



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE ESTABILIDAD PARA EL
DESARROLLO DE UN MATERIAL DE REFERENCIA DE
LITIO DE ARCILLA DE LITIO”**

TESIS INDIVIDUAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA EN MATERIALES

PRESENTA

TANIA DANIELA MORA GARCÍA

DIRIGIDA POR

Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

SANTIAGO DE QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2024.

La presente obra está bajo la licencia:
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>



CC BY-NC-ND 4.0 DEED

Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0 Internacional

Usted es libre de:

Compartir — copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato

La licenciante no puede revocar estas libertades en tanto usted siga los términos de la licencia

Bajo los siguientes términos:



Atribución — Usted debe dar [crédito de manera adecuada](#), brindar un enlace a la licencia, e [indicar si se han realizado cambios](#). Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que usted o su uso tienen el apoyo de la licenciante.



NoComercial — Usted no puede hacer uso del material con [propósitos comerciales](#).



SinDerivadas — Si [remezcla, transforma o crea a partir](#) del material, no podrá distribuir el material modificado.

No hay restricciones adicionales — No puede aplicar términos legales ni [medidas tecnológicas](#) que restrinjan legalmente a otras a hacer cualquier uso permitido por la licencia.

Avisos:

No tiene que cumplir con la licencia para elementos del material en el dominio público o cuando su uso esté permitido por una [excepción o limitación](#) aplicable.

No se dan garantías. La licencia podría no darle todos los permisos que necesita para el uso que tenga previsto. Por ejemplo, otros derechos como [publicidad, privacidad, o derechos morales](#) pueden limitar la forma en que utilice el material.



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD PARA EL DESARROLLO
DE UN MATERIAL DE REFERENCIA DE LITIO DE ARCILLA
DE LITIO”**

TESIS INDIVIDUAL

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA EN MATERIALES

PRESENTA

TANIA DANIELA MORA GARCÍA

DIRIGIDA POR

Dr. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

SINODALES

DR. ADRIÁN SOSA DOMÍNGUEZ

DIRECTOR

DRA. ROSALBA HERNÁNDEZ LEOS

SINODAL

M. EN C. MARIA DEL ROCÍO ARVIZU TORRES

SINODAL

M. EN C. FRANCISCO JAVIER MARTINEZ RIOS

SINODAL

M. EN C. FERNANDO RAZZÓN HERNÁNDEZ

SINODAL

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Página
ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Litio	1
1.2 Aplicaciones del Litio	2
1.3 Importancia del Litio	2
1.4 Yacimientos de Litio	4
1.4.1 Salmueras	4
1.4.2 Depósitos pegmatita o depósitos de roca dura	4
1.4.3 Depósitos en rocas sedimentarias	5
1.5 Potencial geológico minero en México	6
1.5.1 San Luis Potosí-Zacatecas	7
1.5.2 Sonora	7
1.5.3 Baja California	7
1.6 Materiales de referencia certificados	8

1.7 Estudio de estabilidad	9
1.7.1 Tipos de estabilidad	9
1.7.1.1 Estabilidad a corto plazo	9
1.7.1.2 Estabilidad a largo plazo	10
1.7.2 Importancia del estudio de estabilidad	10
1.7.3 Mediciones isócronas	11
1.7.3.1 Ventajas y desventajas de las mediciones isócronas	11
1.8 Digestión por horno de microondas	12
1.8.1 Digestión ácida (CAD)	13
1.9 Espectroscopía de absorción atómica (AAS)	14
1.9.1 Instrumentación	15
1.9.1.1 Depósitos de átomos	16
1.9.1.2 Lámpara de cátodo hueco	17
1.9.1.3 Monocromadores	17
1.9.1.4 Sistema de lectura	17
2. OBJETIVOS	18
2.1 General	18
2.2 Específicos	18
3. METODOLOGÍA	19
3.1 Materiales	19

3.1.1 Reactivos	19
3.1.2 Materiales de laboratorio	19
3.1.3 Equipo	19
3.2 Métodos	19
3.2.1 Criterio de peso constante	19
3.2.2 Estudios de estabilidad isócrona	20
3.2.3 Determinación de la fracción de masa de Litio $w(\text{Li})$	21
3.2.4 Estimación de la incertidumbre de la estabilidad por el modelo matemático de regresión lineal (método clásico)	22
3.2.5 Estimación de la incertidumbre de la estabilidad de predicción por el modelo de regresión lineal.	23
3.3 Diseño experimental	23
3.3.1 Selección aleatoria de la muestra	23
3.3.2 Regeneración del desecante	24
3.3.3 Preparación de los pesafiltros	24
3.3.4 Desarrollo del estudio de estabilidad	24
3.3.5 Digestión de muestras	25
3.3.6 Preparación de las muestras para la medición	26
3.3.7 Medición de Litio	27
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	28
4.1 Curva de calibración	28

4.2 Estimación de la fracción de masa de Litio $w(\text{Li})$	30
4.3 Estimación de la incertidumbre	34
5. CONCLUSIONES	37
6. REFERENCIAS	38

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Propiedades físicas del Litio	1
2	Criterio de peso constante	20
3	Análisis de varianza ANOVA	22
4	Condiciones de pre- digestión de muestras de arcilla de Litio	25
5	Condiciones de la primera etapa de digestión de muestras de arcilla de Litio	25
6	Condiciones de la segunda etapa de digestión de muestras de arcilla de Litio	26
7	Curva de calibración $w(\text{Li})$	28
8	ANOVA de un factor del estudio de estabilidad a 20°C	32
9	Comparación de los valores de F mediante ANOVA de un factor	33
10	Parámetros de estabilidad, t-Student y probabilidad	33
11	Incertidumbre asociada a la estabilidad de Litio	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Clases de rocas y potenciales yacimientos de Litio en el territorio mexicano	6
2	Esquema de la instrumentación de un equipo de AAS	15
3	Esquema del proceso de atomización	16
4	Ejemplificación de estudios de estabilidad isócrona	21
5	Curva de calibración $w(\text{Li})$ de la primera secuencia de medición	29
6	Curva de calibración $w(\text{Li})$ de la segunda secuencia de medición	29
7	Medición $w(\text{Li},x)$ en las muestras de arcilla de Litio	30
8	Medición $w(\text{Li},x)$ en las muestras de arcilla de Litio a 20°C	31
9	Medición $w(\text{Li},x)$ en las muestras de arcilla de Litio a 40 °C	31
10	Medición $w(\text{Li},x)$ en las muestras de arcilla de Litio a 50 °C.	32
11	Predicción por el modelo de regresión lineal a (20 ± 3) °C	35
12	Predicción por el modelo de regresión lineal a (40 ± 3) °C	35
13	Predicción por el modelo de regresión lineal a (50 ± 3) °C	36

RESUMEN

El estudio de estabilidad es importante para la certificación de materiales de referencia (RM), ya que este es útil para simular la degradación durante el transporte y establecer las condiciones específicas para determinar su vida útil. Además, permite saber si el material es lo suficientemente estable como para convertirse en un material de referencia y asegura la confiabilidad de los valores e incertidumbres asociadas. En el presente trabajo de investigación se evaluó la estabilidad de la fracción de masa de Litio en un material de referencia de arcilla de Litio y se determinó la incertidumbre asociada a dicha estabilidad mediante el método de mediciones isócronas. Se pesaron 2 gramos de arcilla de Litio del material de referencia en 54 pesafiltros, posteriormente, se expusieron a 20 °C, 40 °C y 50 °C durante distintos intervalos de tiempo por 6 semanas. Al finalizar la experimentación, las muestras se digirieron por el método de disolución ácida asistida por microondas y finalmente se midieron simultáneamente empleando el método de calibración externa mediante la técnica de espectroscopia de absorción atómica con flama (FAAS). Se emplearon los modelos matemáticos de estudio de regresión lineal (método clásico) y el de predicción por el modelo de regresión lineal para evaluar las pruebas de estabilidad y determinar su incertidumbre asociada, con base a lo establecido en la Guía ISO 35:2017, donde se demostró la estabilidad de la fracción de masa de Litio en la arcilla de Litio a las tres temperaturas de estudio.

1. ANTECEDENTES

1.1 Litio

El Litio (Li) es el metal alcalino más ligero de la naturaleza (Liu y col., 2020), tiene un color plateado blanquecino, es considerado un elemento reactivo frente a otras sustancias químicas debido a sus propiedades fuertemente electropositivas y cuenta con un bajo punto de fusión (Secretaría de Economía, 2018; Ding y col., 2023). En el Cuadro 1, se muestran las propiedades físicas más representativas del elemento Litio.

El Litio se encuentra moderadamente en la corteza terrestre, aproximadamente en 145 minerales, sin embargo, no todos se consideran fuentes redituables económicamente para la extracción de Litio (Secretaría de Economía, 2018).

Cuadro 1. Propiedades físicas del Litio (Secretaría de Economía, 2018).

PROPIEDADES FÍSICAS DEL LITIO	
Numero atómico	3
Peso atómico	6.941 g/mol
Estructura	Monoclínico
Punto de fusión	186 °C
Punto de ebullición	1336 °C
Dureza en escala Mohs	0.6
Densidad	0.534 g/ cm ³

1.2 Aplicaciones del Litio

En la actualidad se utilizan diversos compuestos de Litio como carbonato de Litio (Li_2CO_3), bromuro de Litio (LiBr) e hidróxido de Litio (LiOH) para fabricar cerámica, vidrio, lubricantes y grasas que mejoran la resistencia a cambios bruscos de temperatura, también son ampliamente utilizados en la producción de aluminio, como catalizadores en la industria farmacéutica y del caucho, en sistemas de aire acondicionado y deshumidificación (Tadesse y col., 2019; Peiró y col., 2013). Además, se usa para el tratamiento del aire por dióxido de carbono (CO_2), polvos fundentes de moldes de colada continua y producción de polímeros (Choubey y col., 2016).

Sin embargo, en la actualidad la aplicación que ha puesto más demanda en minerales de Litio es la introducción de las tecnologías de iones de Litio en automóviles eléctricos (Tadesse y col., 2019).

Las baterías de iones de Litio (LIB) son las baterías recargables con una capacidad inigualable de capturar energía a comparación con otras tecnologías. Además, se utiliza como material en la regeneración de combustible de los reactores de energía de fusión, las grandes cantidades de energía transportadas por los neutrones se transfieren al exceso de Litio y luego se recuperan mediante un intercambiador de calor (Choubey y col., 2016).

1.3 Importancia del Litio

Durante los últimos años la demanda de los minerales de Litio ha aumentado significativamente debido a las aplicaciones de los compuestos ricos en Litio en tecnologías emergentes como en las baterías de iones de Litio, dispositivos electrónicos portátiles, sistemas de almacenamiento de energía (Tadesse y col.,

2019; Gerold y col., 2023; Weinand y col., 2023), además de su uso en la fabricación de vidrio y cerámica, el cual es considerado como el principal consumo de Litio a nivel global (Kesler y col., 2012).

El continuo aumento de la demanda de Litio en estos dispositivos, junto con su producción constante, ha llevado a la alta importancia económica del Litio, convirtiéndolo en uno de los elementos estratégicamente influyentes, llamados "elementos críticos de energía", debido a la incertidumbre significativa relacionada con los retrasos en la producción y utilización del Litio (Choubey y col., 2016).

Por ello, es necesario optimizar y mejorar su beneficio y buscar otras fuentes de extracción de minerales para satisfacer la creciente demanda de Litio (Kesler y col., 2012; Chordia y col., 2022).

En México, se han identificado los depósitos de arcilla como una fuente económica potencial para la extracción de Litio, estos se asocian a volcanes, donde el Litio se encuentra alojado en el mineral hectorita u otros minerales de arcilla como parte de la matriz de arcilla o como un ion suelto (Bowell y col., 2020).

Los recursos energéticos renovables están creciendo considerablemente, sin embargo, la mayor parte de la energía mundial sigue proviniendo de combustibles fósiles (Scrosati y Garche, 2010). Esto provoca consecuencias como incrementar la demanda de petróleo, el agotamiento de las reservas de petróleo, la inseguridad y la inestabilidad política en los países productores de petróleo, la emisión de gases de efecto invernadero y los problemas del cambio climático (Kesler y col., 2012; Grosjean y col., 2012; Gerold y col., 2023). Esta dependencia es una de las principales causas de las crisis energéticas, por ello, es necesario desarrollar energías renovables como alternativa para satisfacer la creciente demanda de energía (Choubey y col., 2016).

El Litio desempeña un papel crucial como material de ingeniería en la solución de problemas asociados al consumo de combustibles fósiles. Por ejemplo, se espera

que se reduzca el impacto ambiental de la contaminación de los automóviles convencionales utilizando baterías de iones de Litio en vehículos eléctricos e híbridos (Grosjean et al., 2012; Ding y col., 2023; Wang y col., 2016). Además, se busca que proporcionen almacenamiento de energía procedente de fuentes de energía renovables, como la solar y la eólica (Kesler y col., 2012; Scrosati y Garche, 2010).

1.4 Yacimientos de Litio

Los principales depósitos de donde se extrae el elemento Litio se distribuyen en salmueras y en mineral en fase sólida como pegmatitas y rocas sedimentarias (Ding y col., 2023).

1.4.1 Salmueras

El 62.6 % de los depósitos de Litio a nivel mundial se derivan de salmueras (Ding y col., 2023; Rioyo y col., 2020). Se deben considerar las propiedades hidroquímicas de las salmueras y los requisitos de protección al medio ambiente antes de proceder a la extracción de Litio (Yu y col., 2015; Sun y col., 2020), ya que, cada salmuera varía su composición y debe ser tratada de forma particular. Pueden contener elementos como sodio, potasio, calcio, magnesio, Litio, hierro, boro, bromo, cloro, cloruros, nitratos, sulfatos y carbonatos. En general, se ha demostrado que la extracción de Litio a partir de depósitos de salmuera es más rentable que la producción a partir de pegmatitas (Secretaría de Economía, 2018; Weinand y col., 2023; Ding y col., 2023; Chordia y col., 2022; Howell y col., 2020).

1.4.2 Depósitos pegmatita o depósitos de roca dura

Los depósitos de roca dura representan el 37.4 % de las fuentes de extracción de Litio (Ding y col., 2023). La pegmatita es una roca ígnea intrusiva de grano grueso producidas a partir de magma residual en el interior de la corteza terrestre o bien, la fusión parcial de rocas metamórficas (Simmons y col., 2008), este mineral puede

contener Litio, estaño, tántalo y niobio. Los depósitos de pegmatita representan el 26 % de los recursos de Litio. El mineral espodumena ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$) es la principal fuente de Litio, sin embargo, también se presenta en minerales como petalita, lepidolita, amblygonita y eucryptita. Para su extracción se utilizan técnicas mineras tradicionales como la voladura a cielo abierto o subterránea, procesos de trituración, cristalización a alta temperatura y flotación por lixiviación ácida (Ding y col., 2023).

Este procedimiento es caro, ya que consumen mucha energía y reactivos químicos, sin embargo, sigue siendo redituable porque la concentración de Litio en pegmatitas es más alta que en las salmueras (Li y col., 2022), por lo que actualmente los depósitos de roca dura siguen siendo una opción viable para la extracción de Litio (Secretaría de Economía, 2018; Roy y col., 2023; Rioyo y col., 2020; Chordia y col., 2022; Xu y col., 2023; Howell y col., 2020).

1.4.3 Depósitos en rocas sedimentarias

Los depósitos de rocas sedimentarias representan el 8 % de los recursos explorados de Litio a nivel mundial, se encuentran en minerales de arcilla y en evaporitas lacustres, que son resultado de la evaporación y sedimentación del salar (Grosjean y col., 2012). El Litio puede ser recuperado por procesos de tostado de piedra caliza-yeso, cloración selectiva y por procesos de lixiviación de agua de tostado de piedra caliza-yeso (Peiró y col., 2013; Howell y col., 2020).

- Depósitos de arcilla: Los depósitos de arcilla, contienen un porcentaje significativo de Litio, se encuentra principalmente en el mineral hectorita ($\text{NaO}_3(\text{Mg},\text{Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{F},\text{OH})_2$), que es una arcilla suave blanquecina rica en Litio y magnesio. Así mismo, el Litio en las arcillas puede presentarse a partir del movimiento de aguas termales subterráneas (Secretaría de Economía, 2018; Grosjean y col., 2012).

- Evaporitas lacustres: Principalmente el Litio se presenta en el mineral jadarita ($\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$), como un polvo blanco similar a la tiza. Estos depósitos se consideran de las fuentes económicas de extracción Litio más fuertes, ya que tienen la capacidad de suministrar más del 20 % de la demanda de Litio a nivel mundial (Secretaría de Economía, 2018; Grosjean y col., 2012).

1.5 Potencial geológico minero en México

Actualmente, en México se investigan tres yacimientos de arcilla ricos en Litio, en los estados de Sonora, Baja California y San Luis Potosí-Zacatecas. En la Figura 1, se muestran los potenciales yacimientos de Litio en el territorio mexicano (Secretaría de Economía, 2018; Howell y col., 2020).

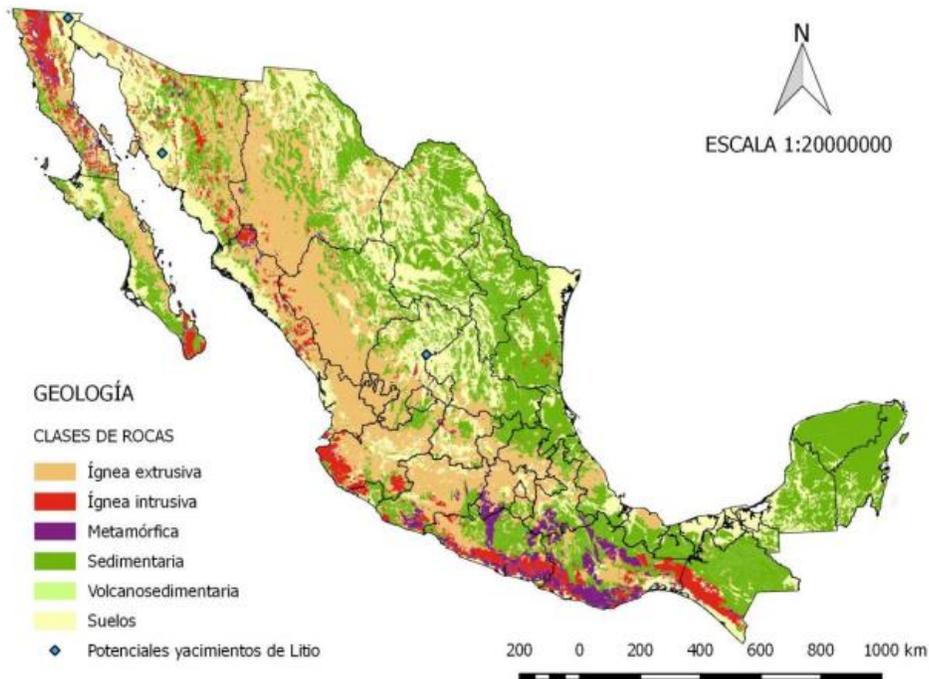


Figura 1. Clases de rocas y potenciales yacimientos de Litio en el territorio mexicano (Secretaría de Economía, 2018).

1.5.1 San Luis Potosí-Zacatecas

El depósito está ubicado en la parte occidental del estado de San Luis Potosí, colindando con el estado de Zacatecas. Principalmente la arcilla encontrada en este depósito se constituye por material volcánico y sedimentario de origen continental, se observa la formación de conglomerados con coloraciones rojizas y depósitos lacustres. (Secretaría de Economía, 2018).

El Litio también se encuentra en depósitos de salmuera, y se indica que estos depósitos contienen hasta 8 millones de toneladas de Litio equivalente, considerándose como potenciales depósitos económicos para la extracción de Litio (Secretaría de Economía, 2018).

1.5.2 Sonora

En el noroeste de Hermosillo, Sonora, dentro de la colonia Bacadéhuachi se encuentra un depósito de arcilla, constituido por material volcánico y otro depósito de rocas volcánicas como basalto-andesita, riolita e ignimbrita, que contienen alto porcentaje de Litio (Secretaría de Economía, 2018).

Los depósitos de arcilla cuentan con un espesor de aproximadamente 27 metros, se constituye por capas laminadas de arcilla y sílice de coloración marrón y tamaño de grano grueso, contienen franjas de arcilla de color verde amarillento con nódulos de sílice y otras de color gris oscuro con nódulos de calcita. Dado que se encuentran cerca de la superficie, se pueden extraer por procesos de voladura u otros métodos a cielo abierto (Secretaría de Economía, 2018; Howell y col., 2020).

1.5.3 Baja California

Actualmente, se explora una salmuera residual en el estado de Baja California, que se origina por el producto de la operación de la planta de generación geotérmica de

Cerro Prieto, la cual pertenece a la Comisión Federal de Electricidad (CFE) (Secretaría de Economía, 2018).

1.6 Materiales de referencia certificados

Un material de referencia certificado (CRM) es definido como un material que es suficientemente homogéneo y estable en relación con una o más propiedades específicas, cuyas propiedades están verificadas por un procedimiento trazable para el uso previsto en un proceso de medición, el valor certificado de la propiedad especificada viene acompañado por su incertidumbre asociada (VIM, 2012; Olivares y col., 2018; Yang y col., 2020).

Generalmente cuando los materiales de referencia son preparados en lotes, los valores de propiedad son determinados dentro de los límites de incertidumbre indicados mediante mediciones en muestras representativas para todo el lote, para obtener resultados confiables se debe asegurar de cumplir los siguientes puntos:

- El procedimiento de producción de los lotes es el mismo, de tal forma que no afecta negativamente el resultado final.
- Los materiales empleados son los mismos y no afectan el resultado final de la producción.
- Los materiales producidos con anterioridad por el mismo proceso no presentan fallas atribuidas al proceso de producción.
- Se revisan periódicamente los requisitos para el material de referencia, de tal forma que se garantice que el proceso de producción sigue siendo el adecuado (Guía ISO 35, 2017).

1.7 Estudio de estabilidad

Las pruebas de estabilidad son uno de los estudios más cruciales en el proceso de certificación de un material de referencia, debido a que el valor certificado debe permanecer constante durante la vida útil del material de referencia certificado (Van der Veen y col., 2001). El valor de cada propiedad puede cambiar con el tiempo por diversas razones y a diferentes velocidades dependiendo las condiciones (Guía ISO 35, 2007). Los valores certificados pueden ser inestables debido a su propiedad volátil o por su degradación por temperatura, luz, humedad, oxígeno, actividad microbiológica entre otras (Moreno y col. 2004; Olivares y col., 2018).

Las condiciones durante el almacenamiento a largo plazo en las instalaciones del productor del material de referencia, las condiciones durante el transporte a las instalaciones del usuario y las condiciones específicas de almacenamiento y uso en las instalaciones del usuario, son condiciones cruciales que se deben cuidar para tener certeza del buen estado del material de referencia, Ya que, cualquier cambio detectable en los valores de la propiedad debido a la inestabilidad debe considerarse en la incertidumbre de los valores certificados (Guía ISO 35, 2007).

1.7.1 Tipos de estabilidad

Existen dos tipos de estabilidad en la producción de materiales de referencia:

1.7.1.1 Estabilidad a corto plazo

Es la estabilidad asociada a las condiciones de transporte de las muestras. Cuando no es posible controlar las condiciones adecuadas con respecto a la estabilidad del material de referencia durante el transporte, se debe de tener en cuenta cierta incertidumbre adicional en los valores certificados. Por esta razón, se debe evaluar la estabilidad de cada propiedad de interés bajo condiciones de transporte razonablemente esperadas (Yang y col., 2021; Olivares y col., 2018).

1.7.1.2 Estabilidad a largo plazo

Es la estabilidad asociada a su vida útil del material de referencia, establece el periodo en el cual el material de referencia tiene validez y asegura que durante ese periodo sus propiedades físicas, químicas y biológicas permanecen constantes y no afectan la estabilidad (Guía ISO 35, 2007; Veen y col., 2001; Yang y col., 2021).

1.7.2 Importancia del estudio de estabilidad

Las pruebas de estabilidad son de la mayor importancia como certificado de los materiales de referencia (MR), ya que evaluar la estabilidad de los MR permite al productor dar un mejor asesoramiento y suministrar un mejor producto (Veen y col., 2001).

El productor tiene la responsabilidad de asegurar que no haya cambio en el tiempo, o que dicho cambio no supera los límites especificados, por dicha razón se establece el fin de uso o fechas de caducidad que se actualiza posteriormente, asegurando que se proporcionará al usuario materiales de referencia que muestren valores confiables dentro de las incertidumbres establecidas sobre toda la validez período indicado en el certificado (Bremser y col., 2006).

Algunos tipos de degradación u otros problemas de inestabilidad proceden muy lenta y gradualmente (Venn y col., 2001), por ello las demandas del mercado de materiales de referencia confiables no se limitan a materiales estables, los analitos y mensurados bajo consideración suelen ser inestables en escalas de tiempo, por dicha razón, se necesitan enfoques que permitan una determinación del tiempo de validez de los materiales revelando cierta inestabilidad (Bremser y col., 2006; Yang y col., 2020).

El estudio de la degradación a corto plazo nos sirve para simular la degradación durante el transporte y establecer en qué condiciones el material, una vez certificado,

tiene que ser enviado. Además, permite saber si el material es lo suficientemente estable como para convertirse en un material de referencia.

Por su parte, el estudio de la estabilidad a largo plazo permite demostrar que el material permanece estable dentro de la certificación y establece los límites de cada parámetro certificado (Veen y col., 2001; Olivares y col., 2018).

1.7.3 Mediciones isócronas

Es un método alternativo para las pruebas de estabilidad de materiales de referencia certificados (CRM) basadas en un diseño de almacenamiento de muestras a diferentes temperaturas para diferentes períodos de tiempo, las mediciones se realizan al mismo tiempo al finalizar el estudio. Con tal procedimiento se minimiza el riesgo de tener desviaciones en la respuesta del equipo analítico, el método de análisis y/o la calibración.

Los estudios que utilizan mediciones "isócronas" solo requieren condiciones de repetibilidad y es aplicable cuando la duración total del estudio de estabilidad se conoce, por consiguiente, es aplicable al estudio a corto plazo de la posible degradación durante el transporte, así como al estudio a largo plazo del almacenamiento condiciones (Veen y col., 2001).

1.7.3.1 Ventajas y desventajas de las mediciones isócronas.

Algunas de las ventajas que ofrece este método es que los estudios de estabilidad se pueden realizar en condiciones de repetibilidad similares a las necesarias para llevar a cabo estudios de homogeneidad, lo que facilita su ejecución, ya que no se requiere la reproducibilidad a largo plazo como en los métodos clásicos.

Además, la evaluación se puede hacer por temperatura o por intervalos de tiempo, así si se demuestra la estabilidad durante todo el período a una temperatura

determinada, no se requieren más análisis de muestras almacenadas a temperaturas más bajas.

Por el contrario, una desventaja sería que se tiene que medir un mayor número de muestras en un período de tiempo relativamente corto, sin embargo, esto puede evitarse "congelando" el estado de las muestras que no pueden medirse inmediatamente almacenándolas durante un breve período de tiempo. Otra desventaja puede ser que los resultados del estudio de estabilidad a largo plazo solo están disponibles después de 2 años, lo que puede causar retraso en la certificación del material de referencia certificado (Veen y col., 2001).

1.8 Digestión por horno de microondas

Para un buen análisis cuantitativo, se necesita hacer previamente una buena preparación de muestras que permita obtener en su totalidad el analito de interés en la muestra, es el paso más crucial para generar resultados confiables en la medición, sin embargo, suele consumir mucho tiempo y reactivos químicos.

Actualmente, los procedimientos de preparación de muestras basados en el uso de microondas mejoran de la eficiencia de la digestión y la recuperación cuantitativa de metales en muestras de suelos y sedimentos (Mketo y col., 2016; Sakan y col., 2011). El calentamiento por microondas es rápido y eficiente ya que la radiación microondas se acopla directamente con las moléculas del disolvente utilizado, lo que provoca un rápido aumento de temperatura (Mketo y col., 2016).

Para la preparación de muestras se utilizan métodos basados en el uso de sistemas cerrados de microondas ya que minimizan la pérdida de analitos volátiles, tiempo de disolución y contaminación cruzada. Estos métodos se pueden aplicar en una amplia gama de muestras sólidas, como el suelo, sedimentos, carbón, matrices biológicas y botánicas (Mketo y col., 2016; Sastre y col., 2002).

1.8.1 Digestión ácida (CAD)

La solubilización ácida asistida por microondas ha demostrado ser el método más eficaz para la digestión de matrices complejas como los suelos y sedimentos que contienen óxidos, arcillas, silicatos y sustancias orgánicas (Sakan y col., 2011). Este procedimiento permite obtener tiempos de digestión breves y recuperaciones más eficientes (Sakan y col., 2011; Sastre y col., 2002).

En la digestión asistida por microondas normalmente se utilizan ácidos inorgánicos concentrados como ácido nítrico (HNO_3), ácido clorhídrico (HCl), ácido fluorhídrico (HF), ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido perclórico (HClO_4) y sus combinaciones con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) que es un reactivo oxidante fuerte que se utiliza para reducir los desechos ácidos y evitar la formación de gases cancerígenos generados en laboratorios analíticos (Mketo y col., 2016; Cai y col., 2008).

Así mismo, en estos métodos de digestión ácida (CAD), se necesita un proceso previo al análisis para evaporar los ácidos en las soluciones de digestión generalmente causado por el ácido nítrico (HNO_3) concentrado, así se evitan interferencias espectrales o no espectrales y se reduce el tiempo de duración de la preparación de la muestra si se utiliza peróxido de hidrogeno, ya que no requiere el proceso de evaporación (Mketo y col., 2016).

Las matrices ambientales como muestras de suelos, sedimentos o lodos necesitan la adición de ácido fluorhídrico (HF) para obtener una digestión total de sus elementos (Sastre y col., 2002), sin embargo, puede atacar la óptica del vidrio de las técnicas espectrométricas, por lo tanto, debe eliminarse mediante calentamiento antes del análisis (Cai y col., 2008; Mketo y col., 2016).

1.9 Espectroscopía de absorción atómica (AAS)

La cuantificación de trazas de metales y elementos en muestras ambientales implica técnicas espectroscópicas altamente sensibles, como la espectroscopia de absorción atómica (Sastre y col., 2002; Zhao y col., 2004).

El AAS mide las concentraciones de átomos del estado fundamental cuantificando la absorción de la radiación espectral que corresponde a las transiciones de los átomos desde el estado fundamental al estado excitado (Risby, 2006).

La potencia radiante de la radiación absorbida está relacionada al coeficiente de absorción de los átomos del estado fundamental utilizando la ecuación de Beer Lambert:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) 10^{-K(\lambda) b}$$

Donde, $I_0(\lambda)$ es la potencia radiante de la radiación incidente de longitud de onda (λ), $I(\lambda)$ es la potencia radiante de la radiación transmitida en la longitud de onda (λ), $K(\lambda)$ es el coeficiente de absorción del átomo del estado fundamental en la longitud de onda (λ) y b es la longitud del trayecto (Risby, 2006).

En términos de absorbancia:

$$A(\lambda) = \log (I(\lambda) / I_0(\lambda)) = K(\lambda) b$$

Para el proceso de excitación de los átomos desde su estado fundamental se utiliza principalmente una lampara de cátodo hueco, que es una fuente cuya función es emitir los espectros atómicos del elemento analito.

Si la anchura de la emisión de la fuente espectral es insignificante en comparación con la absorción línea de los átomos del estado fundamental, y suponiendo que el perfil de absorción está determinado por el ensanchamiento Doppler, entonces el coeficiente de absorción integrado sobre el perfil de la línea de absorción puede ser

aproximado por el coeficiente de absorción en el pico de absorción máximo (K_{\max}). (Risby, 2006).

La relación entre K_{\max} y la densidad numérica de los átomos en estado fundamental viene dada por la ecuación:

$$K_{\max} = (2\lambda^2 / \lambda_D) (\ln 2 / \pi)^{0.5} (\pi e^2 / mc^2) N_0 f$$

Donde, λ_D es la anchura Doppler de la línea, λ es la longitud de onda de los máximos de absorción, e y m son la carga y la masa de un electrón respectivamente, c es la velocidad de la luz y f es la fuerza del oscilador (número medio de electrones por átomo que pueden ser excitados por la radiación incidente).

Por lo tanto, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de átomos, siempre que el perfil de absorción esté dominado por el ensanchamiento Doppler (Risby, 2006).

1.9.1 Instrumentación

En la Figura 2, se muestran los componentes del instrumento de AAS que esencialmente contienen una fuente espectral, depósitos de átomos, monocromadores, fotomultiplicadores y sistemas de lectura.

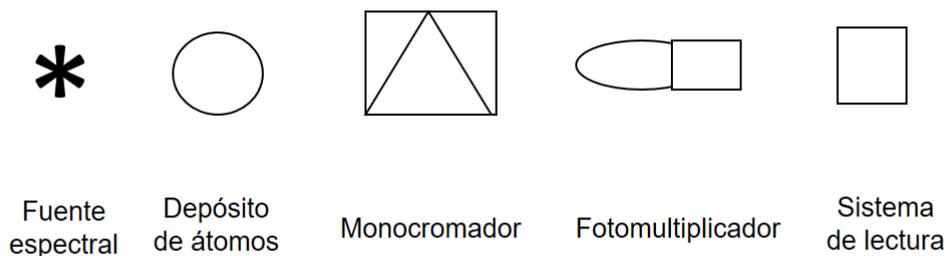


Figura 2. Esquema de la instrumentación de un equipo de AAS (Risby, 2006).

1.9.1.1 Depósitos de átomos

Para las técnicas espectrométricas es necesario generar átomos en estados espectroscópicos analíticamente útiles.

En la Figura 3 se resume el proceso durante la atomización:

Atomización

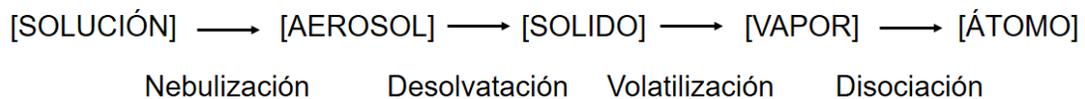


Figura 3. Esquema del proceso de atomización (Risby, 2006).

Un atomizador que ha sido tradicionalmente utilizado para técnicas espectroscópicas atómicas es la flama, ya que proporciona la forma de generar átomos.

Inicialmente, las soluciones se aspiran en el gas oxidante de una flama de hidrocarburos premezclada a través de un nebulizador neumático. Los nebulizadores directos pasan todo el aerosol líquido que se genera a la flama, mientras que los nebulizadores indirectos solo pasan partículas de aerosol líquido de un tamaño y una distribución de tamaños determinados.

Durante el paso a través de la flama, las partículas de aerosol se desolvan, se disocian y se atomizan. El tiempo de residencia disponible en la flama para la atomización de la muestra depende de los caudales del combustible y del oxidante, y estos caudales están determinados por las velocidades de combustión de la mezcla particular de gas de flama.

Las llamas más utilizadas en la espectroscopia atómica analítica son aire-acetileno u óxido nitroso-acetileno. La temperatura operativa de la llama es aproximadamente 2300 °C y 2800 °C respectivamente.

1.9.1.2 Lámpara de cátodo hueco

Estos dispositivos consisten en un cátodo cilíndrico hueco fabricado a partir del elemento de interés. El cátodo y un ánodo están sellados dentro de una envoltura ópticamente transparente con una ventana frontal de cuarzo que está en línea con el cátodo. La lámpara está llena de un gas inerte, generalmente neón o argón, con una presión baja de entre 1 torr a 3 torr (Risby, 2006).

La lámpara de cátodo hueco funciona produciendo una descarga de gas inerte que vaporiza el elemento de interés del cátodo. Estas especies atómicas son excitadas posteriormente por la colisión con iones de gas inerte, átomos de gas inerte energético, o electrones para producir átomos excitados que se desactivaran por la emisión de fotones característicos (Risby, 2006).

1.9.1.3 Monocromadores

Los requisitos para la dispersión de longitud de onda son poco exigentes para AAS, ya que la lámpara de cátodo hueco produce la radiación característica del elemento que se requiere analizar, por lo tanto, el monocromador solo tiene que separar la línea de emisión de interés de otras líneas no absorbentes. Estos monocromadores pueden reemplazarse por filtros de interferencia (Risby, 2006).

1.9.1.4 Sistema de lectura

Se utilizan generalmente fotomultiplicadores para transformar la radiación espectral en corriente eléctrica y, a menudo, también se utilizan amplificadores de bloqueo sensibles a la fase para amplificar la corriente resultante (Risby, 2006).

2. OBJETIVOS

2.1 General

Evaluar la estabilidad a corto plazo del material de referencia certificado (CRM) de arcilla de Litio, empleando el método de mediciones isócronas.

2.2 Específicos

- Realizar pruebas de estabilidad al material de referencia certificado de arcilla de Litio CRM-6200752a a corto plazo monitoreando la influencia de las condiciones de temperatura, humedad relativa y presión.
- Estimar las condiciones adecuadas de transporte necesarias para evitar la degradación y el buen uso del CRM.
- Estimar el tiempo de vida útil del material de referencia de arcilla de Litio.
- Comprobar mediante el análisis de varianza que el CRM de arcilla de Litio es suficientemente estable para convertirse en un material de referencia.
- Estimar la incertidumbre asociada a la estabilidad para Litio (Li) en arcilla de Litio con base a dos modelos matemáticos de estudio: Regresión lineal y predicción por el modelo de regresión lineal y comparar sus resultados.

3. METODOLOGÍA

3.1 Materiales.

3.1.1 Reactivos

Material de referencia de arcilla de Litio CRM-6200752a, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fluorhídrico, ácido bórico, peróxido de hidrogeno, agua gradiente 10 y perclorato de magnesio como desecante.

3.1.2 Materiales de laboratorio

Se utilizó material común de laboratorio como pesafiltros, desecadores, probetas, vidrios de reloj, pinzas, botellas de plástico, vasos de precipitado, pipetas desechables, pisetas, para digestión, termómetro de superficie y el carrusel para digestión por horno de microondas con sus respectivos 36 recipientes de digestión XPRESS.

3.1.3 Equipo

Se utilizó una balanza analítica Sartorius modelo MSA225S con resolución de 0.01 mg, dos estufas, espectrómetro de absorción atómica de flama Perkin Elmer modelo AAnalyst 800, horno de microondas MARS 6 y parrillas de calentamiento.

3.2 Métodos.

3.2.1 Criterio de peso constante

El establecimiento del criterio de peso constante se llevó a cabo mediante el siguiente modelo:

$$CPU = U \cdot 10$$

Donde, CPU es el criterio de peso constante, U es la incertidumbre de la balanza y 10 es el parámetro obtenido del límite de cuantificación de un método (10σ).

El material fue sometido a peso constante según el procedimiento de trabajo 620-AC-IT.057: Obtención de material a peso constante del Centro Nacional de Metrología, el cual indica un criterio de peso constante de 0.0001 g para matrices naturales (Centro Nacional de Metrología), como se muestra en el Cuadro 2:

Cuadro 2. Criterio de peso constante (Centro Nacional de Metrología).

Tipo de muestra	Masa (g)
Matriz natural	0.0001
Sales de alta pureza	0.00008

3.2.2 Estudios de estabilidad isócrona

Para el diseño isócrono, 54 muestras del material de referencia de arcilla de Litio CRM-6200752a se expusieron a las condiciones de almacenamiento propuestas (temperatura ambiente, 40 °C y 50 °C) durante 6 semanas para posteriormente almacenarse en condiciones de referencia después del tiempo de exposición planificado para cada unidad. Cuando la totalidad de unidades fueron expuestas el tiempo previamente establecido, se midieron en conjunto de manera simultánea, lo cual se ejemplifica en la Figura 4 (Olivares y col., 2018).

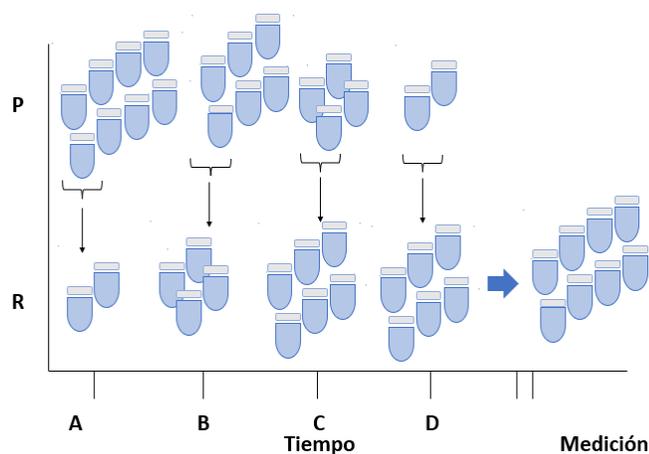


Figura 4. Ejemplificación de estudios de estabilidad isócrona. Donde P son las condiciones de almacenamiento previstas y C son las condiciones de referencia basada en Guía ISO 35:2017.

3.2.3 Determinación de la fracción de masa de Litio $w(\text{Li})$

El modelo matemático para determinar la fracción de masa de Litio $w(\text{Li})$ presente en la arcilla de Litio, es como se indica en la siguiente ecuación:

$$w(\text{Li}, x) = [w(\text{Li}) - w_{\text{bco}}] \cdot \frac{w(\text{Li})_{\text{CRM,med}}}{w(\text{Li})_{\text{CRM,prep}}} \cdot \frac{m_{\text{af1}}}{m_x} \cdot \frac{m_{\text{af2}}}{m_{\text{al}}}$$

Donde, w_{bco} es la fracción de masa de Li en la muestra blanco en mg/kg, $w(\text{Li}) - w_{\text{bco}}$ es la fracción de masa de Li en la muestra obtenida en la curva de calibración en mg/kg, $w(\text{Li})_{\text{CRM,med}}$ es la fracción de masa de Li del CRM medida en mg/kg, $w(\text{Li})_{\text{CRM,prep}}$ es la fracción de masa de Li del CRM preparada en mg/kg, m_x es la masa de arcilla de Litio medida en gramos, m_{af1} es la masa de aforo de primera dilución medida en gramos, m_{al} es la masa de alícuota en la segunda dilución medida en gramos y m_{af2} es la masa de aforo de segunda dilución medida en gramos.

3.2.4 Estimación de la incertidumbre de la estabilidad por el modelo matemático de regresión lineal (método clásico)

Para el modelo de regresión lineal se realizó un análisis de varianza ANOVA del comportamiento lineal de los valores promedio de la fracción de masa de las muestras de arcilla de Litio $w(\text{Li}, x)$, estableciendo el criterio y estimando la incertidumbre como lo indican las siguientes ecuaciones respectivamente:

$$t_{b_1} = \frac{|b_1|}{s(b_1)}$$

$$t_{0.95, n-2} \cdot s(b_1)$$

Donde, b_1 es la pendiente del modelo de regresión lineal, $s(b_1)$ es la desviación estándar de la pendiente del modelo de regresión lineal, y t es referente a la t -Student con un 95 % de confianza, $n-2$ (Yang y col., 2021; Olivares y col., 2018).

Considerando la siguiente condición: Si el valor absoluto del sesgo es menor al producto de k al 95 % de confianza, por la combinación de la incertidumbre del valor certificado y el valor de incertidumbre de medida, el mensurando se considerará estable (Yang y col., 2020), como se muestra en el Cuadro 3:

Cuadro 3. Análisis de varianza ANOVA (Guía ISO 35, 2017).

Análisis de varianza	Grados de libertad	Suma de cuadrados (SS)	Promedio de los cuadrados (MS)	Valor crítico (F)
Regresión (Modelo)	1	$\sum(Y_i - \hat{Y})^2$	MS_{reg}	$F = \frac{MS_{reg}}{S^2}$
Residuos	$n-2$	$\sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2$	$S^2 = \frac{SS}{n-2}$	
Total	$n-1$	$\sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2$		

3.2.5 Estimación de la incertidumbre de la estabilidad de predicción por el modelo de regresión lineal.

Para el estudio de predicción por el modelo de regresión lineal se determinaron los límites superior e inferior del comportamiento lineal de los valores promedio de la fracción de masa de Litio de las muestras de arcilla de Litio $w(\text{Li}, x)$ al (90 y 95) % de confiabilidad y se estimó el tiempo en donde se observó un cambio significativo de la fracción de masa de las muestras de arcilla de Litio $w(\text{Li}, x)$ (t_{shelf}), donde se observó el cruce de dichos intervalos. La incertidumbre se determinó aplicando la diferencia de las fracciones de masa obtenida del modelo de regresión lineal del comportamiento de las muestras y el límite estimado del 90 % de confiabilidad, al tiempo estimado donde se observó un cambio significativo de la fracción de masa de las muestras de arcilla de Litio $w(\text{Li}, x)$.

En la predicción de la vida útil en el caso de una tendencia lineal, se emplearon:

- Los límites superior e inferior de especificación, un intervalo aceptable de valores para una propiedad de un material de referencia certificado.
- El intervalo de confianza alrededor de un valor futuro predicho de un material de referencia certificado, cuando la degradación sigue una forma lineal simple y vienen dados por:

$$\hat{Y}=b_0+b_1X \quad \text{y} \quad \hat{Y} \pm t_{95\%, n-2} \cdot s \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(X-\bar{X})^2}{\sum (X-\bar{X})^2}} \quad (\text{Guía ISO 35, 2017}).$$

3.3 Diseño experimental

3.3.1 Selección aleatoria de la muestra

Se seleccionó de manera aleatoria una muestra del material de referencia certificado de Litio en arcilla de Litio CRM-6200752a, previamente fabricado por el Centro Nacional de Metrología en colaboración con la UAQ.

3.3.2 Regeneración del desecante

Se colocó cuidadosamente el perclorato de magnesio en refractarios, de tal manera que se formara una capa homogénea, se llevó a la estufa a 100 °C durante 2 horas, posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente y se colocó nuevamente en los desecadores asignados para la experimentación.

3.3.3 Preparación de los pesafiltros

Se colocaron 54 pesafiltros previamente lavados en una estufa a 100 °C durante 24 horas, posteriormente se colocaron en los desecadores asignados, después de una hora cuando se encontraron a temperatura ambiente se pesaron con ayuda de la balanza analítica Sartorius modelo MSA225S monitoreando las condiciones ambientales del laboratorio para obtener posteriormente las masas corregidas.

La operación se repitió colocando los pesafiltros en la estufa una hora, siendo este proceso un ciclo, se anotaron las masas de los pesafiltros en cada ciclo para su posterior comparación con las masas anteriores, se tomó como criterio de peso constante 0.0001.

3.3.4 Desarrollo del estudio de estabilidad

Se pesaron 0.2 gramos en 54 pesafiltros de la muestra seleccionada al azar del material de referencia certificado de arcilla de Litio CRM-6200752a, posteriormente se colocaron 24 pesafiltros en cada condición de temperatura a estudiar (20 °C, 40 °C y 50 °C) y se retiraron de 3 en 3 durante 6 semanas hasta finalizar la experimentación, finalmente se colocaron en desecadores con humedad relativa de aproximadamente de 99 % (Yang y col., 2020).

3.3.5 Digestión de las muestras

Se tomó 0.1 gramos de las muestras y se trasvasaron a los recipientes de digestión para un proceso inicial de predigestión en el horno de microondas MARS 6, a los cuales se le adicionó 6 mL de ácido nítrico, 3 mL de ácido clorhídrico y 2 mL de ácido fluorhídrico (Cai y col., 2008; Sastre y col., 2002) a las condiciones del Cuadro 4:

Cuadro 4. Condiciones de pre-digestión de muestras de arcilla de Litio

<u>Etapa</u>	<u>Poder máximo (w)</u>	<u>Poder (%)</u>	<u>Rampa (min)</u>	<u>Presión (psi)</u>	<u>Temperatura (°c)</u>	<u>Mantener (min)</u>
1	1800	100	20.00	250	150	50

Posteriormente, se inició la primera digestión a las condiciones que se muestran en el Cuadro 5.

Finalmente, se adicionaron 2 mL de ácido nítrico y 2 mL de peróxido de hidrógeno a los recipientes de digestión para comenzar la segunda digestión (Cai y col., 2008; Mketo y col., 2016) a las condiciones que se muestran en el Cuadro 6:

Cuadro 5. Condiciones de la primera etapa de digestión de muestras de arcilla de Litio

<u>Etapa</u>	<u>Poder máximo (w)</u>	<u>Poder (%)</u>	<u>Rampa (min)</u>	<u>Presión (psi)</u>	<u>Temperatura (°C)</u>	<u>Mantener (min)</u>	<u>T (total)</u>
1	1200	100	15.00	200	160	20	35
2	1200	100	20.00	250	170	45	65
3	1200	100	25.00	300	190	35	60

Cuadro 6. Condiciones de la segunda etapa de digestión de muestras de arcilla de Litio

<u>Etapa</u>	<u>Poder máximo (w)</u>	<u>Poder (%)</u>	<u>Rampa (min)</u>	<u>Presión (psi)</u>	<u>Temperatura (°c)</u>	<u>Mantener (min)</u>	<u>T total</u>
1	1600	100	15.00	200	160	20	35
2	1600	100	20.00	250	170	45	65
3	1600	100	25.00	300	190	35	60

Para cada digestión se obtuvieron blancos de reactivos, se prepararon de la misma manera que las muestras, pero sin el material de referencia certificado de arcilla de Litio y se digirieron paralelamente con el lote de muestras (Sakan y col., 2011).

3.3.6 Preparación de las muestras para la medición

Después del proceso de digestión, las muestras se trasvasaron a vasos de precipitado de teflón, se adicionó 1 mL de ácido bórico para neutralizar el ácido fluorhídrico y evitar que este atacara la óptica de vidrio del equipo de espectrometría de absorción atómica (Mketo y col., 2016).

Posteriormente, se dejó en evaporación en parrillas de calentamiento hasta disminuir el volumen de la muestra, y se aforó gravimétricamente a 30 gramos con agua gradiente 10 y se colocó en una botella de plástico previamente etiquetada (Mketo y col., 2016).

Finalmente, se preparó la disolución por el método gravimétrico tomando 5.33 gramos de la muestra y se diluyó con ácido nítrico al 2 % hasta los 20 gramos.

3.3.7 Medición de Litio

La medición de Litio (Li) se realizó empleando el método de calibración externa mediante la técnica analítica de Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (AAS-F) a una longitud de onda de 670.8 nm, empleando gas aire/acetileno (Cai y col., 2008; Zhao y col., 2004).

Se preparó una curva de calibración contemplando seis disoluciones a diferentes fracciones de masa de Litio $w(\text{Li})$, (0.5, 1, 1.5, 2, 2.5 y 3) mg/kg respectivamente, partiendo del SRM-3129a y empleando como blanco ácido nítrico al 2 %, la medición consistió en medir la curva de calibración y posteriormente las muestras de manera aleatoria con base a una secuencia de medición, incluyendo la medición del punto intermedio de la curva de calibración en mediciones sucesivas por bloques de muestras con base a la secuencia de medición con la intención de aplicar el factor de corrección de deriva (f_{cd}) instrumental.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Curva de calibración

Se preparó una curva de calibración que incluyó seis puntos de fracción de masa del Litio a partir de una disolución calibradora de Litio SRM-3129a. En el Cuadro 7 se muestran los datos de la curva de calibración empleada en el cálculo de fracción de masa de Li en las muestras del material de referencia de arcilla de Litio $w(\text{Li},x)$, la cual se midió a una longitud de onda de 670.8 nm por la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica con Atomización con Flama (EAA-F). En la Figura 5 y 6 se pueden observar las curvas de calibración utilizadas para el cálculo de la fracción de masa de Li.

Cuadro 7. Curva de calibración $w(\text{Li})$.

ID	A(Li)
Bco curva	0.00012
MR-1	0.682
MR-2	1.124
MR-3	1.575
MR-4	2.021
MR-5	2.467
MR-6	2.916

La curva de calibración se elaboró midiendo la respuesta del instrumento ante varias muestras de concentraciones conocidas de Litio representadas en el Cuadro 5. Así, se estableció una relación proporcional y reproducible entre la medida instrumental y la concentración de Litio.

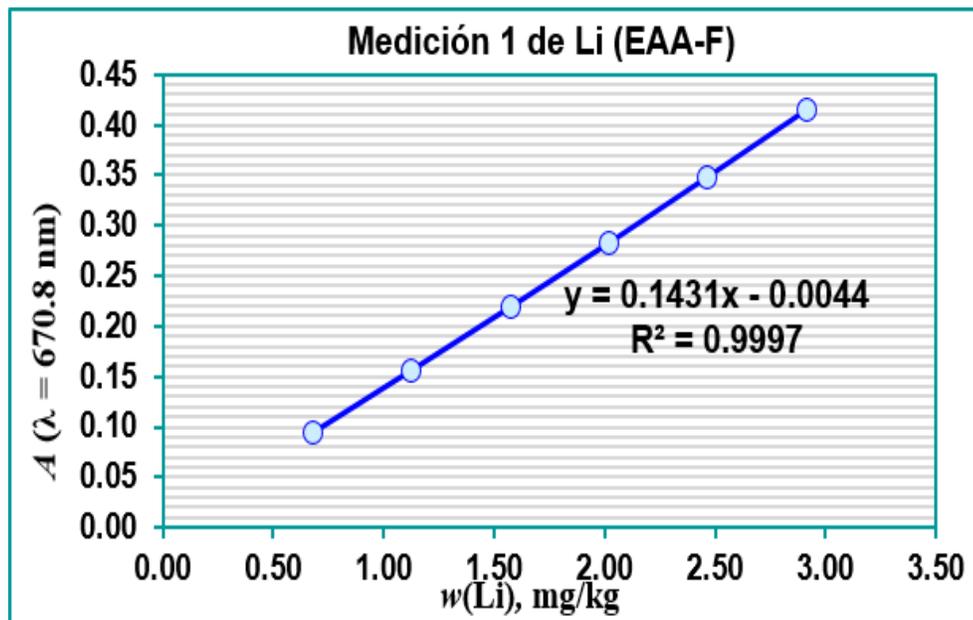


Figura 5. Curva de calibración $w(\text{Li})$ de la primera secuencia de medición.

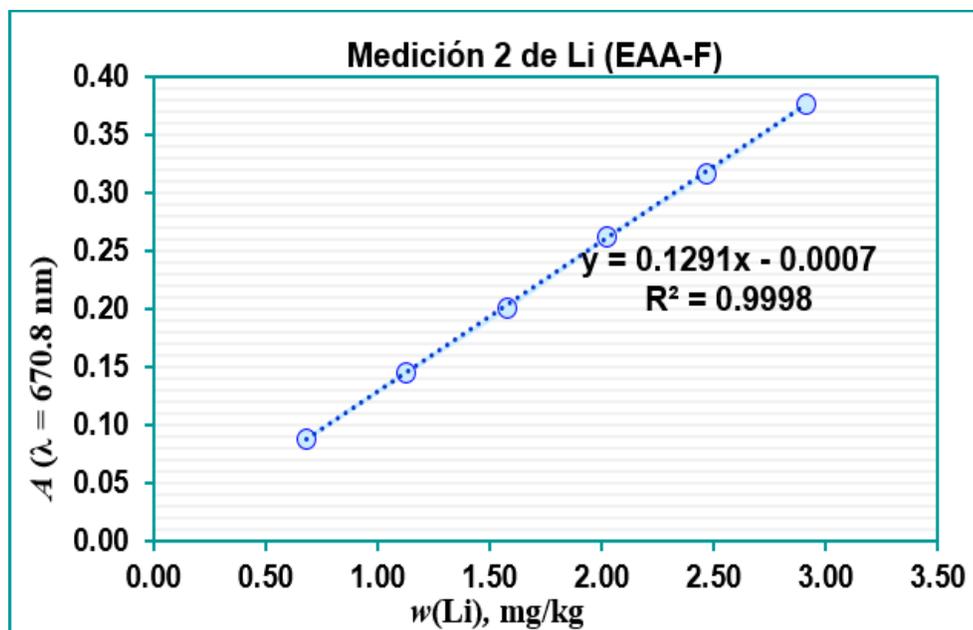


Figura 6. Curva de calibración $w(\text{Li})$ de la segunda secuencia de medición.

4.2 Estimación de la fracción de masa de Litio $w(\text{Li})$

En la Figura 7 se muestran los resultados obtenidos de la fracción de masa de Litio para todas las muestras a diferentes temperaturas.

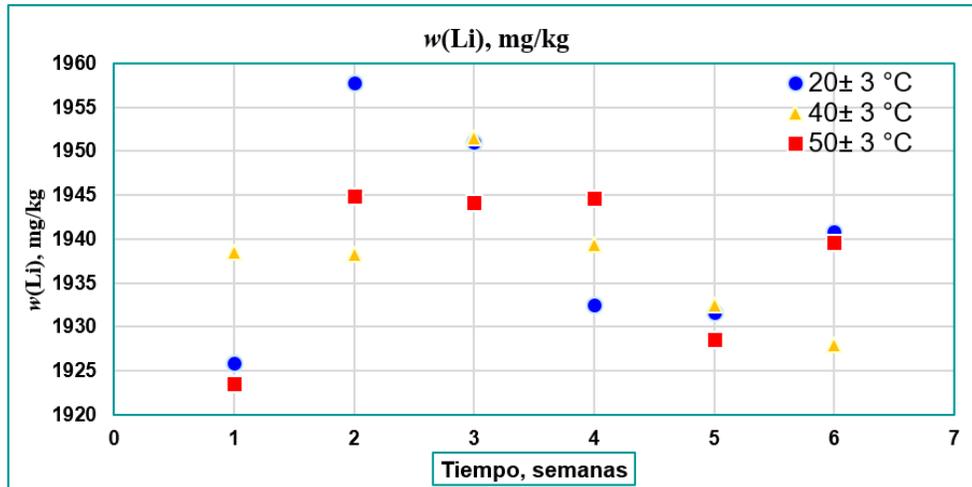


Figura 7. Medición $w(\text{Li}, x)$ en las muestras de arcilla de Litio.

Así mismo, En la Figura 8, 9 y 10 se muestra gráficamente la tendencia de la fracción de masa de Litio $w(\text{Li})$ en arcilla de Litio para los diferentes parámetros de temperaturas ($20, 40$ y 50) ± 3 °C, observándose que existe menor variabilidad y por lo tanto mayor estabilidad en las muestras sometidas a 20°C .

El estudio de estabilidad a corto plazo fue realizado a tres diferentes temperaturas: 20°C , 40°C y 50°C . Los resultados de las mediciones de Litio se pueden observar en la Figura 8, 9 y 10. Los cuadros naranjas en las gráficas representan la media de las dos series de mediciones realizadas de Litio, y la línea continua negra representa el ajuste lineal de los datos. Las mediciones mostraron un comportamiento lineal en todas las temperaturas, para cada temperatura, los datos se probaron mediante ANOVA de un factor.

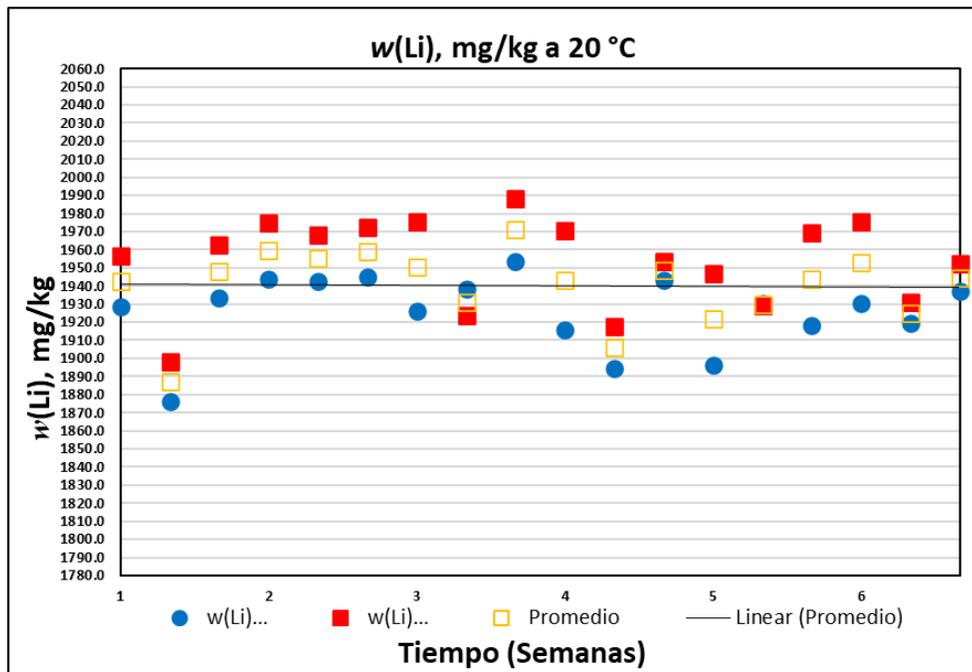


Figura 8. Medición $w(\text{Li},x)$ en las muestras de arcilla de Litio a 20°C.

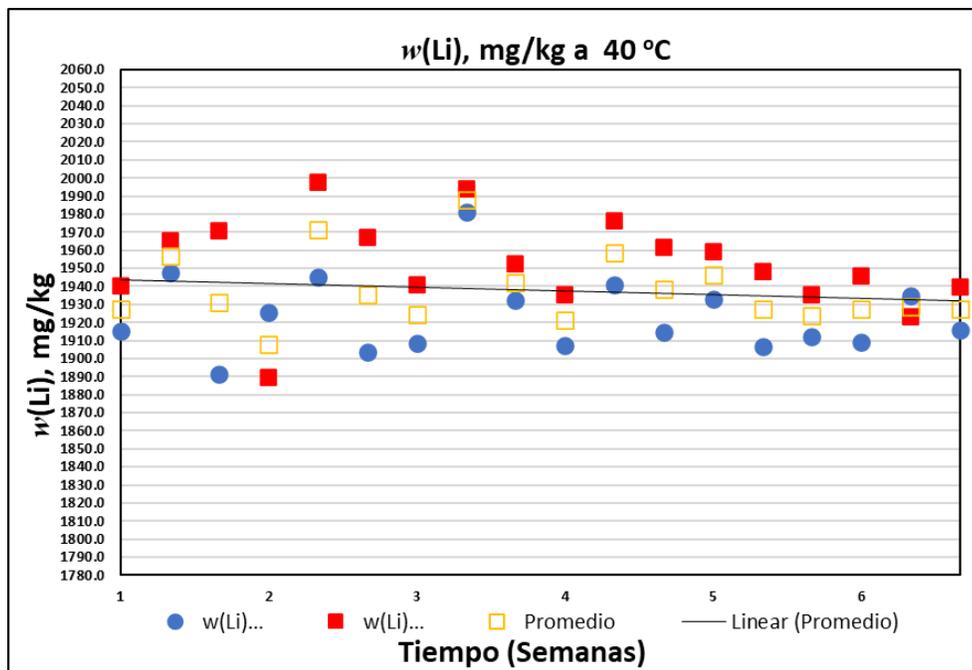


Figura 9. Medición $w(\text{Li},x)$ en las muestras de arcilla de Litio a 40 °C.

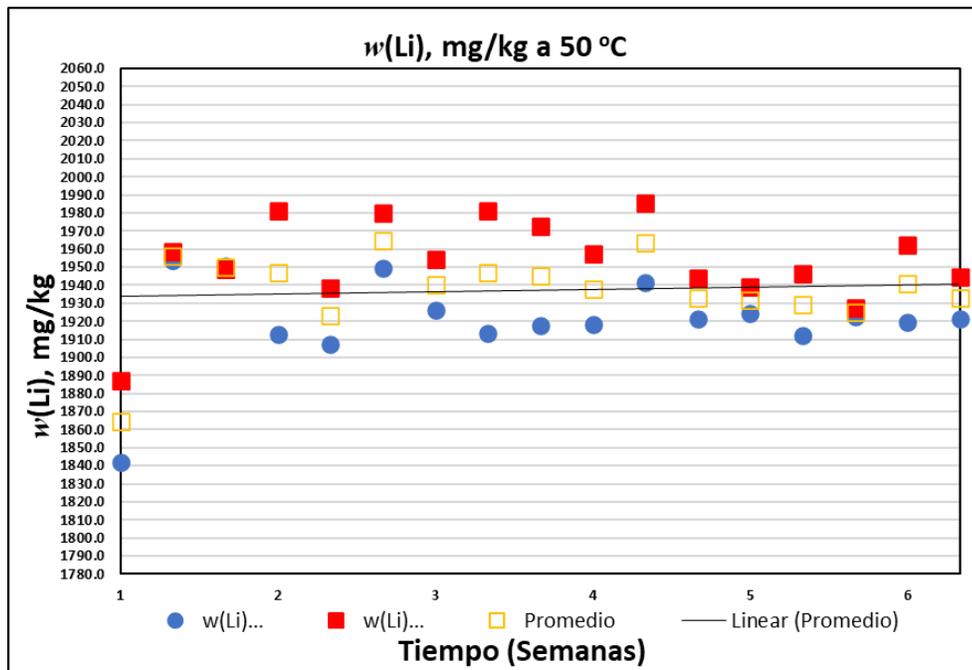


Figura 10. Medición $w(\text{Li},x)$ en las muestras de arcilla de Litio a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En el Cuadro 8 se muestra un ejemplo de cómo se llevó a cabo la obtención de los parámetros estadísticos mediante el método de análisis de varianza de regresión lineal para cada conjunto de datos de la medición de la fracción de masa del Litio por la técnica de EAAF, mediante el análisis de la prueba estadística de t-Student se obtuvo el valor de 1.54 y 2.23 para su valor crítico, los valores anteriores son comparados con el fin de evaluar la estabilidad o no de la fracción de masa de Litio medida.

Cuadro 8. ANOVA de un factor del estudio de estabilidad a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$

Origen de la variación	Grados de libertad	Suma de cuadrados	Promedio de los cuadrados	F	Valor crítico de F
Regresión	17	14179	834	1.54	2.23
Residuos	18	9764	542		
Total	35	23943			

La $F_{\text{calculada}}$ encontrada fue menor que el valor $F_{\text{crítica}}$, cuyos valores pueden observarse en el Cuadro 9, por lo que no se encontraron diferencias significativas en los valores medidos de $w(\text{Li})$ en arcilla de Litio, por lo que $w(\text{Li})$ es estable para las temperaturas de estudio en el periodo de 6 semanas en las muestras a la misma temperatura con un nivel de confianza del 95%.

Cuadro 9. Comparación de los valores de F mediante ANOVA de un factor

Temperatura (°C)	F calculada	F crítica	Probabilidad (p)	Conclusión
20	1.54	2.23	0.19	$F_{\text{calculada}} < F_{\text{crítica}}$
40	1.07	2.23	0.44	$F_{\text{calculada}} < F_{\text{crítica}}$
50	1.37	2.29	0.26	$F_{\text{calculada}} < F_{\text{crítica}}$

Por otro lado, los datos se ajustaron mediante regresión lineal, comparando t_{b1} contra $t_{0.95, n-2}$, $n-2$ (valor crítico), los cuales se pueden observar en el Cuadro 10 (Yang y col., 2021; Chew y col., 2016; Grimalt y col., 2015 y Jiang y col., 2015). Para cada temperatura, se puede concluir que $t_{b1} < t_{0.95, n-2}$ con un nivel de confianza del 95%, demostrando que $w(\text{Li})$ es estable en el momento del análisis.

Cuadro 10. Parámetros de estabilidad, t-Student y probabilidad

Temperatura (°C)	20	40	50
Valor crítico t , $t_{0.95, n-2}$	2.120	2.120	2.131
Probabilidad, p	0.90	0.47	0.70
Criterio: $t_{b1} = b1 /s(b1)$	0.12	0.74	0.39
Conclusión	$t_{b1} < t_{0.95, n-2} : 2.23$		

4.3 Estimación de la incertidumbre

Se estimó la incertidumbre asociada a la estabilidad a corto y largo plazo de la fracción de masa de Litio en el material de referencia de arcilla de Litio por los modelos matemáticos de estudio de regresión lineal (método clásico) y el de predicción por el modelo de regresión lineal, respectivamente.

Los resultados de la evaluación de la incertidumbre asociada a la estabilidad para las tres temperaturas de estudio se muestran en el Cuadro 11.

Cuadro 11. Incertidumbre asociada a la estabilidad de Litio.

Condiciones		Temperatura °C		
		20 ± 3	40 ± 3	50 ± 3
Regresión lineal (método clásico)	$u(x_{lts}), \text{ mg/kg}$	19.73	10.66	14.70
	Tiempo de estudio	6 semanas	6 semanas	6 semanas
Predicción por el método de regresión lineal	$u(x_{lts}), \text{ mg/kg}$	10.68	4.77	7.91
	Tiempo de estudio	18.5 semanas	4 semanas	16 semanas
Conclusión		Estable	Estable	Estable

Se muestra en la Figura 11, 12 y 13 gráficamente el empleo del estudio de predicción por el método de regresión lineal para los tres intervalos de temperatura estudiados (20, 40 y 50) ±3 °C, observándose la estimación de vida útil del material de referencia para las diferentes temperaturas. Las cruces verdes corresponden a las mediciones de Litio en el material de referencia de arcilla de Litio durante las seis semanas de estudio.

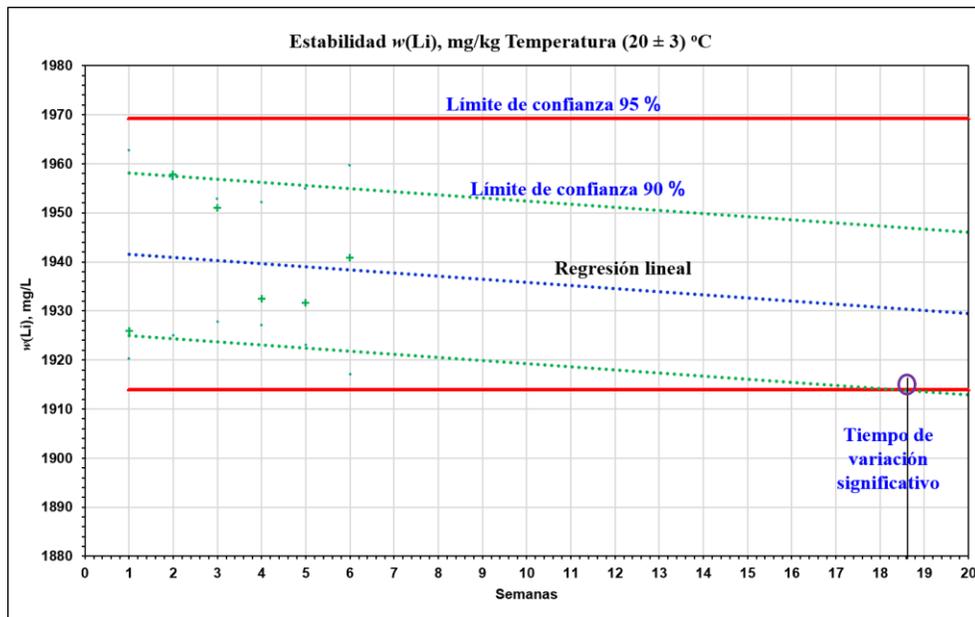


Figura 11. Predicción por el modelo de regresión lineal a $(20 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

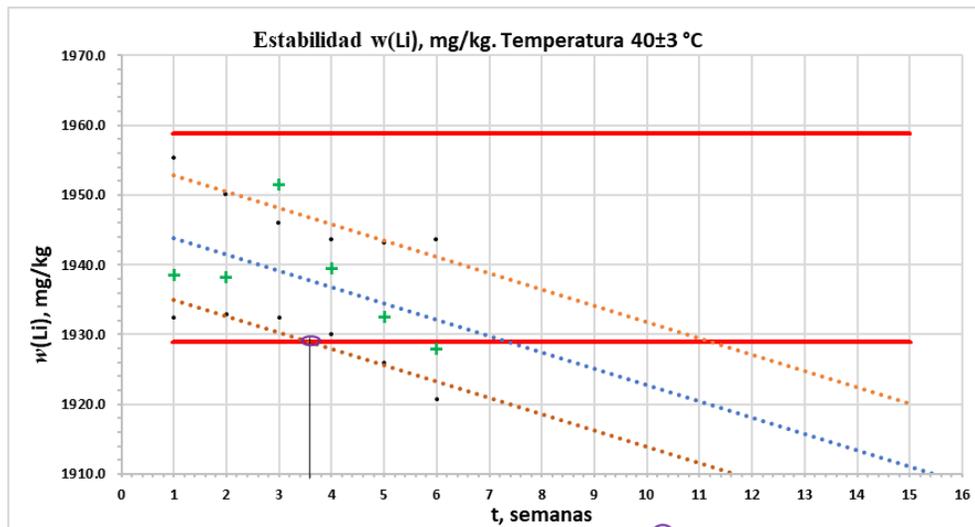


Figura 12. Predicción por el modelo de regresión lineal a $(40 \pm 3) ^\circ\text{C}$.

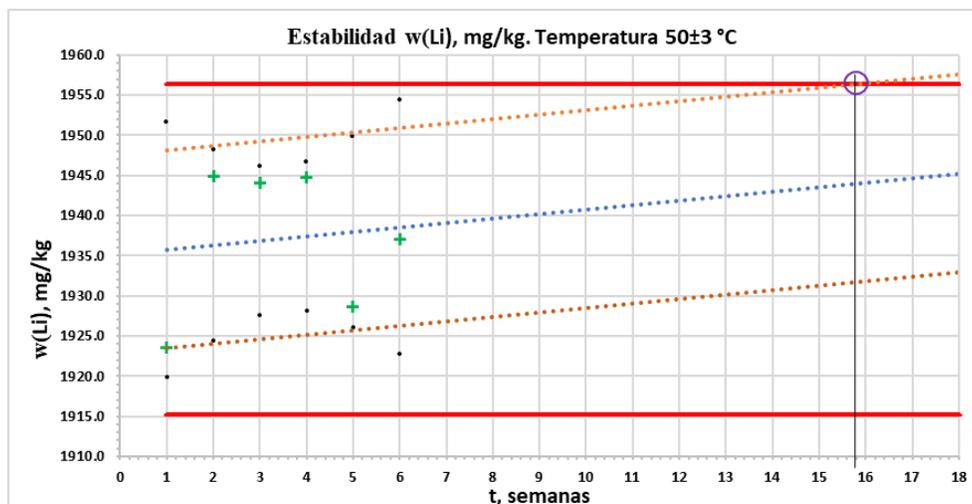


Figura 13. Predicción por el modelo de regresión lineal a $(50 \pm 3) \text{ } ^\circ\text{C}$.

Los resultados del estudio clásico de almacenamiento a largo plazo se muestran en las Figuras 11, 12 y 13 donde el modelo de predicción mostró el resultado de vida útil. En este estudio, se utilizó un modelo de tendencia lineal para determinar los intervalos superior e inferior del comportamiento lineal de los valores de la fracción másica de Litio del material de referencia en intervalos de confianza del 90% y 95%. Además, se estimó el tiempo en el cual se observó un cambio significativo en la fracción másica de Li en arcilla. El cruce entre intervalos de confianza del 90 y 95% permitió estimar la predicción de la estabilidad del Li en el material de referencia certificado correspondiente a 18.6 semanas, 3.5 semanas y 15.8 semanas a 20°C , 40°C y 50°C respectivamente.

El material de referencia certificado de arcilla de Litio resultó ser estable, cumpliendo con el objetivo de este estudio luego de que se realizó la caracterización del material w(Li) mediante dilución isotópica con espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente. Posteriormente, el valor asignado de w(Li) en el material de arcilla de Litio incluyó la contribución de la incertidumbre de caracterización, homogeneidad y estabilidad.

5. CONCLUSIONES

Mediante el estudio isócrono se logró predecir la estabilidad de la fracción de masa de Litio a corto y largo plazo, empleando los modelos matemáticos de estudio de regresión lineal (método clásico) y el de predicción por el modelo de regresión lineal, respectivamente y fue validado bajo los criterios establecidos en la Norma ISO 17.034:2016 y la Guía ISO 35:2017.

El estudio de estabilidad de las muestras de arcilla de Litio, determinó que la fracción de masa de Litio $w(\text{Li}, x)$ es estable a las tres temperaturas de análisis (20, 40 y 50) °C, sin embargo, se observa que el intervalo de temperatura de (20 ± 3) °C, es el recomendable para ser empleado en las condiciones de transporte del material de referencia. Así mismo, es importante dar seguimiento a los estudios de estabilidad en el intervalo de (20 ± 3) °C para poder ampliar el tiempo de vida útil del material de referencia.

El valor de la estimación de la incertidumbre asociada a la estabilidad se determinó por ambos modelos: modelo de regresión lineal (clásico) y predicción por el modelo de regresión lineal, lo que indica que los dos modelos son adecuados para ser empleados en la determinación de la incertidumbre de la estabilidad de los materiales de referencia, la implementación de cualquiera de los modelos matemáticos dependerá del objeto de estudio.

El estudio clásico de estabilidad de almacenamiento a largo plazo permitió establecer las condiciones de almacenamiento y el período de validez del material de referencia certificado de arcilla en 18.6 semanas. Después de este período, se recomienda monitorear la fracción de masa de Li para determinar la viabilidad de aumentar el período de validez del material de referencia.

6. REFERENCIAS

- Bibienne T., Magnan, J.-F., Rupp, A., & Laroche, N. From Mine to Mind and Mobiles: Society's Increasing Dependence on Lithium. *Elements*. 2020; 16(4), 265–270.
- Bowell R. J., Lagos, L., de los Hoyos, C. R., & Declercq, J. Classification and Characteristics of Natural Lithium Resources. *Elements*. 2020; 16(4), 259–264.
- Bremser W., Becker R., Kipphardt H., Lehnik-Habrink P., Panne U. & Topfer A. Stability testing in an integrated scheme. *Accred Qual Assu*. 2006; 11: 489–495.
- Cai, H., Jiang, P., Jin, L., & Hu, J. Microwave enhanced alkaline digestion of silicate samples for determination of Fe₂O₃. *Talanta*. 2008; 77(2), 800–803.
- Centro Nacional de Metrología.
- Chew, G. et al. Development of a mushroom powder Certified Reference Material for calcium, arsenic, cadmium and lead measurements. *Food Chem*. 2016; 190, 293–299.
- Choubey P. K., Kim, M., Srivastava, R. R., Lee, J., & Lee, J.-Y. Advance review on the exploitation of the prominent energy-storage element: Lithium. Part I: From mineral and brine resources. *Minerals Engineering*. 2016; 89, 119–137.
- Chordia M., Wickerts S., Nordelof A. & Arvidsson R. Life cycle environmental impacts of current and future battery-grade lithium supply from brine and spodumene. *Resources, Conservation & Recycling*. 2022;106634.
- Ding T., Zheng M., Peng S., Lin Y., Zhang X., & Li M. Lithium extraction from salt lakes with different hydrochemical types in the Tibet Plateau. *Geoscience Frontiers*. 2023;101485.
- Gerold E., Lerchbammer R., Strnad C. & Antrekowitsch H. Towards a sustainable approach using mineral or carboxylic acid to recover lithium from lithium iron phosphate batteries. *Hydrometallurgy*. 2023; 106-187.
- Grimalt, S. et al. Development of a new cucumber reference material for pesticide residue analysis: Feasibility study for material processing, homogeneity and stability assessment. *Anal. Bioanal. Chem*. 2015; 407, 3083–3091.
- Grosjean C., Herrera M. P., Perrin M. & Poggi P. Assessment of world lithium resources and consequences of their geographic distribution on the expected

development of the electric vehicle industry. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012; 16(3), 1735–1744.

Guía ISO 35. Materiales de referencia. 2017.

Jiang, Y. et al. Development of certified matrix-based reference material of genetically modified rice event TT51-1 for real-time PCR quantification. *Anal. Bioanal. Chem.* 2015; 407, 6731–6739.

Kesler S. E., Gruber, P. W., Medina, P. A., Keoleian, G. A., Everson, M. P., & Wallington, T. J. Global lithium resources: Relative importance of pegmatite, brine and other deposits. *Ore Geology Reviews*. 2012; 48, 55–69.

Li X., Dai H., Wang D., Liu S., Wang G., Wang C., Huang F. & Zhu H. Geochronological and geochemical constraints on magmatic evolution and mineralization of the northeast Ke'eryin pluton and the newly discovered Jiada pegmatite-type lithium deposit, Western China. *Ore Geology Reviews*. 2022; 105-164.

Liu, X., Zhong M., Chen X., Li J., He L. & Zhao, Z. Enriching lithium and separating lithium to magnesium from sulfate type salt lake brine. *Hydrometallurgy*. 2020; 105247.

Moreno R. G., Arvizu T. R. & Rodríguez G. H. Estudio de estabilidad en materiales de referencia de matriz acuosa. 2004.

Mketo, N., Nomngongo, P. N., & Ngila, J. C. An innovative microwave-assisted digestion method with diluted hydrogen peroxide for rapid extraction of trace elements in coal samples followed by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Microchemical Journal*. 2016; 124, 201–208.

Olivares, I. R. B., Souza, G. B., Nogueira, A. R. A., Toledo, G. T. K., & Marcki, D. C.. Trends in developments of certified reference materials for chemical analysis - Focus on food, water, soil, and sediment matrices. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2018;100, 53–64.

Peiró T. L., Villalba M. G. & Ayres R. U. Lithium: Sources, Production, Uses, and Recovery Outlook. *JOM*. 2013; 65(8), 986 996.

Rioyo, J., Tuset S., & Grau R. Lithium Extraction from Spodumene by the Traditional Sulfuric Acid Process: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. 2020; 1–10.

Risby, T. H. Chapter 8 Atomic spectroscopy. *Comprehensive Analytical Chemistry*. 2006; 227–246.

Roy T., Plante B., Benzaazoua M. & Demers I. Geochemistry and mineralogy of a spodumene-pegmatite lithium ore at various mineral beneficiation stages. *Minerals Engineering*. 2023; 10831.

Sastre, J., Sahuquillo, A., Vidal, M., & Rauret, G. Determination of Cd, Cu, Pb and Zn in environmental samples: microwave-assisted total digestion versus aqua regia and nitric acid extraction. *Analytica Chimica Acta*. 2002; 462(1), 59–72.

Sakan, S., Đorđević, D., Dević, G., Relić, D., Anđelković, I., & Đuričić, J. A study of trace element contamination in river sediments in Serbia using microwave-assisted aqua regia digestion and multivariate statistical analysis. *Microchemical Journal*. 2011; 99(2), 492–502.

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

Secretaría de Economía. Reporte del Perfil de Mercado del Litio. Dirección General de Desarrollo Minero. 2018.

Simmons W., Webber & Karen L. Pegmatite genesis: state of the art. *European Journal of Mineralogy*. 2008;20(4), 421–438.

Sun Y., Wang Q., Wang Y., Yun R., & Xiang X. Recent Advances in Magnesium/Lithium Separation and Lithium Extraction Technologies from Salt Lake Brine. *Separation and Purification Technology*. 2020;117807.

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

Van der Veen M. H. A., Linsinger P. J. T., Crm A. & Pauwels J. Uncertainty calculations in the certification of reference materials. 2001; 6(6), 257–263.

VIM. International vocabulary of metrology: Basic and general concepts and associated terms 3rd edition. 2012.

Wang W., Yang S., Sun F., & Yu Q. The Clay-like Mechanics Model of Cylindrical Lithium-Ion Battery Cells under Radial Compression. *Energy Procedia*. 2016; 652–655.

Weinand J. M, Vandenberg G., Risch S., Behrens J., Pflugradt N., Linße J. & Stoltena D. Low-carbon lithium extraction makes deep geothermal plants cost-competitive in future energy systems. *Advances in Applied Energy*. 2023; 100-148.

Xu Z., Zheng B., Zhu W., Chen Y., Li G., Gao J., Che X., Zhang R. Wei H., Li W., Wang G., Wei G. & Yan H. Geologic scenario from granitic sheet to Li-rich pegmatite uncovered by Scientific Drilling at the Jiajika lithium deposit in eastern Tibetan Plateau. *Ore Geology Reviews*. 2023;161.

Yang, M., Jian, L., Wang, M., Zhou, J., Liu, Q., Wang, T., & Zhang, L. Study of a new matrix certified reference material for accurate measurement of florfenicol in prawn meat powder. *Measurement*. 2021; 185, 110011.

Yang, M., Liu, F., Wang, M., Zhou, J., Wei, R., Wang, R., Wang, T. New matrix certified reference material for accurate measurement of ciprofloxacin residue in egg. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2020.

Yu J., Zheng M., Wu Q., Nie Z., & Bu, L. Extracting lithium from Tibetan Dangxiong Tso Salt Lake of carbonate type by using geothermal salinity-gradient solar pond. *Solar Energy*. 2015; 115, 133–144.

Zhao, M., Dewald, H. D., & Staniewicz, R. J. Quantitation of the dissolution of battery-grade copper foils in lithium-ion battery electrolytes by flame atomic absorption spectroscopy. *Electrochimica Acta*. 2004; 49(5), 683–689.