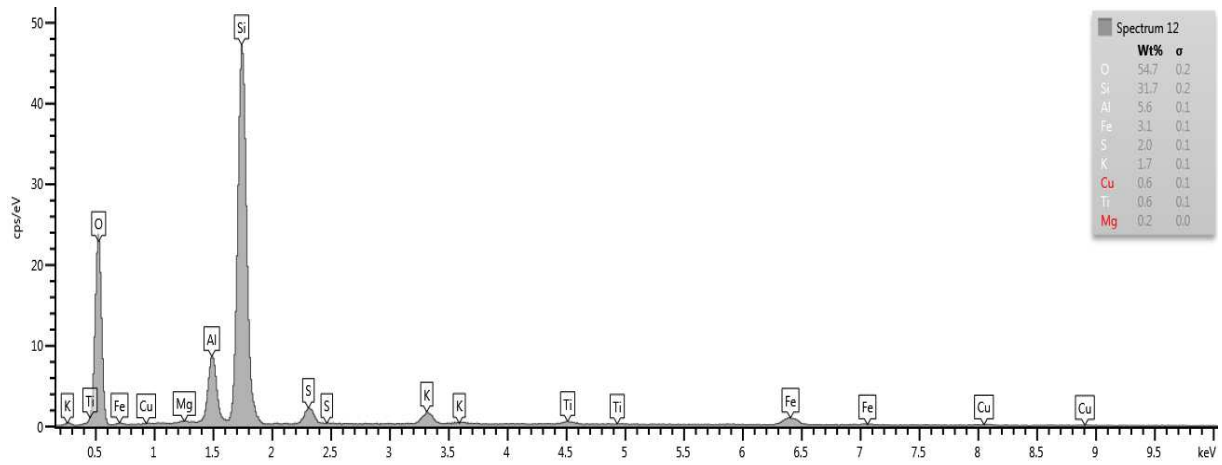


Ilustración 7-23. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-4-C".

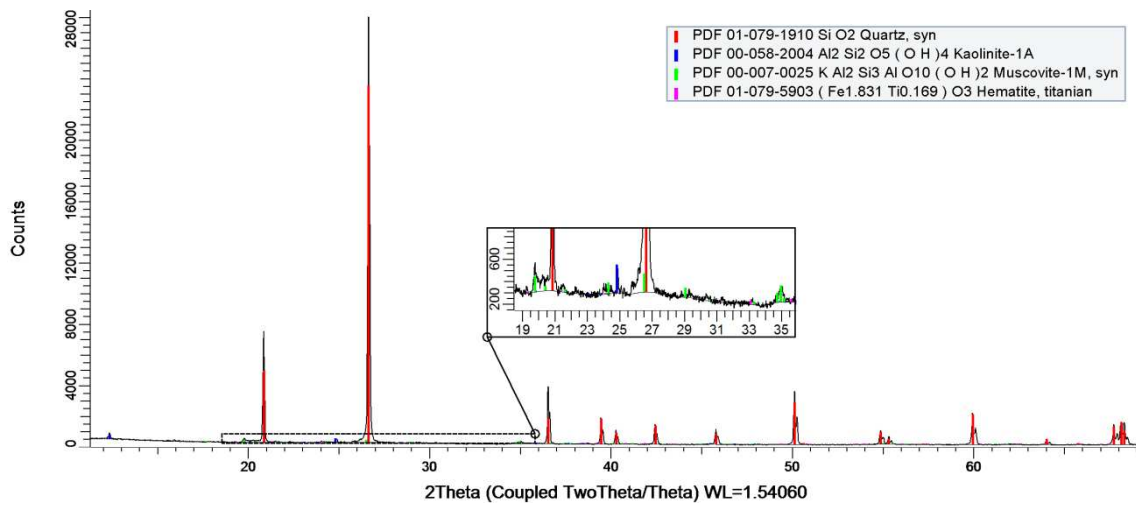


Ilustración 7-24. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra "M-4-C".

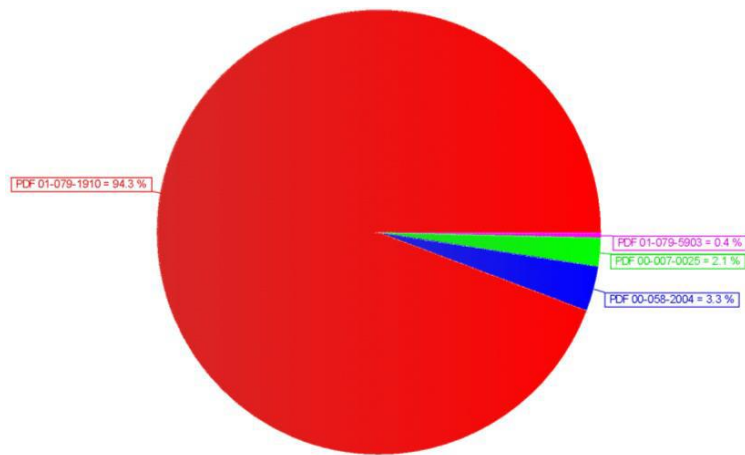
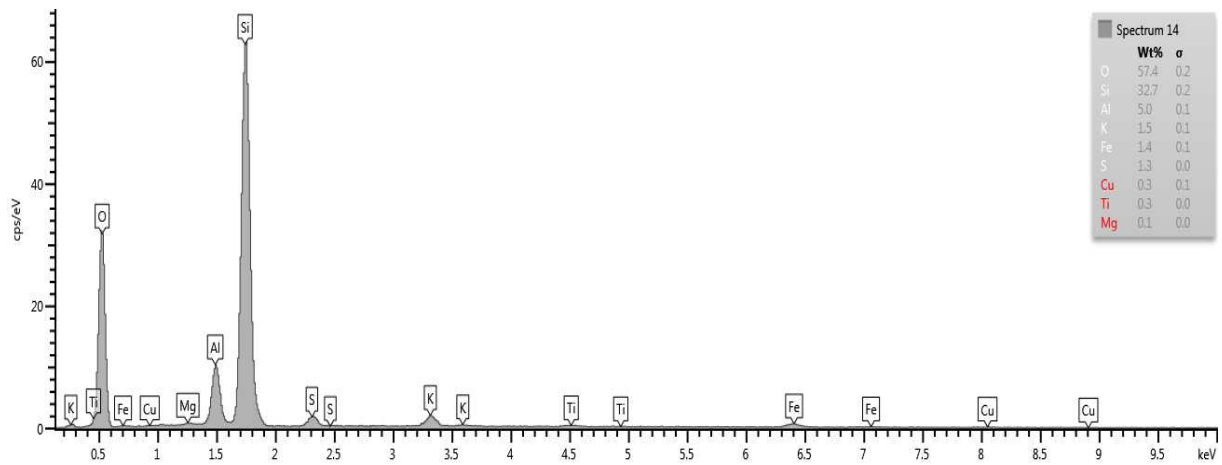


Ilustración 7-25. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-4-C".

➤ MUESTRA "M-5-C"



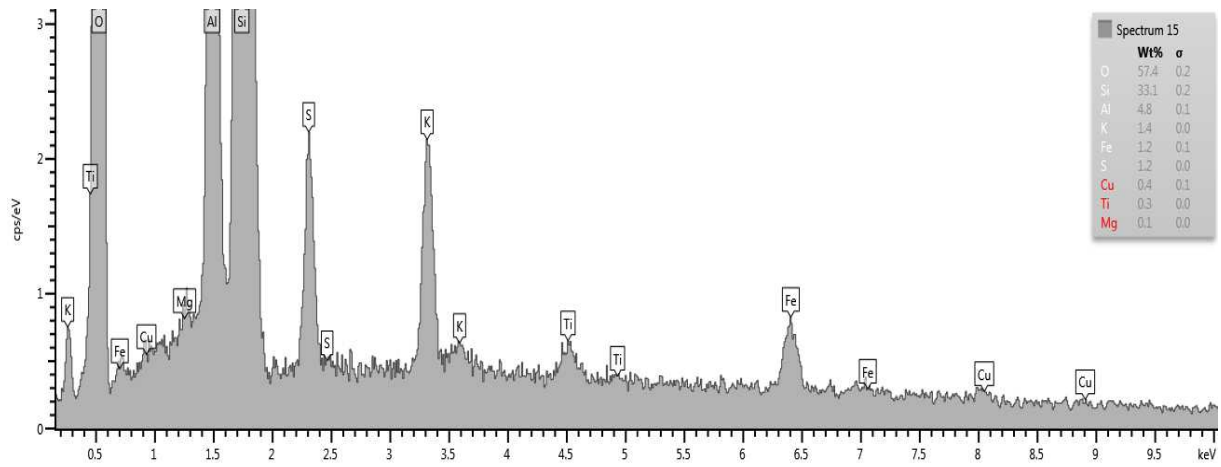


Ilustración 7-26. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-5-C".

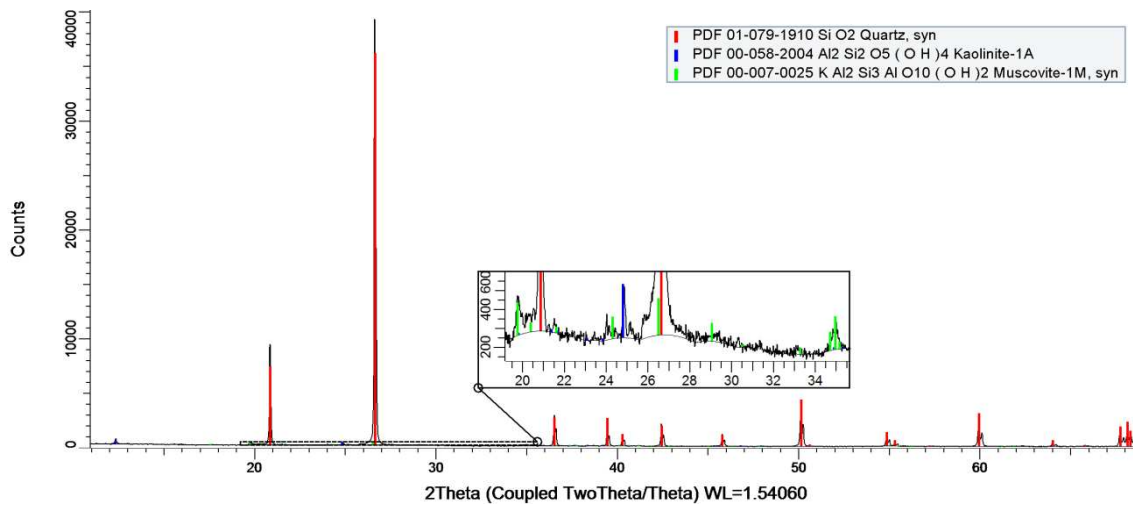


Ilustración 7-27. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra "M-5-C".

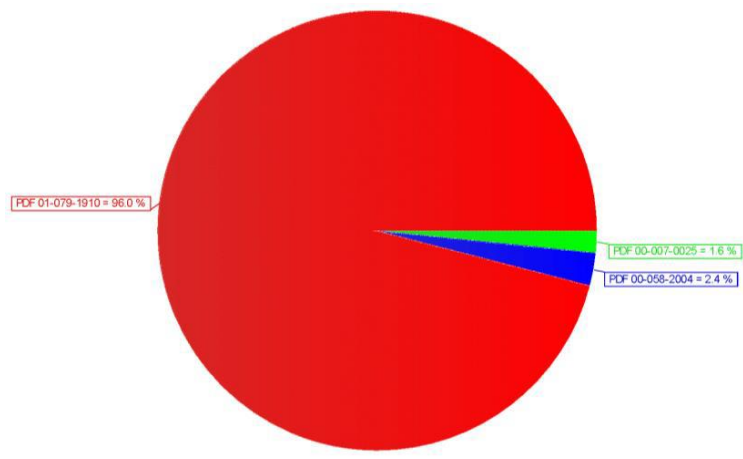
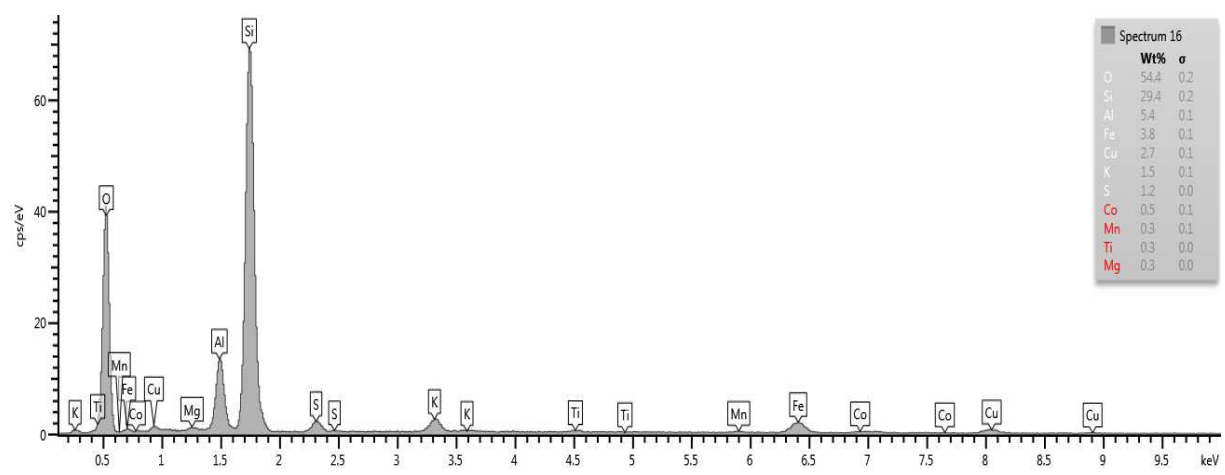


Ilustración 7-28. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-5-C".

➤ MUESTRA "M-6-C"





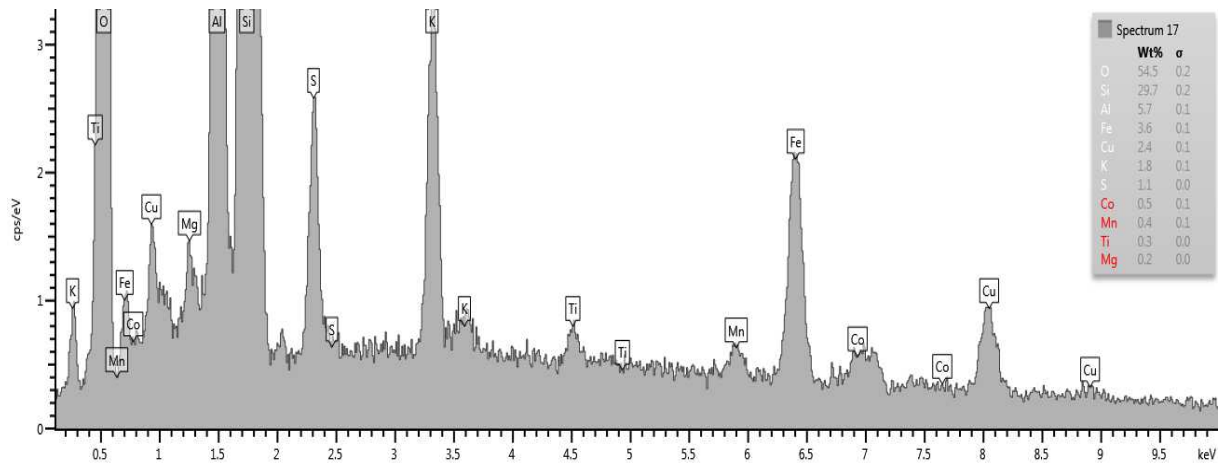


Ilustración 7-29. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-6-C".

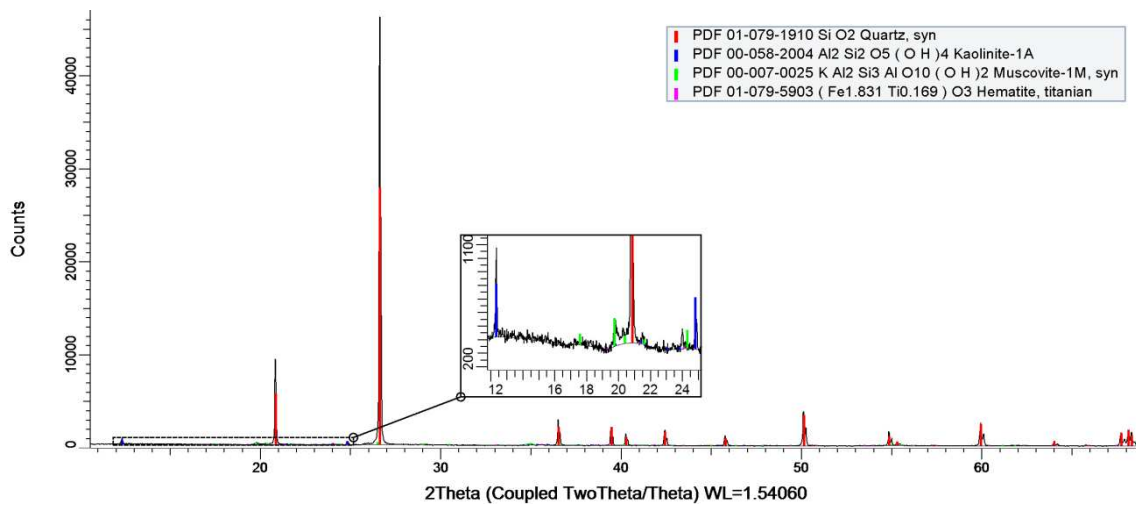


Ilustración 7-30. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra "M-6-C".

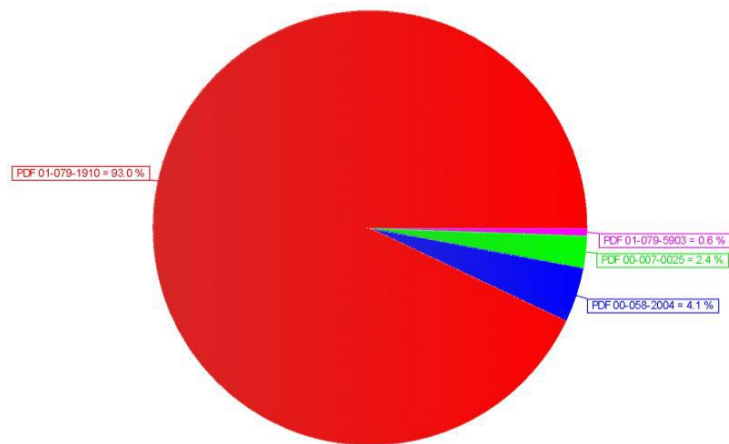
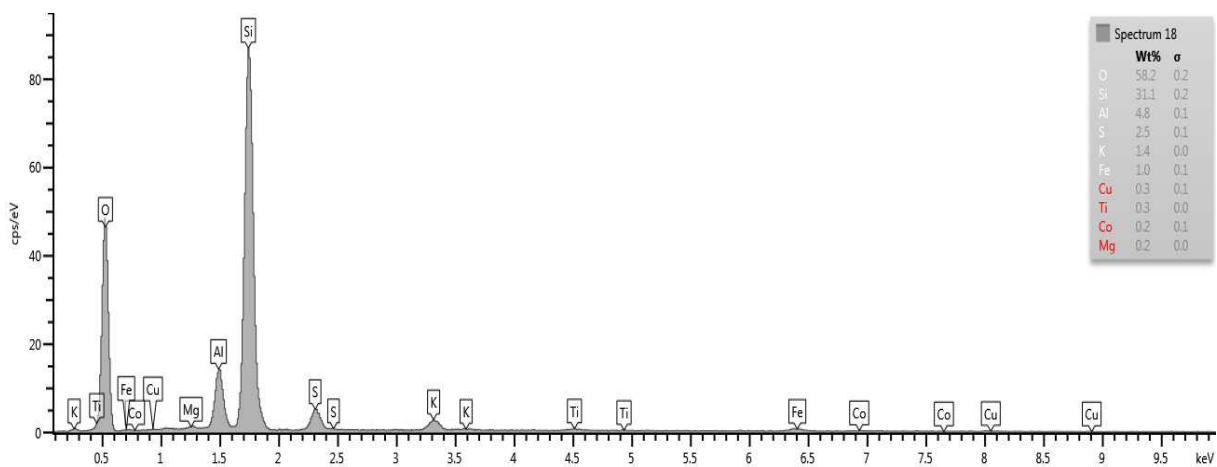


Ilustración 7-31. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-6-C".

➤ MUESTRA "M-7-C"



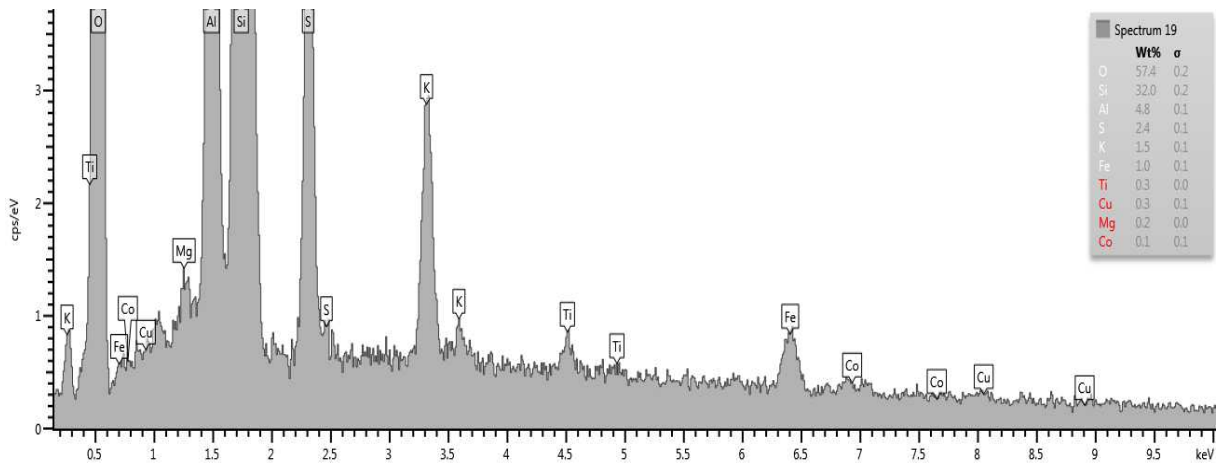


Ilustración 7-32. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-7-C".

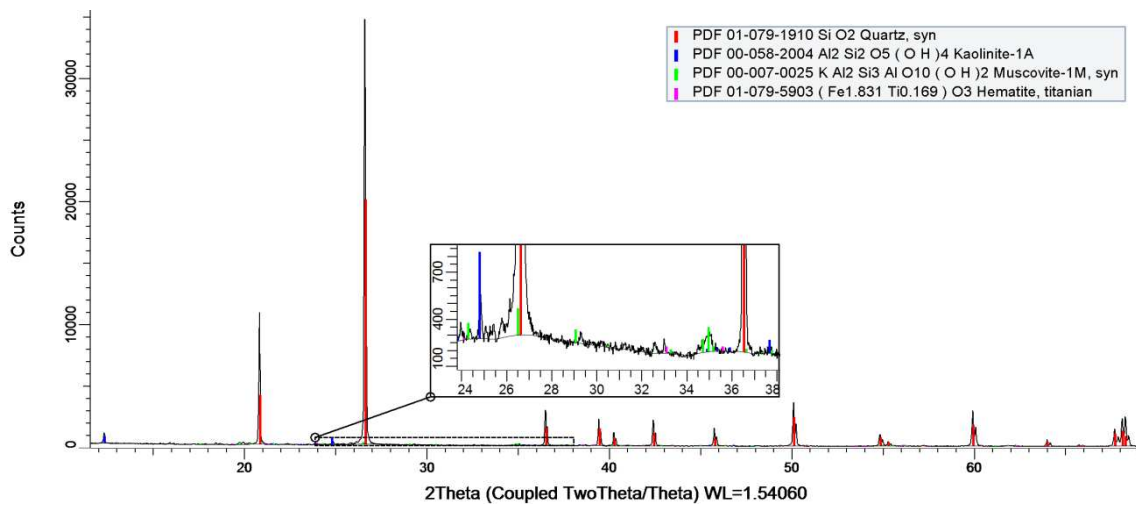


Ilustración 7-33. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra "M-7-C".

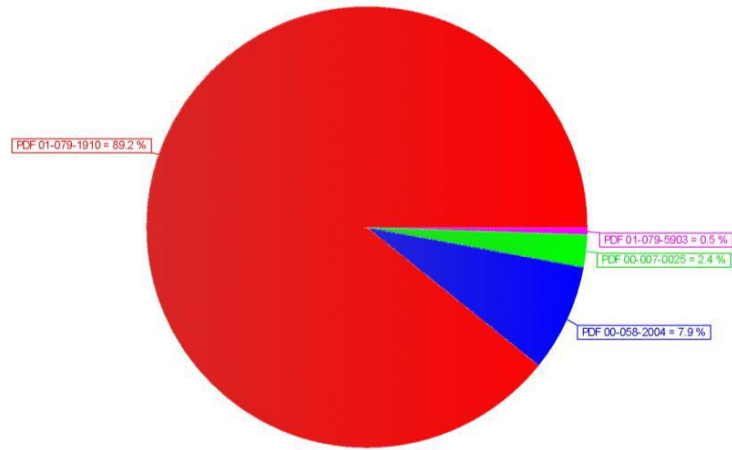
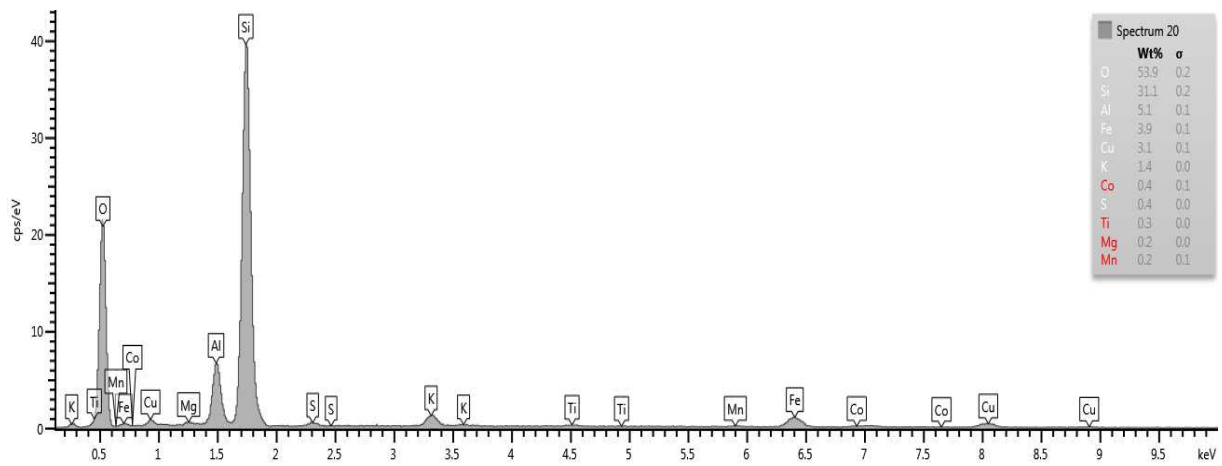


Ilustración 7-34. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-7-C".

➤ MUESTRA "M-8-C"



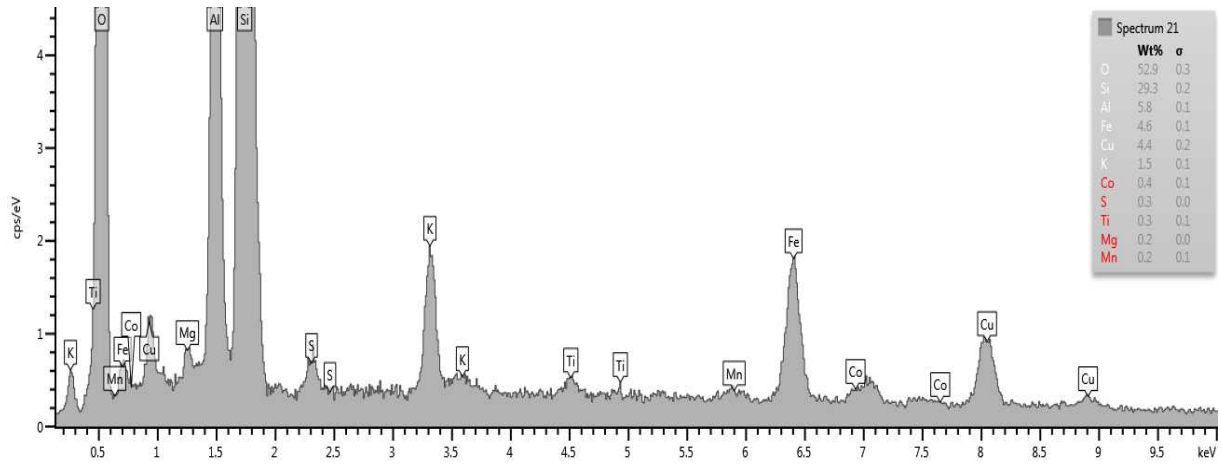


Ilustración 7-35. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "M-8-C".

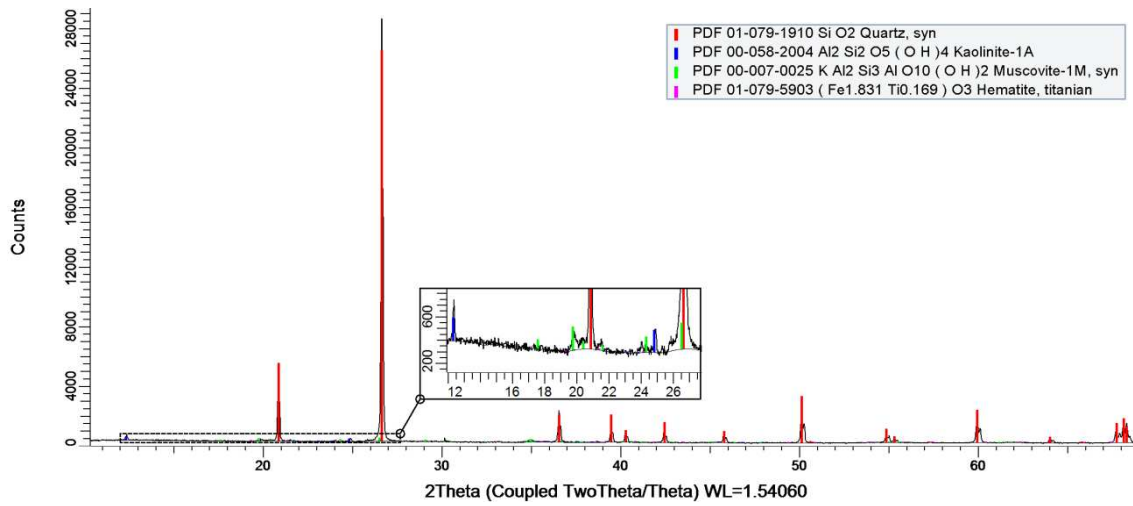


Ilustración 7-36. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra "M-8-C".

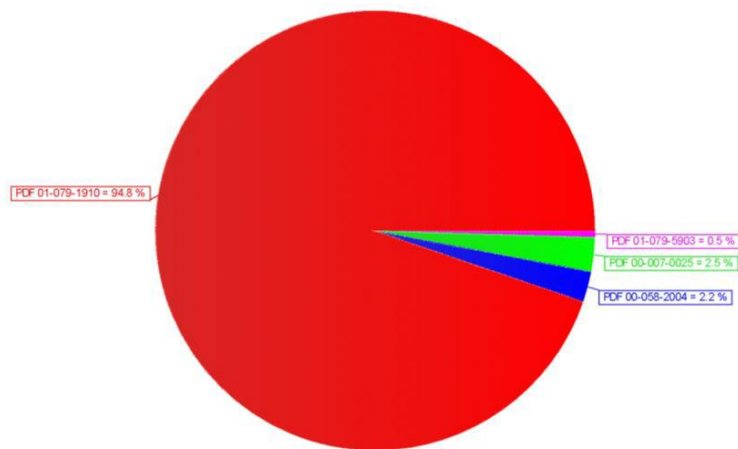
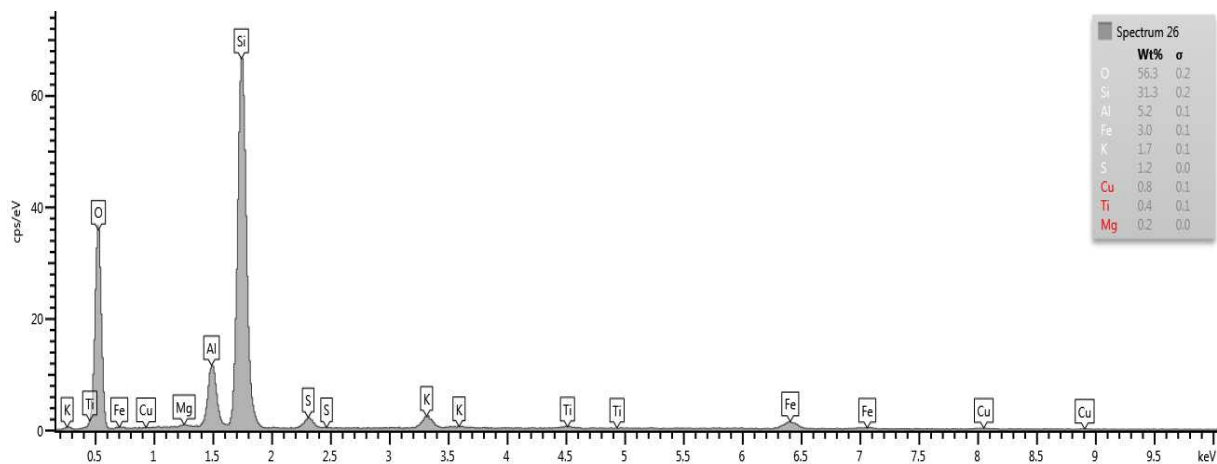


Ilustración 7-37. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "M-8-C".

Para la determinación del error del experimento se tomaron dos puntos centrales, de la misma manera se enviaron a un análisis de los residuos sólidos de dichas pruebas, con los siguientes resultados:

➤ PRIMER PUNTO CENTRAL



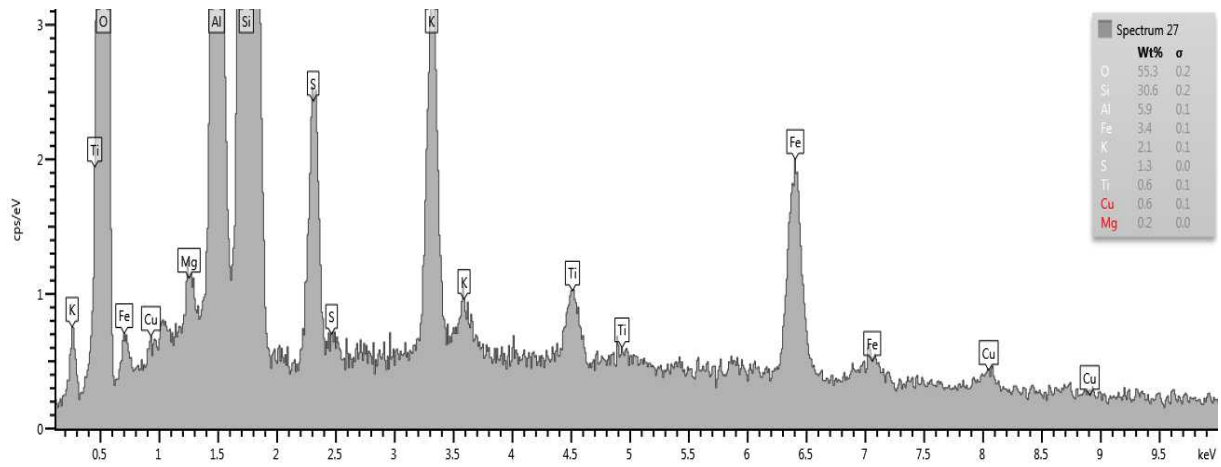


Ilustración 7-38. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "Primer Punto Central del Experimento".

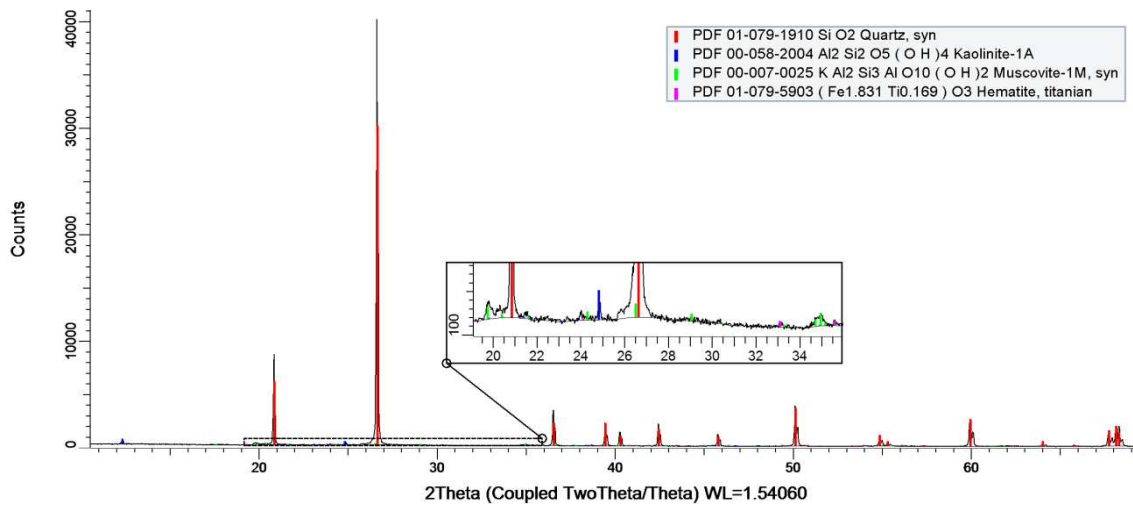


Ilustración 7-39. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra "Primer punto central del Experimento".

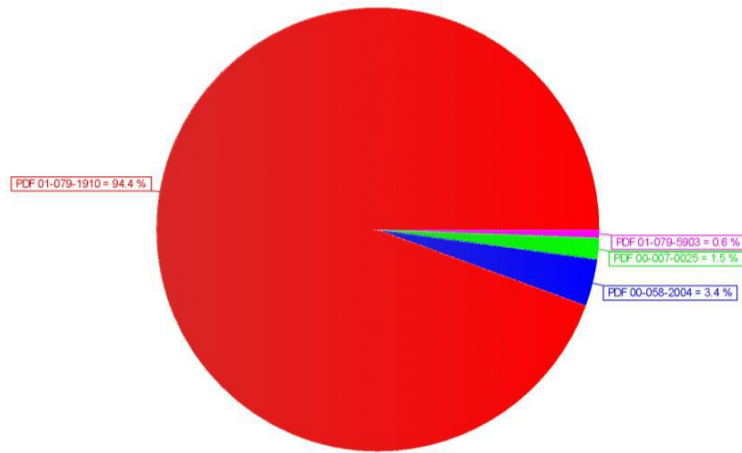
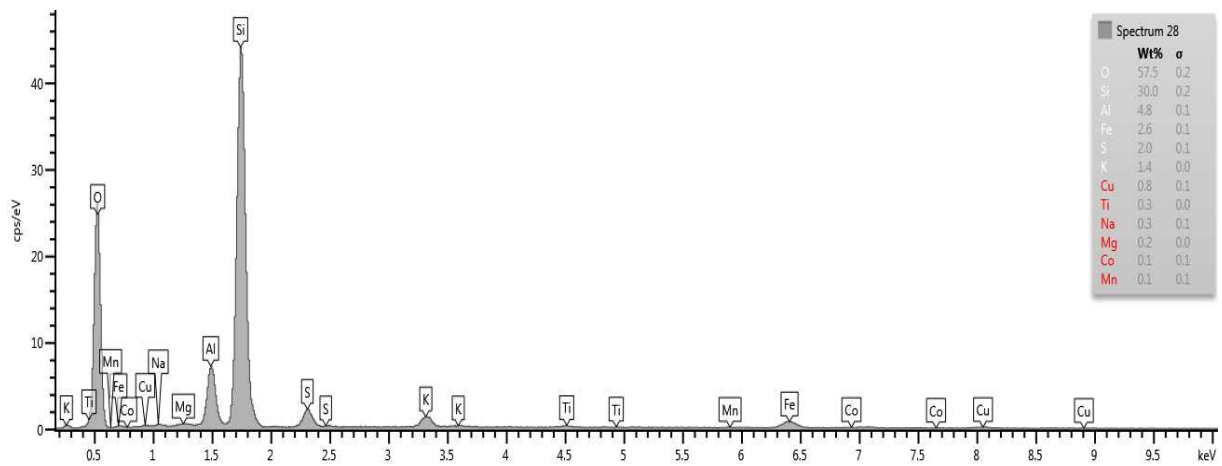


Ilustración 7-40. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "Primer Punto Central del Experimento".

## ➤ SEGUNDO PUNTO CENTRAL





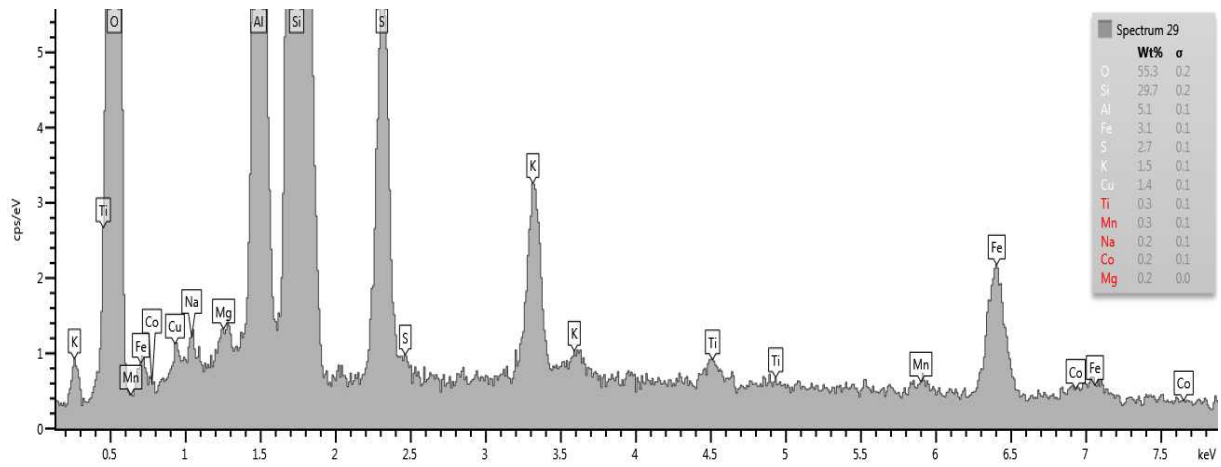


Ilustración 7-41. Análisis elemental por la técnica de Espectroscopia de Energía Dispersiva, en dos regiones, muestra "Segundo Punto Central del Experimento".

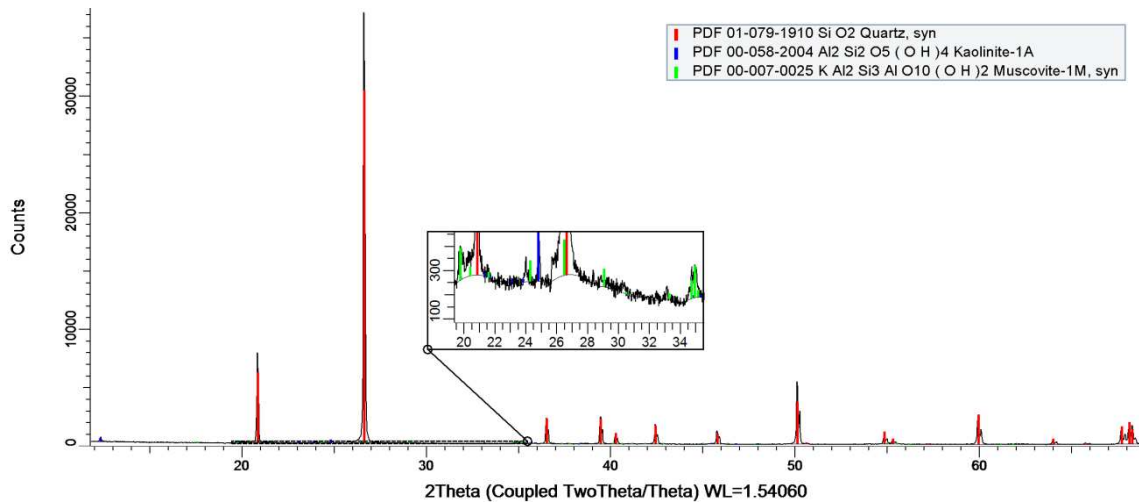
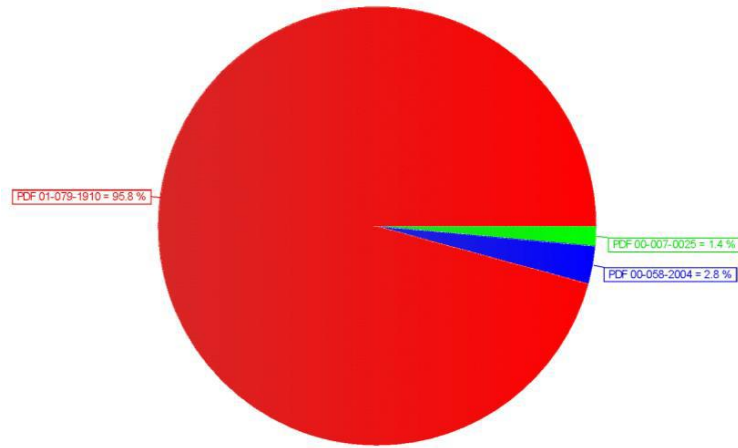


Ilustración 7-42. Análisis por Difracción de Rayos X, con la identificación de fase, muestra "Segundo punto central del Experimento".



*Ilustración 7-43. Porcentaje aproximado de fases identificadas, muestra "Segundo Punto Central del Experimento".*

CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA Y TECNOLOGIA DE MATERIALES Y RECURSOS EVAPORITICOS DE BOLIVIA, CICYT MAT-REB

Dirección: Planta ex-volatilizadora de estanho, localidad de La Palca - Potosí (a 20 km de la ciudad de Potosí).

YACIMIENTOS DE LITIO BOLIVIANOS - YLB



LABORATORIO DE ANALISIS QUIMICO  
RESULTADOS DE ANALISIS

HOJA: 001  
GESTION: 2019  
REGISTRO: RRA-006 (1/4)

N°	CODIGO ORIGEN U OTRO	FECHA RECEPCION	MUESTRA PROCESADA	CARACTERISTICA	CUANTIFICACION POR ICP-OES		OBSERVACION
					Cobalto	%	
1	M-0	11/03/2019	2462	Muestra solida	0,21	%	Ninguno.
2	M-1-C	11/03/2019	2463	Muestra solida	0,073	%	Ninguno.
3	M-2-C	11/03/2019	2464	Muestra solida	0,061	%	Ninguno.
4	M-3-C	11/03/2019	2465	Muestra solida	0,049	%	Ninguno.
5	M-4-C	11/03/2019	2466	Muestra solida	0,026	%	Ninguno.
6	M-5-C	11/03/2019	2467	Muestra solida	0,023	%	Ninguno.
7	M-6-C	11/03/2019	2468	Muestra solida	0,18	%	Ninguno.
8	M-7-C	11/03/2019	2469	Muestra solida	0,044	%	Ninguno.
9	M-8-C	11/03/2019	2470	Muestra solida	0,12	%	Ninguno.
10	M-9-C	11/03/2019	2471	Muestra solida	0,039	%	Ninguno.

Reportado por:

*[Signature]*  
LICITAZ QUIMICOS  
CICP DE MATERIALES QUIMICOS  
Responsable del Laboratorio de Analisis Quimico



CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA Y TECNOLOGIA DE MATERIALES Y RECURSOS EVAPORITICOS DE BOLIVIA, CICYT MAT-REB

Dirección: Planta ex-volatilizadora de estaño, localidad de La Patca - Potosí (a 20 km de la ciudad de Potosí).

HOJA: 001  
GESTION: 2019  
REGISTRO: RRA-006 (2/4)

YACIMIENTOS DE LITIO BOLIVIANOS - YLB



LABORATORIO DE ANALISIS QUIMICO  
RESULTADOS DE ANALISIS

N°	CODIGO ORIGEN U OTRO	FECHA RECEPCION	MUESTRA PROCESADA	CARACTERISTICA	CUANTIFICACION POR ICP-OES		OBSERVACION
					Cobalto	%	
11	M-10-C	11/03/2019	2472	Muestra sólida	0,021	%	Ninguno.
12	M-11-C	11/03/2019	2473	Muestra sólida	0,029	%	Ninguno.
13	M-12-C	11/03/2019	2474	Muestra sólida	0,026	%	Ninguno.
14	M-13-C	11/03/2019	2475	Muestra sólida	0,023	%	Ninguno.
15	C-TF	11/03/2019	2476	Muestra sólida	0,022	%	Ninguno.

Reportado por:

  
Responsable del Laboratorio de Analisis Quimico  
YACIMIENTOS DE LITIO BOLIVIANOS



CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA Y TECNOLOGIA DE MATERIALES Y RECURSOS EVAPORITICOS DE BOLIVIA, CICYT MAT-REB

Dirección: Planta ex-volatilizadora de estaño, localidad de La Palca - Potosí (a 20 km de la ciudad de Potosí).

YACIMIENTOS DE LITIO BOLIVIANOS - YLB



LABORATORIO DE ANALISIS QUIMICO  
RESULTADOS DE ANALISIS

N°	CODIGO ORIGEN U OTRO	FECHA RECEPCION	MUESTRA PROCESADA	CARACTERISTICA	CUANTIFICACION POR ICP-OES		OBSERVACION
					Cobalto		
1	M1	11/03/2019	2480	Muestra liquida	491	mg/L	Ninguno.
2	M2	11/03/2019	2481	Muestra liquida	626	mg/L	Ninguno.
3	M3	11/03/2019	2482	Muestra liquida	360	mg/L	Ninguno.
4	M4	11/03/2019	2477	Muestra liquida	761	mg/L	Ninguno.
5	M5	11/03/2019	2478	Muestra liquida	572	mg/L	Ninguno.
6	M6	11/03/2019	2479	Muestra liquida	870	mg/L	Ninguno.
7	M7	11/03/2019	2483	Muestra liquida	755	mg/L	Ninguno.
8	M8	11/03/2019	2484	Muestra liquida	308	mg/L	Ninguno.
9	M9	11/03/2019	2485	Muestra liquida	214	mg/L	Ninguno.
10	M10	11/03/2019	2486	Muestra liquida	369	mg/L	Ninguno.

*[Signature]*  
RESP. DE MATERIALES QUIMICOS  
LABORATORIO DE ANALISIS QUIMICO

.....  
Responsable del Laboratorio de Analisis Quimico

Reportado por:



CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA Y TECNOLOGIA DE MATERIALES Y RECURSOS EVAPORITICOS DE BOLIVIA, CICYT MAT-REB

HOJA: 001  
GESTION: 2019  
REGISTRO: RRA-006 (4/4)

Dirección: Planta ex-volatilizadora de estaño, localidad de La Palca – Potosí (a 20 km de la ciudad de Potosí).

YACIMIENTOS DE LITIO BOLIVIANOS - YLB



LABORATORIO DE ANALISIS QUIMICO  
RESULTADOS DE ANALISIS

N°	CODIGO ORIGEN U OTRO	FECHA RECEPCION	MUESTRA PROCESADA	CARACTERISTICA	CUANTIFICACION POR ICP-OES		OBSERVACION
					Cobalto		
1	M11	11/03/2019	2487	Muestra liquida	533	mg/L	Ninguno.
2	M12	11/03/2019	2488	Muestra liquida	524	mg/L	Ninguno.
3	M13	11/03/2019	2489	Muestra liquida	670	mg/L	Ninguno.
4	T1	11/03/2019	2490	Muestra liquida	359	mg/L	Ninguno.
5	T2	11/03/2019	2491	Muestra liquida	374	mg/L	Ninguno.
6	T3	11/03/2019	2492	Muestra liquida	385	mg/L	Ninguno.
7	T4	11/03/2019	2493	Muestra liquida	380	mg/L	Ninguno.
8	T5	11/03/2019	2494	Muestra liquida	396	mg/L	Ninguno.
9	T6	11/03/2019	2495	Muestra liquida	394	mg/L	Ninguno.
10	TF	11/03/2019	2496	Muestra liquida	405	mg/L	Ninguno.

Reportado por:

.....  
Responsable del Laboratorio de Analisis Quimico  
RESP. DE YACIMIENTOS DE LITIO BOLIVIANOS

## 7.6. Anexo- F (Costo del Proceso)

Tabla 7-21. Costo de reactivos para el proceso de lixiviación.

<b>Reactivos</b>	<b>costo</b>	<b>cantidad</b>	<b>total</b>
Ácido Sulfúrico	190Bs/L	2.5L	475 Bs
sulfato Ferroso	10Bs/10g	10g	10Bs
sulfito de sodio	10 Bs/ 10g	20 g	20 Bs
<b>total costo reactivos</b>			<b>505 Bs</b>

Tabla 7-22. Costo de Materiales para el proceso de Lixiviación.

<b>materiales</b>	<b>costo</b>	<b>cantidad</b>	<b>total</b>
Vaso de precipitados [500ml]	80 Bs	1	80 Bs
Vaso de precipitados [100 ml]	30 Bs	2	60 Bs
Magneto (largo 5cm)	50 Bs	3	150 Bs
Recipientes para muestras líquidas	1.5 Bs	40	60 BS
Bolsas para muestras solidas	5 Bs	2	10 Bs
Papel filtro (pliegue)	13 Bs	2	26 Bs
<b>costo total materiales</b>			<b>386 Bs</b>

<b>COSTO DE REACTIVOS</b>	<b>505 Bs</b>
<b>COSTO DE MATERIALES</b>	<b>386 Bs</b>
<b>TOTAL COSTO DEL PROYECTO</b>	<b>891 Bs</b>

Equipos como el agitador magnético, molino, trituradora, además de materiales como tamices, morteros y la energía eléctrica fue suministrado por el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas y de Materiales (IIMETMAT), por tanto no fue tomando en cuenta para el costo del proceso. El costo del ácido sulfúrico es con el cual el IIMET MAT adquiere dicho reactivo, al ser esta una sustancia controlada y no poder ser adquirido sin los respectivos permisos.

$$F_{0.05; v_1, v_2}$$

$v_1 \backslash v_2$	Grados de libertad del numerador ( $v_1$ )																		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
2	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
3	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50
4	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
5	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
6	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
7	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
8	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
9	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
10	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
11	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
12	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
13	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
14	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
15	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
16	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
17	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
18	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
19	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
20	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
21	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84
22	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
23	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
24	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
25	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
26	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
27	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
28	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
29	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
30	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
40	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
60	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
120	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
$\infty$	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.55	1.43	1.35	1.25
	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00

Grados de libertad del denominador ( $v_2$ )





**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS  
FACULTAD DE INGENIERIA**



**LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.**

**LICENCIA DE USO**

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

**TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.**