



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE INGENIERIA

**OBTENCION DE MnO_2 GRADO BATERIA A PARTIR DE
MINERALES DE MANGANESO DE BAJA LEY**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA

P R E S E N T A :

OSCAR ESPINOZA ORTEGA



ASESOR: M. EN C. JORGE ORNELAS T.

MEXICO

2001



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERIA
DIRECCION
60-1-022

SR. OSCAR ESPINOZA ORTEGA
Presente

En atención a su solicitud, me es grato hacer de su conocimiento el tema que propuso el profesor M. en C. Jorge Ornelas Tabares y que aprobó esta Dirección para que lo desarrolle usted como tesis de su examen profesional de Ingeniero de Minas y Metalurgista:

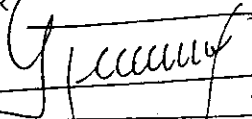
**OBTENCION DE MnO_2 GRADO BATERIA A PARTIR DE MINERALES DE Mn DE
BAJA LEY**

- INTRODUCCIÓN
- I ANTECEDENTES
- II METODOS PARA OBTENER MnO_2
- III CARACTERIZACION DEL MINERAL
- IV EXPERIMENTACION
- V REPRESENTACION GRAFICA Y DISCUSION DE RESULTADOS
- CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES
- BIBLIOGRAFIA
- ANEXOS

Ruego a usted cumplir con la disposición de la Dirección General de la Administración Escolar en el sentido de que se imprima en lugar visible de cada ejemplar de la tesis el título de ésta.

Asimismo, le recuerdo que la Ley de Profesiones estipula que se deberá prestar servicio social durante un tiempo mínimo de seis meses como requisito para sustentar examen profesional.

Atentamente
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cd. Universitaria, a 19 de abril de 1999
EL DIRECTOR



ING. GERARDO FERRANDO BRAVO

GFB*RLLR*gtg

P

AGRADEZCO:

A Dios, por permitir que esto sea posible.

A mi madre Leonor Ortega Álvarez y mi padre Agustín Espinoza Barrios, por todo lo que de ellos he recibido y enseñarme lo inolvidable.

A mis tíos José Luis Mújica Hernández y Leonides Ortega Álvarez por su incondicional apoyo durante mis estudios de licenciatura.

A mi Universidad, la UNAM y a la Facultad de Ingeniería, por haberme dado elementos para ser feliz.

A todos mis profesores, los cuales en las diferentes etapas fueron de gran importancia en mi formación académica. En especial a los maestros Jorge Ornelas T. y Miguel Márquez M.

A la Ing. Guadalupe Contreras O. de la F.I., a la Dra. Margarita Portilla y la Q.I. Ma. Cecilia Salcedo de la U.S.A.I. de la F.Q. por los análisis químicos. A los Ingenieros Lilia Arana S. y Juan Carlos Cruz O. por el estudio petrográfico.

A los Sinodales por sus aportaciones.

Al Comité de Damas WAAIME, Sección México, por su apoyo a lo largo de mi carrera.

A PROBETEL por su apoyo para realizar este proyecto de investigación.

DEDICO ESTE TRABAJO:

A mi incondicional e inseparable amigo, Oscar Espinoza Ortega.

A mi madre Leonor Ortega Álvarez, a mi padre Agustín Espinoza Barrios, a Blanca, Cesar, Patricia e Isaac, por todo lo compartido.

ÍNDICE

Página

RESUMEN	i
INTRODUCCIÓN	iii
I. ANTECEDENTES	1
A. GENERALIDADES	1
B. TIPOS DE PILAS SECAS	2
1. Pila Leclanché	2
2. Pila alcalina MnO ₂ -Zn	3
3. Pila Cloruro de Magnesio	3
C. APLICACIONES DEL MANGANESO Y SUS COMPUESTOS	4
D. ASPECTOS GENERALES DE LA GEOLOGÍA DE YACIMIENTOS DE MANGANESO	6
1. Génesis del yacimiento manganesífero de Molango	7
E. CLASIFICACIÓN DE LOS MINERALES DE MANGANESO	9
1. Dióxido de manganeso sintético	10
2. Clasificación de los minerales naturales de MnO ₂	10
F. SITUACIÓN ACTUAL (Desarrollos durante 1999)	17
1. Precios	18
2. Producción de mineral	19
3. Producción de ferroaleaciones	19
4. Productos químicos y electrolíticos	20
II. MÉTODOS PARA OBTENER MnO ₂	21
A. DIÓXIDO DE MANGANESO ACTIVADO	21
B. DIÓXIDOS DE MANGANESO QUÍMICOS (SINTÉTICOS)	21
1. Proceso Leaver (SO ₂)	22
2. Proceso Ditionato	25
3. Proceso Sulfato Ferroso	27
4. Proceso Amoniaco	27
a. Proceso Bradley-Fitch	27
b. Proceso Sweet	29
c. Proceso Dean	31
5. Proceso Ácido Nítrico	32
6. Proceso Nitrato de Manganeso	32
7. Dióxido de Manganeso Químico (CMD)	34
C. DIÓXIDO DE MANGANESO ELECTROLÍTICO (EMD)	37
D. COMPARACIÓN DEL EMD/CMD	40
III. CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL	44

IV. EXPERIMENTACIÓN	47
A. PROCEDIMIENTO DEL ANÁLISIS TERMODINÁMICO	47
B. LIXIVIACIÓN CON SULFATO DE AMONIO	49
C. PRECIPITACIÓN DE $MnCO_3$ A PARTIR DEL LICOR DE $MnSO_4$ OBTENIDO EN LA LIXIVIACIÓN	51
D. CALCINACIÓN DEL $MnCO_3$ Y OBTENCIÓN DE MnO_2 GRADO BATERÍA	52
V. REPRESENTACIÓN GRÁFICA Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	53
A. REPRESENTACIÓN GRÁFICA	53
B. BALANCE DE ENERGÍA PARA EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE MnO_2	64
1. Etapa de lixiviación	64
2. Etapa de carbonatación	70
3. Etapa de calcinación	70
C. CINÉTICA DE LA REACCIÓN	
$MnCO_3 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$	71
D. ANÁLISIS DE RESULTADOS	72
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	76
BIBLIOGRAFÍA	78
ANEXOS	
ANEXO 1. PRODUCCIÓN NACIONAL Y MUNDIAL DE MANGANESO	
ANEXO 2. RESERVAS FUTURAS	

RESUMEN

De los diferentes compuestos de manganeso, el MnO_2 que actúa como despolarizante en pilas secas, es el que más ha incrementado su demanda en los últimos años. La mayor parte del MnO_2 tiene que producirse por métodos químicos y electroquímicos. Debido a que se requiere un mayor rendimiento eléctrico y capacidad en las baterías, se ha incrementado de manera correspondiente la calidad del producto. La materia prima para la obtención del MnO_2 es por lo general mineral de Pirolusita o Rodocrosita.

Actualmente en México, la producción anual de MnO_2 grado batería es de sólo 8,350 toneladas, y la producción de Mn (contenido metálico) de 180,000 toneladas.

El MnO_2 puede ser natural o sintético, obtenido por procesos químicos (CMD) y electroquímicos (EMD). El dióxido de manganeso más apropiado para ser usado como despolarizante en pilas secas es el MnO_2 . Los principales métodos para obtener MnO_2 , son los siguientes:

1.-DIÓXIDO DE MANGANESO ACTIVADO

2.- DIÓXIDO DE MANGANESO QUÍMICO (Proceso Leaver (SO_2), Proceso Ditionato, Proceso Sulfato Ferroso, Proceso Amoniaco, Proceso Bradley-Fitch, Proceso Sweet, Proceso Dean, Proceso Ácido Nítrico, Proceso Nitrato de Manganeso, Dióxido de Manganeso Químico (CMD)

3.- DIÓXIDO DE MANGANESO ELECTROLÍTICO (EMD)

En este trabajo se realizó experimentación a nivel laboratorio, con mineral proveniente del yacimiento de Molango, de origen sedimentario-marino, ubicado en el Estado de Hidalgo. El mineral es denominado como de baja ley con 19.92% de Mn, principalmente como $MnCO_3$. A partir de análisis químico y difracción de rayos X se efectuó una reconstrucción mineralógica, y con base en ello se determinó la reactividad de las especies presentes, además se obtuvieron valores de ΔH y ΔG , en función de la temperatura, para determinar la factibilidad y requerimiento de energía de cada una de las reacciones en las diferentes etapas del proceso de obtención de MnO_2 . Se efectuaron balances de energía hipotéticos para una posible aplicación industrial del proceso propuesto.

Se realizó una disolución del mineral mediante lixiviación neutra con $(NH_4)_2SO_4$ para formar $MnSO_4$ en solución, analizando la influencia de la concentración del reactivo, temperatura, granulometría y relación de dilución durante la reacción sólido-líquido. Los mejores resultados se lograron lixiviando mineral a -200 mallas, $95^\circ C$, $(NH_4)_2SO_4$ [3M] y relación de dilución 1:50, logrando recuperar 100% de Mn en 8 horas con una concentración de impurezas inferior al límite permisible.

Como parte del estudio cinético se consideraron los resultados experimentales de velocidad en la lixiviación y se determinó que la reacción es de orden cero y a

partir del valor de la energía de activación se encontró que, bajo condiciones óptimas, existe un control superficial o por reacción química.

Después de purificar el licor de lixiviación se precipitó el Mn en solución en forma de $\text{MnCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ agregando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (el cual puede obtenerse durante la lixiviación). Al agregar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ a la solución de MnSO_4 se regenera el reactivo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, lo que representa una ventaja técnica y económica importante.

Con base en un estudio Térmico-gravimétrico y Térmico-gravimétrico Diferencial se procedió a calcinar el carbonato y por oxidación complementaria se obtuvo $\text{MnO}_{2-\epsilon}$ y $\text{MnO}_{2-\beta}$ (CMD) con una pureza de 78.2%.

INTRODUCCIÓN

Las reservas minerales, constituyen recursos no renovables, por lo que se requiere de un desarrollo sustentable con el fin de aprovechar en forma racional y al máximo estos recursos, de esta forma se justifica el trabajar con un mineral denominado de baja ley.

El manganeso no ocurre en forma nativa, se presenta como óxido, carbonato o silicato. Existen más de 300 minerales que contienen manganeso y los óxidos son los más importantes. Representa el 0.1% de la corteza terrestre, es el doceavo elemento más abundante y el cuarto elemento más consumido después del Hierro, Aluminio y Cobre.

En México, la mayor cantidad de reservas de manganeso son de Rodocrosita ($MnCO_3$), la cual adquiere cada vez mayor importancia debido a la disminución de reservas de MnO_2 .

Actualmente en México, la producción anual de MnO_2 grado batería es de sólo 8,350 toneladas, y la producción de Mn (contenido metálico) de 180,000 toneladas.

El Mn, considerado como uno de los minerales estratégicos, adquiere especial interés debido al gran potencial de reservas minerales con que cuenta nuestro país (yacimientos sedimentarios en la corteza terrestre y nódulos de manganeso en el fondo del mar), además de la gran cantidad de usos y aplicaciones de este metal y sus compuestos (siendo el MnO_2 el más importante de estos compuestos).

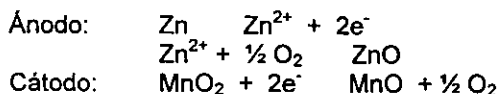
El Mn y sus compuestos, son usados en las industrias química, siderúrgica y aleaciones, farmacéutica, cerámica, baterías, alimentos, fertilizantes, papel, plaguicidas, iluminación, perfumes, bactericidas, lubricantes, catalizadores, ornamental, textil, semiconductores, tratamiento de aguas, pinturas, vidrios, ferritas, pigmentos y química orgánica entre otras.

El MnO_2 tiene su principal aplicación en la producción de baterías secas como un despolarizante. Funciona como un depósito de residuos para eliminar productos asociados con la generación de energía eléctrica a partir de un electrolito, y si no existiera se impediría la generación de corriente eléctrica adicional. El buen desempeño de las pilas secas comerciales se debe en parte a las características del despolarizante (MnO_2) empleado.

La generación de electricidad por el sistema "pila" requiere de dos electrodos (ánodo y cátodo) en una celda, inmersos en un medio conductor. Durante la descarga, gas hidrógeno se genera en el cátodo, y a menos que la película de gas que cubre uno de estos electrodos sea eliminada, se podrá poner en contacto la solución con la superficie del electrodo logrando con esto una generación de energía eléctrica adicional. La función del MnO_2 está en reaccionar con este gas

hidrógeno, oxidándolo para formar agua, y por medio de eso mantener una superficie húmeda en el electrodo. La velocidad con la cual es separado el gas del electrodo, depende de la reactividad del MnO_2 , la selección del tipo de MnO_2 es de gran importancia para un mejor rendimiento de las pilas secas.

Un principio en la operación de la pila consiste en que el zinc metálico, empleado como ánodo, es consumido por la oxidación, parte del oxígeno lo obtiene del MnO_2 del cátodo. Cuando el zinc se oxida en una pila se produce energía en forma de electricidad.



En la actualidad se presentan dificultades crecientes en la concentración de los diferentes minerales de manganeso por ser cada vez más complejos, de menor calidad y por el creciente aumento en la exigencias de las normas de calidad. Se tiene la necesidad de desarrollar nuevos procesos y de mejorar los ya existentes, para obtener compuestos de Mn con mayor pureza y que tanto técnica como económicamente resulten viables.

OBJETIVO:

El objetivo de este trabajo es estudiar el comportamiento de un mineral denominado de "baja ley", con 19.92% de manganeso (principalmente $MnCO_3$), durante la lixiviación neutra con $(NH_4)_2SO_4$ para formar $MnSO_4$ en solución como proceso alternativo al proceso H_2SO_4 . Después de purificar la solución se pretende precipitar el Mn en solución en forma de $MnCO_3$ y por calcinación y oxidación complementaria obtener MnO_2 grado batería por vía química (CMD).

El Primer Capítulo muestra un panorama general acerca del MnO_2 ; yacimientos, aplicaciones, clasificación y situación actual.

El Capítulo II es una revisión de los diferentes métodos y procesos para obtener MnO_2 .

En el Capítulo III, se presenta la caracterización del mineral con base en un estudio petrográfico y minerográfico, análisis químico cuantitativo y difracción de rayos X.

En el Capítulo IV, se aborda la parte experimental considerando los parámetros termodinámicos, con el propósito de establecer en forma teórica, el mejor rendimiento en la extracción de manganeso, y consumo de energía. La primera etapa esta enfocada a la disolución del $MnCO_3$ (reacción sólido-líquido) por medio de $(NH_4)_2SO_4$ para obtener $MnSO_4$ en solución. En esta etapa se determina la influencia de la temperatura, concentración de reactivo, tamaño de partícula y relación de dilución, sobre el rendimiento y velocidad de disolución del Mn.

Posteriormente, y una vez purificada la solución rica en MnSO_4 , se precipita MnCO_3 puro. A continuación, por calcinación y oxidación complementaria se obtiene MnO_2 grado batería.

De acuerdo a la experimentación y con base en un fundamento teórico, en el Capítulo V, se presentan los resultados de la experimentación, se hace la discusión y análisis de los resultados considerando el balance de energía y estudio cinético. Finalmente se presentan las conclusiones y recomendaciones que incluyen los parámetros y variables que determinan el proceso propuesto.

I. ANTECEDENTES

A. GENERALIDADES

La palabra *manganeso*, proviene del italiano manganese y del latín magnesio, antiguamente se le conocía con el nombre de magnesia negra. El nombre manganeso se estableció definitivamente en 1808.

Los antiguos Egipcios y Romanos emplearon los óxidos de Mn para blanquear el vidrio. El Mn metálico fue obtenido por primera vez por Gahn en 1774. El valor principal del Mn fue conocido a finales del siglo XVIII, como purificador del arrabio al fundir hierro. Estos sucesos revolucionaron completamente la industria siderúrgica y en el año de 1856, con la introducción de un proceso llamado Beeseemer se incrementó grandemente la demanda de concentrados de Mn.

En 1774 Bergmann en Suecia fue el primero en separar el Mn. El Mn metálico con 92% de pureza se obtuvo por primera vez por el proceso aluminotérmico y fue hasta 1930 que se logró una pureza de 99.9% por medio de electrólisis.

En México, la producción de Mn se conoce a partir de 1917 con 73 t de mineral y al siguiente año 2,878 t, la producción osciló en esta cifra hasta 1942 en que se produjeron 40,000 t, en 1943 70,000 y en 1944 80,700 t, lo anterior debido a la Segunda Guerra Mundial y la gran demanda de acero.

Otro aspecto que incrementó la demanda del Mn como MnO_2 fue su uso en pilas secas, en el año de 1868 el francés Georges Leclanché, inventó una celda, que con modificaciones habría de convertirse en la pila seca, que actualmente conocemos.

El MnO_2 utilizado en la celda de Leclanché y que funciona como despolarizante, tiene que producirse en su mayoría por varios métodos, ya que solo un yacimiento de MnO_2 en Costa de Oro, Africa, puede aplicarse directamente para este uso.

Debido a que se requiere un mayor rendimiento eléctrico y capacidad en las baterías, se ha incrementado de manera correspondiente la calidad del MnO_2 . El MnO_2 producido por electrólisis (EMD), es el más usado para este fin. La materia prima para la obtención del MnO_2 es por lo general mineral de Pirolusita o Rodocrosita

Tabla 1. Minerales de Mn de mayor importancia económica.

Nombre	Fórmula	Contenido de Mn% (Teórico)
Jacobsita	Fe_2MnO_4	23.8
Birbita	$(Mn,Fe)_2O_3$	30-40
Rodonita	$CaMn_4(Si_5O_{15})$	42
Rodocrosita	$MnCO_3$	47.6
Psilomelano	$(Ba,Mn)_3(OOH)_6Mn_8O_{16}$	50

Braunita	$Mn^{2+}Mn^{4+}(O_8SiO_4)$	52-63
Manganita	$MnOOH-\gamma$	62
Criptomelano	$K_2Mn_8O_{16}$	Hasta 62
Polainita	MnO_2	Hasta 62
Pirolusita	$MnO_2\beta$	Hasta 62
Hausmanita	Mn_2MnO_4	72

El Mn y sus compuestos son poco venenosos, sin embargo, el contacto por años con compuestos de manganeso (también minerales), en forma de polvo, conduce a envenenamientos crónicos, con daño a los nervios, cuyo síntoma es parecido a la enfermedad de Parkinson y a la esclerosis múltiple. El contenido de Mn en el agua potable se establece en 0.05 mg/l, no debido a un envenenamiento sino al mal sabor.

Alejandro Volta hizo la primera pila en 1798, la cual sirvió como el primer ejemplo de principios electroquímicos (es decir electricidad desarrollada por la acción química). El "volt", que es la unidad de potencial eléctrico fue así nombrado en su honor.

La celda galvánica húmeda desarrollada por el ingeniero Francés Georges de Lionel Leclanché, en la década de 1860, constituye la base técnica de la moderna pila seca industrial. Aunque el Dr. Carl Gassner es acreditado generalmente con la invención de la primera pila seca en 1888 (llamada "pila seca" porque los líquidos usados fueron remplazados por un electrolito en pasta), Senzo Yai, ya las estaba produciendo en Japón y los fabricantes Daneses, Hellesens, y la compañía Francesa, Leclanché, ya las producían y vendían en Europa. [1]

B. TIPOS DE PILAS SECAS

1. Pila Leclanché.

La convencional pila Leclanché moderna (frecuentemente llamada pila carbono-zinc a causa del núcleo de carbono en el centro del carrete de MnO_2) ha experimentado una larga evolución desde la primera pila húmeda Leclanché en la década de 1860. La varilla de zinc original, ha sido reemplazada por una lata de zinc, que sirve como un contenedor además de sus funciones electroquímicas; las sustancias inorgánicas han sido reemplazadas por carbohidratos naturales, tal como maíz, harina de trigo y almidón, como agentes para inmovilizar el electrolito; la solución acuosa de cloruro de amonio ha sido reemplazada por una pasta que consiste de cloruros de amonio y zinc. El MnO_2 -que actúa como despolarizante no ha sido reemplazado, únicamente se ha mejorado. Los principales adelantos en las pilas modernas fueron indudablemente: 1) lograr que el ánodo sirviera además como contenedor de la pila (lámina de zinc) y 2) la gelatinización del electrolito.

Actualmente, muchos productores de la pila Leclanché producen pilas con mayores contenidos de cloruro de zinc y cantidades menores de cloruro de amonio. Esto parece dar una vida más larga a la pila.

2. Pila alcalina MnO_2 -Zn

La primera descripción de una pila alcalina de MnO_2 se describe en la patente Alemana de G. Leuchs, en 1882, y la primera "pila seca" alcalina- MnO_2 fue patentada 1912 por E. Achenbach. En 1952 la primera pila comercial alcalina MnO_2 -zinc fue el resultado del trabajo experimental de W. S. Herbert de Ray-O-Vac. En este sistema, llamado "pila corona" debido a su cubierta escrepada, los electrodos son inversos a la pila seca convencional. El cátodo, MnO_2/C , es prensado contra el interior de la pared de un recipiente de acero y el ánodo esta formado de polvo de zinc. El hidróxido de potasio sirve como electrolito. Este sistema, usa un electrolito altamente conductor, alta porosidad en el polvo de zinc, los ánodos pueden entregar mayores intensidades de corriente y la capacidad por hora es mayor que en la pila Leclanché.

El período de 1960 -1970, llamado la edad moderna de la pila alcalina MnO_2 , trajo un gran número de innovaciones y avances. En años recientes se ha desarrollado la pila alcalina recargable a un precio accesible y es bastante comercializada.

Básicamente, la pila alcalina difiere de la pila Leclanché en que usa un electrólito altamente alcalino.

El MnO_2 usado en pilas alcalinas es en su mayoría electrolítico (EMD). El MnO_2 producido químicamente (CMD) es poco usado para este fin, aunque también puede ser utilizado.

3. Pila Cloruro de Magnesio.

Este sistema fue desarrollado por Rudolf Porsche en 1916, pero llegó a ser importante cuarenta años después debido a sus aplicaciones militares. La ventaja especial de la pila de cloruro de magnesio está en sus propiedades óptimas de almacenaje, no solamente cuando no son usadas, sino también después de la descarga parcial.

El sistema de cloruro de magnesio requiere el uso de un MnO_2 sintético altamente activo. Este tipo de manganeso fue desarrollado en 1960 por la Manganese Chemicals Corp, en Riverton, Minnesota, y es producido por el proceso SEDEMA en Bélgica bajo la marca registrada "Faradiser M". Las pilas de cloruro de magnesio se usan principalmente en aplicaciones militares.

Las pilas secas se clasifican con respecto a su calidad en: regular, excelente y ultra excelente o heavy-duty [2].

C. APLICACIONES DEL MANGANESO Y SUS COMPUESTOS

El 95% del manganeso es usado en la industria siderúrgica y el 5% restante en la industria de los alimentos, fertilizantes, fungicidas, fragancias, ferritas, tubos fluorescentes, bactericidas, lubricantes, nutrientes, catalizadores, insecticidas, colorantes, oxidantes, desoxidantes, secantes, desinfectantes, blanqueadores y otros. El primer uso que tuvo el manganeso fue como pigmento y colorante. En el siglo XVIII la Pirolusita fue usada por primera vez como oxidante

En el acero, el Mn incrementa la resistencia a la tracción, el límite elástico, la resistencia a la fatiga, la fluencia lenta, la forjabilidad, la resistencia al desgaste, la templabilidad, la resistencia, la fragilidad al revenido, la formación de carburos y la dilatación térmica. El Mn aminora la embutibilidad, la maquinabilidad, las conductividades térmica y eléctrica así como la sensibilidad a la fractura frágil.

El Mn es usado como desoxidante y desulfurante en los altos hornos para la producción de aceros. También para mejorar las características de los aceros especiales, pues aumentan su resistencia, tenacidad y dureza, como el caso de los aceros al alto manganeso (12 a 14% de Mn) que son sumamente resistentes bajo la acción mecánica y muy utilizados para la fabricación de bolas y cubiertas de molinos, quijadas de quebradoras, puntas de palas mecánicas, cuchillas de tractores, etc.

El Mn es un microcomponente de los animales superiores, es un activador enzimático e interviene en el desarrollo de los huesos, el crecimiento y la reproducción. Los animales marinos son más ricos en Mn que los terrestres, en especial los moluscos que contienen en la sangre un compuesto proteico de Mn, por lo que es esencial en los alimentos balanceados. Este elemento es esencial para las plantas, porque es un factor para el crecimiento, interviene en la reducción de los nitratos, tanto en las plantas superiores como en las algas verdes, además forma parte de núcleo de clorofila que se requiere en el proceso de la fotosíntesis.

Los mayor parte del MnO_2 producido: EMD (dióxido de manganeso electrolítico) y CMD (dióxido de manganeso químico), es usado en la fabricación de pilas secas. También encuentra aplicación importante en la producción de ferritas y elaboración de productos químicos. El MnO_2 sintético de alta pureza no contiene impurezas asociadas al MnO_2 natural.

Actualmente con el desarrollo de la electrónica, el uso de pilas secas es parte imprescindible del bienestar humano. El MnO_2 es un elemento esencial en las pilas secas, utilizadas en diversos aparatos electronicos. El polo negativo de la pila (cátodo), está formado por un cilindro de lámina de Zn, el polo positivo (ánodo) está formado por una barra de carbono rodeada por una mezcla de MnO_2 y grafito. Como electrolito se utiliza una solución del 10-20% de NH_4Cl , la cual está

embebida en asbesto, yeso o harina blanda, con objeto de hacerlo pastoso. La función del MnO_2 es como despolarizador.

El MnO_2 de alta pureza se usa en la producción de ferritas de alta calidad. La ferrita sirve como imán y encuentra aplicación en televisores, amplificadores, radios, núcleos de memoria de cerebros electrónicos etc.

Uno de los usos más comunes del MnO_2 , es como un agente oxidante, en los últimos años ha sido utilizado en la oxidación de hidrocarburos como el tolueno, para dar el correspondiente aldehído, en la oxidación de aminas y sulfuros. Importantes desarrollos han sido los productos orgánicos de manganeso como el etilen-(bisditiocarbamato) de manganeso (Maneb), usado como funguicida, y el tricarbonil metilciclopentadienil manganeso (MMT) que es un inhibidor de humo en gasolinas de automóviles.

El Mn se utiliza como colorante o decolorante que es uno de sus usos más antiguos, en el secado de aceite de linaza al añadir sales solubles de Mn. Varios compuestos de Mn se usan como pigmentos, tales como MnCl_2 y el MnO_2 que se usa en la tinta de imprenta y además encuentra aplicación en la mayor parte de pinturas, también es empleado como reactivo para teñir telas, en la eliminación del SO_2 a la salida de éste, combinado con otros gases y para absorber H_2S .

El MnO_2 o más comunmente como permanganato de potasio (KMnO_4) se usa ampliamente en el tratamiento de purificación del agua, como filtro para eliminar Fe y S. Como resultado de trabajos experimentales la Universidad de California sugiere que el MnO_2 podría ser usado como un filtro contenedor de Hg en el tratamiento de aguas residuales.

El MnO_2 se usa como un agente oxidante en la producción de fragancias. También es usado para controlar el olor en hidrocarburos, pinturas, resinas y barnices.

Una de las sustancias químicas de Mn más usada es el KMnO_4 , usado como germicida, bactericida, oxidante y astringente. Se utiliza también en ciertos medicamentos para tratar el cáncer, tuberculosis, enfermedades de la piel, anemia y agotamiento. Es empleado en análisis químico como reactivo analítico valorante con base en reacciones redox ya que el KMnO_4 en solución es un reactivo autoindicador de gran exactitud para determinadas reacciones en análisis volumétrico. Tiene muchas aplicaciones como un agente oxidante en el tratamiento de residuos. Se usa para el control de olores, en el secado de aire húmedo. Un proceso alterno para la purificación de aire con permanganato involucra el uso de Purafil, una patente compuesta de KMnO_4 y alúmina activada en forma de pellet.

El KMnO_4 se usa para quitar impurezas tales como As, Ta, Fe y Pb a partir de soluciones de lixiviación de Cd en la fabricación de Cd metálico, también se usa para separar Cu del Mo. Otra aplicación es recuperar Re del electrobeneficio del Co. Los permanganatos eliminan impurezas orgánicas de estas soluciones.

El MnO_2 se usa en la producción de los óxidos de uranio (U_3O_8), usualmente llamado "yellowcake", se usa en la producción de Zn electrolítico en la etapa de purificación del electrolito en que se oxida el ión Fe^{2+} a Fe^{3+} y este se precipita como $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Se emplea para oxidar Cu metálico residual en la recuperación de los valores de metales nobles a partir de la refinación de los lodos anódicos de Cu. Es usado por refinerías como un agente oxidante en la refinación de Au.

En los tubos fluorescentes, el fosfato de calcio activado por Ce y Mn proporciona un rojo profundo y los colores anaranjados en lámparas fluorescentes.

Los cristales de Rodocrosita (MnCO_3) y Rodonita (MnSiO_3) son comercializados como piedras semipreciosas.

El naftanato y el acetato de manganeso son catalizadores oxidantes en la producción básica de nuevos materiales para hacer nylon y textiles sintéticos. Las sales de manganeso se usan también ampliamente en la pigmentación o blanqueado de textiles naturales o sintéticos. Los productos de cloruro de manganeso producen colores bronce y marrones sobre el algodón. El $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y el MnSO_4 se usan en la industria textil para teñir.

El óxido manganesoso (MnO) se usa en la preparación de la mayoría de las sales de manganeso. Su más importante uso es en agricultura, complementado con el MnSO_4 se usan en la elaboración de fertilizantes. El MnO es usado principalmente en los suelos ácidos. El Mn_2O_3 encuentra aplicación en termistores. [3],[4]

D. ASPECTOS GENERALES DE LA GEOLOGÍA DE YACIMIENTOS DE MANGANESO

Los depósitos de manganeso son de cuatro tipos: 1)hidrotermales, 2)sedimentarios, 3)residuales y 4) metamórficos. De estos, los sedimentarios son importantes para México. Los yacimientos sedimentarios son formados por la extracción de manganeso en solución, transporte y depósito en algún sitio de acumulación (usualmente como óxido o carbonato), ejemplos tipo de estos yacimientos son Chiatura y Nikopol en la CEI (Comunidad de Estados Independientes) y Molango en nuestro país.

El Distrito Minero de Molango se caracteriza por montañas de media y gran altura alineadas con rumbo aproximado NW 45° SE, profundas barrancas y valles de poca extensión, el relieve es bastante abrupto, pues las elevaciones fluctúan entre los 400 y 2,600 m.s.n.m.. El área se caracteriza por la presencia de rocas en edades que van del Precámbrico al Terciario, las cuales muestran plegamientos muy intensos que han dado como consecuencia la topografía abrupta, esto se asocia a la erosión diferencial que provocan los diversos tipos de rocas, siendo suaves las formas en las rocas sedimentarias y muy escarpadas en las rocas

volcánicas, así mismo el horizonte manganesífero es más resistente a la erosión que las rocas encajonantes (Figura 1a).

La columna estratigráfica del área (Figura 1b) está representada por rocas metamórficas de edad Precámbrica que constituyen el basamento, las rocas sedimentarias corresponden al Paleozoico Superior y al Cretácico Inferior, así como rocas volcánicas pertenecientes al Terciario. Las principales formaciones son Guacamaya, Huizachal, Huayacocotla, Cahuascal, Tepexic, Santiago, Facies Manganesíferas, Taman, Chipoco, Pimienta y Tamaulipas. Las rocas más antiguas están representadas por Gneisses, Esquistos y algunos Metaconglomerados.[5]

1. Génesis del yacimiento manganesífero de Molango

El origen de este yacimiento es sedimentario marino [6], hasta el momento no hay evidencias bien definidas acerca de las circunstancias que originaron una acumulación tan grande de Mn en las aguas marinas. La naturaleza de los carbonatos precipitados y acumulados en los sedimentos, debió ser una consecuencia directa tanto de las concentraciones iónicas de los diferentes componentes, como de las condiciones de acidez y oxidación del ambiente marino además de otros factores, tales como la presencia de Pirita y materia orgánica. El Cuarzo y Arcilla son constituyentes de origen detriticos, por lo cual hay posibilidades que el Mn haya precipitado al existir condiciones favorables. A pequeñas partes del yacimiento se les ha asignado un origen residual o supergénico, derivado de los minerales primarios singenéticos de la siguiente forma: Las rocas carbonatadas se lixiviaron con aguas meteóricas ácidas que pusieron en solución iones de Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} .

Al neutralizarse los ácidos de las soluciones y encontrarse estas en presencia de oxígeno puede precipitar el Mn y algo de Fe en forma de hidróxido o cristalizar como óxidos (Jarosita). Todas las condiciones locales favorecen este proceso: exceso de humedad, exuberancia de vegetación, confinamiento de la circulación de las soluciones por gran permeabilidad de las capas superiores, en contraste con las rocas impermeables inferiores. Desde el punto de vista químico se explica con las siguientes reacciones:

- Formación del ácido carbónico: $H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$
- Al atacar el ácido carbónico a los carbonatos:
 $MnCO_3 + H_2CO_3 \rightarrow MnO + 2CO_2 + H_2O$
- El MnO en presencia de agua es hidratado: $MnO + H_2O \rightarrow Mn(OH)_2$

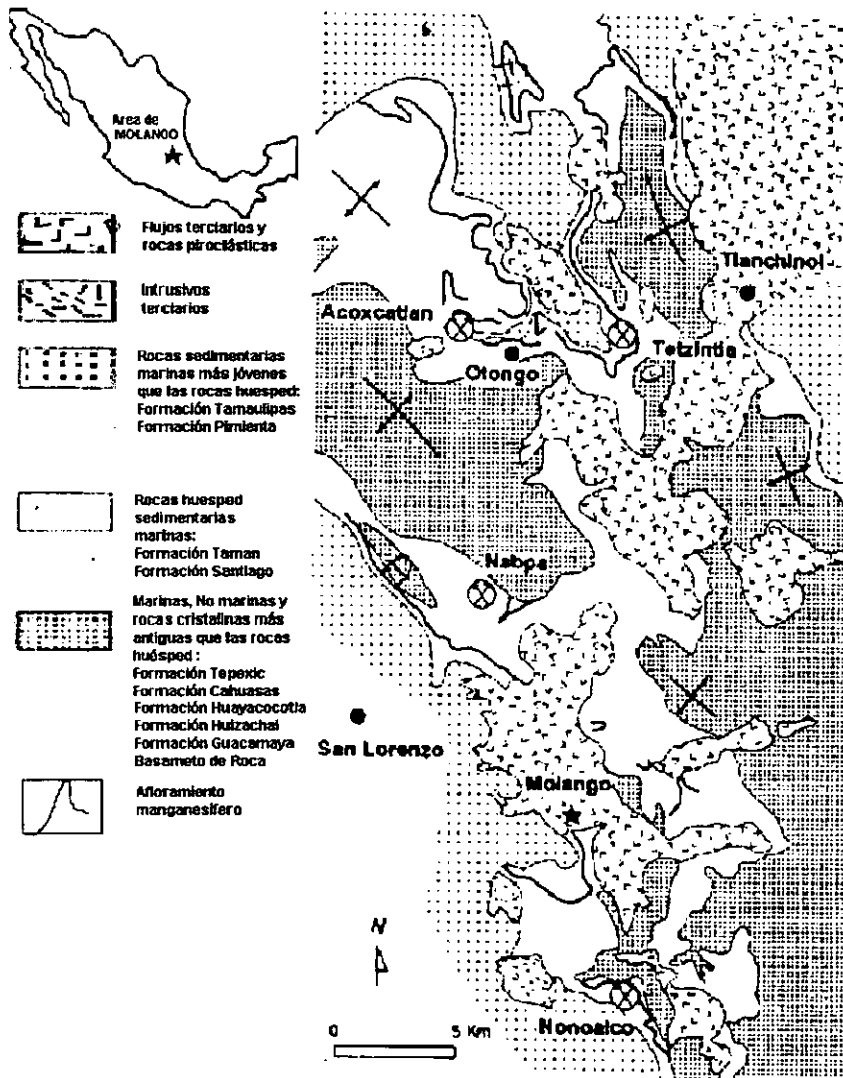


Figura 1a. Mapa geológico de la región manganesífera de Molango, Hidalgo.

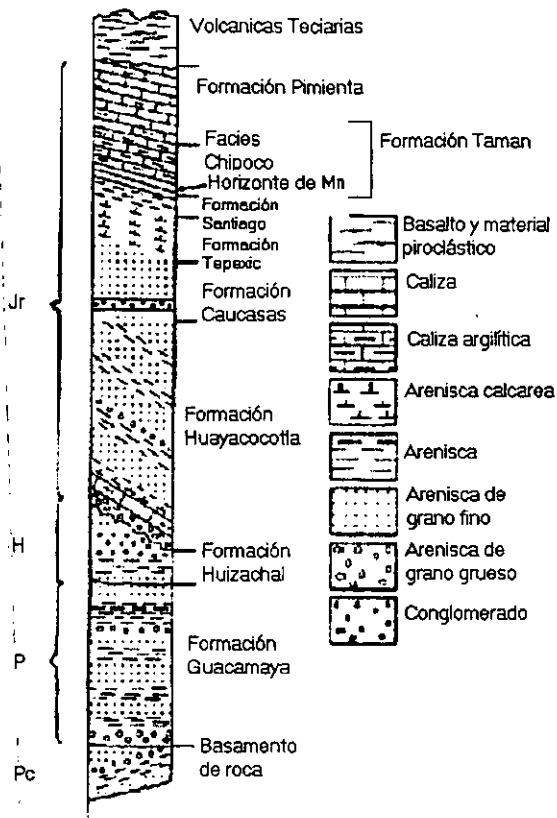


Figura 1b. Columna litoestratigráfica del distrito manganesífero de Molango.

E. CLASIFICACIÓN DE LOS MINERALES DE MANGANESO

Normalmente los minerales de Mn pueden ser clasificados con base en su contenido: como mineral de Mn; mineral de Mn ferruginoso; como minerales de dióxido de manganeso; y de acuerdo a su categoría de uso como: metalúrgico; batería; y grado químico.

El Buró de Minas de Estados Unidos, considera 35% mínimo de Mn para definir los minerales de Mn, 10-35% para minerales de Mn ferruginosos y 5-10% para minerales de hierro manganesíferos.

Japón, es el mayor importador de minerales con contenidos de Mn y clasifica a estos en cuatro categorías: 1) dióxido de manganeso para pilas secas o

producción química; 2) alto grado para producción de aleaciones de Mn (mínimo 39% Mn); 3) bajo grado para dióxido de Mn electrolítico, Mn metálico o producción de aleaciones (máximo 39% Mn); 4) mineral de Mn ferruginoso (mineral de Mn con contenido hierro y minerales de hierro con Mn).

El Departamento de Minas de Sudáfrica, es el mayor exportador de minerales de Mn y tiene la siguiente clasificación: metalúrgicos con 30% mínimo de Mn; químico con 35% mínimo de dióxido de manganeso; manganesífero con mínimo 50%.

1. Dióxido de manganeso sintético

El primer MnO_2 sintético que se obtuvo, fue a partir de un mineral natural de MnO_2 lixiviado con ácido sulfúrico para disolver impurezas. En 1918, el MnO_2 electrolítico (EMD) fue preparado en Estados Unidos por electrólisis de una solución de $MnSO_4$. En 1929 fue obtenida una patente Japonesa sobre el uso de EMD como despolarizante en pilas secas.

En 1953 La Manganese Chemical Co., precursor de la actual Chemetals Division of Diamond Shamrock, construyó una planta en Riverton, Minnesota, para producir MnO_2 grado batería obtenido por la vía química a partir de minerales de baja ley. En la década de 1960 se desarrolló un MnO_2 especial como despolarizante para las nuevas pilas de magnesio de uso militar. En 1964 SEDEMA, una compañía Belga, comenzó la producción de MnO_2 químico (CMD) denominado "Faradiser M", usando el proceso patentado por Manganese Chemical Co. Por primera vez se producía MnO_2 sintético a gran escala basado en un proceso químico para competir con el dióxido producido electrolíticamente (EMD).

2. Clasificación de los minerales naturales de MnO_2

El término dióxido de manganeso se aplica a la Pirolusita, Ramsdelita y las variedades de la Nsutita. El $MnO_{2-\gamma}$, natural o preparado por medios químicos o electroquímicos es el más ampliamente usado para las pilas secas.

El MnO_2 es de color café oscuro (prácticamente negro), insoluble en agua. El dióxido de manganeso más puro (corresponde a la fórmula MnO_2) ocurre en la modificación β (Pirolusita) la cual es no solo la menos reactiva de las formas de MnO_2 sino también la más cristalina y la más cercana a una composición estequiométrica. En contraste, el $MnO_{2-\gamma}$ esta caracterizado por un sustancial desorden a lo largo de su estructura con rasgos no estequiométricos y es mucho más reactivo química y electroquímicamente.

El dióxido de manganeso raramente corresponde a la especie de composición estequiométrica MnO_2 , en realidad esta mejor representado por la fórmula $MnO_{1.7 - 2.0}$ ya que casi siempre contiene porcentajes variables de manganeso de

estado de oxidación menor y varía el contenido de Mn por otros cationes (K^+ , Na^+ , Ba^{2+}), iones hidroxilo y moléculas de agua. También existen diferentes formas cristalinas, en varios estados de hidratación, y conteniendo una variedad de otros iones. El MnO_2 ocurre como uno de los más variados compuestos químicos.

La gran variedad de formas minerales en conjunto con diferentes fases cristalinas de MnO_2 han hecho difícil el desarrollo de un sistema uniforme de clasificación. Sin embargo, actualmente es aceptado que existen seis diferentes modificaciones designadas como $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ y Ramsdelita las cuales difieren en el grado de cristalización y en el contenido de otros iones.

La celda unitaria del MnO_2 es un ión Mn^{4+} enlazado a seis átomos de oxígeno formando un octaedro que al combinarse en forma simple o múltiple forma cadenas, capas, anillos y otras estructuras.

La fase β , representada por el mineral Pirolusita se caracteriza por un alto grado de cristalinidad y una composición estequiométrica casi perfecta. Este es el MnO_2 menos reactivo. Su estructura es tetragonal y consiste de una cadena distorsionada de octaedros.

La Ramsdelita es un mineral raro en forma pura, es otra fase de MnO_2 similar a la Pirolusita con una composición cercana a MnO_2 . Su estructura es ortorrómbica formada por cadenas dobles distorsionadas de octaedros. Al calentarse a $250^\circ C$, se transforma en Pirolusita.

La modificación γ , ocurre en el mineral Nsutita. Hay un intercrecimiento de la Pirolusita con la Ramsdelita. Este particular MnO_2 está caracterizado por un sustancial desorden a lo largo de su estructura con rasgos no estequiométricos. Así, la composición del $MnO_2-\gamma$ corresponde a la fórmula $MnO_{1.74-1.98}$. Esta especie es química y electroquímicamente muy activa y la más ampliamente usada en baterías.

La estructura del $MnO_2-\alpha$ depende de la presencia de otros cationes y puede corresponder a la fórmula $Na_{\leq 2}Mn_8O_{16}$, $K_{\leq 2}Mn_8O_{16}$ o $Ba_{\leq 1}Mn_8O_{16}$. Los minerales típicos son el Criptomelano, Holandita, Coronadita y Psilomelano.

La fase de MnO_2 designada como ϵ es uno de los principales constituyentes del EMD.

El $MnO_2-\delta$ es representado por la Birnesita. Esta fase contiene invariablemente Mn^{2+} , frecuentemente Na^+ y algunas veces Ca^{2+} o Ba^{2+} . Contiene moléculas de agua en la estructura química. La fórmula está entre $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$ y $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$.

Se han reportado alrededor de 20 minerales de MnO_2 en la naturaleza. Solo dos de ellos, la Ramsdelita y la Pirolusita son estequiométricos, los restantes exhiben

defectos de estructura en grado variable, y la mayoría contiene grandes cavidades en las cuales se acomodan varios cationes como: Ba^{2+} , Pb^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mn^{2+} , así como moléculas de agua. La mayoría de los dióxidos de manganeso grado batería pertenecen al grupo de MnO_2 . Sin embargo, otras fases de MnO_2 no estiquiométricas con defectos en su estructura también funcionan como despolarizantes en baterías con eficiencia variable.

El mayor problema encontrado en estudios mineralógicos es que estos minerales frecuentemente ocurren como cristales de grano muy fino en mezclas, haciendo difícil la caracterización de las especies individuales. El grado de cristalinidad de varios minerales enlistados en la Tabla 2 es tan bajo que, su estructura cristalina no ha sido determinada por no haberse encontrado cristales únicos lo suficientemente grandes. Estructuras cristalinas completas únicamente se conocen para la Pirolusita, Ramsdelita, Holandita, Psilomelano, Calcofonita y Latioforita.

Los minerales de MnO_2 acreditados por la Asociación Internacional Mineralógica (I.M.A.) se enlistan en la Tabla 2.

Tabla 2. Minerales de Dióxido de Manganeso.			
Grupo	Mineral o Compuesto	Fórmula	Sistema Cristalino
α - MnO_2	α - MnO_2 (Sintético)	$MnO_2 \times H_2O$	Tetragonal Monoclínico
α - MnO_2	Holandita	$(Ba,K)Mn_8O_{16} \times H_2O$	Tetragonal Monoclínico
α - MnO_2	Criptomelano	$KMn_8O_{16} \times H_2O$	Tetragonal- Monoclínico
α - MnO_2	Manjiroita	$(Na,K)Mn_8O_{16} \times H_2O$	Tetragonal
α - MnO_2	Coronadita	$PbMn_8O_{16} \times H_2O$	Tetragonal
α - MnO_2	Psilomelano (Romancaita)	$BaMn_8O_{16}(OH)_4$	Monoclínico Ortorrómbico
β - MnO_2	Pirolusita	MnO_2	Tetragonal
β - MnO_2	Ramsdelita	MnO_2	Ortorrómbico
γ - MnO_2	Nsutita (Yokoskaita)	$Mn(O,OH)_2$	Hexagonal
γ - MnO_2	δ - MnO_2 Sintético	$Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$	Hexagonal
δ - MnO_2	Birnesita	$(Ca,Na)(Mn_7O_{13} \cdot 3H_2O)$	Hexagonal
δ - MnO_2	Birnesita Sintética	$Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$	Hexagonal
δ - MnO_2	Ranceita	$(Ca,Na)(Mn_7O_{14} \cdot 3H_2O)$	Hexagonal
δ - MnO_2	Takanelita	$Mn^{2+}Mn^{4+}O_9 \cdot 1.3H_2O$	
δ - MnO_2	Buserita Sintética	$7(Na,Mn)Mn_3O_7 \cdot 3H_2O$	
δ - MnO_2	Woodrufita	$(Zn,Mn)_2Mn_5O_{12} \cdot 4H_2O$	Tetragonal
δ - MnO_2	Calcofonita	$Zn,Mn_3O_7 \cdot 3H_2O$	Triclínico
δ - MnO_2	Aurorita	$(Ag,Ba,Ca)Mn_3O_7 \cdot 3H_2O$	Triclínico
δ - MnO_2	Lidioforita	$(Li,Al)MnO_2(OH)_2$	Monoclínico

δ - MnO ₂	Quenselita	Pb(OH)MnO ₂	Monoclínico
δ - MnO ₂	Cesarolita	N ₂ PbMn ₃ O ₈	Desconocido
δ - MnO ₂	Janggunita	Mn ₆ O ₈ (OH) ₆	Ortorrómbico

El octaedro de (MnO₆) comparte sus lados para formar cadenas sencillas de octaedros, corriendo paralelas al eje cristalográfico d. Esto tiene influencia sobre la morfología de la pirolusita, la cual frecuentemente tiene un hábito acicular. Todos los octaedros de (MnO₆) en la pirolusita son equivalentes y la distancia promedio Mn-O es de 1.88 Å. Las cadenas de (MnO₆) son enlazadas alternadamente con cadenas vecinas, compartiendo las esquinas a través de átomos de oxígeno de los octaedros adyacentes, para dar la simetría tetragonal de la pirolusita. La estructura cristalina se muestra en la Figura 2. Las cadenas más sencillas de octaedros de (MnO₆) enlazados en la pirolusita poseen ciertas semejanzas con las cadenas de (SiO₄)⁴⁻ de los Piroxenos en los silicatos.

Con este perfil de los minerales de MnO₂, serán discutidos brevemente algunos de los minerales más representativos y sus análogos sintéticos, los cuales son importantes en baterías así como en las investigaciones electroquímicas.

Criptomelano (MnO₂-α) o grupo de la Holandita: El MnO₂-α se refiere a aquellos óxidos que tienen celda unitaria tetragonal o pseudotetragonal. Los factores que distinguen a este grupo es que tienen estructura cristalina con grandes huecos, los cuales pueden alojar grandes cationes o moléculas con un radio aproximado de 1.35 Å tales como: Ba²⁺, K⁺, Pb²⁺, Na²⁺, H₂O y NH₄⁺. Esto no únicamente señala una variedad de especies minerales, sino también notables intercambios catiónicos. Para mantener el balance de carga, cuando grandes cationes ocupan los espacios, algunos de los cationes de Mn⁴⁺ en la estructura de la Holandita deben ser reemplazadas por cationes con estado de oxidación bajo de radio iónico similar. En tanto que la presencia de algunos cationes pueden afectar adversamente el funcionamiento de la batería, varios Criptomelanos dan aceptable funcionamiento en baterías con larga vida.

Pirolusita o MnO₂-β: La estructura de la Pirolusita es cercana a la fórmula estequiométrica del MnO₂. Ocurren dos formas de Pirolusita en la naturaleza: una rara, bien formada de cristales muy duros, los cuales son considerados de origen primario; y la más común, una pseudomorfa de la Manganita o a veces en intercrecimiento con la Manganita. Esta Pirolusita pseudomorfa usualmente ocurre como agregados con el crucero característico de la Manganita. Aunque la Pirolusita usualmente es un pobre despolarizador, algunas muestras dan excelente funcionamiento en baterías debido quizá a la presencia de Manganita residual. La pirolusita posee una estructura idéntica a la del Rutilo (TiO₂), en la cual cada átomo de metal esta rodeado por seis átomos de oxígeno localizados en los vértices de un octaedro distorsionado y teniendo un átomo de Mn en el centro.

Ramsdelita: La fórmula de la Ramsdelita es MnO_2 , es un mineral raro y ocurre como un pseudomorfo de la Groutita ($MnOOH-\alpha$). Su composición es cercana al MnO_2 estequiométrico, esto influye para que la Ramsdelita no sea un buen despolarizador en una batería. Algunas investigaciones de los minerales grado batería han sugerido que la presencia de grupos (OH^-) en la estructura es importante para un buen funcionamiento en las baterías. Si esto es cierto, la ausencia de estos grupos daría una razón adicional del pobre rendimiento de la Ramsdelita en baterías. Está formada de cadenas dobles alternantes de octaedros enlazados de MnO_6 y por lo tanto asemejan las dobles cadenas de los anfíboles en los silicatos. Los octaedros están encadenados por sus lados compartidos opuestos, produciendo cadenas continuas semejantes a la Pirolusita a lo largo de eje cristalográfico c. Tal par de cadenas está enlazado alternadamente por su lado compartido, estando una cadena desplazada con respecto a la otra, a lo largo del eje c, de tal forma que un octaedro de una cadena, comparte un lado con cada uno de los dos octaedros de la otra cadena. Las dobles cadenas de los octaedros enlazados están además unidos alternadamente a dobles cadenas adyacentes por medio de la esquina con átomos de oxígeno compartidos, para dar una simetría ortorrómbica y una forma acicular a la Ramsdelita. Todos los octaedros tienen configuraciones idénticas con un promedio de distancia Mn-O de 1.89 \AA .

Nsutita o $MnO_{2-\gamma}$: Los patrones de difracción de rayos-X para la Nsutita están caracterizados por líneas extendidas, las cuales pueden explicarse por un modelo de estructura cristalina en el cual domina la Ramsdelita alternando con dominio de Pirolusita. Esto indica rasgos no estequiométricos y estructura desordenada, lo cual contribuye al buen funcionamiento de las baterías hechas con $MnO_{2-\gamma}$. Contribuye también a este buen funcionamiento la naturaleza porosa característica de los granos individuales de la Nsutita. Una red de microporos o microgrietas atravesando desde el interior hasta la parte exterior en las partículas individuales de la Nsutita, también se considera un factor importante en el rendimiento de las baterías.

Birnesita y $MnO_{2-\delta}$: La Birnesita corresponde a las fases llamadas "Mangano-Manganitas" y "Manganita 7 \AA ". El $\delta\text{-MnO}_2$ es la fase en la cual se tienen espaciamientos de solamente 2.4 y 42 \AA . La Birnesita, $MnO_{2-\delta}$ y Todorokita son los tres minerales predominantes en los nódulos de manganeso. El $MnO_{2-\delta}$ generalmente se considera que es Birnesita desordenada de grano muy fino. Estas fases contienen esencialmente iones Na^+ , Ca^{2+} y Mn^{2+} , vacancias catiónicas y ordenes de corto rango. Estas características contribuyen a que el rendimiento de las baterías secas con Birnesita y $MnO_{2-\delta}$ se caractericen por tener altos voltajes y vida corta.

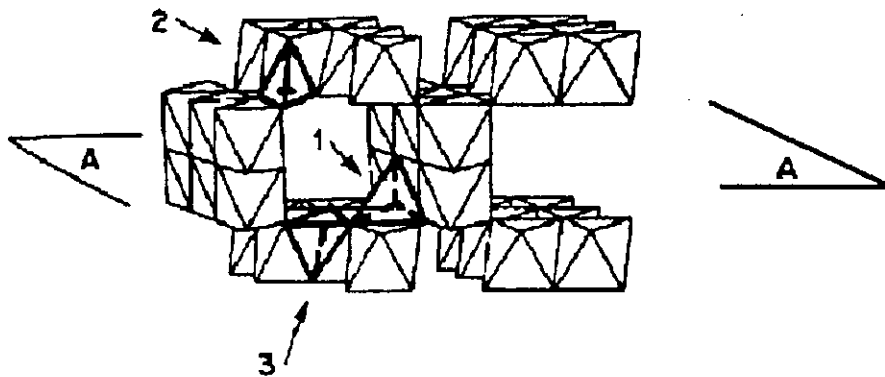
Todorokita. La Todorokita se reconoce como un mineral abundante entre los minerales de Mn terrestres. Muchos mineralogistas consideran que es idéntico a los minerales dominantes en los nódulos de Mn, originalmente llamada "Manganita

10 A° ". Se ha sugerido, con base a las determinaciones de difracción electrónica de fases sintéticas, que la Todorkita es una mezcla de Buserita primaria parcialmente deshidratada a Birnesita, y parcialmente reducida a Manganita (δ -MnOOH). El análisis de la Todorkita muestra los iones Mn^{2+} así como el Na^+ y Ca^{2+} , como componentes esenciales; la morfología cristalina sugiere que la Todorkita tiene características similares a la Holandita, Psilomelano y el grupo de la Nsutita. Los patrones de rayos.X para la Todorkita muestran que algunas de las líneas son relativamente difusas, sugiriendo una estructura desordenada. Estos factores pueden en un momento dado contar para dar un rendimiento en baterías, comparable a la Nsutita. Puesto que billones de toneladas de este mineral se cree que existen en nódulos de manganeso en el fondo marino, estos nódulos constituyen una fuente potencial para la industria de las baterías.

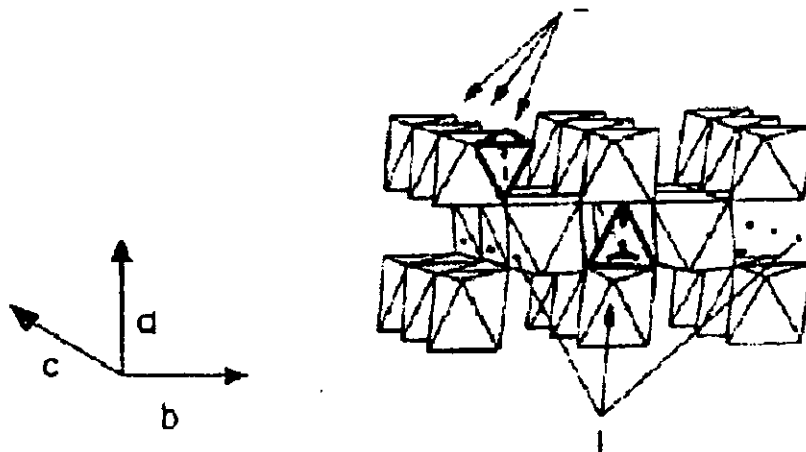
Psilomelano: Aunque el Psilomelano fue el nombre originalmente dado a un mineral específico, el término Psilomelano ha sido aplicado también a cualquier mineral oxidado de manganeso no idéntificado, de aspecto negrozco y duro, así como la designación de Wad se refiere a una mezcla no identificada de minerales suaves. Debido a que el Psilomelano dejó de ser un mineral bien definido, la comisión de nuevos minerales de la I.M.A. (Asociación Internacional de Mineralogistas) ha recomendado que se adopte el nombre de Ramanecita para los minerales oxidados de manganeso con presencia de bario hidratado refiriéndose a los antiguamente llamados Psilomelanos.

MnOOH Polimorfo. Es importante distinguir tres fases de óxidos-hidróxidos conteniendo manganeso tetravalente en la literatura electroquímica. La Manganita ($MnOOH-\gamma$) formada por la reducción de Pirolusita ($MnO_2-\beta$), la Groutita ($MnOOH-\alpha$) es el producto dominante de la reducción de la Nsutita ($MnO_2-\gamma$), mientras que la Feitk-netita ($MnOOH-\beta$) es obtenida por la Pirocroita oxidada ($Mn(OH)_2$).

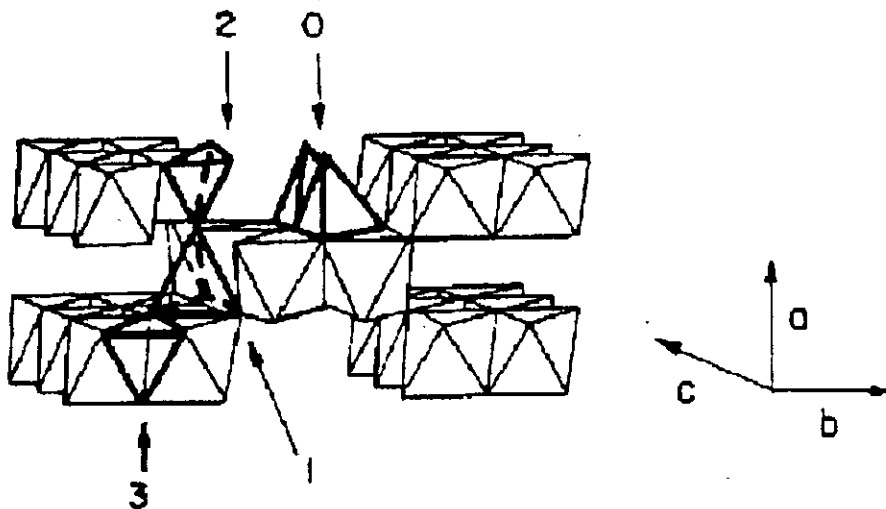
La complejidad encontrada en los compuestos oxidados de manganeso radica en el hecho de que especies puras individuales, raramente existen como fases únicas en muestras oxidadas de manganeso ya sean naturales o sintéticas. La mayoría de estos materiales han cristalizado de soluciones iónicas acuosas, así que las moléculas de agua y otros cationes frecuentemente contribuyen a que en los minerales cristalinos de óxidos de manganeso se observen defectos y no sean estequiométricos, como resultado de esto estamos tratando primeramente con fases metaestables, pero una metaestabilidad inherente de defectos, vacancias, y no estequiométrica en su estructura cristalina, lo que hace de las fases de óxido de manganeso tan interesantes desde el punto de vista mineralógico e importantes como materiales para baterías. [7], [8], [9], [10].



a) Estructura de la Holandita ($\text{MnO}_2\text{-}\alpha$).
Se muestran las 3 diferentes posiciones que puede ocupar el tetrahedro con el octahedro MnO_6



b) Estructura del Rutilo ($\text{MnO}_2\text{-}\beta$).
Se muestran las dos posiciones del tetrahedro al combinarse con el Octahedro MnO_6



c) Estructura ideal de la Diáspora (MnO_2 - γ , Ramsdelita). Se muestra la las cuatro posiciones que ocupan los tetrahedros al combinarse con los octaedros.

Figura 2. Se muestran en a), b) y c) algunas de las estructuras cristalinas del MnO_2 .

F. SITUACIÓN ACTUAL (Desarrollos durante 1999) [11]

En 1999, la industria del Mn en el mundo permaneció determinada principalmente por la demanda en la producción de aceros. La industria experimentó cambios interesantes. Las consolidaciones importantes en la industria del Mn tuvieron lugar dentro del primer semestre del año, y ubicó a Billiton del Reino Unido y Eramet de Francia como líderes en la industria de Mn en el mundo.

La primera consolidación se consumó realmente en diciembre de 1998, cuando Billiton no solamente adquirió el control (60%) de los intereses de Samancor de Sudáfrica, sino también compró la mina Australiana Gemco y la fundidora Temco, instalaciones que habían pertenecido a BHP.

En el lapso de un mes, Elkem ASA de Noruega acordó vender sus negocios de Mn a Eramet, una transacción que se completó al final de junio 1999 e incluía las fundiciones Porsgrunn y Sauda de Noruega, la fundición de Mn y operaciones de metales especiales de Elkem Metals en Marieta, Ohio, en Estados Unidos.

Siguiendo estas consolidaciones, Billiton controló las mayores minas y fundiciones en Australia y Sudáfrica. Eramet, ahora es el mayor productor en el mundo de ferroaleaciones de Mn, controla la mina Moanda en Gabón; las fundiciones de varios países, incluyendo China, Francia, Noruega, y Estados Unidos; y también instalaciones que producen químicos de Mn.

La producción de acero crudo en 1999, se estima en un 2% menor considerada hasta el mes de septiembre, esto según el Instituto Internacional del Hierro y el Acero (IISI), el comportamiento en la demanda mundial de acero tiene un comportamiento similar. El IISI indica disminuciones en la producción de acero de 6-7% para la Unión Europea y los Estados Unidos, 50% para Japón, y de dos veces para Sudamérica. China, Rusia, y Ucrania estuvieron entre los principales países productores del mundo mostrando un aumento creciente año con año. El Mn ha permanecido en la demanda de fabricación de acero principalmente como ferroaleaciones.

El balance de la demanda de Mn lo realizaron las industrias no ferrosas, mostrando que el Mn se usa principalmente en forma metálica para aleaciones (tal como en el aluminio para latas), en diversas aplicaciones no metalúrgicas, en formas de mineral, productos químicos como $MnSO_4$ para alimentos de animales, fertilizantes de plantas y MnO_2 para el uso en pilas secas, ladrillo coloreando, y fabricación de químicos tal como permanganato de potasio. De todos estos usos, la demanda en la fabricación de pilas secas ha sido la más creciente en los últimos años – la velocidad de crecimiento anual en la demanda de Mn para la fabricación de pilas en los Estados Unidos se estima sobre 6%.

La estimación de las reservas de mineral indica, que los principales países productores tienen mineral suficiente para mantener el ritmo actual de producción para más de 25 años. Solo Sudáfrica podría cubrir los requerimientos mundiales actuales totales por 50 años. Estos indicios de abundancia en las materias primas de Mn en el futuro, son soportados únicamente en base a los datos de reservas y no se consideran como datos que correspondan a una determinada calidad del mineral.

1. Precios

La referencia en precios para mineral grado metalúrgico fue realizada bajo nuevas circunstancias. Samancor negoció con los Japoneses sobre el mineral de Australia y Sudáfrica. Billiton había logrado el control de la mina Groote Eylandt (Australia), además de Mamatwan y Wessels, minas operadas por Samancor. En esta forma, Samancor y Nippon Steel acordaron los precios FOB para entregas de mineral de alto grado durante 1999, año que correspondió a disminuciones sobre el 7% con respecto a precios de 1998: 1.90 vs. 2.04\$/lb para el mineral Australiano y 1.81 vs. 1.95 \$/lb para el mineral Sudafricano.

Las tendencias en el precio de ferromanganeso y silicomanganeso en los primeros 10 meses de 1999, dadas por cotizaciones para las importaciones de Estados

Unidos, significaron disminuciones en ese año. Para este período, las disminuciones en los precios promediaban 7% para ferromanganeso alto-carbono y silicomanganeso y 9% para ferromanganeso carbono-medio. El rango medio de precios de enero a octubre se ubicó en 42.5c/lb para la aleación ferromanganeso alto-carbono lo que represento una disminución del 12% y de 9% para ferromanganeso carbono-medio ubicándose en 36.5c/lb. El rango medio de precios para el silicomanganeso, después de haber disminuido a 19.5c/lb en aleación en febrero, se recuperó especialmente a medio año a 24c/lb y en octubre tuvo un aumento sobre el 19%.

2. Producción de mineral

Los desarrollos en Australia, Georgia, Kazakhstan, Rusia, y Sudáfrica han favorecido la producción manteniendo los niveles actuales. En el oeste de Australia, la minería del manganeso resurgió en mayo en la región Pilbara con la compañía Minerales Consolidados. Augura un rendimiento anual de 250,000 ton. de mineral en greña y 25,000 t. de finos, Minerales Consolidados también adquirió "Bells Pit" en el área Woodie Woodie que había sido propiedad de Boral Contracting. Minerales consolidados embarcará 38,500 t. de mineral en greña a la planta Nikopol Ferroalloy de Ucrania en agosto, y ha hecho un contrato para abastecer a esta planta con 90,000 t/año de mineral por cinco años.

Consolidados también contrató embarques de mineral a China, Japón, y Corea. En Sudáfrica, el consejo de Assmang aprobó el desarrollo de nuevos sistemas de explotación en la mina Nchwaning.

En países cuyas economías fueron centralmente planeadas, existen varios desarrollos importantes. El Mn de la mina en Georgia finalmente fue privatizado a partir de agosto, cuando Saga-Print, una compañía Checa, adquirió 75% de acciones. Un programa de inversión se proyectó para elevar el bajo nivel de producción de concentrado a por lo menos 200,000 t/año en el corto plazo.

En Brasil y Ucrania tuvo lugar una disminución en la producción de mineral en 1999. CVRD suspendió su producción en Mina Azul en el norte de Brasil por más de medio año. El rendimiento de esta mina fue tan solo de 700,000 t, poco más del 50% de la producción alcanzada en 1998. En Ucrania, resulta que Nikopol Basin en los primeros tres cuartos de 1999 su producción no llegó ni a 2,000,000 t.

3. Producción de Ferroaleaciones

La sobreoferta de ferroaleaciones de Mn fue significativa. En Australia, un horno de ferromanganeso Temco en Tasmania no estaba operando y siguieron las reparaciones hasta septiembre, por lo que se quitaron del mercado 200,000 t de este producto. Una cantidad similar de ferromanganeso fue puesta fuera del mercado por una decisión de Comilog de no producir ferroaleaciones de manganeso durante 1999 en la planta Sadaci en Bélgica. En Brasil, el nivel de producción de ferroaleaciones de Mn estuvo a un 50% de su capacidad. China,

tuvo en paro durante 5 meses un alto horno lo que disminuyó en 20,000 t el rendimiento para 1999. En Francia, Eramet dejó de producir 40,000 t de ferromanganeso, por cerrar uno de los tres altos hornos de SFPO por cinco meses, y redujo la producción de silicomanganeso en la planta Dunkirk por tres meses de paro a principios del año.

En Rumania, la producción de ferroaleaciones de Mn se suspendió a principios del año. En Sudáfrica, Assmang (Ferroalloys), Samancor (Metalloys), y Transalloys redujeron la producción de ferroaleaciones de Mn. La reducción de niveles de producción y/o los paros por mantenimiento ocasionaron se redujera 45,000 t la producción de ferromanganeso de alto carbono en Ferroalloys y por más de 50,000 t en aleaciones, y 30,000 t de silicomanganeso. La producción también fue reducida en los dos nuevos negocios para refinados especiales en ferroaleaciones de manganeso. Por medio año, Samancor suspendió producción de ferromanganeso y silicomanganeso de grado bajo en carbono.

CVRD de Brasil, integró totalmente sus fundiciones y minas de Mn. En enero, CVRD adquirió la totalidad de SEAS, un productor de ferroaleaciones de Mn en Francia, comprando el 35% de acciones que no poseía aún. CVRD también indicó su deseo de adquirir la 50% de acciones de VUPSA propiedad de Usaminas, un productor de acero.

Las fundiciones de Mn de Noruega encontraron problemas por aspectos ambientales debido a las descargas de metales, en especial de mercurio.

4. Productos químicos y electrolíticos

Perth, basado en plantas productoras de químicos de manganeso, evaluó el proyecto de una planta para la producción anual de 10,000 t de $MnSO_4$ y 15,000 t de MnO_2 electrolítico. El proyecto está siendo aprobado por los inversionistas, la planta sería ubicada en Puerto Hedland al oeste de Australia. BHP Engineering y Mintek de Sudáfrica realizan el estudio de costos así como también pruebas de laboratorio.

II. MÉTODOS PARA OBTENER MnO₂

Richard Huber, subdivide el dióxido de manganeso (MnO₂) usado generalmente en la industria de las pilas secas en cuatro clases principales: los minerales naturales; dióxidos activados; sintéticos hidratados; dióxidos de manganeso electrolíticos. A estos pueden incluirse los dióxidos activados y sintéticos producidos para el uso en la química orgánica sintética.

Una relación aproximada de mineral de manganeso para producir una tonelada de MnO₂ sintético es 1.7 toneladas de mineral (como MnO₂) con 45-50% Mn o 3.2 toneladas (como MnCO₃) con 30% Mn. En la década de los 80's los yacimientos de Mn en el mundo se explotaban con leyes de 35, 45 y 50% Mn, en la actualidad los yacimientos ricos se han agotado y se beneficia mineral de MnCO₃ con leyes menores a 20%.

A. DIÓXIDO DE MANGANESO ACTIVADO

El MnO₂ activado es obtenido por el tratamiento químico del mineral natural. El principio básico es que sólo una parte del dióxido original se disuelve desde la superficie de las partículas y la superficie residual es porosa, hidratada y químicamente activada. Comúnmente alrededor del 50% del Mn es eliminado y el volumen restante es más poroso y activado para ser usado en baterías.

K. Takahashi, et al. [12] estudió el tratamiento de activación y publicó las condiciones óptimas dadas a continuación: 100g de MnO₂ natural inactivo e inapropiado para baterías es molido y clasificado a -100 mallas o más fino, es calentado por 4 horas a 700°C para ser reducido a Mn₂O₃, y es lixiviado en 1 litro de solución diluida (1:9) de H₂SO₄ caliente a 90°C durante 30 min. El mineral activado es neutralizado en una solución acuosa al 5% de bicarbonato (conteniendo 2% de NH₄Cl como un inhibidor), lavado en agua caliente, y secado de 70 a 80°C. La solución de MnSO₄ que se produce es usada repetidamente mientras el H₂SO₄ es consumido por la reacción hasta que la solución se satura de MnSO₄. De esta forma se logra convertir los cristales inactivos de MnO₂ (β) a cristales tipo γ.



B. DIÓXIDOS DE MANGANESO QUÍMICOS (SINTÉTICOS)

Los dióxidos sintéticos son altamente reactivos. Un tipo de este se obtiene a partir del KMnO₄. La base en la fabricación de este tipo hidratado es el lodo que se obtiene como producto de desecho a partir de la producción de sacarina. El o-toluol-sulfamida es oxidado en una solución alcalina con el permanganato de potasio. El proceso actualmente es de poca importancia, aunque continua siendo usado por Boots Ltd.[13]

Los procesos químicos para el tratamiento de minerales de Mn de baja ley han sido considerados desde el descubrimiento del valor del Mn en la industria del acero. En una revisión de la literatura R.S. Dean, E.S. Leaver y T.L. Joseph [14] realizaron varias patentes entre 1862 y 1900 aunque no hay registro que ellas se desarrollaran a nivel industrial. La separación química del Mn del Fe, sílice y otros elementos presentes en los minerales es relativamente simple de realizar pero el desarrollo de un proceso comercial exitoso requiere que tal proceso emplee materiales baratos y pueda generar subproductos comerciales. Los procesos que se han considerado a fondo han sido aquellos en que el mineral es tratado con SO_2 , H_2SO_4 , amoníaco o HNO_3 . [15]

1. Proceso Leaver (SO_2)

El MnO_2 puede convertirse en MnSO_4 por el tratamiento con SO_2 gaseoso o por soluciones de ácido sulfuroso a concentraciones que no convierten el óxido de hierro a sulfato. Esto ha sido la base para varios procesos propuestos que pueden aplicarse a minerales que contienen MnO_2 . Su aplicación a minerales de carbonatos requiere tostación preliminar para convertir el carbonato a óxido y esto no es aplicable a minerales en que el Mn está presente como silicato. El primero en describir este proceso fue E.S. Leaver [16]. El Mn en el mineral se disuelve en ácido sulfuroso caliente que se genera pasando el gas SO_2 a través de la pulpa mineral. El diagrama de flujo para este proceso se muestra en la Figura 3.

El mineral es reducido de tamaño a -20 mallas (0.9 mm) en un molino de bolas y se prepara una pulpa con relación 2:1 (agua:mineral), es alimentado a un tanque especialmente diseñado a través del cual el gas del horno que contiene 2-6% de SO_2 en volumen pasa en dirección opuesta al flujo de la pulpa. El diseño del tanque permite la rotación y el contacto íntimo entre las partículas minerales y gas SO_2 . La pulpa de mineral es calentada gradualmente conforme pasa a lo largo del tanque a una temperatura mayor a 45°C. La pulpa descargada es filtrada para dar una solución casi saturada de MnSO_4 (aproximadamente 11%). Esto corresponde a una separación de 60-70% del contenido original del Mn soluble del mineral. El mineral filtrado ingresa nuevamente con solución fresca a un segundo tanque y el gas caliente que contiene SO_2 pasa directamente a través de este tanque y después al primer tanque. La solución del segundo tanque contiene 3-6% de manganeso y es usada en el molino de bolas con mineral virgen. Algo de Fe y P son separados con el Mn en el segundo tanque pero son precipitados cuando la solución se encuentra en grandes cantidades de mineral en el molino de bolas con una consecuente neutralización del contenido de ácido libre.

El Mn es recuperado desde el filtrado del primer tanque por evaporación y el sulfato de manganeso que se obtiene es calcinado para dar un óxido que contiene 60-64% de manganeso en un horno tipo rotatorio de 800-1000°C. El SO_2 y SO_3 son de nuevo usados en los tanques de lixiviación.

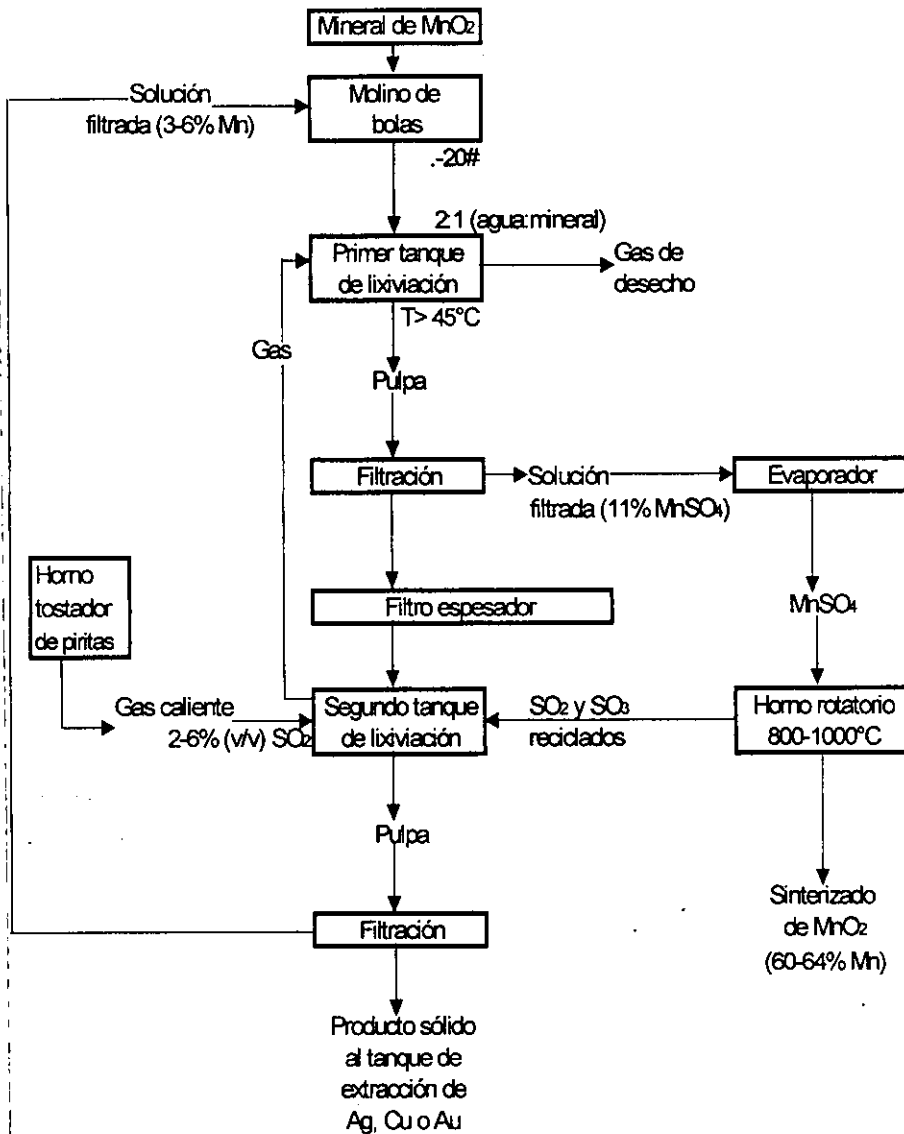


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso Leaver para obtener MnO₂ (E.S. Leaver) [16]

Un proceso para el tratamiento de minerales de Mn a una temperatura más alta que la usada en el proceso Leaver fue posteriormente investigado a nivel laboratorio por R. Blumberg y T.D. Morgan [17]. Esto depende del tratamiento de mineral con piritas en un quemador que contiene 15% de SO₂. La conversión a MnSO₄ es exotérmica. Se encontró que si el proceso se efectúa a una temperatura de 300°C muy poco Fe se convierte a sulfato. 60-70% del Mn presente en el mineral se convierte a MnSO₄ en 30 minutos utilizando casi la totalidad del gas SO₂ del horno. El licor de lixiviación contiene menos de 0.02 g/l de Fe y no existen iones sulfito o ditionato.

Las variantes de los procesos SO₂ se han investigado de manera considerable en Estados Unidos. The Manganese Ore Co. en 1943 abrió una planta en Las Vegas en Nevada con la intención de procesar 1,000 t/día de mineral con 20% de Mn mediante este proceso.

De las dificultades presentadas en el proceso, en la etapa de lixiviación las reacciones involucran la formación de politionatos, y notablemente el ditionato es formado por la reacción:



El tiosulfato es formado por la reacción entre el ácido sulfuroso y el azufre elemental.



La formación de estos compuestos se minimiza manteniendo el pH a menos de 3.5.

Otra dificultad importante se debe a la formación de CaSO₄ durante la lixiviación, esto ocasiona atascamiento en las torres de lixiviación e impide la correcta interacción con el SO₂ y provoca una menor extracción de Mn.

Dificultades adicionales se encuentran durante la evaporación y separación del MnSO₄ y ditionato. Finalmente se tienen problemas en el horno de tostación debido a sales alcalinas que forman anillos en el horno, los cuales son difíciles de eliminar y ocasionan que los hornos se cierren frecuentemente.

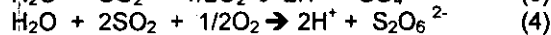
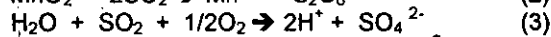
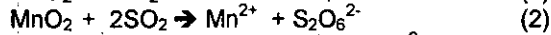
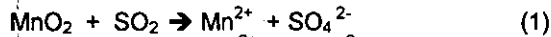
Otro proceso ha sido descrito por L. N. Allen (desarrollado por Chemical Construction Corporation) [18], y difiere en dos aspectos del anterior proceso SO₂. Se trabaja a una temperatura elevada empleando autoclave en presencia de oxígeno y se realiza sinterización. Esto permite mejorar la eficiencia de extracción y eliminar por oxidación el ditionato. La solución de MnSO₄ es decantada de la autoclave y las colas son lavadas y se recuperan las sales solubles. La solución es evaporada, los cristales de MnSO₄ son separados y sinterizados a MnO₂, el SO₂ producido durante la sinterización es reciclado. El proceso es apropiado para el tratamiento de minerales que contienen un 20% de Mn y el sinter producido contiene 60% de Mn con bajo contenido de azufre.

2. Proceso Ditionato

Este proceso se presenta como alternativo al proceso Leaver para evitar la etapa de calcinación, para ello se trata la solución de MnSO_4 con CaCl_2 para precipitar CaSO_4 y formar MnCl_2 en solución a partir del cual el Mn es precipitado como un óxido hidratado al agregar Ca(OH)_2 , y la solución de CaCl_2 es regenerada.

En este proceso el licor es reciclado, oxidando el SO_2 con MnO_2 hasta ión ditionato ocurriendo así que el contenido de CaCl_2 disminuye mientras que el contenido de ditionato de calcio se incrementa.

La base del proceso es que la pulpa del mineral en un exceso de solución de ditionato es tratada con gas, el cual puede ser un residuo de fundición que contenga 3% de SO_2 y oxígeno, ocurriendo las reacciones siguientes:



El sulfato formado por las reacciones (1) y (3) es precipitado como CaSO_4 por la reacción con el ditionato de calcio:



Después de filtrar la ganga y el precipitado de CaSO_4 , la solución se trata con Ca(OH)_2 para precipitar Mn(OH)_2 y regenerar el ditionato de calcio.



El precipitado se filtra y sinteriza para producir el MnO_2 y el ditionato de calcio es reciclado. El desarrollo de este proceso se muestra en la Figura 4.

Este proceso operó a nivel planta piloto con minerales de 13-18% de Mn y una concentración inicial de 180-200 g/l de ion ditionato. Se logró una extracción de Mn de 85-95%. De 2 a 4% del Mn es coprecipitado con el CaSO_4 y 0.6-1.5 % es Mn soluble que se pierde al ser lavado el residuo.

La cantidad total de cal requerida varía de 148.5-212.9 kg/t de mineral lixiviado dependiendo del tipo de mineral. El consumo de SO_2 es de 1.5 a 2.2 kg por kg de Mn extraído.

El mineral con el que se obtuvieron estos resultados contenía alrededor de 3.5% Fe y 0.1-0.2% P. Después del sinterizado el análisis de los productos fue: Mn 61%, Fe 1.0%, P 0.04%, SiO_2 0.7%, CaO 7.3%. [19]

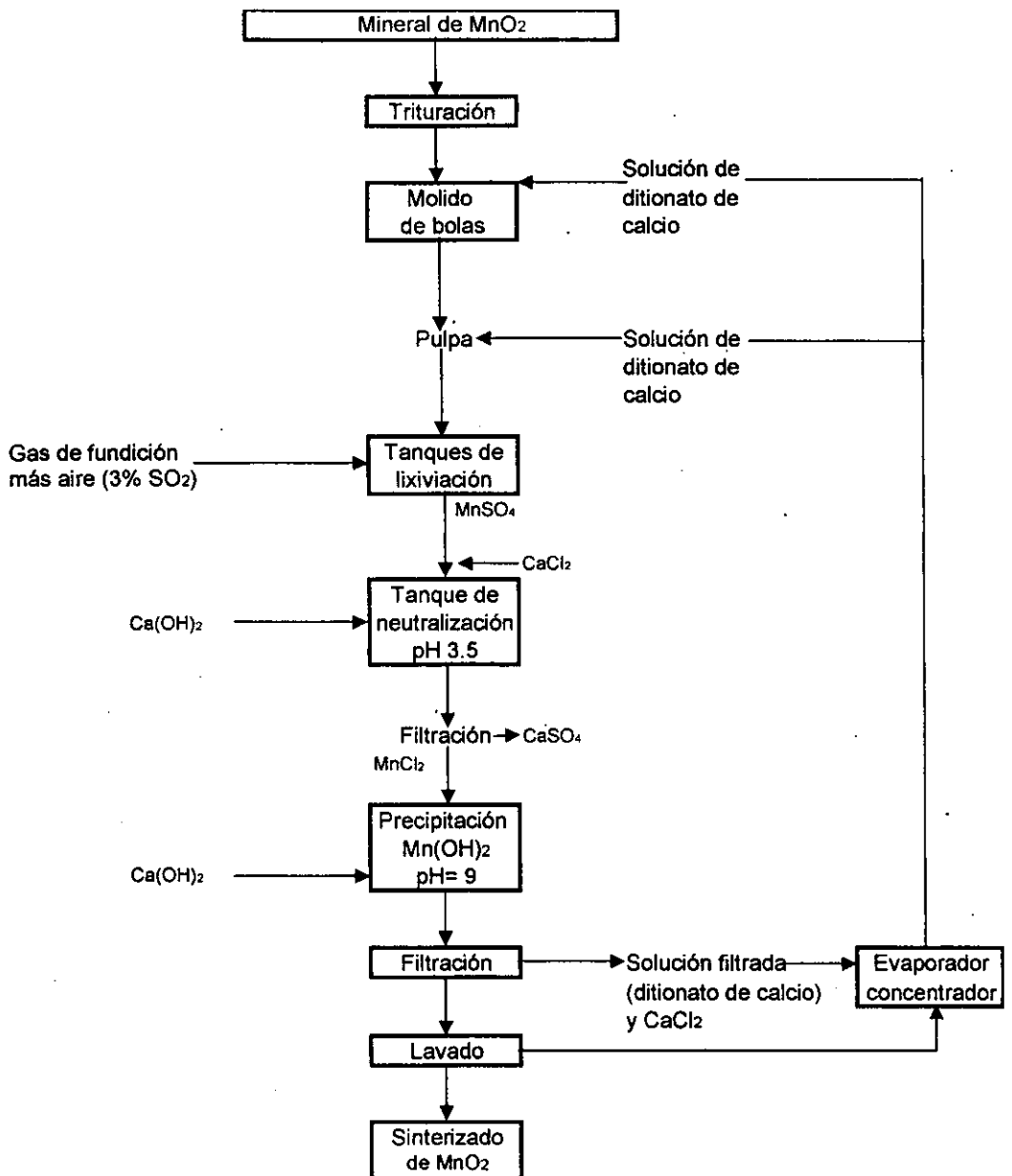


Figura 4. Diagrama de flujo del proceso ditionato para obtener MnO_2 (S.F. Ravits et.al.) [19]

3. Proceso Sulfato Ferroso

Una operación en la industria del acero es separar la escama o sarro formado en las paredes de los molinos mediante H_2SO_4 diluido. Las soluciones residuales obtenidas contienen 0.5-10% de H_2SO_4 y 10-22% de $FeSO_4$ en peso. Se estima que 22,500,000 de hl de esta solución era producida en la década de los 60's en Estados Unidos. El manejo de esta solución representa un problema. R.D.Hoak y J. Coull [20] han propuesto un proceso para usar esta solución en la lixiviación de minerales de Mn de baja ley. El diagrama de flujo de este proceso se muestra en la Figura 5. El trabajo experimental con mineral que contiene 14.7 - 26.9% el Mn mostró que, a -60 mallas se puede extraer el 98% de Mn en 30 minutos (con un licor de composición promedio 5% H_2SO_4 libre y 15% de $FeSO_4$ en peso). Al filtrar se obtiene una solución que contiene sulfato ferroso y de manganoso.

Como en el proceso ditionato, es deseable convertir los sulfatos a cloruros antes de la precipitación del Mn a fin de minimizar la contaminación del Mn con azufre. La siguiente etapa en el proceso es convertir los sulfatos a cloruros, esto se logra al tratar la solución con $CaCl_2$. Esto, sin embargo, tiene la desventaja de producir sulfato de calcio hidratado como un subproducto de bajo valor.

La separación de Fe y Mn de la solución filtrada de cloruro se logra con la precipitación selectiva del Fe agregando cal o caliza, encontrando que con la caliza la separación es más selectiva ya que se arrastra menos Mn en el Fe precipitado.

La solución filtrada después de la precipitación del Fe consiste en una solución de Mn y $CaCl_2$. El Mn es precipitado como un óxido hidratado por la adición de cal hasta un pH de 9.5. El precipitado se filtra y la solución se concentra por evaporación y es recirculada en el proceso. La ley del mineral era 16% Mn y el precipitado posee un 60.9% Mn y, por tostación se eleva a 64.5 %. El contenido de sílice del óxido tostado es de 1.84 % y 2.33% Fe. El contenido de azufre, como SO_3 , es 1.86 % pero, puede ser reducido por tostación hasta 0.1%.

Una gran desventaja de este proceso, es que en otros países las fuentes de producción de soluciones de $FeSO_4$ están a una distancia considerable de los depósitos del mineral de Mn de baja ley.

4. Proceso Amoniaco

a. Proceso Bradley-Fitch

El proceso amoniaco requiere una reducción preliminar para convertir el MnO_2 el cual es insoluble en amoniaco, a MnO , que sí es soluble, mientras el FeO , que también es soluble, se convierte durante la tostación en magnetita (Fe_3O_4) que es insoluble. El proceso Bradley-Fitch operó a nivel planta piloto con capacidad de 4 t/día en la Escuela de Minas de Minesota. La operación de esta planta ha sido descrita por Dean, Leaver y Joseph [21]. El diagrama de flujo simplificado de este

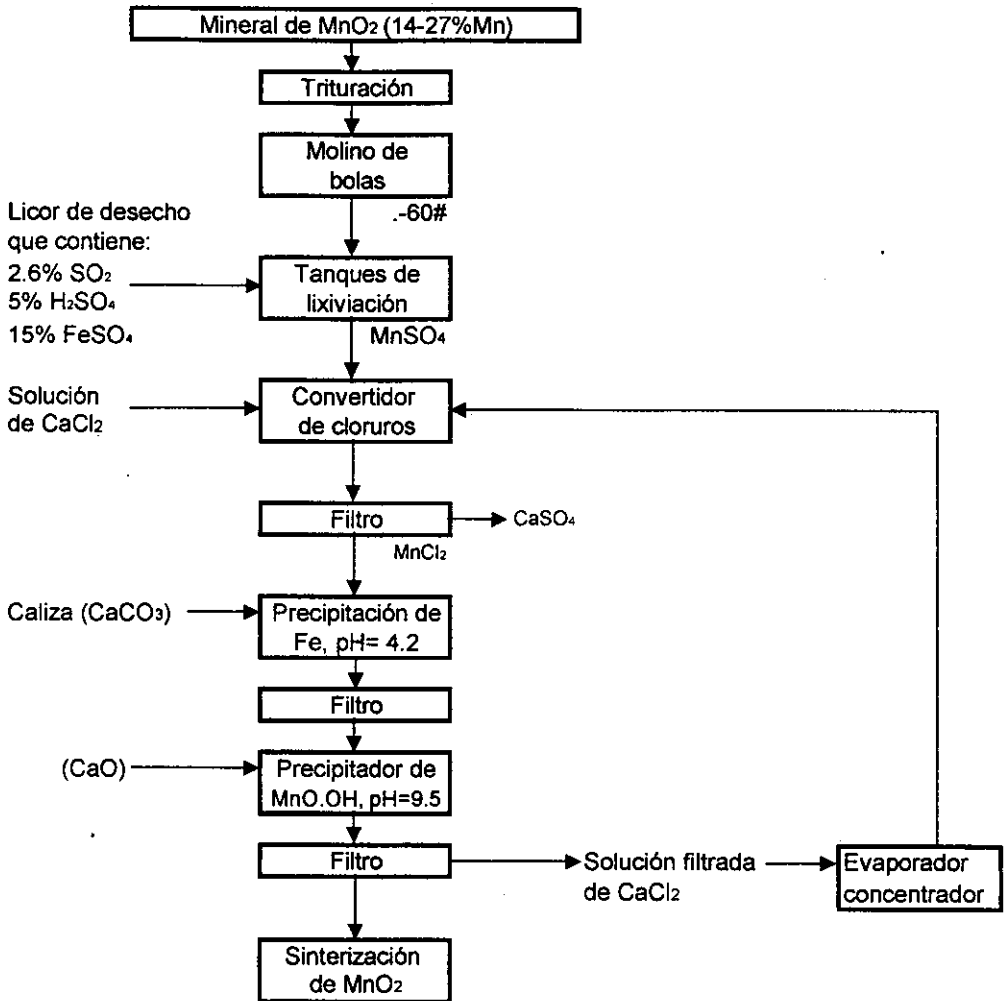


Figura 5. Diagrama de flujo del proceso sulfato ferroso para obtener MnO₂ (R.D. Hoak y J. Coull) [20]

proceso se muestra en la Figura 6. La composición promedio del mineral con que se trabajó fue: Mn 17%, Fe 29.93%, SiO₂ 24.42%, Al₂O₃ 4.14%, CaO 1.0%, y P 0.06%. El mineral es triturado y molido en húmedo hasta -63 mallas, filtrado y secado. Es llevado a una tostación reductora con gas natural a 400°C y el producto de tostación (MnO) es enfriado fuera del contacto con el aire.

El producto de tostación pasa a un primer tanque de lixiviación donde se agita con un licor que contiene 10% de (NH₄)₂SO₄ (sulfato de amonio). Este licor proviene del segundo tanque de lixiviación, contiene 4% de MnSO₄ en solución y pequeñas cantidades de Fe como impurezas. El tiempo y temperatura de tratamiento en el primer tanque es de 30 minutos a 88°C y se logra extraer alrededor de 60% Mn. El Fe, presente como impureza en el licor, se precipita en el tanque de lixiviación. El vapor de amoniaco liberado en la lixiviación pasa a una torre para precipitar MnO.OH a partir de la solución de MnSO₄ y regenerar (NH₄)₂SO₄.

La pulpa del primer tanque contiene una solución con 6% de MnSO₄ y 7% de (NH₄)₂SO₄. La solución se filtra y se lleva a una torre de amoniaco donde pasa a contracorriente con vapor de amoniaco y aire para precipitar aproximadamente la mitad del Mn como MnO.OH (hidróxido mangánico). Este se filtra y sinteriza para obtener MnO₂. El residuo de filtración del licor proveniente del primer tanque de lixiviación es vuelto a lixiviar en un segundo tanque con el licor de la torre de amoniaco después de precipitar el Mn, a este licor se le añade alrededor de 1.5% de (NH₄)₂SO₄ fresco para asegurar la extracción máxima de Mn. La composición de esta solución antes de entrar al segundo tanque de lixiviación es aproximadamente 11.5% de (NH₄)₂SO₄ y 3% de MnSO₄.

La solución del segundo tanque de lixiviación es filtrada y después ingresa al primer tanque con un contenido de 10% de (NH₄)₂SO₄ y 4% de MnSO₄. Las colas de lixiviación del segundo tanque pasan a un concentrador magnético para obtener como subproducto Fe₃O₄ el cual es sinterizado y separado.

b. Proceso Sweet

Un proceso muy parecido al Bradley-Fitch, fue propuesto por A. T. Sweet [22] para el tratamiento de carbonatos complejos en minerales de Mn de baja ley. El proceso ha sido descrito por Dean, Leaver and Joseph. El mineral se tritura y se mezcla con (NH₄)₂SO₄ usando muy poca agua para después tostarlo a 430°C. Durante la tostación, son liberados el NH₃ del (NH₄)₂SO₄ y el CO₂ del mineral mientras se forma el MnSO₄. El NH₃ y CO₂ se condensan con agua en una torre de enfriamiento formando una solución de carbonato de amonio ((NH₄)₂CO₃) que posteriormente es usada para precipitar MnCO₃. Este carbonato fue filtrado y sinterizado mientras se regenera (NH₄)₂SO₄ en solución.

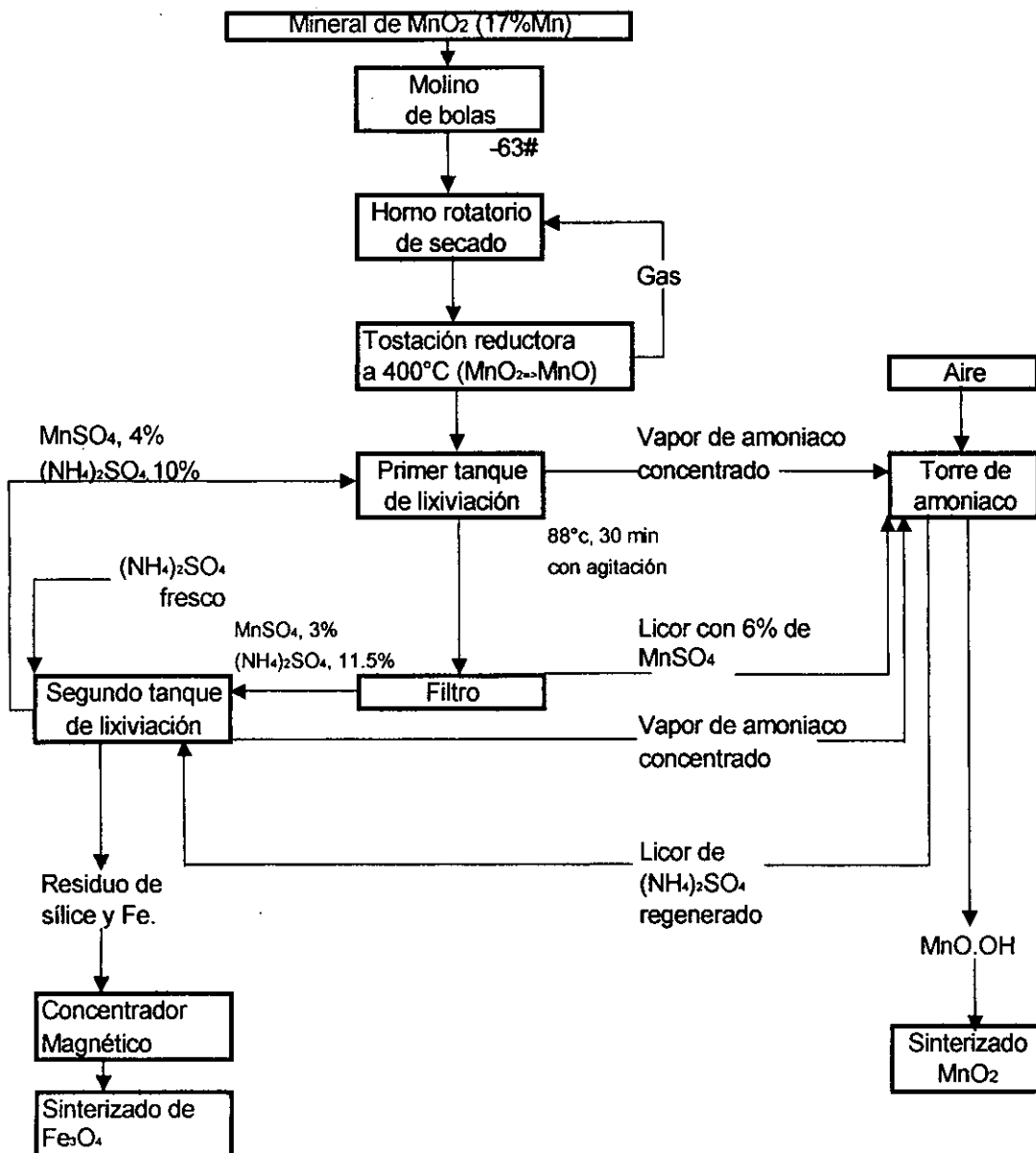


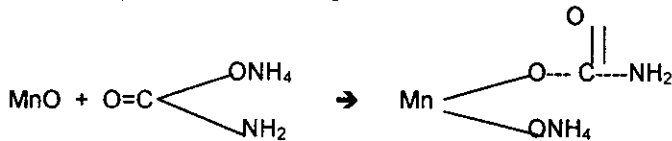
Figura 6. Diagrama de flujo simplificado del proceso amoniaco (Bradley-Fitch, modificado por R.S. Dean et al.) [21]

c. Proceso Dean

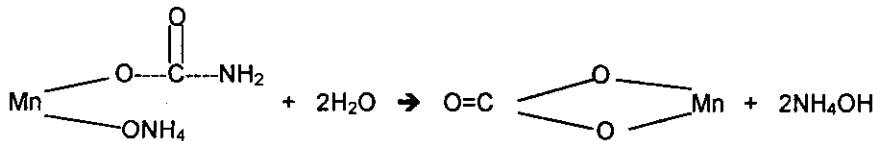
El proceso Dean [23], aunque parecido al proceso Bradley-Fitch, es químicamente distinto. Se basa en que algunas sales complejas de amonio de muy alto contenido en solución, permiten una rápida solución del MnO hasta concentraciones de 80-100 g de Mn por litro. Totalmente cristalino y fácilmente filtrable el MnCO₃ puede ser precipitado desde la solución incorporando CO₂. El complejo de amoniaco preferido por Dean es carbamato de amonio. Este es formado al hacer pasar CO₂ en una solución concentrada de amoniaco. Este compuesto tiene la ventaja que el NH₃ y el CO₂ que son volátiles pueden recuperarse de las soluciones evitando así el lavado y la costosa evaporación.

Este proceso ha sido probado en Estados Unidos, logrando producir MnO₂ grado batería.

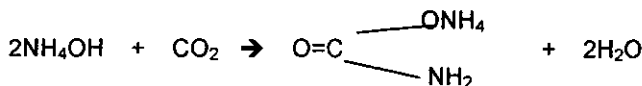
La química del proceso puede considerarse en tres de etapas. En la etapa de lixiviación el carbamate de amonio en solución reacciona con el MnO para formar un complejo aniónico de manganeso, la reacción ocurre de la siguiente forma:



En la etapa de precipitación el complejo aniónico de manganeso es convertido en MnCO₃.



El carbamato de amonio es regenerado por el tratamiento de la solución de amoniaco con el CO₂.



El Fe en el mineral tiene un efecto negativo sobre la eficiencia de extracción y velocidad de reacción. El efecto de Fe puede contrarrestarse parcialmente mediante la tostación al convertir el hierro a Fe₃O₄ que es relativamente inerte como se hace en el proceso Bradley-Fitch. Este proceso es ideal para un contenido de 18-20% Mn.

5. Proceso Ácido Nítrico.

El proceso ácido nítrico de Nossen [24] para beneficiar minerales de Mn de baja ley puede ser aplicado a óxidos, carbonatos y algunos silicatos. El Mn se separa del Fe y sílice para ser recuperado como un concentrado de óxido que contiene alrededor de 60% Mn. El ácido nítrico usado en el proceso puede recuperarse y ser recirculado y el concentrado de Fe que se obtiene puede ser usado como un subproducto útil. En la Figura 7, se muestra el diagrama de flujo del proceso empleado en una operación a nivel planta piloto.

El mineral, que ha sido tratado por este proceso contiene 10 -13% Mn, 25-40% Fe y 15-35% de sílice. El mineral es molido a -60 mallas y tratado en un horno reductor. La temperatura y el tiempo de reducción dependen del tipo de mineral. Este tratamiento reduce la mayor parte del Mn a MnO y el Fe a Fe₃O₄. El mineral reducido es entonces lixiviado a 80-90°C en un tanque de acero inoxidable con HNO₃ diluido, en el cual el óxido de hierro, sílice y alúmina presentes en el mineral son insolubles. Las impurezas solubles en el mineral tales como Ba, Pb y Ca son precipitados con H₂SO₄ que se agrega en la lixiviación ácida y permanecen como sulfatos en la ganga. La cantidad de solución lixivante es la menos posible con el fin de obtener una solución concentrada de nitrato de manganeso. Como una alternativa a esta etapa del proceso, si el mineral contiene una gran cantidad de Ca es económicamente inviable el uso de H₂SO₄ y se recomienda usar sólo HNO₃ que permite separar posteriormente el nitrato de calcio como un subproducto útil para elaborar fertilizantes. Las impurezas de P en el mineral son también insolubles en la lixiviación ácida.

La solución de nitrato de manganeso, la cual contiene Na, K, Mg y Zn como sulfatos, se filtra y concentra en un evaporador para ser conducida a una unidad de descomposición de acero inoxidable a 200°C, donde se descompone en un tambor rotatorio de calentamiento hasta MnO₂. El vapor de HNO₃ se condensa a una concentración de 50% y se recircula a la etapa de lixiviación. El MnO₂ es lavado para eliminar impurezas solubles y es secado. Para propósitos metalúrgicos es nodulizado. El MnO₂ contiene 60% Mn, equivalente a 88% de MnO₂. Un análisis típico dado por E.S. Nossen [12] es: MnO₂ 88.0%, MnO 5.32%, CaO 1.67%, MgO 0.31%, Fe₂O₃ 0.04% N₂ (como NO₃) 0.04%, H₂O (a 300°C) 3.44%. Este puede ser usado satisfactoriamente en la producción de baterías.

6. Proceso Nitrato de Manganeso

El CMD comercial es un dióxido de manganeso de alta pureza usado, además en pilas secas, en la fabricación de óxidos de manganeso de menor estado de oxidación de alta pureza así como también en ferritas y termistores para la industria electrónica. Este producto puede ser obtenido por descomposición térmica de nitrato de manganeso:

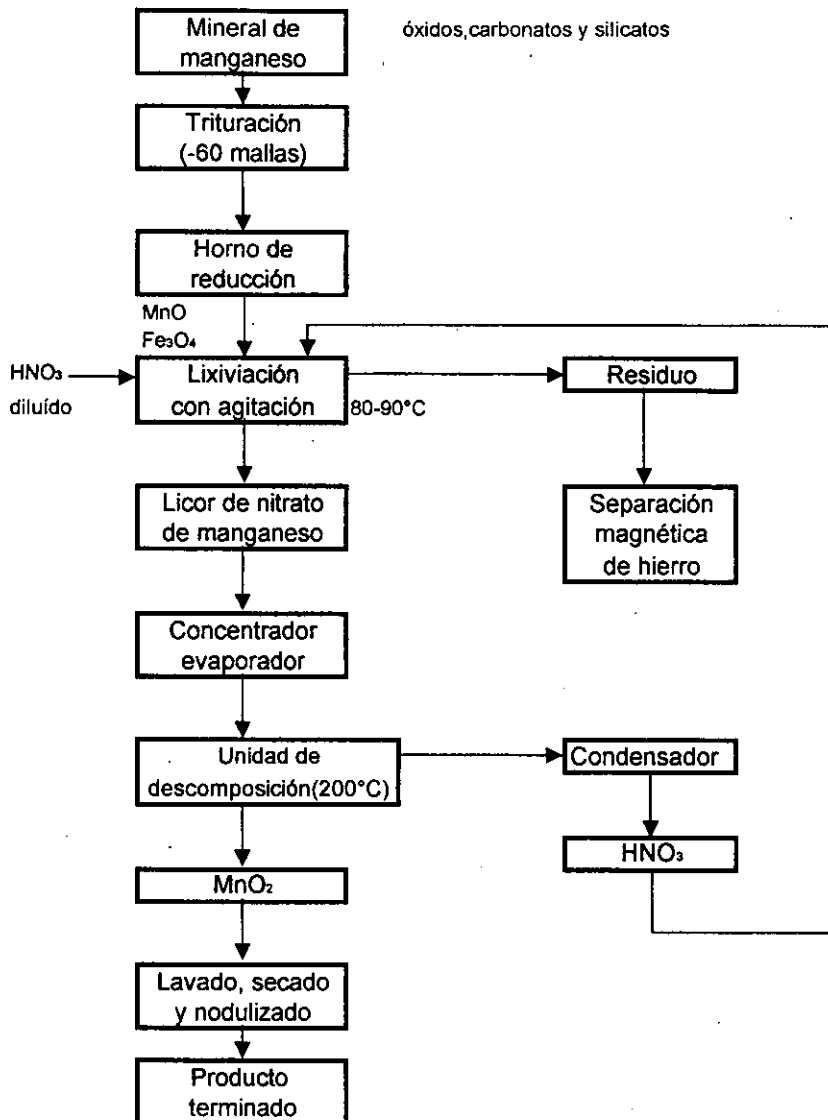
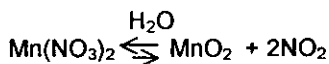


Figura 7. Diagrama de flujo del proceso ácido nítrico para la obtención de dióxido de manganeso (E.S. Nossen) (24)



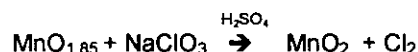
El proceso original nitrato de manganeso fue desarrollado por IG Farbenindustrie en 1920. Una posterior modificación a este proceso la realizó Chemetals en una planta en Baltimore en 1970.

En este proceso reacciona el NO_2 con el mineral de MnO_2 (reducción) para formar $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. La solución es neutralizada al agregar MnO y MnCO_3 y después se filtra para obtener un residuo y una solución que es concentrada para posteriormente pasar a un reactor térmico de descomposición a 140°C . Como resultado precipita un polvo fino cuya composición es $\text{MnO}_2\text{-}\beta$ y el NO_2 que se obtiene como subproducto es recirculado para generar nuevo $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. El diagrama de flujo de este proceso se muestra en la Figura 8. [25]

7. Dióxido de Manganeso Químico (CMD)

Un productor importante de CMD es Sedema Division of Sadacem S.A. en Bélgica bajo los nombres de Faradiser M (para pilas Leclanché y de magnesio) y Faradiser WSZ (para pilas cloruro de zinc). La composición química de los productos es prácticamente idéntica: 90% MnO_2 (principalmente modificación γ), 2% de H_2O , trazas de Co, Ni, Cu, Mo como impurezas en concentraciones menores a 0.001% en peso. Los tipos M y WSZ difieren en sus propiedades físicas tales como densidad y área superficial. El tamaño de partícula es 80% < $44\mu\text{m}$ para el tipo M y 85% < $44\mu\text{m}$ para el tipo WSZ.

La primera etapa en el proceso es la reducción de mineral de MnO_2 a MnO a 900°C . El MnO es tratado con H_2SO_4 para formar MnSO_4 , después es neutralizado con MnO para precipitar las impurezas de metales pesados, los sólidos son separados en un tanque espesador. La solución de MnSO_4 es tratada con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (adicionando simultáneamente NH_3 y CO_2) hasta precipitar MnCO_3 y generando $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ como subproducto. El MnCO_3 es separado, secado y calcinado en presencia de aire a 320°C para formar un óxido de composición aproximada $\text{MnO}_{1.80 - 1.85}$. Para completar la oxidación a MnO_2 se realiza un tratamiento con NaClO_3 en presencia de H_2SO_4 . Las reacciones de oxidación pueden ser representadas como sigue:



El diagrama de flujo de este proceso se muestra en la Figura 9.

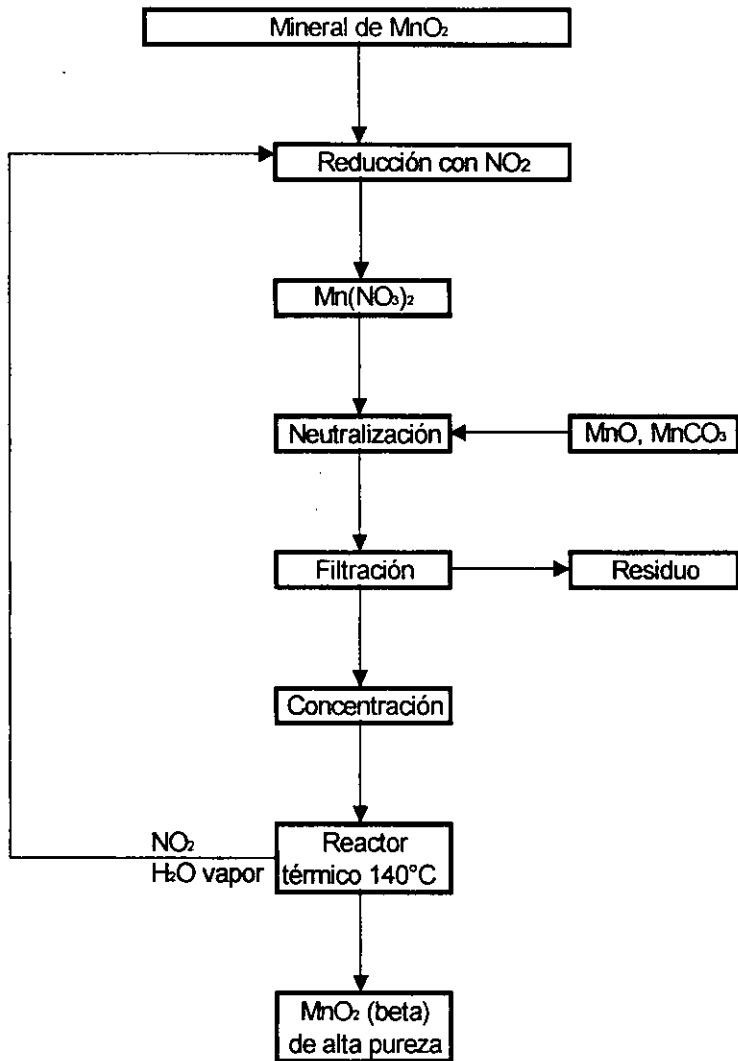


Figura 8. Diagrama de flujo del proceso nitrato de manganeso para obtener MnO₂ de alta pureza (IG Farbenindustrie en 1920 y Chemetals en 1970) [25]

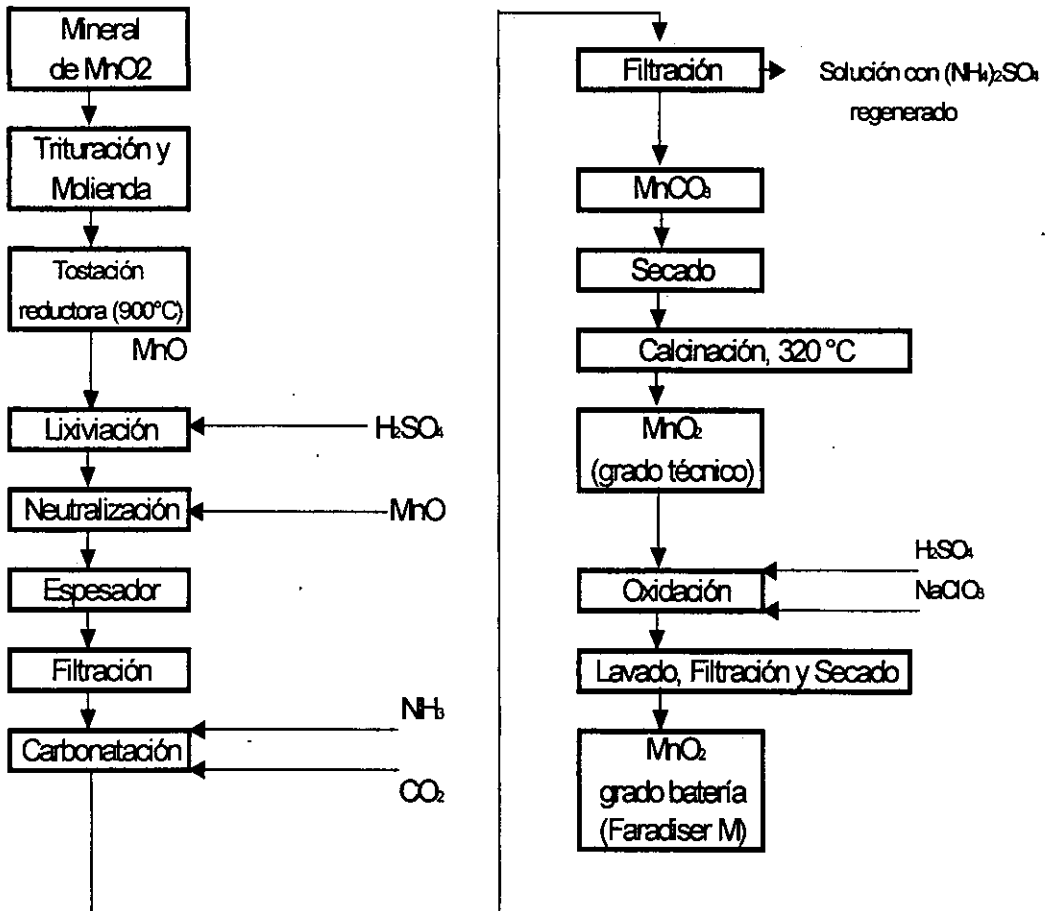


Figura 9. Diagrama de flujo del proceso SEDEMA para obtener dióxido de manganeso químico (CMD) [26]

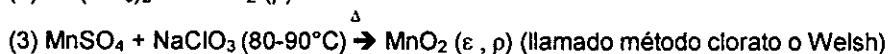
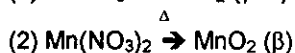
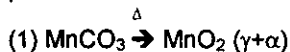
Sedema ha introducido una modificación al proceso, con el fin de incrementar la producción, en el cual el MnO_2 es transformado directamente a $Mn(NO_3)_2$ al reaccionar con NO_2 . El procedimiento es similar a la primera etapa del proceso Nitrato de Manganeseo. La solución de $Mn(NO_3)_2$ así obtenida es tratada con $(NH_4)_2CO_3$ para dar $MnCO_3$ (como en el proceso anterior) y $(NH_4)_2(NO_3)_2$ el cual es un subproducto más comercial como fertilizante que el $(NH_4)_2SO_4$ obtenido como subproducto al tratar la solución de $MnSO_4$. [26]

Otros autores [27] reportan el análisis y propiedades siguientes para el CMD:

MnO_2 90.45%; Mn 60.5%; gravedad específica 1.26; tamaño de grano - 325 mallas, 82.5%; las impurezas CaO 0.25%, Fe 0.1%, MgO 0.02%, K_2O 0.05%, Na_2O 0.08%; los metales pesados de menos de 0.05%; Pb, 0.001%; Cu, 0.0005%; Mo, menos de 10 ppm; Sb, menos de 2 ppm; As, menos de 10 ppm; Ni, 8 ppm; Co 8 ppm. La difracción de rayos X, revela una estructura γ, ρ .

El CMD Faradiser "M" se ha usado ampliamente en pilas de cloruro de magnesio para propósitos militares. Además del "M", el "N", "M-6" y "WS", tienen diferente gravedad específica. La gravedad específica aparente es como se indica a continuación: $WS < N < M < M-6$

El mismo autor señala al CMD del tipo γ, ρ y δ apropiado para baterías, área superficial BET 70 a 80 m^2/g . Considera principalmente los siguientes métodos para su obtención:



C. DIÓXIDO DE MANGANESO ELECTROLÍTICO (EMD)

Es el más utilizado (entre los dióxidos de manganeso sintéticos) en las pilas secas. Prácticamente toda la producción es usada en la fabricación de pilas secas, materiales electrónicos y ferritas.

La preparación del MnO_2 electrolítico fue descubierta en la primera mitad del siglo XIX, pero fue usado como despolarizante en pilas secas hasta 1918. Su producción comercial fue iniciada por Japón y Estados Unidos durante 1930. En 1952 la industria Japonesa perfeccionó la tecnología de fabricación de pilas secas empleando EMD y ha mantenido el liderazgo en la producción mundial.

El EMD es un polvo negro con 91% MnO_2 (principalmente la modificación hexagonal ϵ) [28],[29], 3-5% humedad, 1.3% de sulfatos, <0.02% Fe y muy bajas

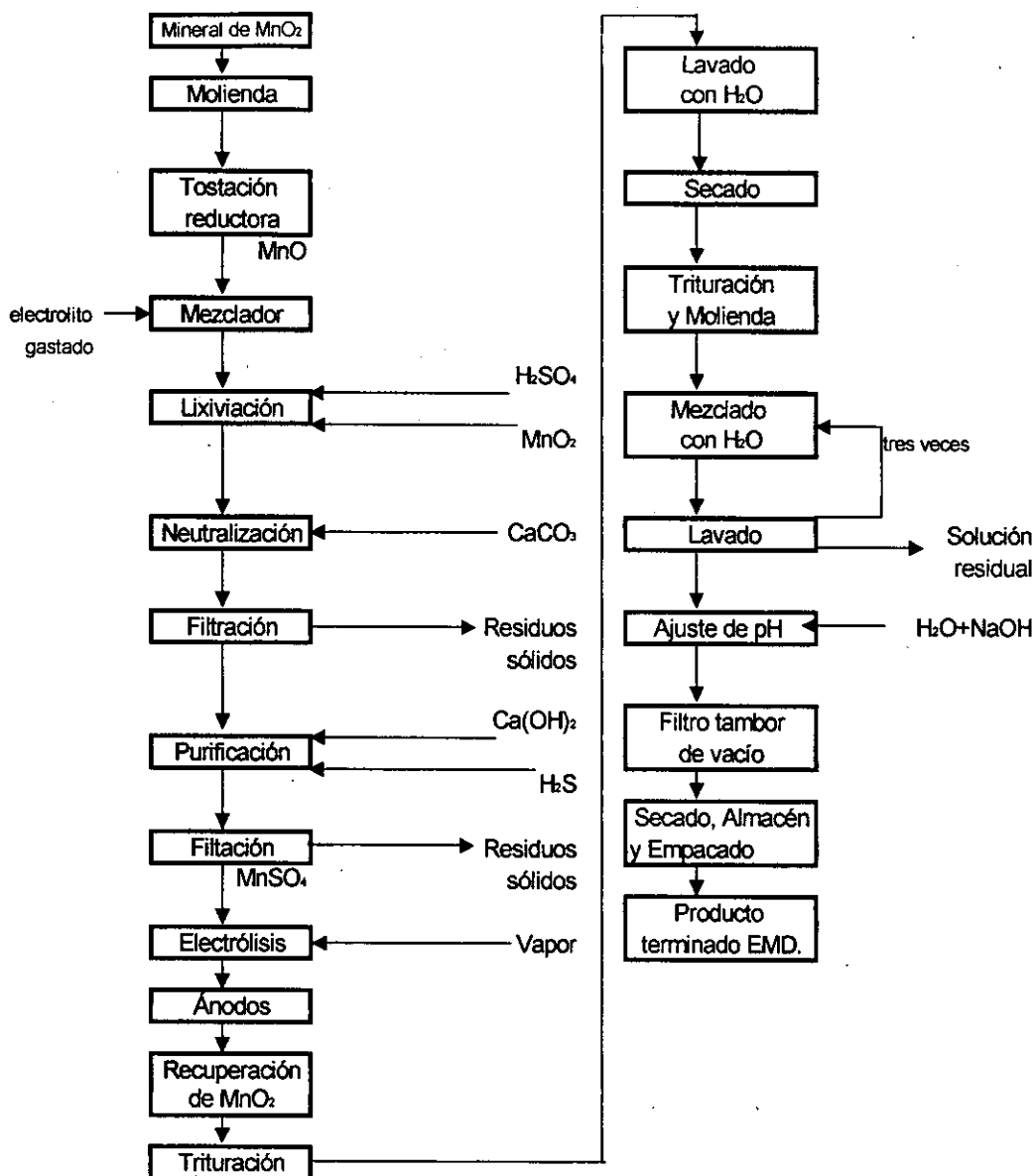
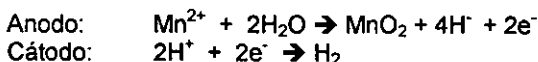


Figura 10. Diagrama de flujo del proceso usado por Tekkosha, Greece para obtener dióxido de manganeso electrolítico (EMD).[25]

concentraciones (< 0.001%) de metales como Pb, Cu y Co. La superficie específica es 40-50 m²/g con un tamaño de partícula < 74 μm (<200 mallas).

El proceso de producción de EMD usualmente comienza con mineral de MnO₂, el cual es reducido a MnO. El MnO es lixiviado con H₂SO₄ para formar MnSO₄ en solución. Si la materia prima es MnCO₃ la lixiviación es directa con H₂SO₄. La solución ácida de MnSO₄ es purificada por oxidación con MnO₂ y neutralizada con cal a un pH de 4-6. Este tratamiento precipita los iones metálicos presentes (Fe, Pb, Ni, Co). El H₂S puede ser utilizado para una purificación más completa. Después de filtrar y ajustar la concentración a 75-160 g/l MnSO₄ y 50-100 g/l H₂SO₄, la solución de MnSO₄ es enviada a electrólisis, la cual puede ser representada de manera simplificada por las siguientes reacciones:



El mismo proceso para obtener EMD se ha estudiado con un electrolito compuesto de MnCl₂ en solución (104 g/l) y HCl (14 g/l) utilizando un ánodo de Ti y se han obtenido resultados favorables en cuanto a mejor calidad del EMD.

Los parámetros comunes son los siguientes: El ánodo es de grafito, plomo o titanio. La densidad de corriente anódica es 70-120 A/m², voltaje de celda de 2.2-3.0 v. Durante la electrólisis la temperatura se mantiene en 90-98 °C, la concentración de MnSO₄ disminuye y la de H₂SO₄ aumenta. En plantas modernas la eficiencia de corriente es < 90%. La electrólisis termina cuando el EMD depositado es de 20-30 mm de espesor (requiere 14-20 días). El producto es removido mecánicamente del ánodo, es triturado, lavado, secado, mezclado en agua, se ajusta el pH 6.5-7.0 con alguna sustancia alcalina, es secado a 85°C hasta el contenido de agua deseado y empacado. El diagrama de flujo de este proceso se muestra en la Figura 10.

Otros autores [30] reportan los análisis y propiedades siguientes para el EMD:

Estructura cristalina tipo γ, área superficial BET 40-60 m²/g. El proceso de producción utiliza una solución de MnSO₄ (0.7 a 1.2 mol.l⁻¹) que es oxidada electrolíticamente a una temperatura mínima de 90°C y en el ánodo (Ti, Pb, C) es depositado el MnO₂. Densidad de corriente anódica = 0.7 a 1.2 A/dm². El MnO₂ depositado es hidratado el cual esta combinado con 2 a 4% agua (separable en el rango 120°C a 350°C), el agua combinada influye en la actividad del MnO₂. También contiene H₂SO₄ libre, que debe neutralizarse por ejemplo con NH₄OH, NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOH diluido, etc.

Análisis estandar de EMD: MnO₂, 91% máximo; Fe 0.02% máximo.; Cu, menos de 0.015%; Sb, As, Sn, Mo, Ni, Co, Ge, menos de 0.001%
Tamaño de partícula 80%,-200#.

Otro autor [31] reporta las especificaciones estandar del EMD en Estados Unidos para pilas: MnO₂ 91%; H₂O 2%; Fe 0.02%; Cu 0.0005%; Pb 0.0009%; pH 6-7. Las especificaciones estandar de EMD (en el Japón) para ferritas son: MnO₂ 94%; H₂O 2.5%; CuO 0.05%; MgO 0.03%; SiO₂ 0.03%; SO₄²⁻ 1.1%; Na 0.05%.

D. COMPARACIÓN DEL EMD/CMD

DIÓXIDO DE MANGANESO ELECTROLÍTICO (EMD)

Ventajas:

1. - La mayoría de las pilas secas, utilizan MnO₂ electrolítico.
2. - Puede usarse en pilas Leclanché de carbono - zinc y zinc - cloruro, así como en pilas alcalinas MnO₂-zinc.
3. - El tamaño de partícula es muy importante en las pilas secas y es controlado más fácilmente en este proceso.

Desventajas:

1. - Una inversión inicial muy alta para instalar una planta con este proceso.
2. - Mayor consumo de energía.
3. - Elevados costos de operación.
4. - No puede ser usado en las pilas secas Mg-Cloruro de aplicación militar.

DIÓXIDO DE MANGANESO QUÍMICO (CMD) "Faradiser M"

Ventajas:

1. - Usado en las pilas carbono-zinc (son las pilas más vendidas) y pilas Mg-cloruro.
2. - Requiere una menor inversión inicial.
3. - Menor consumo de energía.
4. - Menores costos de operación.

Desventajas:

1. - Casi no se aplica en pilas alcalinas MnO₂-zinc.
2. - Resulta difícil convencer a los productores de pilas secas para cambiar el EMD por el CMD.
3. - Mayor dificultad en controlar el tamaño de partícula en este proceso.

Tabla 3. Características físicas y químicas del EMD y CMD		
	EMD	CMD Faradiser M
Manganeso (% peso)	61.0	60.7
Oxígeno disponible como MnO ₂ (% peso)	91.3	90.6
Agua a 110 °C (%)	1.5	1.7
pH	5.1	5.0
Densidad aparente (g/cm ³)	1.34	1.52

Tipo de MnO ₂	Programa de Descarga	Horas de servicio a:	
		1.25V	1.0V
CMD, Faradiser M	16.67 Ω, continuos	11.7	13.8
	12.5 Ω, 2 min.	66.8	74.8
EMD	16.67 Ω, continuos	9.5	10.6
	12.5 Ω, 2 min.	53.2	55.8

En la tabla 4. se observa un mejor rendimiento para las condiciones planteadas usando MnO₂ químico.[32]

En un estudio sobre MnO₂ [33], se prepararon varias muestras de MnO₂ sintético por diferentes procesos para comparar las propiedades de las muestras obtenidas.

Los métodos empleados en ese estudio para obtener MnO₂ fueron los siguientes:

- 1: Oxidación de MnSO₄ con KMnO₄
- 2: Reducción de KMnO₄ (80-90°C) con HCl 6N
- 3: Lixiviación de KMnO₄ en HNO₃ 3N a 90°C
- 4: Oxidación de Mn(NO₃)₂ con NaClO₃ en HNO₃ fuerte
- 5: Oxidación de MnSO₄ con (NH₄)₂S₂O₈ en H₂SO₄ 2N
- 6: Oxidación de MnSO₄ con K₂S₂O₈ en H₂SO₄ 2N
- 7: Oxidación electrofítica de MnSO₄
- 8: Descomposición térmica del MnCO₃ en presencia de aire a 400°C
- 9: MnSO₄ es calcinado a 700°C y el producto lixiviado en HNO₃ 3N a 90°C
- 10: Oxidación de Mn(OH)₂ con (NH₄)₂S₂O₈ a pH 9.3
- 11: Lixiviación de MnOOH en HNO₃, 3N a 90°C
- 12: Descomposición térmica de Mn(NO₃)₂ a 150-200°C
- 13: Oxidación de MnSO₄ con NaOCl en medio alcalino
- 14: MnSO₄ es lixiviado en HNO₃ 3N a 90°

Por medio de difracción de rayos X se determinaron propiedades físico-químicas, composición química, microestructuras, densidad, área superficial y susceptibilidad magnética.

El comportamiento electroquímico del MnO₂ es determinado por la estructura del cristal, composición química, área superficial, volumen de poro, tamaño de poro distribución, presencia de impurezas, defectos en la estructura, forma y tamaño de las partículas. Es interesante hacer notar que ninguna de las anteriores propiedades es responsable por si sola de la actividad del MnO₂, de hecho todas las propiedades contribuyen a un mejor rendimiento del MnO₂.

El MnO₂ existe en varias modificaciones alotrópicas como α, β, γ, δ,ε, y Ramsdelita dependiendo de su estructura cristalina. La variedad más eficiente para ser usada

en pilas secas es el $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$ obtenida generalmente por oxidación anódica de Mn^{2+} .

El autor reporta variación en la composición química, área superficial, densidad, y demás propiedades. Casi todas las muestras resultaron ser no estequiométricas. En este estudio se comprobó que el contenido de metales pesados en el MnO_2 así como las diferentes propiedades varían dependiendo de la materia prima, método de obtención y proceso en particular.

En la Tabla 6. se presentan varias de las propiedades antes mencionadas y que caracterizan a cada una de las muestras de MnO_2 preparadas con las condiciones experimentales numeradas anteriormente.

Tabla 5. Caracterización de muestras de MnO_2 preparadas por diferentes procesos

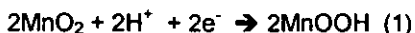
No.	x en MnO_x	MnO %	Mn_2O_3 %	MnO_2 %	K_2O	Na_2O	NH_4^+	H_2O %	Sistema cristalino	Modificación	Área m^2/g	Densidad g/cm^3
1	1.898	1.16	14.40	72.74	3.98	-	-	7.72	Hexagonal	δ	94.22	2.94
2	1.918	0.18	11.09	72.54	7.43	-	-	8.76	Hexagonal	δ	71.12	2.45
3	1.974	0.03	4.91	87.27	2.88	-	-	4.91	Tetragonal	α	65.50	3.47
4	1.966	0.04	5.51	89.18	-	0.22	-	5.05	Ortorrómico	γ	9.10	4.51
5	1.978	0.07	4.03	88.73	-	-	2.06	5.11	Tetragonal	α	31.12	3.55
6	1.966	0.04	4.96	83.12	7.12	-	-	4.76	Tetragonal	α	28.59	3.53
7	1.953	0.47	7.06	86.33	-	-	-	6.14	Ortorrómico	γ	41.66	4.13
8	1.86	0.81	22.53	70.19	-	-	-	5.75	Tetragonal	α	93.10	3.93
9	1.976	0.03	4.30	91.74	-	-	-	3.93	Ortorrómico	γ	19.68	4.25
10	1.87	0.69	19.8	68.38	-	-	6.57	4.56	Amorfo		77.73	2.96
11	1.978	0.20	3.40	94.07	-	-	-	2.33	Ortorrómico	γ	35.95	4.19
12	1.982	0.05	3.69	95.49	-	-	-	0.77	Tetragonal	β	2.64	4.84
13	1.87	0.57	20.65	68.59	-	4.66	-	5.27	Amorfo		60.44	2.78
14	1.962	0.12	6.24	87.37	-	1.85	-	4.43	Ortorrómico	γ	64.11	4.25

[34]

Cabe aclarar que la muestra No. 8, cuyo proceso de obtención corresponde a la última etapa del proceso planteado en esta tesis, ha sido clasificada por el autor de este artículo como $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$, debido a la similitud de los patrones de difracción de rayos X de esta muestra con las otras muestras consideradas de este grupo α ; sin embargo las curvas de descarga y de actividad para esta muestra, la ubican dentro del grupo de $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$. Debido a lo anterior, algunos autores consideran que el MnO_2 obtenido de esta forma, corresponde a la modificación $(\alpha+\gamma)$.

La actividad del MnO_2 regula la descarga de la batería. La actividad referida aquí se da desde el punto de vista de la velocidad electroquímica de reducción en las condiciones de descarga. La velocidad de reacción es controlada por la difusión de protones en el cristal de MnO_2 .

La reacción es como se indica a continuación:



La actividad puede ser determinada a partir del método "Hydrazine Index", a partir del cual se ha reportado lo siguiente:

Mineral natural (tipo β) (no apropiado para las baterías (BET :10 - 20)

Mineral natural (tipo γ) (apropiado para baterías (BET: 32-45)

EMD (tipo γ) (apropiado para baterías) (BET: 40-60)

CMD (tipo γ, ρ, δ) (apropiados para baterías) (BET: 70-80)

Tabla 6. Algunas propiedades de diferentes muestras de MnO_2							
Tipo de Muestra	Origen	Estructura Cristalina	Composición %			Peso Específico (g/cm^3)	Area Superficial ¹ (m^2/g)
			Mn [*]	MnO ₂ [*]	H ₂ O		
EMD (ánodo de Ti)	Japón	γ	60.6	91.2	1.2	4.46	58.5
EMD (ánodo de Pb)	Japón	γ	60.1	91.8	2.2	4.47	50.1
EMD (ánodo de C)	Japón	γ	60.0	90.8	1.7	4.41	53.5
CMD	Japón	γ	61.1	92.7	1.5	4.76	82.5
CMD	Sedema, Bélgica	γ	60.9	90.6	1.0	4.70	70.5
MnO ₂ Natural	Ghana, Sudafrica	γ	53.4	81.2	0.6	4.25	22.0

* Datos referidos de muestras secadas a 110°C por 2 horas

¹ Método BET

La gravedad específica aparente del MnO_2 usada para pilas secas comúnmente está en el rango 1.3 – 2.4, y varía dependiendo del proceso de producción de MnO_2 y el origen del mineral. [35]

III CARACTERIZACIÓN DEL MINERAL

El mineral de manganeso (con el cual se realizaron las diferentes pruebas) proviene de la mina de Molango, Cía Minera Autlan, S.A. de C.V. en el distrito minero de Molango Estado de Hidalgo, México. El mineral es considerado de baja ley. (19.92% Mn)

Se realizó un estudio petrográfico y minerográfico al mineral de cabezas para determinar su composición mineralógica, por lo que se preparó una sección delgada y superficie pulida.

La descripción megascópica corresponde a una roca de color negro a gris oscuro, de textura afanítica, laminar con múltiples vetillas de Rodocrosita rosa y Calcita de color blanco con zonas rojizas. Presenta superficies escamosas pertenecientes a óxidos e hidróxidos de Mn, y óxidos e hidróxidos de Fe. La muestra se aprecia heterogénea.

En la lámina delgada se observa una roca de textura afanítica laminar, con intercalación y/o alternancia de $MnCO_3$, óxidos e hidróxidos de Mn, y óxidos e hidróxidos de Fe. Los óxidos e hidróxidos de Mn, son láminas intercaladas con $MnCO_3$, la Rodocrosita aparece como vetillas formadas por cristales anhedrales que se encuentran en la misma dirección a la laminación, con algunos minerales opacos diseminados y óxidos e hidróxidos de Mn. La Calcita aparece como vetillas formadas por cristales anhedrales, las cuales se encuentran en dirección a la laminación con algunos minerales opacos diseminados y óxidos e hidróxidos de Mn. Los óxidos e hidróxidos de Fe se encuentran asociados a los óxidos e hidróxidos de Mn, como agregados y vetillas diseminadas. Las fotomicrografías de láminas delgadas fueron tomadas con luz transmitida, ocular 4x y objetivo 10x.

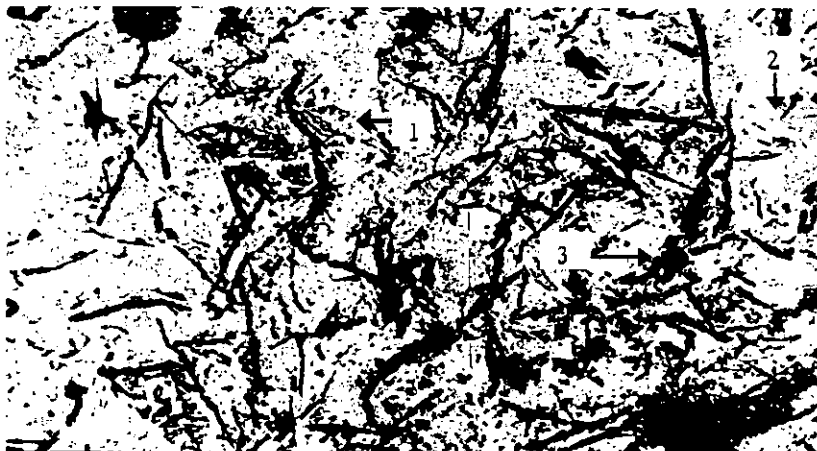


Figura 1 la. Fotomicrografía del mineral de cabezas (4X), donde se observa: 1) vetillas de $CaCO_3$, 2) matriz de $MnCO_3$ y $MgCO_3$ y 3) óxidos e hidróxidos de Fe y Mn.



Figura 11b. Fotomicrografía del mineral de cabezas (10X)

En la superficie pulida se observan láminas y partículas mixtas de minerales transparentes, óxidos o hidróxidos de Mn, Pirita, Magnetita, óxidos e hidróxidos de Fe y Pirrotita. Los óxidos e hidróxidos de Mn se presentan asociados a minerales transparentes, láminas de Pirita, Magnetita, Pirrotita y óxidos e hidróxidos de Fe. Los óxidos e hidróxidos de Fe (Hematita, goethita-limonita) se presentan como alteración parcial de los minerales de hierro, son abundantes y hay zonas donde se puede apreciar un reemplazamiento total por estos. La Magnetita se presenta en láminas parcialmente alteradas por óxidos e hidróxidos de Fe. La Pirita se encuentra formando láminas, intercalada con otros minerales, se presenta en láminas de magnetita quedando como pequeñas islas y en la Pirrotita como reemplazamiento parcial, también se encuentra alterada en sus bordes por óxidos e hidróxidos de Fe. La Pirrotita se presenta en escasas islas o láminas con mineral transparente, óxidos e hidróxidos de Mn, Magnetita y con reemplazamiento parcial o total de pirita, algunas partículas tienen sus bordes alterados por goethita-limonita.

El análisis químico fue realizado por volumetría y espectrofotometría de absorción atómica, obteniendo la siguiente composición:

Tabla 7. Análisis químico del mineral de cabezas	
<i>Elemento</i>	<i>(%)</i>
Mn	19.92
CaO	13.43
SiO ₂	10.95
Fe	5.70
MgO	4.86
Al ₂ O ₃	2.17
Pérdidas por calcinación	27.23
Densidad	2.94 g/cm ³

Con base en un análisis de difracción de rayos X y tomando en cuenta el análisis químico cuantitativo, se realizó la reconstrucción mineralógica de la muestra analizada.

Tabla 8. Reconstrucción mineralógica del mineral de manganeso, base 1 kg.

Especie mineral	Masa Molecular	Porcentaje en masa	Mol/kg de mineral
CaCO ₃	100.00	23.97	2.40
MnCO ₃	114.93	23.32	2.03
MnOOH	87.94	14.04	1.60
C	12.00	1.49	1.24
Fe ₃ O ₄	231.54	4.81	0.21
FeS ₂	119.97	0.78	0.07
3MgO.2SiO ₂ .2H ₂ O	277.11	11.14	0.40
Fe ₂ O ₃	159.70	2.46	0.15
Al ₂ O ₃	101.96	2.17	0.21
SiO ₂	60.09	6.12	1.02
		90.30	

Tomando como punto de partida la reconstrucción mineralógica, presentada anteriormente, se realizó un análisis termodinámico que involucra reacciones con las especies minerales aquí consideradas.

Las propiedades físicas y químicas del MnO₂ requeridas para las pilas secas no han sido establecidas con precisión. En un simposium sobre MnO₂ en Cleveland en 1975 [36], La Sociedad Electroquímica manifestó que "el comportamiento electroquímico del MnO₂ en las baterías se ve influenciado por la estructura del cristal, área superficial, distribución de poro, tamaño de la partícula, forma, conductividad eléctrica, condiciones superficiales, composición química, diversas impurezas (H₂O, Fe, Pb, Cu, Ni, Co, As) y defectos en la estructura.

Son varios los factores que controlan la conveniencia de un mineral de Mn para la fabricación de pilas secas. Químicamente, el mineral debe tener alta disponibilidad de oxígeno, un mínimo de Fe y debe estar libre de Cu, Ni, Co, As principalmente.

IV. EXPERIMENTACIÓN

La parte experimental consiste básicamente de tres etapas:

- Disolución (lixiviación) del mineral de manganeso ($MnCO_3$) con $(NH_4)_2SO_4$ para obtener $MnSO_4$ en solución. Se pretende realizar una lixiviación selectiva de Mn y determinar los parámetros óptimos de lixiviación para recuperar la mayor cantidad de Mn.
- Purificar la solución y precipitar $MnCO_3$ con la menor cantidad posible de impurezas. Se pretende también que al precipitar el carbonato, se regenere el reactivo lixivante $(NH_4)_2SO_4$.
- Calcinación del $MnCO_3$ para obtener MnO_2 grado batería.

En el desarrollo de los experimentos se utilizaron reactivos grado analítico, agua destilada, papel filtro no. 42, medidor de pH digital modelo 056 69-20 Cole Parmer, para pesar las muestras se usó una balanza analítica con resolución de 0.001g. Los análisis de Mn y Fe se realizaron por espectrofotometría de absorción atómica y los del $MnCO_3$ y MnO_2 por métodos volumétricos, gravimétricos y absorción atómica.

A. PROCEDIMIENTO DEL ANÁLISIS TERMODINÁMICO

Como primer paso se estudió la fisicoquímica de la formación de $MnSO_4$ a partir de Rodocrosita ($MnCO_3$) y $(NH_4)_2SO_4$.

Se calcularon los valores de energía libre en función de la temperatura para las reacciones involucradas en el proceso de lixiviación, con el propósito de determinar la temperatura apropiada. Estos valores son mostrados en la Tabla 9.

Reacción	ΔG^0 de reacción (en kJ)	T en K en donde ΔG^0 de reacciones (-)
$CaCO_3 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow CaSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$	202.3-0.531T	T > 381K
$MnCO_3 + (NH_4)_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + 2NH_3 + CO_2 + H_2O$	263.5-0.554T	T > 476K
$2MnO.OH \rightarrow Mn_2O_3 + H_2O$	-2.9 *	
$Mn_2O_3 + 2SO_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2MnSO_4$	-564.2+0.458T	T < 1232K
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-396.3+0.052T	T < 1621K
$2Fe_3O_4 + 1/2O_2 \rightarrow 3Fe_2O_3$	-240.3+0.141T	T < 1704K
$2FeS_2 + 11/2O_2 \rightarrow 4SO_2 + Fe_2O_3$	-1667.7+0.155T	T < 10760K
$3(NH_4)_2SO_4 \rightarrow 4NH_3 + 3SO_2 + N_2 + 6H_2O$	952.1-2.044T	T > 466 K

para 298 K
*valor

Se observa que para la reacción de MnCO_3 con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ΔG° es negativo para temperaturas mayores a 476K, obteniéndose MnSO_4 , mientras que para la formación de CaSO_4 la temperatura es mayor a 381K. Considerando la formación de MnSO_4 a partir MnO.OH , se requiere que la Manganita pase a Mn_2O_3 (a 298 K) y que por otro lado ocurra la reacción de descomposición del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ para que se forme SO_2 , la cual tiene lugar a temperaturas mayores de 466 K y pueda este dar lugar junto con el Mn_2O_3 a la formación del MnSO_4 . Por lo tanto es posible formar MnSO_4 a temperaturas menores de 873K (este valor corresponde a la temperatura de descomposición del MnSO_4) pero mayores a 476K.

Si la reacción de sulfatación se puede realizar a baja temperatura (teóricamente a 476 K) es recomendable lixiviar y una vez formado el MnSO_4 , hacer la separación del insoluble e invertir la reacción agregando $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ para obtener MnCO_3 puro y regenerar el reactivo $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Posteriormente, el MnCO_3 se calcina, el producto se lava con KClO_3 para completar la oxidación H_2SO_4 diluido para eliminar impurezas, se filtra la solución y se seca el sólido para obtener MnO_2 grado batería.

Se considera que, de manera hipotética, un kilogramo de mineral se somete a condiciones determinadas, y que las reacciones químicas de las especies reactivas (determinadas a partir de la caracterización mineralógica de la Tabla 8) tienen lugar a 298 K, se calculan los valores de ΔH a esta temperatura para cada reacción involucrada (suponiendo una recuperación de 100%), se sigue con el cálculo de los ΔH para llevar los productos y compuestos inertes a la temperatura final del proceso (temperatura de lixiviación).

Todos los valores de ΔH° y de ΔG° de reacción (con excepción de los de MnO.OH) se obtuvieron en función de la temperatura y se calcularon a través de un proceso de regresión lineal a partir de datos de Tablas [37].

Reacción	Mol	ΔH_{298K} (kJ/mol)	ΔH_{298K} (kJ/kg)
$\text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.40	226.68	544.0
$\text{MnCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MnSO}_4 + 2\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.03	282.6	573.7
$2\text{MnO.OH} \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1.60	17.1*	27.4
$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 2\text{MnSO}_4$	0.80	-281.1	-224.9
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	1.24	-393.5	-487.9
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.21	-235.8	-49.5
$2\text{FeS}_2 + 11/2\text{O}_2 \rightarrow 4\text{SO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	0.07	-1 668.4	-116.8
$3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{NH}_3 + 3\text{SO}_2 + \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	2.33	1 017.9	1628.6
Total			1894.6

*El valor de ΔH_{298K} para MnO.OH , fue estimado considerando el valor de ΔH°_{298K} y ΔG°_{298K} del Mn_2O_3 y el ΔG°_{298K} del MnO.OH [38]
Las Tablas 9 y 10, fueron tomadas de [39]

B. LIXIVIACIÓN CON SULFATO DE AMONIO

No obstante que la temperatura mínima teórica para formar MnSO_4 , a partir de MnCO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ puros, es de 476 K (203°C) según se muestra en la Tabla 9, se realizaron pruebas de orientación para observar si era posible obtenerlo a partir de mineral natural a temperaturas menores. Se encontró que la reacción se inicia desde 348K (75°C).

Tomando en cuenta los buenos resultados de las pruebas de orientación, se decidió realizar experimentos (con base a un plan de trabajo) en un matraz de vidrio de tres bocas con capacidad de 500ml, el cual tenía entradas para: 1) termómetro, 2) alimentación, descarga y toma de muestra y 3) conexión de tubo refrigerante de reflujo. En la Figura 11 se muestran más detalles del equipo experimental utilizado.

En cada experimento se agregaron 5g de mineral con granulometría determinada y 250 ml de solución de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (excepto cuando varía la relación de dilución), posteriormente se inicia el calentamiento del recipiente sin que exista agitación artificial, una vez que se alcanza la temperatura de trabajo se da por iniciada la prueba, se toma una muestra de 3 ml cada hora por medio de una micropipeta, se filtra inmediatamente para su análisis (se analizan Mn y Fe por espectrofotometría de absorción atómica), el mineral filtrado se reincorpora al reactor junto con la solución de reposición. Se utiliza un tubo refrigerante de reflujo con el fin de mantener constante el volumen de la solución en el reactor. Todas las pruebas tuvieron una duración de 8 horas y las condiciones se mantuvieron constantes durante el transcurso de estas.

Las variables de estudio durante la lixiviación con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ son:

- 1) Concentración de sulfato de amonio
- 2) Temperatura
- 3) Granulometría
- 4) Relación de dilución.

En la Tabla 11 se presentan las condiciones detalladas de cada uno de los 12 experimentos llevados a cabo, y la recuperación al finalizar las pruebas de lixiviación.

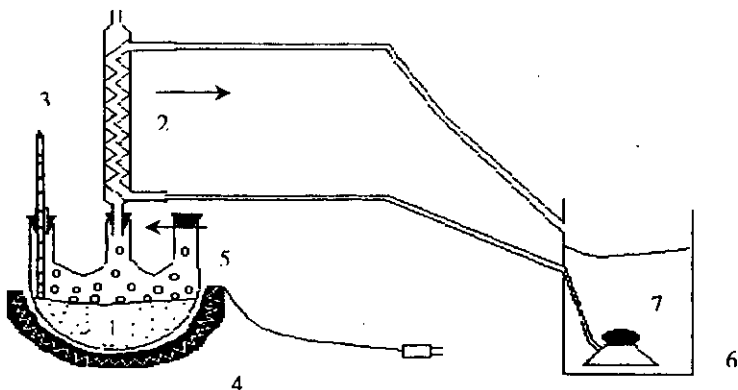


Figura 11. Esquema del equipo experimental utilizado en las pruebas de lixiviación. 1.-Matraz de 3 bocas, 2.-Tubo refrigerante de reflujo, 3.- Termómetro, 4.-Camisa de calentamiento, 5.-Orificio para toma de muestra, 6.-Recipiente de agua de refrigeración, 7.-Bomba sumergible

Tabla 11. Condiciones a las que se realizaron las pruebas de lixiviación y recuperación de Mn al concluir cada experimento.

Pruera	Concentración (NH ₄) ₂ SO ₄ (mol/l)	Temperatura °C	Granulometría mallá Tyler.	Relación de dilución mineral:solución (g/ml)	Recuperación de Mn %
1	0.5	95	-200	1:50	77.14
2	1	95	-200	1:50	82.50
3	2	95	-200	1:50	58.93
4	3	95	-200	1:50	100.00
5	3	75	-200	1:50	21.43
6	3	85	-200	1:50	11.25
7	3	95	-150	1:50	40.71
8	3	95	-100	1:50	42.86
9	3	95	-50	1:50	40.18
10	3	95	-8	1:50	18.21
11	3	95	-200	1:40	35.57
12	3	95	-200	1:30	29.25

Al terminar las pruebas de lixiviación, se filtraron las soluciones, logrando recuperar prácticamente todo el volumen de solución con que se inició la prueba. Los resultados generales de cada prueba se muestran en la Tabla 12 y son presentados a mayor detalle y discutidos en el siguiente capítulo.

Tabla 12. Resultados generales de las pruebas de lixiviación

Prueba	Concentración (mg l ⁻¹)		Recuperación %	
	Mn	Fe	Mn	Fe
1	3,073.30	0.2	77.14	0.0175
2	3,286.68	1.3	82.50	0.1140
3	2,347.63	0.3	58.93	0.0263
4	3,984.00	0.3	100.00	0.0263
5	853.68	0.2	21.43	0.0175
6	448.18	0.2	11.25	0.0175
7	1,622.00	0.2	40.71	0.0175
8	1,707.37	0.2	42.86	0.0175
9	1,600.66	0.3	40.18	0.0263
10	725.63	0.3	18.21	0.0263
11	1,771.39	0.3	35.57	0.0263
12	1,984.13	5.8	29.25	0.5088

Las soluciones filtradas se dejaron en reposo 24 horas, se observó la formación de un precipitado de color anaranjado. Nuevamente se filtraron las soluciones y se analizó el residuo por métodos volumétricos. También se tomó una muestra de las soluciones clarificadas por segunda ocasión, con la finalidad de analizar mediante espectrofotometría de absorción atómica la concentración de Fe en las soluciones, y verificar la eliminación de impurezas, estos resultados son presentados en la Tabla 12.

C. PRECIPITACIÓN DE MnCO₃ A PARTIR DEL LICOR DE MnSO₄ OBTENIDO EN LA LIXIVIACIÓN

La reacción de carbonatación es:



El licor de la prueba No. 4, en la cual se obtuvo la mejor recuperación, con una concentración de 3,984 mg/l Mn y un pH=5.84, se filtró después de 24 horas de concluida la lixiviación, recuperándose 240 de 250 ml y se agregó la cantidad estequiométrica de (NH₄)₂CO₃, logrando precipitar el MnCO₃ y regenerar el (NH₄)₂SO₄ para volver a usarlo en la lixiviación. Al precipitar el MnCO₃ el valor de pH en la solución era de 8.4.

La solución con MnCO₃ precipitado se filtró y el sólido se secó a temperatura ambiente. Se prepararon varias muestras de MnCO₃ para calcinar.

D. CALCINACIÓN DEL $MnCO_3$ Y OBTENCIÓN DE MnO_2 GRADO BATERÍA

Las pruebas de calcinación se realizaron en un horno mufla tipo 48000 Thermoline de control digital programable.

Las muestras de $MnCO_3$ se pesaron y se calcinaron a las temperaturas de 320 y 450°C recomendadas en la literatura así como también a 390 y 450°C recomendadas por los estudios Termicogravimétrico y Termicogravimétrico Diferencial realizados a las muestras de $MnCO_3$ para determinar la temperatura óptima de calcinación y poder obtener MnO_2 . El tiempo de calcinación se varió de 30 a 90 minutos en las diferentes pruebas, cabe aclarar que cada 5 minutos se abría la puerta del horno para que entrara aire y con ello procurar una atmósfera oxidante.

Al concluir la calcinación, cada una de las muestras fue sacada del horno en una cápsula de porcelana que contenía el MnO_2 , se dejó enfriar, se pesó y posteriormente se depositó sobre un papel filtro para ser lavado con una solución de H_2SO_4 [0.25 M] para eliminar impurezas y $KClO_3$ [0.5M] para completar la oxidación, se secó y se pesó. De esta manera se logró incrementar la pureza del MnO_2 , el cual finalmente se mandó analizar por Difracción de Rayos X (DRX) para determinar las diferentes fases de MnO_2 y compuestos de Mn presentes.

En la Tabla 13 se presentan los resultados generales de las pruebas de calcinación.

Pba	$MnCO_3$ (g)	T °C	t min	MnO_2 (g)	Rendi- miento de calcina- ción (%)	Lavado con H_2SO_4 y $KClO_3$	MnO_2 lavado (g)	Rendi- miento de lavado (%)	Rendi- miento total (%)	MnO_2 pureza (%)
1	0.7	390	90	0.5400	77.14	SI	0.4613	85.43	65.9	-----
2	0.5317	450	60	0.4200	78.99	SI	0.3433	81.74	64.57	78.20
3	0.4590	450	30	0.3500	76.25	SI	0.2864	81.83	62.40	75.10
4	0.4590	450	30	0.3500	76.25	NO	-----	-----	-----	65
5	0.3713	320	60	0.3039	81.85	NO	-----	-----	-----	14.78

Para analizar la pureza del MnO_2 se utilizó un método de prueba volumétrico estandarizado por la ASTM bajo el número de designación E 465.

Para comprobar la reproducibilidad en los resultados se repitió el proceso completo, desde la etapa de lixiviación hasta la calcinación y obtención del MnO_2 , logrando obtener recuperaciones prácticamente idénticas a las de la prueba 4 de lixiviación y prueba 2 de calcinación.

V. REPRESENTACIÓN GRÁFICA Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A. REPRESENTACIÓN GRÁFICA

En las figuras siguientes se muestran los resultados de las pruebas de lixiviación realizadas durante la experimentación. En las ordenadas se tiene: 1) el % de disolución de Mn y Fe (Figura 12), 2) la concentración de Mn (mg/l) (Figura 13), 3) la concentración de Fe (mg/l) (Figura 14) y en las abscisas el tiempo en horas.

En las Figuras 12,13 y 14 se presenta la influencia de la concentración del $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en la disolución de Mn y Fe, puede observarse que para el Mn la velocidad de disolución es lineal a cualquier concentración durante las primeras cuatro horas, después de este tiempo las curvas de concentración 1M y 0.5M incrementan su pendiente. A la concentración 3M se logra disolver el 100% en ocho horas. De acuerdo a la tendencia observada, con 1M y 0.5M se requeriría un mayor de tiempo para alcanzar este valor y para 2M sería necesario mayor tiempo.

Se observa en la parte inferior de la Figura 12, que todas las curvas para la disolución de Fe se agrupan, debido a la baja disolución del mismo. La relación Mn : Fe en solución de las diferentes pruebas se expresa en la Tabla 14 .

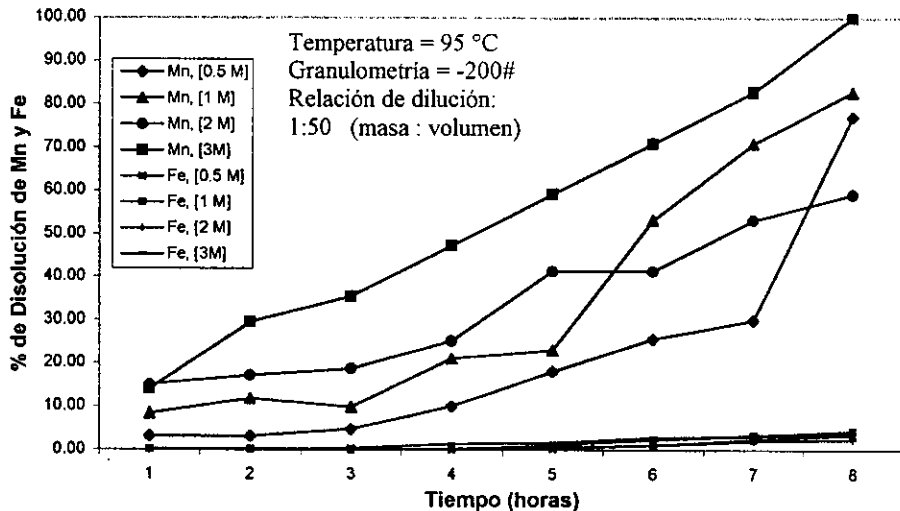


Figura 12. Velocidad de disolución de Mn y Fe a diferentes concentraciones de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

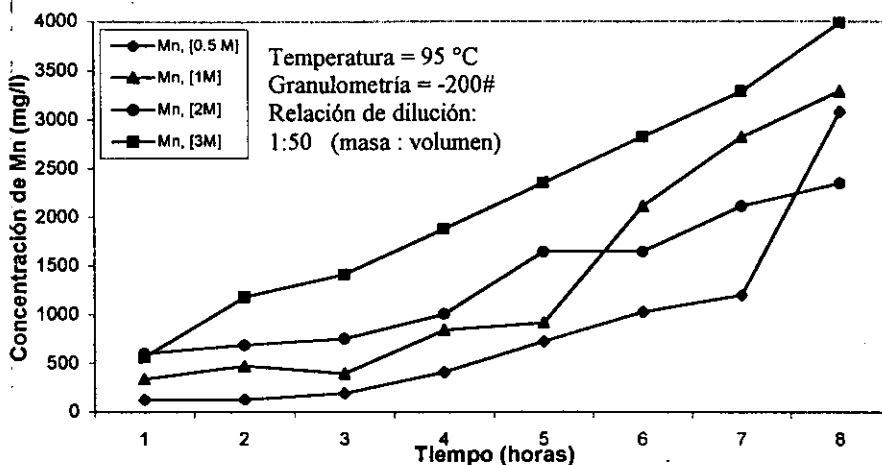


Figura 13. Velocidad de disolución de Mn a diferentes concentraciones de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

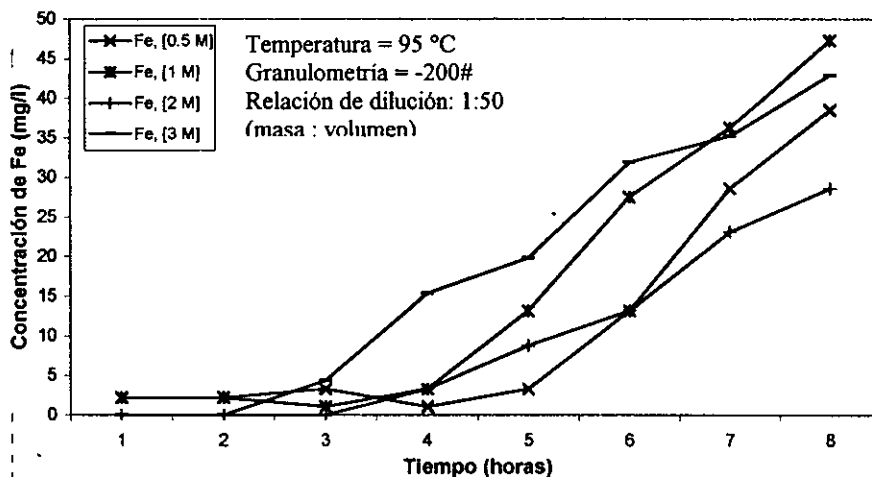


Figura 14. Velocidad de disolución de Fe a diferentes concentraciones de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

En las Figuras 15,16 y 17 se presenta la influencia de la temperatura sobre la velocidad de disolución de Mn y Fe, puede observarse que para el Mn la velocidad es lineal a cualquier temperatura durante todo el tiempo, logrando disoluciones de 100% a 95 °C, sin embargo a 75 y 85 °C la pendiente es prácticamente cero, disolviéndose 20% como máximo.

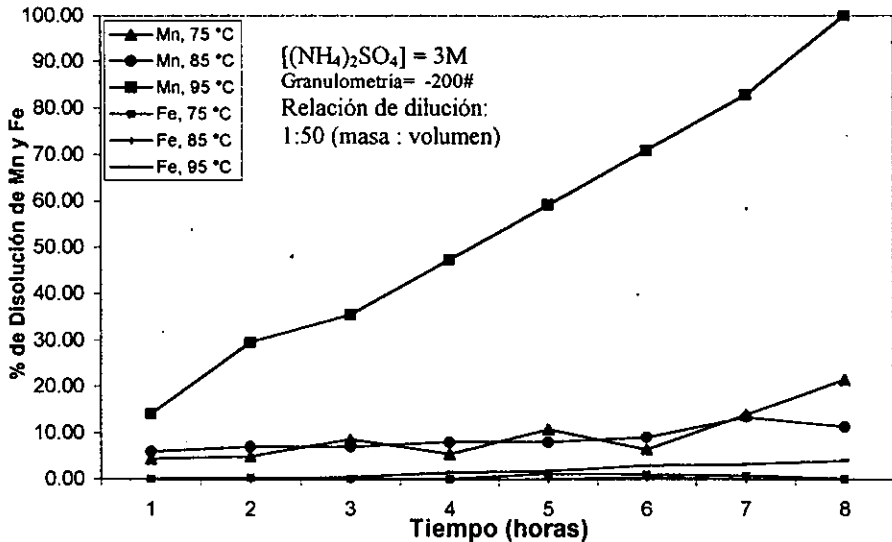


Figura 15. Velocidad de disolución de Mn y Fe a diferentes temperaturas.

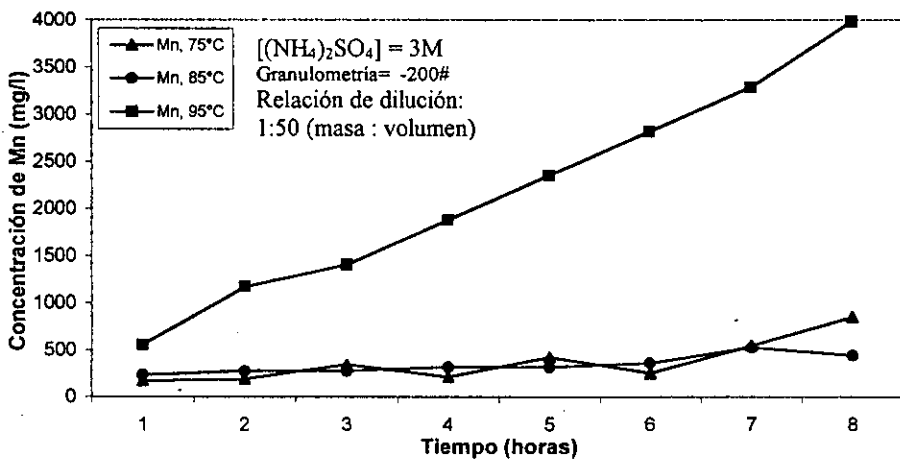


Figura 16. Velocidad de disolución de Mn a diferentes temperaturas.

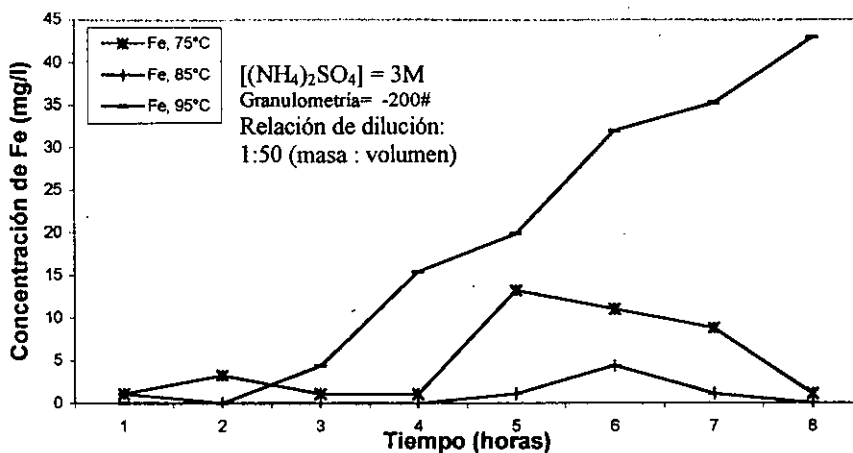


Figura 17. Velocidad de disolución de Fe a diferentes temperaturas.

En las Figuras 18, 19 y 20 se presenta la influencia de la granulometría sobre la velocidad de disolución de Mn y Fe, puede observarse que para el Mn la velocidad es lineal a cualquier tamaño durante todo el tiempo, logrando disolver 100% a -200#. Para -150, -100 y -50# se disuelve aproximadamente 40%. Se observa que la velocidad disminuye considerablemente al incrementar el tamaño de partícula a -8#.

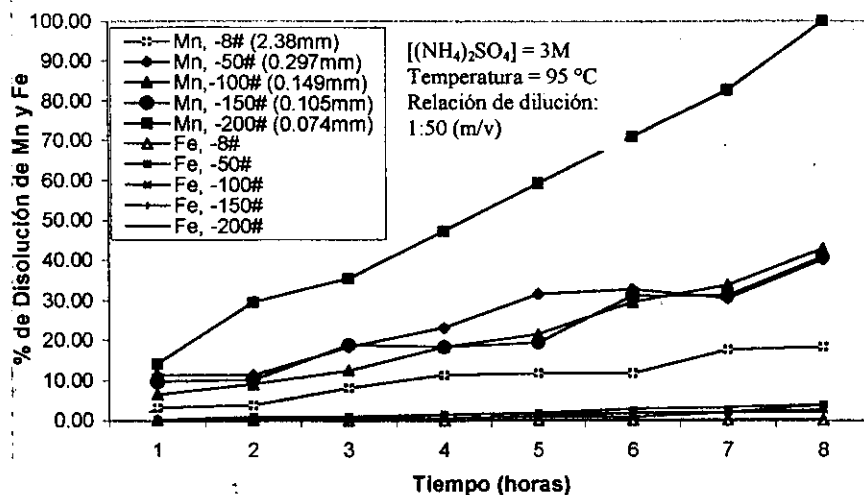


Figura 18. Velocidad de disolución de Mn y Fe a diferentes granulometrías.

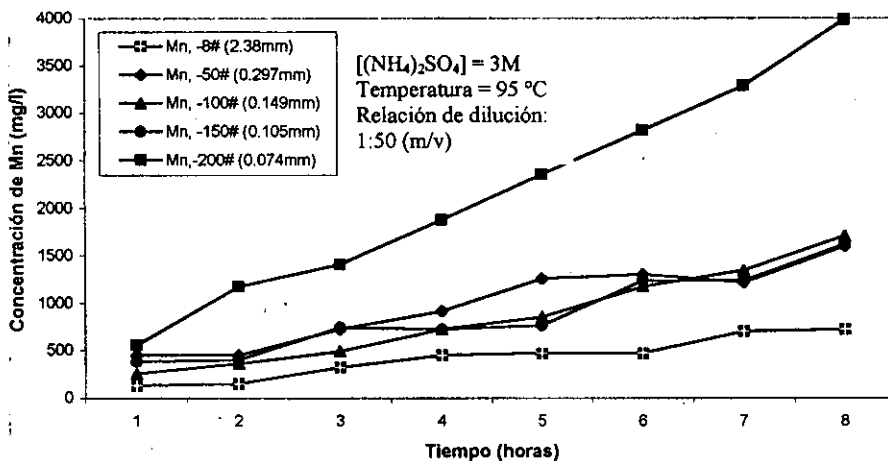


Figura 19. Velocidad de disolución de Mn a diferentes granulometrías.

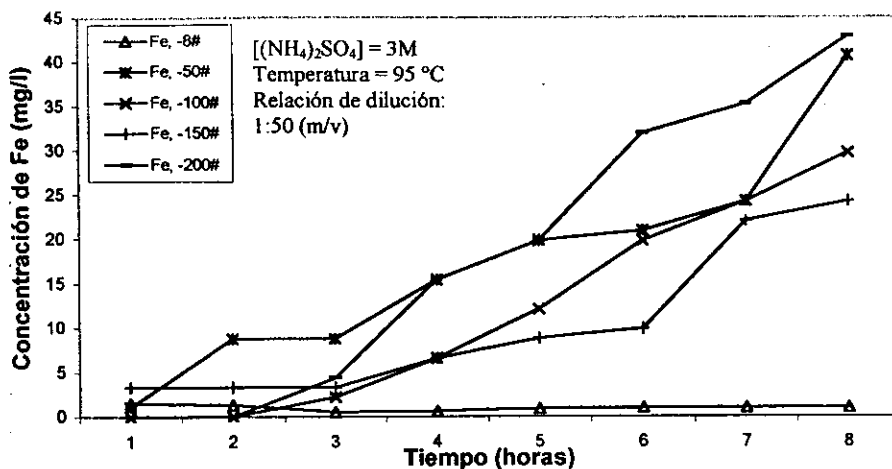


Figura 20. Velocidad de disolución de Fe a diferentes granulometrías.

En las Figuras 21, 22 y 23 se presenta la influencia de la relación de dilución sobre la velocidad de disolución de Mn y Fe, puede observarse que para el Mn la velocidad es lineal durante las ocho horas, logrando disolver hasta 100% de Mn con una relación: 1:50 (masa : volumen). Con las relaciones 1:30 y 1:40 se disuelve cerca de 35%.

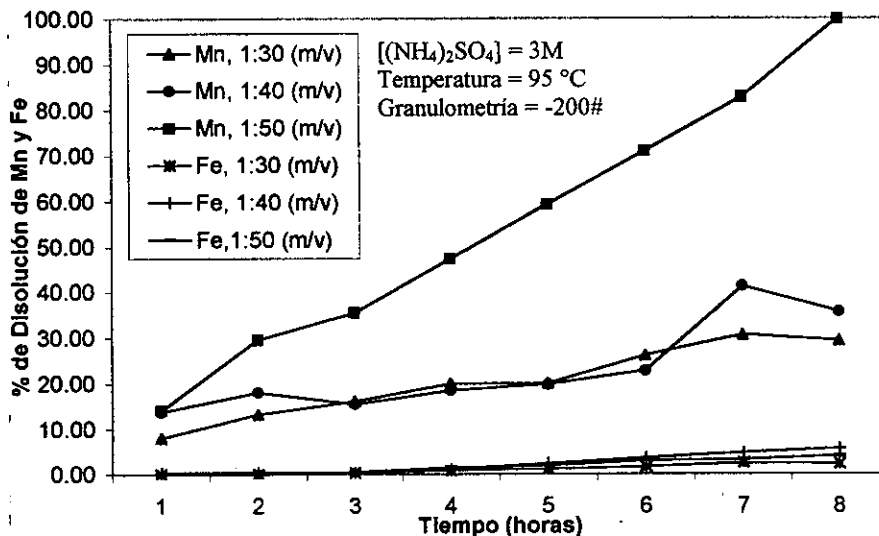


Figura 21. Velocidad de disolución de Mn y Fe a diferentes relaciones de dilución (g de mineral : ml de solución).

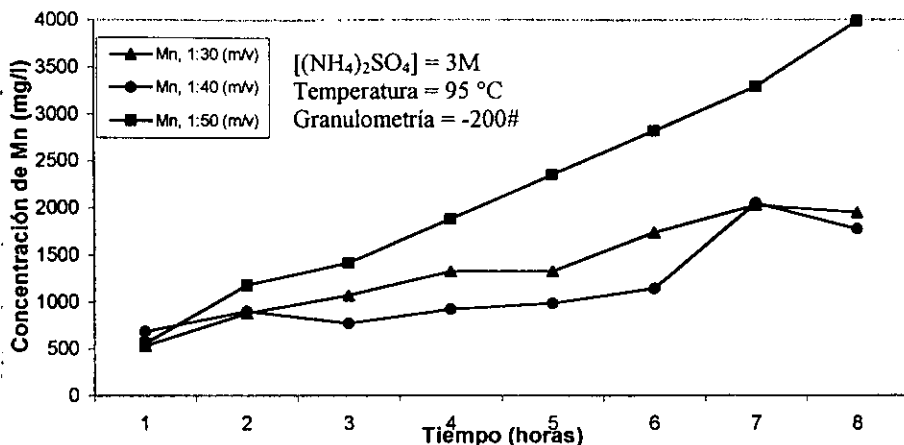


Figura 22. Velocidad de disolución de Mn a diferentes relaciones de dilución (g de mineral : ml de solución).

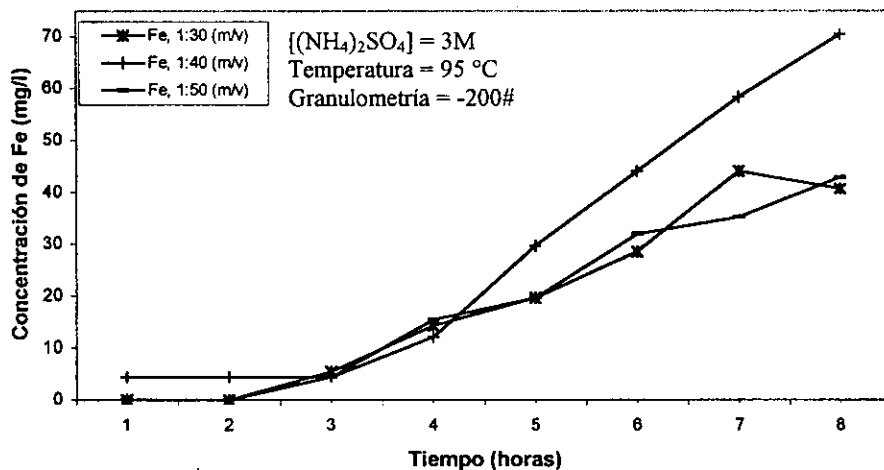


Figura 23. Velocidad de disolución de Fe a diferentes relaciones de dilución (g de mineral : ml de solución).

Como se describió en el capítulo anterior y con el fin de obtener una solución más pura, se dejó enfriar la solución y después de aproximadamente 24 horas, se observó que se formaba un precipitado color anaranjado, el cual se filtró y al analizarlo se obtuvo que estaba compuesto de Ca, Fe y Mn principalmente, no

presentaba Mg ni Al. Al analizar la concentración de Fe en solución, después de haber retirado dicho precipitado se obtuvieron los resultados mostrados en la Tabla 14.

Tabla 14. Concentraciones de Fe al terminar las pruebas de lixiviación y al volverse a filtrar después de 24 horas.		
Prueba	Concentración de Fe (mg l^{-1})	
	Al terminar la prueba de lixiviación	Después de enfriar la solución y dejarla reposar 24 horas
1	38.5	0.2
2	47.3	1.3
3	28.6	0.3
4	42.9	0.3
5	1.1	0.2
6	1.1	0.2
7	24.2	0.2
8	29.7	0.2
9	40.7	0.3
10	1	0.3
11	70.4	0.3
12	40.7	5.8

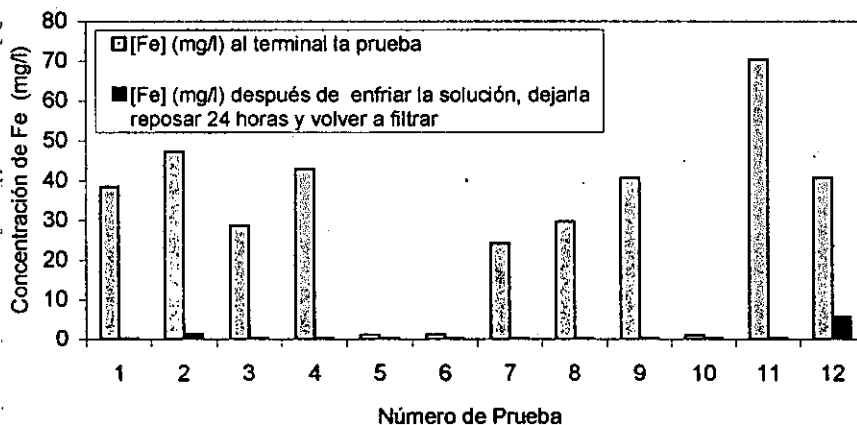


Figura 24. Comparación de la concentración de Fe en solución al terminar las pruebas de lixiviación y después de 24 horas.

En la Tabla 15, se presentan las concentraciones de Mn y Fe al terminar las pruebas de lixiviación y la concentración de Fe después de purificar la solución, de tal forma que se logra elevar considerablemente la relación Mn : Fe y a su vez permite bajar el % de Fe presente logrando estar por debajo de los límites de

impurezas establecidos para el CMD, los cuales son un máximo de 0.1% Fe (0.02% Fe para el EMD), 0.25% CaO, 0.08% Na₂O, 0.05% K₂O, 0.02% MgO y 0.001% Mo, Sb, As, Ni, Co, Pb, Cu.

Tabla 15. Relación de Mn : Fe al finalizar la lixiviación y después de purificar la solución.

Prueba	Concentración de Mn (mg/l)	Concentración de Fe (mg/l)	Relación Mn : Fe	Concentración de Fe (mg/l)**	Relación Mn : Fe**
1	3,073.3	38.5	80 : 1	0.2	15,367 : 1
2	3,286.68	47.3	70 : 1	1.3	2,528 : 1
3	2,347.63	28.6	82 : 1	0.3	7,825 : 1
4	3,984.00	42.9	92 : 1	0.3	13,280 : 1
5	853.68	1.1	776 : 1	0.2	4,268 : 1
6	448.18	1.1	407 : 1	0.2	2,241 : 1
7	1,622.00	24.2	67 : 1	0.2	8,110 : 1
8	1,707.37	29.7	58 : 1	0.2	8,537 : 1
9	1,600.66	40.7	40 : 1	0.3	5,336 : 1
10	725.63	1	726 : 1	0.3	2,419 : 1
11	1,771.39	70.4	25 : 1	0.3	5,905 : 1
12	1,984.13	40.7	49 : 1	5.8	342 : 1

* = Al terminar las pruebas de lixiviación

** = Después de enfriar la solución, dejarla reposar 24 horas y volver a filtrar

Una vez purificada la solución, precipitado el MnCO₃, filtrado y secado, se analizó por métodos volumétricos. El análisis químico reportó que se trataba de MnCO₃·2H₂O con la siguiente composición:

Mn: 34.70%

Fe: 0.02%

Mg: 0.042%

Ca: 0.025%

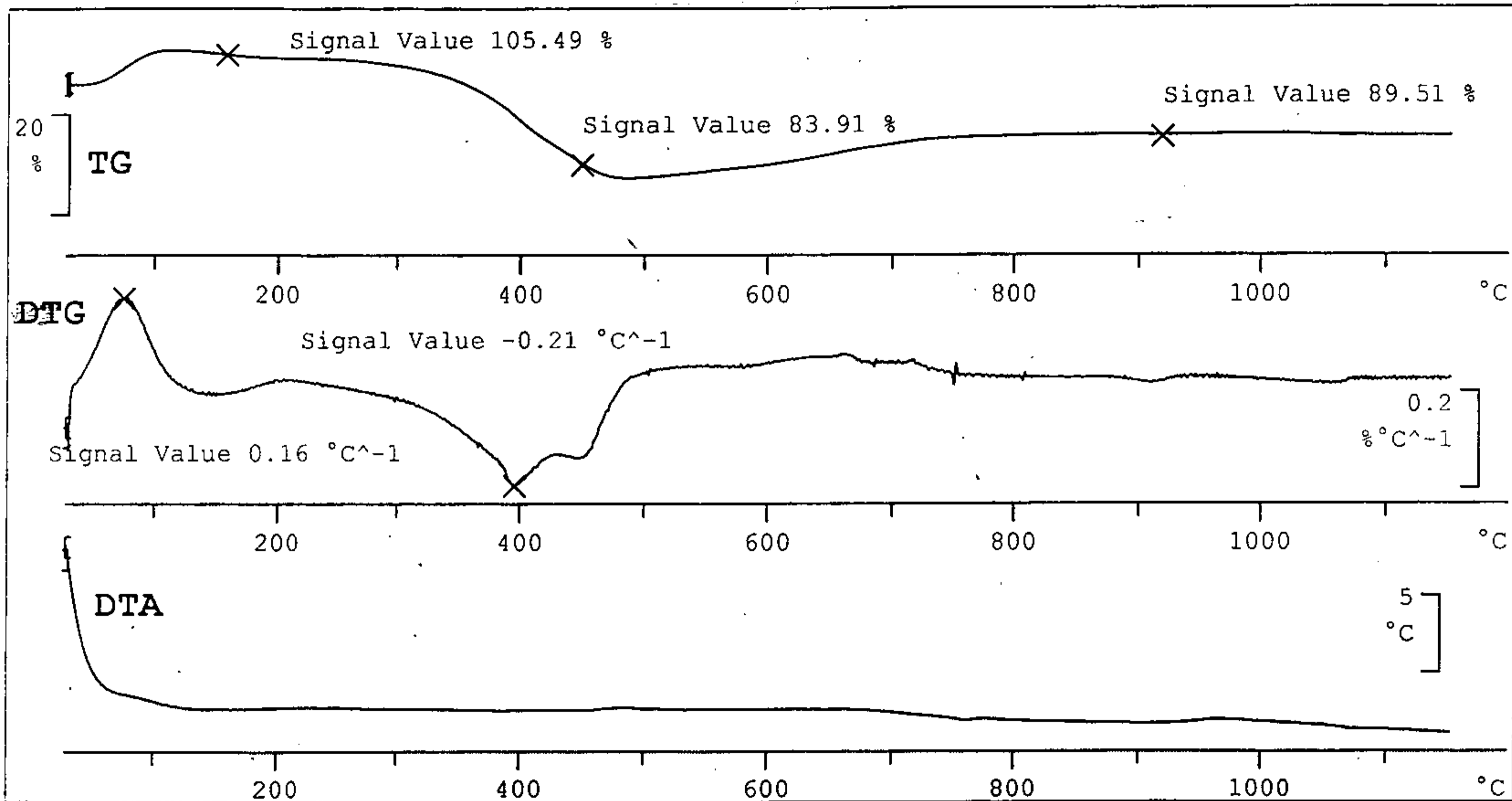
Para determinar la temperatura de calcinación conveniente para obtener MnO₂, a partir de la muestra de MnCO₃·2H₂O obtenida, se hizo un estudio Térmico-gravimétrico (TG), Térmico-gravimétrico Diferencial (DTG) y Análisis Térmico-Diferencial (DTA) (Figura 25). De manera similar se estudió una muestra que correspondía a MnCO₃ grado analítico considerada como muestra patrón (Figura 26). En la Figura 25, se observa la presencia de dos picos endotérmicos a 390 y 450°C lo que corresponde a cambios de fase en la muestra analizada.

Las pruebas de calcinación 1 y 2, mencionadas en la Tabla 13 del capítulo anterior, corresponden a las temperaturas 390 y 450°C sugeridas por los resultados del estudio mencionado anteriormente. A partir de dichas pruebas y una vez obtenido el MnO₂, se sometieron a un estudio de DRx para determinar las fases de MnO₂ presentes, así como la de otros compuestos de Mn o alguna otra especie.

exo

MnCO₃ M1

17.11.2000 09:59:53



U.S.A.I., Fac. Química, UNAM: METTLER

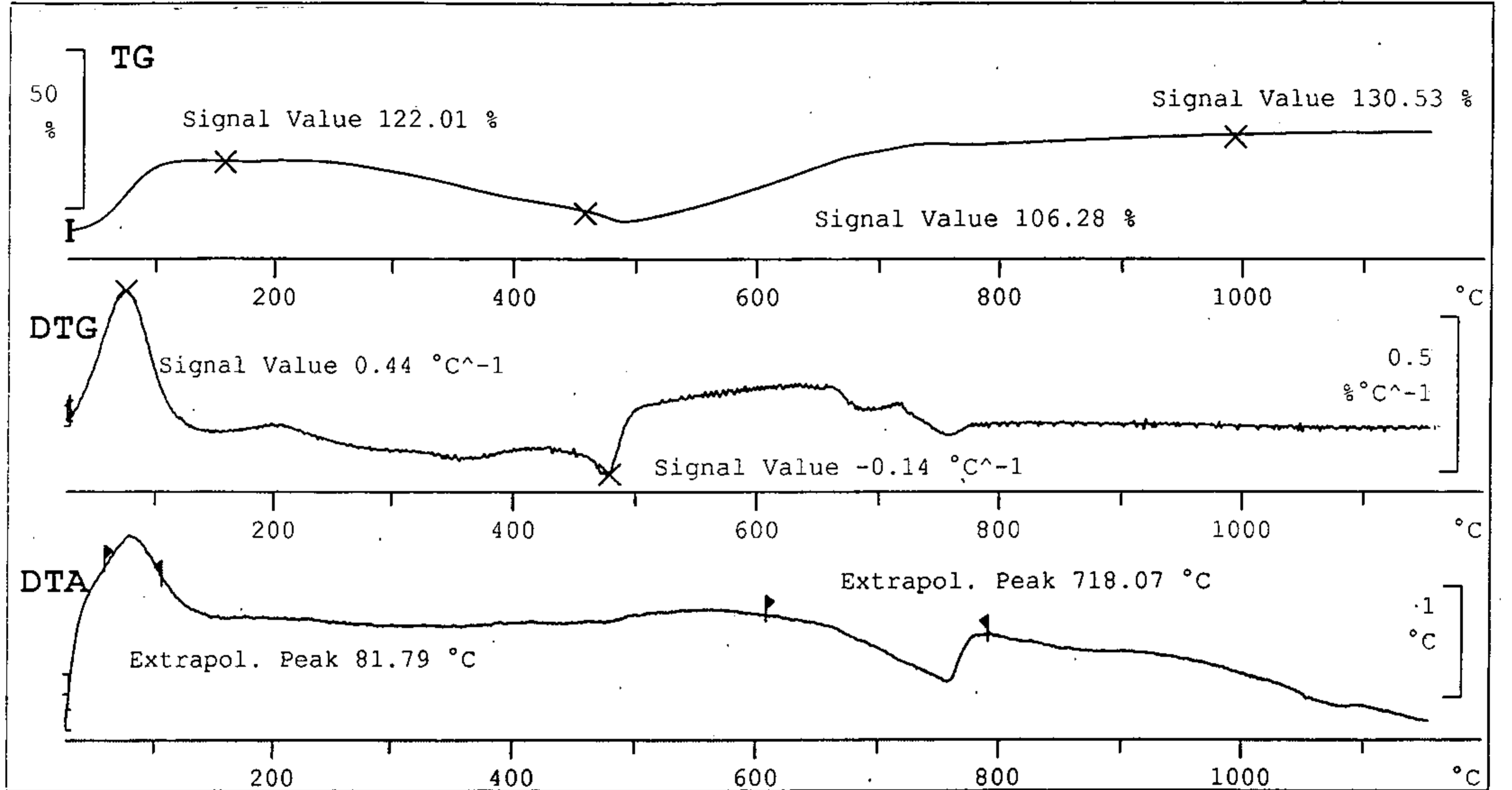
METTLER TOLEDO STAR[®] System

Figura 25. Estudios: A) Térmico-gravimétrico(TG), B) Térmico-gravimétrico Diferencial(DTG) y C) Análisis Térmico-diferencial(DTA) de una muestra de MnCO₃ obtenida mediante el proceso propuesto.

exo

MnCO₃ Patron

17.11.2000 09:54:51



U.S.A.I., Fac. Quimica, UNAM: METTLER

METTLER TOLEDO STAR[®] System

Figura 26. Estudios: D)Térmico-gravimétrico(TG), E)Térmico-gravimétrico Diferencial(DTG) y F)Análisis Térmico-diferencial(DTA) de una muestra de MnCO₃ grado analítico.

La Figura 27 corresponde al difractograma de la prueba de calcinación no. 1 realizada a 390°C. La Figura 28 muestra en una menor escala, el intervalo 40-46 del ángulo de difracción 2θ. En ambas figuras se puede apreciar la formación de CaSO₄.2H₂O, la mínima presencia de MnO₂, y la ausencia de especies como MnO y MnCO₃.

El difractograma de la prueba de calcinación No. 2 realizada a 450°C, muestra en primer lugar la presencia de MnO₂-ε (Figura 29), en segundo lugar la formación de MnO₂-β (Figura 30) y finalmente la presencia de MnO₂-α y CaSO₄.2H₂O (Figura 31). El MnO-γ no fue posible determinarlo por Difracción de Rayos X, debido a su estructura desordenada y rasgos no estequiométricos. No se encontró Mn₂O₃ ni Mn₃O₄ (esto último no se muestra en los difractograma).

El análisis químico cuantitativo del MnO₂ reporta una pureza de 78.2%, correspondiente a la prueba de calcinación no. 2 realizada a 450°C durante 1 hora.

B. BALANCE DE ENERGÍA PARA EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE MnO₂

1. Etapa de lixiviación

En la Tabla 10 se obtuvo la energía calorífica necesaria para la reacción de las especies involucradas a 298 K (25°C), a esta cantidad de energía se debe de aumentar la energía necesaria para elevar la temperatura 70 K (de 298 a 368 K), es decir a 95°C que fue la temperatura de lixiviación para la cual se obtuvieron los mejores resultados, esto último se obtiene a partir de la Tabla 16. Para realizar el balance de energía se debe estimar una ganancia de esta, al disolverse el MnSO₄ en agua (reacción exotérmica).

Componente	Moles por kg de mineral	(H _{368K} -H _{298K}) (kJ / mol)	Calor (kJ / kg de mineral)
CaSO ₄	2.40	7.3	17.5
CO ₂	5.67	2.7	15.3
MnSO ₄	3.63	7.7	28.0
H ₂ O	11.23	5.6	62.9
Fe ₂ O ₃	0.5	7.8	3.9
3MgO.2SiO ₂ .2H ₂ O	0.40	21.0	8.4
Al ₂ O ₃	0.21	6.2	1.3
O ₂ en exceso	1.20	2.1	2.5
N ₂	11.11	2.0	22.6
NH ₃	12.0	2.6	31.1
SiO ₂	1.02	3.4	3.5
Total			197.0

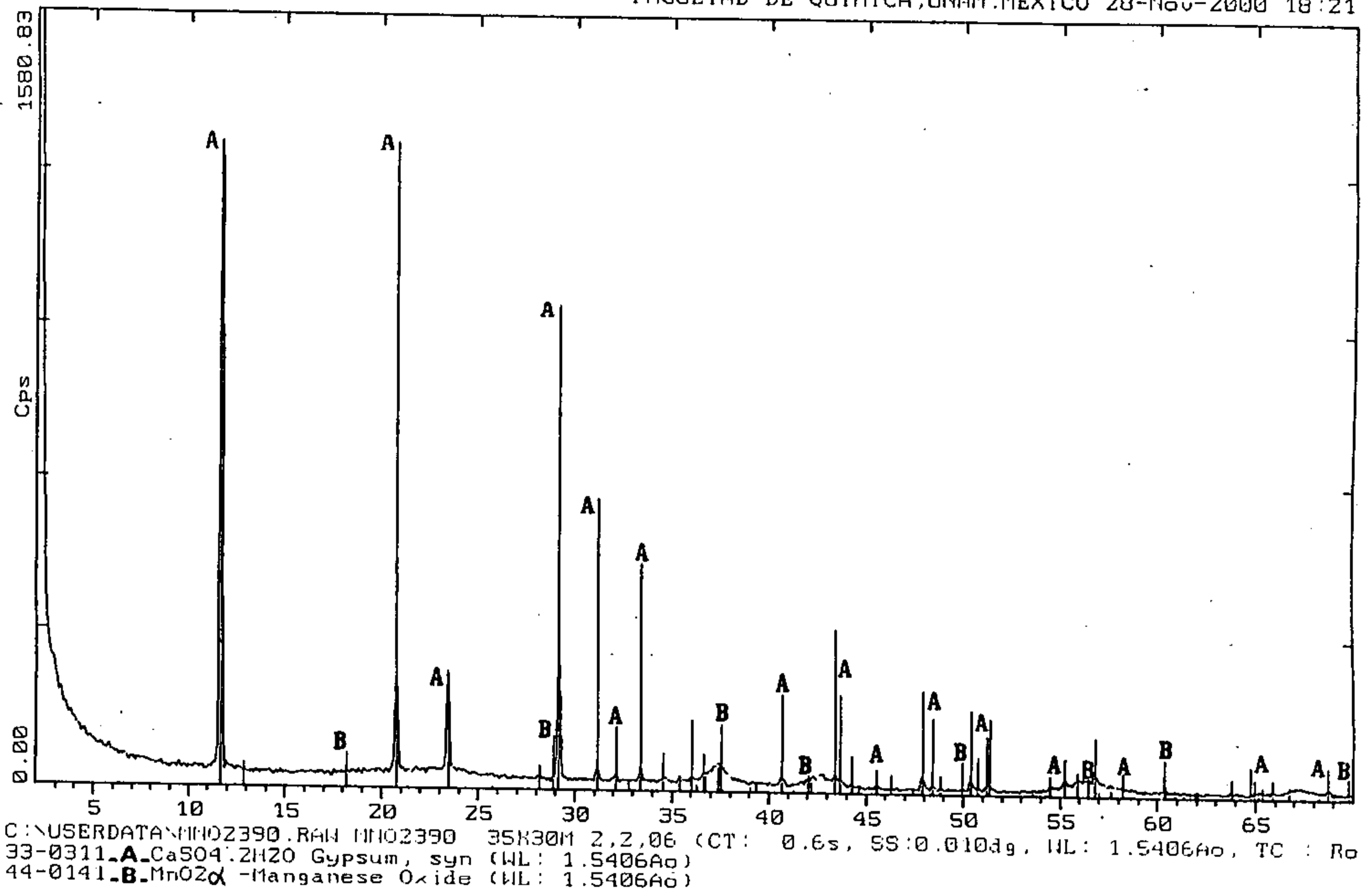


Figura 27. Difractograma de la prueba de calcinación No. 1 realizada a 390°C, en que se muestra la presencia mínima de MnO₂-α y la mayor presencia de CaSO₄·2H₂O

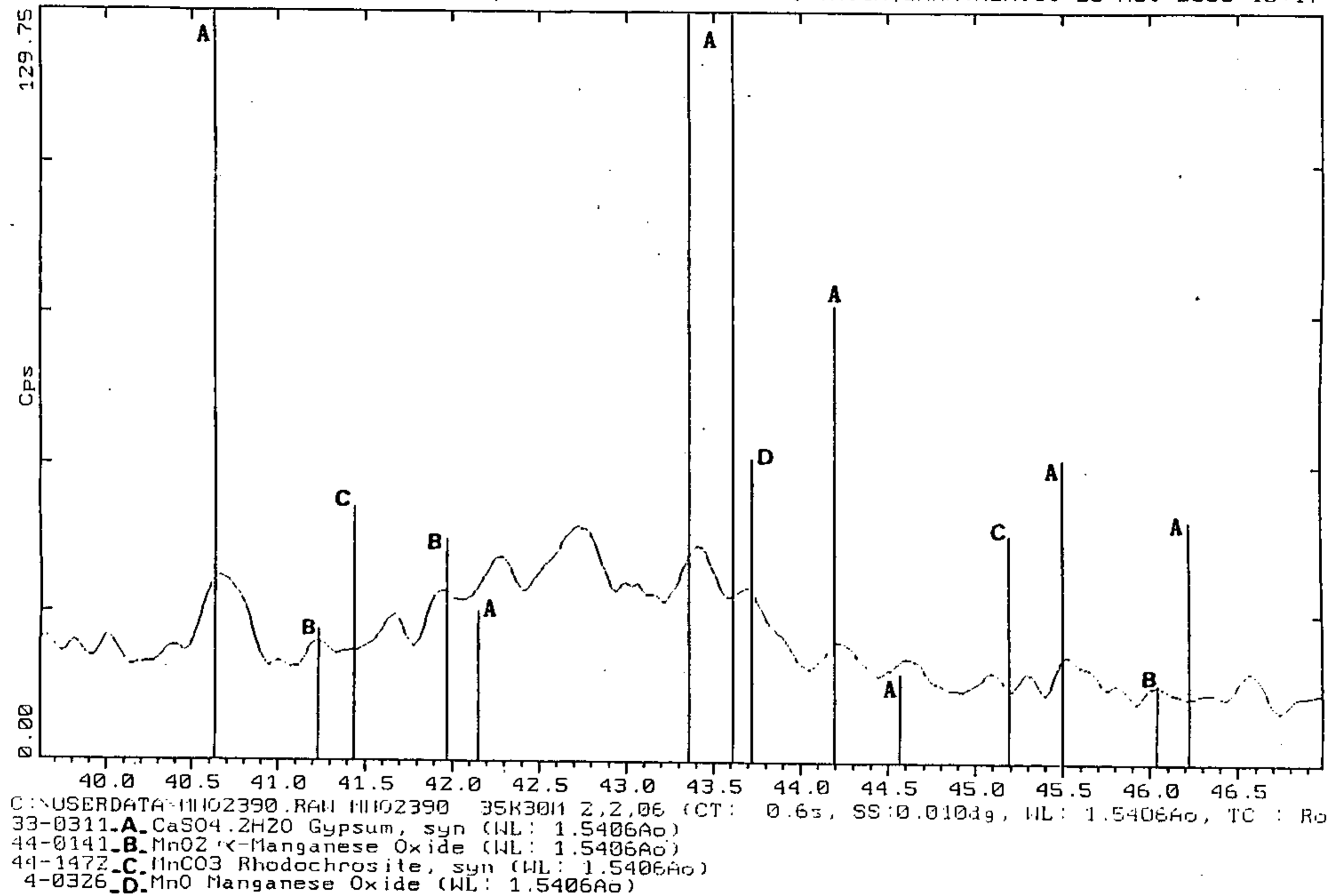


Figura 28. Difractograma de la prueba de calcinación No. 1 realizada a 390°C, en que se muestra a menor escala, el intervalo 40-46 del ángulo de difracción 2 θ . También se observa que no se forma MnO y que ya no se tiene MnCO₃.

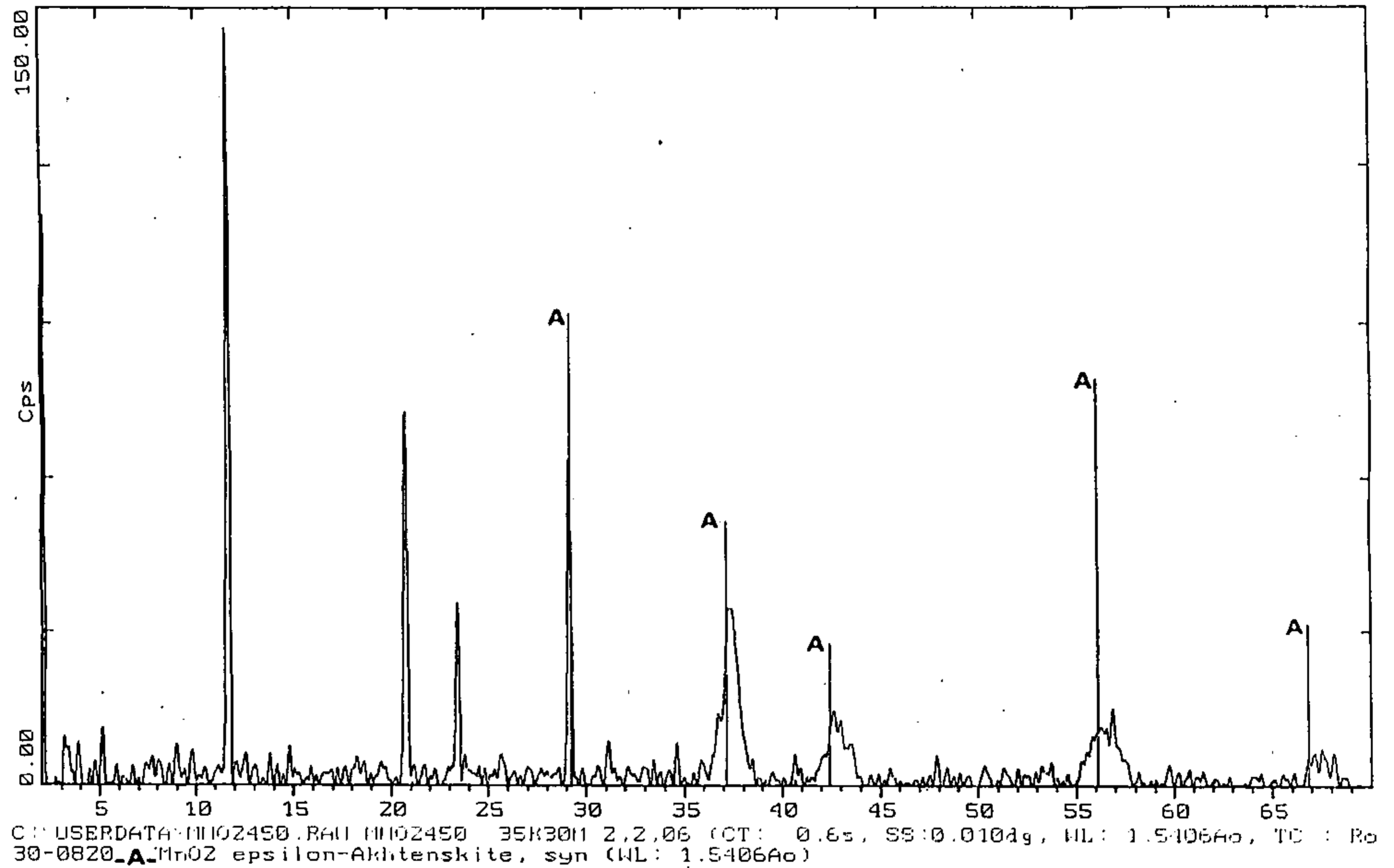


Figura 29. Difractograma de la prueba de calcinación No. 2 realizada a 450°C, en que se muestra la formación de $\text{MnO}_2\text{-}\epsilon$

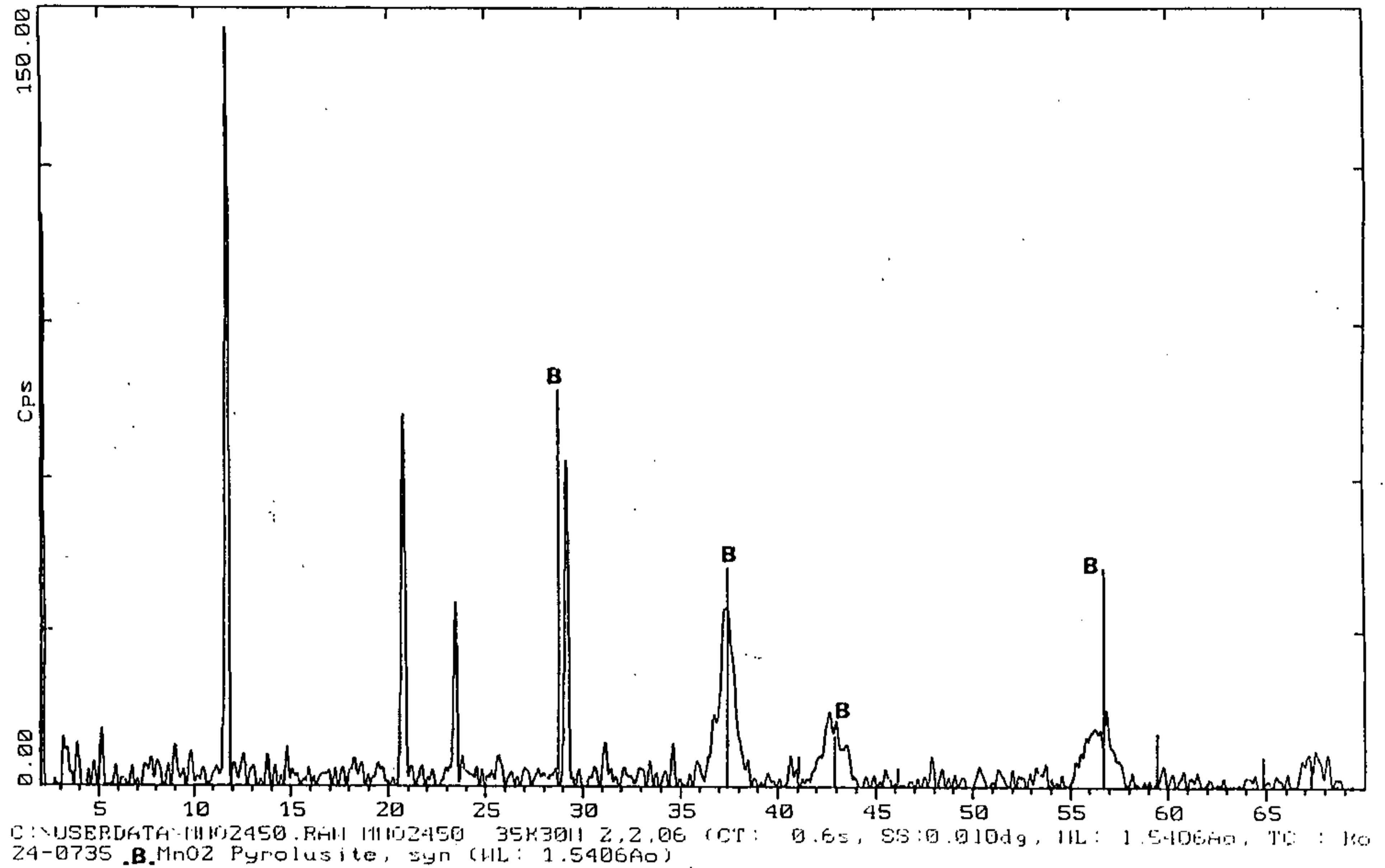


Figura 30. Difractograma de la prueba de calcinación No. 2 realizada a 450°C, en que se muestra la formación de $\text{MnO}_2\text{-}\beta$

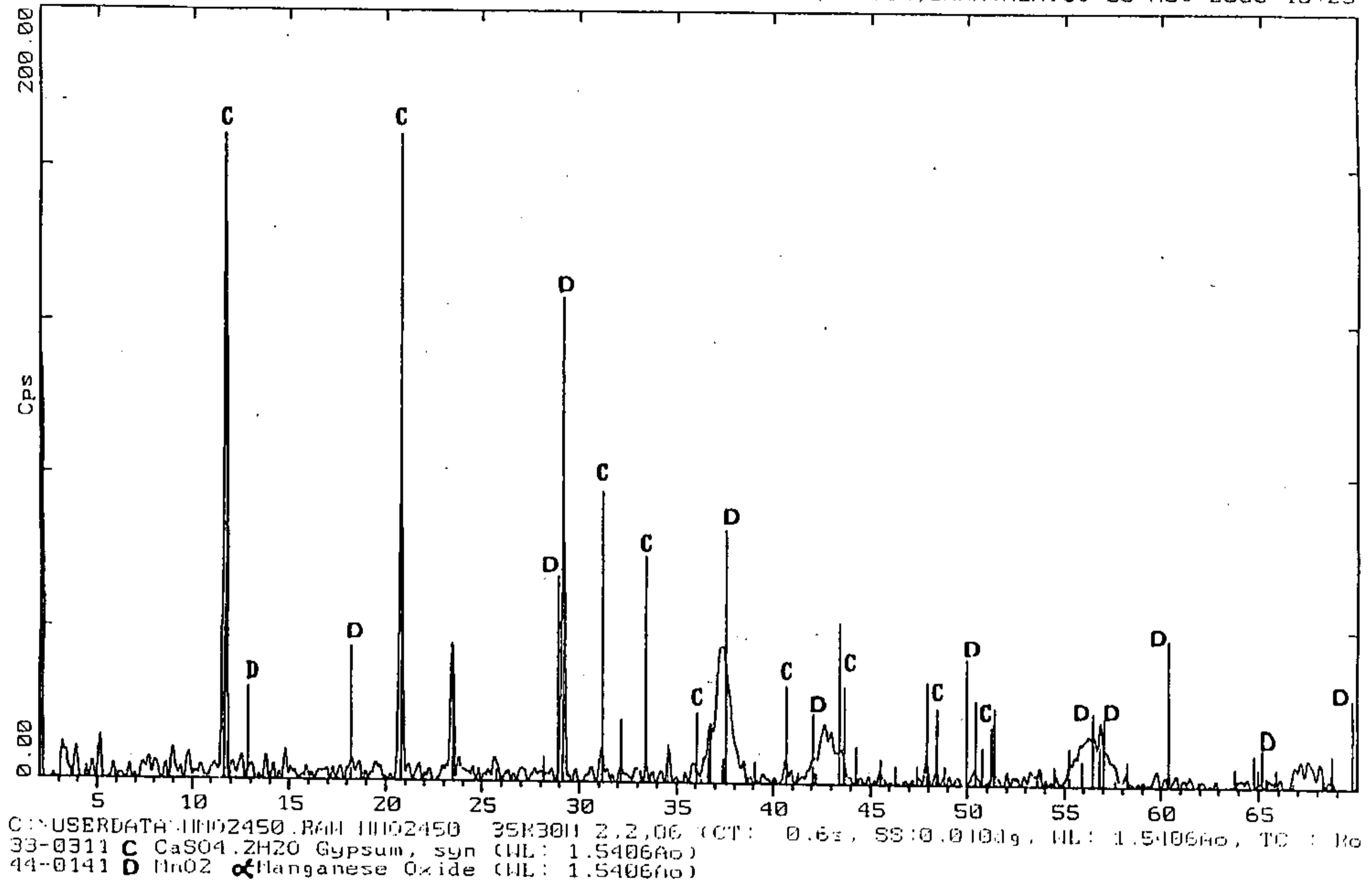


Figura 31. Difractograma de la prueba de calcinación No. 2 realizada a 450°C, en que se muestra la formación de MnO₂-α y CaSO₄·2H₂O

El balance de energía corresponde a:

Energía calorífica debida a reacciones químicas (Tabla 10) + energía necesaria para elevar la temperatura de 298 a 368 K (Tabla 16) - energía obtenida por disolución de MnSO_4 :

$1\ 894.6 + 197.0 - 232.5 = 1\ 859.1$ kJ / kg mineral, esta cantidad equivale a 0.52 kWh / kg mineral.

En un trabajo en el que se realizó tostación sulfatante con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y lixiviación acuosa en caliente [40] se logró obtener MnSO_4 en solución pero con un mayor consumo de energía (0.68 kWh / kg).

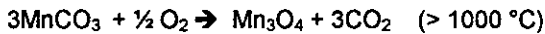
2. Etapa de carbonatación



El calor de formación a 25°C (298K) para la reacción anterior, es de -282.6 kJ/mol. Considerando que se obtienen 3.63 moles de MnSO_4 por cada kg de mineral, se tiene un desprendimiento de calor de: -282.6 kJ/mol \times 3.63 mol = -1025.84 kJ/kg. Esta cantidad equivale a -0.2869 kWh/kg.

3. Etapa de calcinación

Teóricamente, el MnCO_3 comienza a descomponerse a partir de los 200°C. Algunas de las reacciones que involucran al MnCO_3 se escriben a continuación:



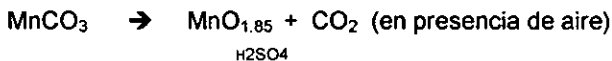
De acuerdo con [41] la reacción para obtener MnO_2 a partir de MnCO_3 es la siguiente:

450°C

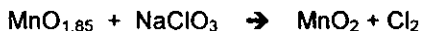


Otro autor [42] publicó la siguiente reacción:

320°C



H_2SO_4

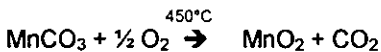


Algunos autores [43],[44] publicaron que el MnO_2 obtenido mediante la reacción:
 $MnCO_3 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MnO_2 + CO_2$ corresponde al tipo $\gamma+\alpha$

Con el MnO_2 dos reacciones tienen lugar :

- 1) Entre 510 y 704 °C un oxígeno queda fuera y el MnO_2 pasa a Mn_2O_3
- 2) Entre 982 y 1093°C un oxígeno adicional es liberado y el Mn_2O_3 cambia a Mn_3O_4 .

Considerando la reacción:



el calor de formación de la reacción a 450°C (723K) (ΔH_{723K}) es de -65.83 kJ/mol. Como se obtienen 3.63 moles de $MnCO_3$ por cada Kg de mineral, el desprendimiento de calor durante la formación de MnO_2 es de: -65.83 kJ/mol x 3.63 moles = 238.93 kJ/kg. Esta cantidad equivale a -0.062 kWh/kg.

C. CINÉTICA DE LA REACCIÓN



Con base en el comportamiento lineal observado de las curvas de velocidad mostradas anteriormente y considerando que la concentración de $(NH_4)_2SO_4$ se mantiene prácticamente constante durante el curso de la reacción, debido a que existe por lo menos una cantidad de cuatro veces la estequiométrica, es posible determinar que el orden de reacción es cero con respecto al $MnCO_3$, lo que indica que la velocidad es independiente de la concentración de este.

Con base en la Figura 15, en la cual se muestra el efecto de la temperatura sobre la velocidad de disolución de $MnCO_3$, y realizando un proceso de regresión lineal a cada una de las curvas ahí mostradas se obtuvieron las constantes de velocidad (reacción de orden cero), [45] a partir de la ecuación:

$$kt = A - (A)_0$$

Donde k =constante de velocidad ($mol\ l^{-1}\ s^{-1}$)

A =concentración de Mn en solución al tiempo t ($mol\ l^{-1}$)

A_0 =concentración inicial de Mn en solución ($mol\ l^{-1}$)

t = tiempo (s)

Las constantes de velocidad a 75 y 85 °C resultaron ser muy similares : $k_{75^\circ C} = 9.415 \times 10^{-7}$ y $k_{85^\circ C} = 4.028 \times 10^{-7}$ debido a que a estas temperaturas la velocidad

de reacción es muy lenta , $k_{95^{\circ}\text{C}} = 2.659 \times 10^{-6}$ ya que la reacción es más intensa a esta temperatura.

A partir de $k_{85^{\circ}\text{C}}$ y $k_{95^{\circ}\text{C}}$ se calculó la energía de activación (E_a) para el proceso, resultando un valor de $207.014 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ($49.45 \text{ kcal.mol}^{-1}$), lo cual indica que la velocidad del proceso es controlada por reacción química [46].

D. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El comportamiento de los experimentos presentados en la Figura 12 se debe, a que con la concentración 3M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ el proceso esta controlado por reacción química, sin embargo al bajar a 2, 1 y 0.5M el mecanismo cambia a un control por difusión (debido a un depósito sólido de CaSO_4 y alguna otra sustancia inerte producto de la reacción que dificultan la formación de MnSO_4) [47]. La velocidad aumenta después de cinco horas a las concentraciones 1 y 0.5M, debido al desprendimiento del sólido depositado sobre las partículas de mineral.

Este sólido depositado sobre la partícula se puede desprender por medio de percolación inversa o por reactor oscilatorio durante el contacto de la solución lixivante con el mineral, debido a que el sólido formado es menos denso, tal como se encontró en un trabajo de formación de MnSO_4 mediante la lixiviación con H_2SO_4 [48]. Bajo estas circunstancias, la agitación favorecería al proceso porque esta controlado por difusión, pero no con la misma intensidad que la percolación, la cual logra una separación más eficiente del sólido.

Experimentalmente se observó que las pruebas de la Figura 15 presentan una diferencia considerable, en la efervescencia debida al CO_2 . A las temperaturas de 75 y 85 °C la efervescencia es mínima y a 95 °C es intensa y continua, esto explica las diferencias de velocidad en las diferentes curvas y se debe a que el valor de ΔG^0 a 95 °C es negativo y a 85 y 75 °C podría estar cerca de cero.

Los resultados que se obtienen en la Figura 18 se deben a que el mineral es de naturaleza muy heterogénea, contiene partículas de $3\text{MgO}.2\text{SiO}_2.2\text{H}_2\text{O}$ (Crisotilo) de diferente tamaño, sobre las cuales se depositó el MnCO_3 a través del tiempo, lográndose una compactación bastante elevada la cual provoca una homogeneidad aparente.

En [49] se publicaron pruebas de percolación con H_2SO_4 donde se atacó el mismo mineral (con tamaños hasta de $\frac{1}{2}$ ") prolongadamente hasta agotar el MnCO_3 , quedando como residuo núcleos de silicato de diferente tamaño completamente limpios. Esto indica que el mineral grueso se puede atacar con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ requiriendo en este caso un tiempo prolongado.

Si el mineral es molido a -200 mallas se reduce la compactación intergranular, el grano es muy pequeño y puede ser disuelto con mayor rapidez. De esta forma, también se favorece la liberación de MnCO_3 del $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

En la Figura 21, los resultados se deben a que, al bajar la relación de dilución a 1:40 y 1:30, se disminuyó el volumen de solución, lo que equivale a disminuir la cantidad de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en términos absolutos, esto produce el mismo efecto que si se disminuye la concentración manteniendo el volumen constante, es decir el proceso cambia de un control químico a un control por difusión. El efecto es muy marcado porque es posible que con dilución 1:50 (donde se logra elevada velocidad y se tienen las demás condiciones óptimas) la energía libre aunque es negativa esté próxima a cero, a esto se debe que, cualquier modificación en las condiciones, disminuye notablemente la velocidad, tal como se observó en toda la experimentación.

Al finalizar la prueba, se filtra la solución rica y se deja en reposo a temperatura ambiente durante 24 horas, la solución filtrada tiene un pH cercano a 6, al enfriarse la solución se forma un precipitado de color anaranjado el cual está formado por CaSO_4 , hidróxidos de Fe y MnSO_4 . Esto se debe a que a temperatura elevada son mayores las solubilidades del CaSO_4 y compuestos de Fe a este valor de pH. En las Figuras 14, 17, 20 y 23 se muestra la disolución de Fe durante las pruebas, sin embargo esta concentración disminuye considerablemente al enfriar la solución, y filtrar el precipitado que se forma, mejorando la relación Mn: Fe y bajando el % de Fe, tal y como se muestra en la Tabla 14.

De acuerdo a los estudios Termicogravimétrico y Termicogravimétrico Diferencial realizados a la muestra del MnCO_3 obtenido, se obtuvieron los mejores resultados a 450°C durante una hora de calcinación. Es posible mejorar la calidad del MnO_2 realizando pruebas a temperaturas alrededor de 450°C y aumentando el tiempo de cada prueba, ya que esto podría favorecer el que se siga formando el MnO_2 .

En las Figuras 29 y 30, se observa que la fase predominante es $\text{MnO}_2\text{-}\epsilon$, seguida de $\text{MnO}_2\text{-}\beta$. El difractograma de la Figura 31 muestra que también se forma $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ el cual es la principal impureza en el MnO_2 , esto se debe al alto contenido de Ca en el mineral de cabezas y a que el Ca permanece en solución aún después de purificar el licor de lixiviación.

Después de 1 hora de calcinación, no se tienen presentes otras especies como Mn_3O_4 , Mn_2O_3 y se ha transformado en su totalidad el MnCO_3 .

El análisis químico indica una pureza de 78.2% de MnO_2 , lo cual puede deberse a la presencia misma del yeso y a que el método de prueba no cuantifique en forma precisa las diferentes fases de MnO_2 , ya que aunque se trata de un método de análisis estandarizado, no indica la fase en particular para la cual se debe de emplear.

El proceso de lixiviación neutra aquí planteado para formar MnSO_4 , requiere 0.52 kWh/kg, de acuerdo a estudios realizados de tostación con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y mineral Rodocrosita [50], para formar MnSO_4 mediante lixiviación ácida, este último proceso requiere 0.68 kWh/kg, lo cual representa 23.5% más en el consumo de energía con respecto a la lixiviación neutra. El aumento en el consumo de energía es debido a que se requiere mayor calentamiento de las sustancias inertes y los productos, esto debido a que en la tostación se trabaja con temperaturas más elevadas. En el caso de la tostación el control del proceso está dado por difusión. Las reacciones que involucran un consumo de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ son endotérmicas.

El consumo de energía para la obtención de MnO_2 mediante el proceso planteado en este trabajo es:

Consumo de Energía = Energía por lixiviación + Energía por carbonatación + Energía por calcinación

$$\text{Consumo de Energía} = 0.52 - 0.2869 - 0.0668 = 0.1663 \text{ kWh/kg}$$

El consumo de energía disminuye considerablemente debido a que las reacciones para formar el MnCO_3 y el MnO_2 respectivamente, son exotérmicas lo cual representa una importante ventaja.

Suponiendo la caracterización mineralógica (Tablas 7 y 8) y las reacciones planteadas en la Tabla 10, así como las reacciones de formación de MnCO_3 y MnO_2 se tiene que la cantidad teórica de MnO_2 que podría formarse es de 315.58 g por cada kg de mineral procesado, es decir, el 31.56%. Lo anterior es considerando un 100% de eficiencia en cada una de las etapas del proceso.

Considerando que el MnO_2 obtenido no posee impurezas de Fe y otros metales pesados, y que la principal fase formada es la $\text{MnO}_{2,\epsilon}$, este producto podría funcionar como despolarizante en la fabricación de pilas secas. Existe la posibilidad si fuera necesario, de ser sometido a un tratamiento posterior para activar la fase $\text{MnO}_{2,\beta}$.

En la Figura 32 se muestra el diagrama de flujo del proceso propuesto en este trabajo.

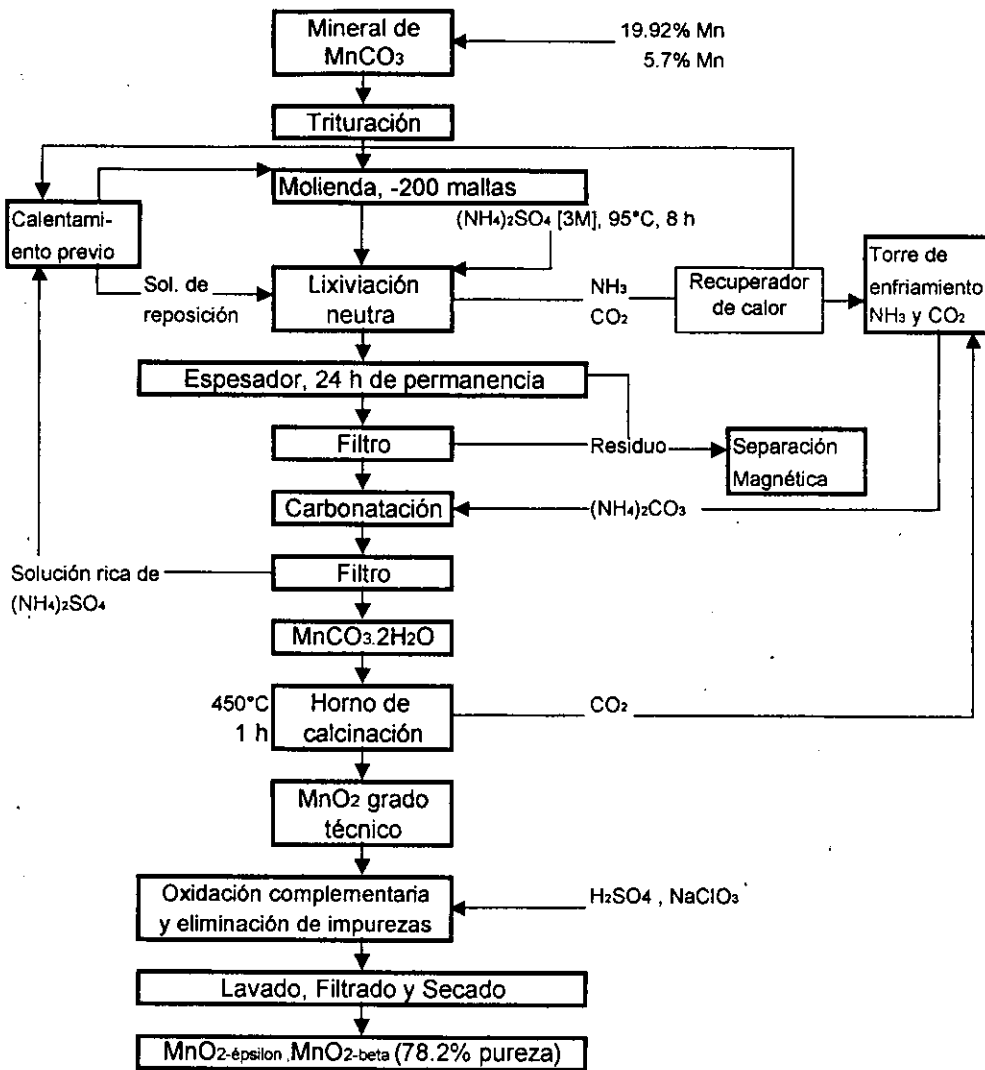


Figura 32. Diagrama de flujo del proceso propuesto a partir de mineral de Mn de baja ley, para obtener MnO2 grado batería, mediante lixiviación neutra con (NH4)2SO4; precipitación de MnCO3 y calcinación.

CONCLUSIONES

- No obstante que la temperatura teórica para formar MnSO_4 a partir de MnCO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ debe ser mayor de 200°C , con el mineral estudiado se puede llevar a cabo de manera eficiente a 95°C .
- Si la reacción de sulfatación se realiza a 95°C se puede tener un ahorro de 23.5% del consumo de energía de proceso en comparación con la tostación a 600°C debido a que no es necesario consumir energía para calentar sustancias inertes y productos de reacción.
- La lixiviación con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ es un proceso muy selectivo debido a que bajo estas condiciones no se disuelven los compuestos de Fe.
- La naturaleza del mineral es muy heterogénea presentándose la Rodocrosita compactada sobre el silicato (Crisotilo), debido a esto, la disolución de partículas gruesas de mineral es lenta, requiriendo más de 8 horas para lograr la disolución.
- Los mejores resultados en la etapa de disolución del mineral se verifican a las condiciones [3M] de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 95°C , 200# (0.074mm) y relación de dilución 1:50 (masa:volumen)
- El proceso de lixiviación (cuando tiene lugar de manera óptima) está controlado por reacción química, de acuerdo a los valores de energía de activación (E_a).
- Las reacciones que tienen lugar durante la lixiviación presentan una cinética de orden cero.
- Durante la lixiviación se forma CaSO_4 el cual puede cambiar el mecanismo de la reacción, pasándolo de control químico a un proceso de difusión más lento, esto se observa al disminuir la concentración de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- Al purificar el licor de lixiviación, se obtuvo que el residuo separado estaba compuesto de Ca, Fe y Mn principalmente.
- Es posible formar MnCO_3 a partir de MnSO_4 en solución al agregar $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ logrando además regenerar el reactivo de lixiviación $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ lo cual representa una importante ventaja.
- En la etapa de carbonatación, se obtuvo $\text{MnCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ con la siguiente composición: Mn 34.70%, Fe 0.02%, Mg 0.042% y Ca 0.025%.
- Con base en los estudios Termicogravimétrico y Termicogravimétrico Diferencial realizados a una muestra del carbonato obtenido se determinó que al calcinar a 390 y 450°C se presentan cambios de fase y la posible formación de MnO_2 .
- Con base en los estudios de DRx, realizados a muestras de MnO_2 producto de una calcinación a 390°C se puede afirmar que a esta temperatura no se forma MnO_2 . De igual forma se puede decir que a 450°C , se logra obtener $\text{MnO}_2\text{-}\epsilon$ y $\text{MnO}_2\text{-}\beta$ como fases principales y $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ en menor cantidad. También se descarta la presencia de MnCO_3 , MnO , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 todo lo anterior con base en estudios de DRx.
- No fue posible determinar la presencia de $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$ por DRx, por lo que se recomienda realizar pruebas de descarga en pilas, utilizando el MnO_2

obtenido mediante este proceso para poder clasificarlo o no, dentro del grupo $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$.

- El MnO_2 obtenido, posee Ca como impureza principal en forma de $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e impurezas de Fe, ambas se encuentran en cantidad menor a 0.25% de Ca (como CaO) y 0.1% de Fe, que son los límites máximos permitidos.
- El análisis químico cuantitativo del MnO_2 indica una pureza de 78.2%
- El consumo de energía durante las etapas de lixiviación, carbonatación y calcinación es respectivamente 0.52, -0.2869 y -0.062 kWh/kg.
- Se recomienda realizar otras pruebas de calcinación a temperaturas alrededor de 450°C en las que se incremente el tiempo de permanencia en el horno.
- Se recomienda analizar el MnO_2 para determinar la superficie específica (BET) en las diferentes pruebas de calcinación.
- Considerando que el MnO_2 obtenido no posee impurezas de Fe y otros metales pesados, y que la principal fase formada es $\text{MnO}_2\text{-}\epsilon$, este producto podría funcionar como despolarizante en la fabricación de pilas secas. Existe la posibilidad si fuera necesario, de ser sometido a un tratamiento posterior para activar la fase $\text{MnO}_2\text{-}\beta$.

Los parámetros determinados en este trabajo de investigación, son la base para estudios posteriores, en los que se pretenda validar los resultados a nivel planta piloto y producir MnO_2 para pilas secas a partir de mineral de Mn de baja ley.

Una de las ventajas principales de este proceso, es obtener un producto de mayor pureza y calidad, ya que es un proceso selectivo y permite disminuir el contenido de Fe, principal impureza en el MnO_2 . La separación de Fe del Mn se ha realizado en otros países mediante tostación sulfatante, a partir de nódulos de manganeso del fondo marino (más de 30% de Mn), pero no se ha hecho con mineral de manganeso de baja ley.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Weiss, A. S., 1977, "Manganese the other uses," Metal Bulletin Books Ltd., Gran Bretaña, pp. 17-35.
- [2] Como en [1], pp. 221-233.
- [3] Como en [1], pp. 240-330.
- [4] Autores varios, 1987, "ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry," Quinta Edición, Editorial VCH, Volumen A3, Alemania, pp. 352-361.
- [5] Okita, P.M., 1992, "Manganese Carbonate Mineralization in the Molango District, México," Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists, Volumen 87, No. 5, pp. 1345-1366.
- [6] Manriquez, O. V.M., 1997, "Tesis : Problemática de la optimización en la concentración integral de minerales de bióxido de manganeso grado batería y su posible efecto sobre el rendimiento electroquímico en pilas secas comerciales fabricadas a base de estos," UNAM, Facultad de Química, México,D.F., pp. 23.
- [7] Editores varios, 1975, "Primer Simposium Mundial Sobre el Bióxido de Manganeso," Cleveland.
- [8] Como en [6], pp 25-31.
- [9] Editores: Kirt-Othmer, 1981, "Enciclopedia of Chemical Technology," Tercera Edición, Editorial Wiley-Interscience Publicación, Volumen 14, Estados Unidos, pp. 844-868.
- [10] Como en [1], pp. 24-27.
- [11] Thomas, S. J., 2000, "Manganese. Developments During 1999," Engineering & Mining Journal (E&MJ), Volumen 201, No. 4, pp. 28-30.
- [12] Takahashi, K.,1981, "Dry cell and battery industry and powder technology with emphasis on powdered manganese dioxide," Electrochemica Acta, Volumen 26, No.10, Gran Bretaña, pp 1469.
- [13] Como en [1], pp. 165.
- [14] Dean, R.S., Leaver, E.S. y Joseph, T.L., 1934, "Informe Circ. Bur. Min. USA. No. 6770"

- [15] Sully, A.H., 1955, "Metallurgy of the rarer metals- 3 Manganese," Editorial Butterworths Scientific Publications, Volumen 3, Londres, pp. 88.
- [16],[17],[18],[19],[20],[21],[22],[23] y [24] : Como en 15, pp. 88-102.
- [25] Autores varios, 1987, "ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry," Quinta Edición, Editorial VCH, Volumen A9, Alemania, pp. 125,126.
- [26] Como en [25], pp. 126-128.
- [27] Como en [12], pp. 1471.
- [28] Como en [25], pp. 128-130.
- [29] Como en [9], pp. 864-868.
- [30] Como en [12], pp. 1468.
- [31] Como en [1], pp. 166.
- [32] Como en [1], pp. 234,235.
- [33] Kanungo, B.S., Parida, M.K. y Sant, R.B., 1981, "Studies on MnO₂-II. Relationship between physico-chemical properties and electrochemical activity of some synthetic MnO₂ of different crystallographic forms," Electrochemica Acta, Volumen 26, No. 8, Gran Bretaña, pp. 1147-1156.
- [34] Parida, M.K., Kanungo, B.S y Sant, R.B., 1981, "Studies On MnO₂-I. Chemical composition, Microstructure and other Characteristics of some Synthetic MnO₂ of Various Crystalline Modifications," Electrochemica Acta, Volumen 26, Gran Bretaña, pp 435-443.
- [35] Como en [12], pp. 1472-1475.
- [36] Como en [7]
- [37] Barin, I., 1993, "Thermochemical data of pure substances," Verlag Chemie Weinheim, Alemania, pp.48-1359.
- [38] Varentsov, I.M, Grasselly, Gy., 1976, "Geology and Geochemistry of Manganese," Proceedings of the 2nd. International Symposium on Geology and Geochemistry of Manganese, Volumen 1, Sidney, Australia, pp. 297.
- [39] Ornelas, T.J., Marquez, M.M., 2000, "Comparación termodinámica para la formación de MnSO₄ a partir de minerales de manganeso con (NH₄)₂SO₄, SO₂ y lixiviación con ácido sulfúrico," Publicado en las memorias del X Congreso Internacional en Metalurgia Extractiva, Editor Jorge Pérez, Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, México, D.F., pp. 148-149.
- [40] Como en [39], pp. 139.
- [41] Como en [9], pp. 864.
- [42] Como en [25], pp. 126.

- [43] Como en [12], pp. 1469.
- [44] Como en [33], pp. 1149.
- [45] Daniels, F.A.R., 1976, "Fisicoquímica," Quinta Edición, Compañía Editorial Continental, México, pp. 335-356.
- [46] Ugarte, A.G., 1984, "Curso de lixiviación," Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Instituto de Geología y Metalurgia, San Luis Potosí, S.L.P., pp. 50-80.
- [47] Habashi, F., 1969, "Principles of Extractive Metallurgy," Editorial Gordon and Breach, Science Publishers Inc., Volume 1, New York, N.Y., pp. 123-164.
- [48] Ornelas, T.J., Márquez, M.M., 1999, "Obtención de MnO_2 a partir del mineral Rodocrosita por tostación sulfatante-disolución acuosa y lixiviación ácida," Publicado en Avances en Metalurgia Extractiva 1999, en el marco del IX Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, Hermosillo, Son. México., pp. 107-120.
- [49] Como en [48], pp. 107-120
- [50] Como en [48], pp.107-120
- [51] Consejo de Recursos Minerales, 1989-1993, "Anuario Estadístico de la Minería Mexicana," SEMIP (Subsecretaría de Minas e Industria Básica Subgerencia de Estudios Económicos), Pachuca , Hgo.
- [52] Consejo de Recursos Minerales, 1994-1998, "Anuario Estadístico de la Minería Mexicana," SECOFI (Secretaría de Comercio y Fomento Industrial). Editados por el Centro de Documentación sobre los Recursos Minerales, México.
- [53] Cámara Minera de México, Enero-Febrero-Marzo 2000 "Minería CAMIMEX," Volumen X, Num. 5, México, pp. 42-48.
- [54] Como en [11], pp. 28-30.
- [55] HORN, D.R., et al., 1972, "World-wide distribution of manganese nodules," Oceanus, No. 7, Estados Unidos, pp. 26-29.
- [56] Clark, J.P., 1982, "The nodules are not essential," Oceanus, No. 3, Estados Unidos, pp. 18-21.
- [57] Archer, A.A., 1982, "Manganese nodules as a source of nickel, copper, cobalt and manganese," Trans. Instn. Min. Metall., (Sec. A: Min. Industry) No. 90, Estados Unidos, pp. A1-A6.

- [58] Autores Varios,1982, "Assessment of manganese nodules resources: the data and the methodologies. United Nations Ocean Economics and Technology Branch. Sea Bed Mineral Series," Graham and Tritman Limited, Gran Bretaña, pp. 79.
- [59] Como en [9], pp. 845.
- [60] Como en [11], pp. 28-30.

ANEXO 1. PRODUCCIÓN NACIONAL Y MUNDIAL DE MANGANESO

PRODUCCIÓN NACIONAL DE Mn

Año	Producción y valor de la producción de Mn		% Del valor del Mn en el valor de la producción de minerales.	
	TM de Mn.	Valor en pesos (\$)	Considerando solo minerales metálicos.	Considerando el total de minerales.
1998	187,103.0	427,306,100.00	2.0	1.2
1997	192,825.0	385,762,100.00	1.9	1.2
1996	173,380.0	332,706,400.00	1.8	1.1
1995	140,662.1	228,359,700.00	1.4	0.9
1994	91,272.4	77,917,700.00	1.2	0.6
1993	115,999.8	86,029,900.00	1.5	0.7
1992	137,746.0	101,182,400.00	1.8	0.9
1991	78,450.7	56,448,200.00	1.0	0.5
1990	138,849.6	92,941,800.00	1.4	0.8
1989	149,875.0	66,513,500.00	1.2	0.8

TM= toneladas métricas.

Año	Productores de Mn en México en la última década.			
1998	Chihuahua (0.27%)	Hidalgo (99.73 %)		
1997	Chihuahua (1.18%)	Hidalgo (98.82 %)		
1996	Chihuahua (0.87%)	Hidalgo (99.13 %)		
1995		Hidalgo (100 %)		
1994		Hidalgo (100 %)		
1993		Hidalgo (100 %)		
1992		Hidalgo (100 %)		
1991	Chihuahua (0.27%)	Hidalgo (99.73%)		
1990	Chihuahua (0.02%)	Hgo. (99.11 %)	Dgo. (0.1%)	Zac. (0.77%)
1989	Chihuahua (0.22%)	Hgo. (99.58 %)	Dgo. (0.1993%)	Pue. (0.0007%)

Año	Lugar que ocupa México en la producción mundial de Mn	Producción mundial de Mn (10 ³ TM)	Producción de Mn en México (TM)	% De participación de México en la producción mundial de Mn
1998	Octavo	7,347.10	187,103.0	2.5
1997	Séptimo	7,681.83	192,825.0	2.5
1996	Octavo	7,728.38	173,380.0	2.2
1995	Noveno	7,547.00	140,662.1	1.9
1994	Octavo	7,163.00	91,272.4	1.3
1993	Séptimo	20,116.00	115,999.8	0.6
1992	Octavo	18,788.00	137,746.0	0.7
1991	Octavo	21,919.00	78,450.7	0.4
1990	Noveno	24,215.00	138,849.6	0.6

Año	% Del valor que representa el Mn en la exportación considerando:		
	Minerales metálicos industriales	Minerales metálicos	Minerales metálicos y no metálicos
1998	0.66	0.32	0.26
1997	0.59	0.36	0.29
1996	0.63	0.4	0.3
1995	1.0	0.74	0.6
1994	0.64	0.46	0.3
1993	1.58	1.36	0.93
1992	0.97	0.9	0.6
1991	1.4	0.79	0.5
1990	1.06	0.91	0.64
1989	1.48	1.27	0.89

Año	% Del valor que representa el Mn en la importación considerando:		
	Minerales metálicos industriales	Minerales metálicos	Minerales metálicos y no metálicos
1998	0.7	0.56	0.36
1997	1.27	1.13	0.68
1996	0.02	0.01	0.004
1995	0.02	0.02	0.008
1994	0.01	0.009	0.005
1993	0.08	0.05	0.03
1992	2.7	2.0	1.3
1991	2.10	1.92	0.98
1990	0.41	0.40	0.12
1989	0.5	0.49	0.16

Producción de Mn en la presentación de MnO ₂ grado batería.			
Año	TM de Mn	Año	TM de Mn
1998	8,022	1993	---
1997	9,759	1992	---
1996	7,008	1991	---
1995	8,634.2	1990	---
1994	---	1989	---

Año	COTIZACIÓN (USD/100) / lb Mn		
	Mn afinado electrolítico 99.9%	Mn afinado regular (99.5%)	Mineral mínimo 49% de Mn
1998	115-117	115	195-205
1997	115-117	115	195-205
1996	114.8-116.5	115	195-205
1995	105.7-105.8	109-109.8	194.75-204.42
1994	105	104-105	192.81-214.50
1993	105	104-105	282.5-292.50
1992	105	104-105	368.26-380.87
1991	91-105	104-105	385.6-395.60
1990	91-95	92.75-97.22	332.12-351.73
1989	91-95	91-96	197.87-217.66
1988	91	86	128-114

Los datos de las tablas anteriores fueron tomados de [51], [52] y [53]

PRODUCCIÓN MUNDIAL DE Mn

Principales Países Productores de Manganeso y sus Reservas						
	Producción (10 ³ TM de contenido) ¹					Reservas
	1994	1995	1996	1997	1998 (e)	TM
Australia	944	1,066	1,023	1,024	729	28,000
Brasil	858	935	977	828	819	21,000
China	714	1,380	1,520	1,110	1,200	40,000
Gabón	663	891	915	879	966	45,000
India	620	670	680	680	610	24,000
México	112	174	173	193	187	4,000
Sudáfrica	1,210	1,350	1,380	1,320	1,300	370,000
Ucrania	1,050	1,100	1,040	1,030	1,030	135,000
Otros	359	414	472	446	446	-----
Total ¹	6530	7,980	8,180	7,510	7,510	680,000

¹ = El total del peso bruto es alrededor de tres veces el contenido

(e)= Estimado

Producción Mundial de Ferroaleaciones de Manganeso (10³ TM peso bruto)					
	1994	1995	1996	1997	1998(e)
Australia	200	210	205	190	215
Brasil	448	297	447	328	248
China	1,570	1,840	1,990	1,950	1,750
Francia	426	504	498	492	486
India	370	370	360	364	326
Japón	414	412	419	455	405
México	131	126	162	173	193
Noruega	446	423	425	465	465
Sudáfrica	881	758	803	785	815
Corea del Sur	208	217	210	236	265
Ucrania	800	975	795	750	680
Otros	695	718	766	772	782
Total	6,590	6,670	7,080	6,960	6,630

(e)= Estimado

Los datos de las dos últimas tablas fueron tomados de [54]

ANEXO 2. RESERVAS FUTURAS

Sin lugar a duda, los nódulos polimetálicos constituidos principalmente por óxidos de Fe y Mn, además de tener contenidos de Co, Ni y Cu entre otros, constituyen una importante fuente futura de reservas minerales.

El hecho de que los nódulos de Mn pueden ser una fuente mineral importante, permitió a la Década Internacional de Exploración Oceánica (DIEO) llevar a cabo en el observatorio geológico de Lamont Doherty la conferencia sobre "Depósitos de Ferromanganeso del Piso Oceánico", en enero de 1972. Esto sirvió para dar a conocer todos los datos existentes de nódulos [55] y como un estímulo considerable a estudios posteriores del ambiente geológico, económico, legal y problemas tecnológicos asociados con el desarrollo de una nueva industria de nódulos. Actualmente, países como Estados Unidos, Japón, Alemania y Francia realizan extensos estudios del piso oceánico, particularmente en el Pacífico Norecuatorial, así como en los Océanos Pacífico e Índico, a fin de determinar las áreas óptimas para la extracción de nódulos. En noviembre de 1972, el Hughes Glomar Explorer inicia actividades, siendo considerado como el primer barco para la extracción de nódulos. Debido a que la explotación de los nódulos se llevaría a cabo en aguas internacionales, el régimen legal bajo el cual tendrá lugar, es de gran interés para muchas naciones y ha sido objeto de intensos debates durante la Conferencia Sobre Derecho del Mar, en 1974 en Caracas y la Conferencia del Mar en Ginebra en 1975. Todo esto considerando que los nódulos de Mn marinos brindan expectativas como recursos económicos en las siguientes décadas.

La posibilidad de aprovechar los depósitos de nódulos de Mn a corto plazo parece difícil, debido a cuestiones tecnológicas y económicas principalmente. Se ha hablado mucho acerca de las posibilidades de explotación de estos recursos, argumentando que estos constituyen una rica fuente potencial de ciertos metales, considerados como estratégicos. Diversas investigaciones se han realizado para determinar si esta explotación es redituable desde diferentes enfoques. Lo cierto es que aún para países desarrollados, la posibilidad parece lejana, ya sea por limitaciones en los precios de mercado o bien por regulaciones de carácter legal, y aún más, existe hasta quien asegura que esta nueva fuente de metales resulta innecesaria [56]

La mayoría de los datos publicados de las reservas terrestres, están basados en estimaciones de la industria extractiva de los depósitos que están siendo explotados y de los que han sido establecidos económicamente explotables. Las estimaciones son de aproximadamente 54×10^6 t de Ni, 460×10^6 t de Cu, 1.5×10^6 t de Co y 200×10^6 t de Mn [57]. La ley promedio de estos metales es: Ni: 1%, Cu 0.5%, Co: 0.2%, Mn: 22%.

Se ha dicho que del total del área del piso oceánico mundial (aproximadamente 362×10^6 km²) los nódulos se presentan sobre casi el 15%. Aunque esta basado en datos preliminares, esta primera estimación es consistente con los datos de la exploración del H.M.S. Challenger el cual recuperó nódulos en 62 de las 362 estaciones que se hicieran en el lecho oceánico. El promedio de abundancia puede ser cerca de 10 kg de peso seco/m². De ser así, el peso total de los nódulos sería de aproximadamente 550×10^9 t de peso seco, aunque esto no es más que una primera aproximación. Estimaciones más a fondo han sido reportadas en otros trabajos [58]

Análisis químicos de nódulos de Mn del piso oceánico						
Constituyente %	54 muestras del O. Pacífico			4 Muestras del O. Atlántico		
	Máximo	Mínimo	Promedio	Máximo	Mínimo	Promedio
Mn	50.1	8.2	24.2	21.5	12.0	16.3
Fe	26.6	2.4	14.0	25.9	9.1	17.5
Co	2.3	0.014	0.35	0.68	0.06	0.31
Ni	2.0	0.16	0.99	0.54	0.31	0.42
Si	20.1	1.3	9.4	19.6	2.8	11.0
Al	6.9	0.8	2.9	5.8	1.4	3.1
Na	4.7	1.5	2.6	3.5	1.4	2.3
Mg	2.4	1.0	1.7	2.4	1.4	1.7

[59]

En México, la producción de Co y Ni se reporta nula y todo proviene de importaciones. En lo que respecta al Cu y Mn, México si registra producción y cuenta con yacimientos importantes, sin embargo es necesario importar Mn en

distintas presentaciones para satisfacer las necesidades de mercado. Por lo anterior es necesario contar con reservas minerales de estos metales y desarrollar nuevos procesos y tecnologías para cubrir las demandas existentes, y considerar los nódulos polimetálicos del fondo marino como posibles reservas explotables en un futuro.

Reservas Mundiales de Mineral de Mn (10³ TM de contenido en peso)	
<i>País</i>	<i>Reservas</i>
Australia	28,000
Brasil	21,000
China	40,000
Gabón	45,000
India	24,000
México	4,000
Sudáfrica	370,000
Ucrania	135,000
Otros	-----
Total ¹	680,000

[60]