

40  
2el.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

ELECTROSINTESIS DE BIXIDO DE  
MANGANESO

TRABAJO MONOGRAFICO DE  
ACTUALIZACION  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :  
GERMAN DEGOLLADO BRITO



MEXICO, D. F.

1997

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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).

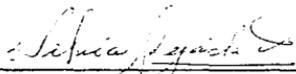
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

## Jurado asignado:

Presidente	Prof. Miguel Saloma Terrazas
Vocal	Prof. Silvia Lilia Tejada Castañeda
Secretario	Prof. María Magdalena Álvarez Ruiz
1er. Suplente	Prof. Alberto Alarcón Díaz
2°. Suplente	Prof. David Díaz

Este trabajo se desarrolló en el laboratorio 112 de la división de estudios de posgrado, edificio B, Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema



---

Q.F.B. Silvia Lilia Tejada Castañeda

Supervisor técnico



---

Q. Ana Isabel Carranco Pérez

Sustentante



---

Germán Degollado Brito

**AGRADEZCO SINCERAMENTE:**

**A LA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

Por brindarme la oportunidad de lograr una de las metas más importantes de mi vida

**A LA FACULTAD DE QUÍMICA**

Por todo el apoyo durante mi formación profesional

**A LA MAESTRA SILVIA LILIA TEJADA CASTAÑEDA**

Por los estímulos, conocimientos y experiencias que me transmitió, los cuales se reflejan en el desarrollo de este trabajo y por su gran paciencia y amistad

## **AGRADEZCO:**

### ***A MIS PADRES***

Por todos los esfuerzos y sacrificios que realizaron para que pudiera llevar a cabo esta importante meta de mi vida.

Por su gran amor, apoyo y paciencia que han guiado mi camino hacia la adopción de mis propios principios y valores humanos.

### ***A MIS HERMANOS***

Por brindarme su apoyo y alegría en los momentos difíciles.

### ***A TODOS MIS AMIGOS Y PRIMOS***

Por brindarme su tiempo y compañía y permitirme vivir con ellos momentos inolvidables. En especial a mi amigo Ronell Bologna y toda su familia y al gran F.Q.P. (Mau, Rafa y Rubencito)

### ***A TODAS LAS PERSONAS QUE HAN CREIDO EN MI***

# INDICE GENERAL

I. OBJETIVO.....	1
II. INTRODUCCION.....	1
III. DESARROLLO DE LA INVESTIGACION	
CAPITULO 1 Panorama General de la Electrosíntesis.....	3
1.1 Definición de electrosíntesis inorgánica.....	3
1.2 Ventajas y desventajas de los procesos vía electrosíntesis.....	3
1.3 Marco histórico de la electrosíntesis.....	4
CAPITULO 2 Fundamentos Generales.....	7
2.1 La reacción electrolítica.....	7
2.2 La celda electrolítica.....	8
2.2.1 La celda de Daniell.....	9
CAPITULO 3 La Electrosíntesis en la Industria.....	13
3.1 Panorama general.....	13
3.2 Principales parámetros de diseño.....	16
3.2.1 Los electrodos.....	17
3.2.1.1 Materiales.....	18
3.2.1.2 Área.....	18
3.2.1.3 Geometría.....	19
3.2.1.4 Clasificación.....	20
3.2.2 La celda.....	20
3.2.2.1 Transporte.....	21
3.2.2.2 Influencia de los electrodos.....	26



5.3.2	Propiedades químicas.....	62
5.4	Tipos de bióxido de manganeso.....	63
5.4.1	Estructura cnstalina.....	63
5.5	Usos del bióxido de manganeso.....	66
5.5.1	En baterías.....	66
5.5.2	Otros usos.....	70
5.6	Materias pnmas.....	72
5.6.1	Minerales de manganeso.....	73
5.6.2	Reservas.....	76
5.6.3	Impurezas.....	80
5.7	Métodos de producción de bióxido de manganeso.....	81
5.7.1	Panorama general.....	81
5.7.2	Bióxido de manganeso químico.....	83
5.7.2.1	Proceso de permanganato.....	84
5.7.2.1.1	Bióxido de manganeso hidratado activo.....	85
5.7.2.2	Proceso de nitratos de manganeso.....	86
5.7.2.3	Proceso Sedema mediante carbonato de manganeso... ..	89
5.7.2.4	Mineral nativo activado.....	92
5.7.3	Bióxido de manganeso electrolítico.....	93
5.7.3.1	Características.....	94
5.7.3.2	Proceso.....	95
5.7.3.3	Preparación del electrolito.....	101
5.7.3.3.1	A partir de rodocrosita.....	101
5.7.3.3.2	A partir de pirolusita.....	103
5.7.3.4	Electrosíntesis.....	103
5.7.3.5	Construcción de la celda.....	104

5.7.3.5.1 Los electrodos.....	104
5.7.3.6 Parámetros de Control.....	107
5.7.3.7 Consumos de energía.....	108
5.7.3.8 Extracción.....	109
5.7.3.9 Principales avances.....	110
5.7.3.10 Aspectos económicos.....	110
5.7.3.10.1 Bióxido de manganeso en México.....	113
CAPITULO 6 Conclusiones.....	114
CAPITULO 7 Recomendaciones.....	117
CAPITULO 8 Referencias Bibliográficas.....	119

## I. OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo consiste en dar a conocer algunas de las posibilidades que han ofrecido y pueden ofrecer los procesos de electrosíntesis, en particular la electrosíntesis inorgánica de Bióxido de Manganeso, en la industria, tanto en México como a nivel mundial.

## II. INTRODUCCION

Uno de los más grandes problemas que el hombre ha tenido y tiene que enfrentar es el hecho de que los recursos naturales se están agotando. Cada día que pasa el problema se vuelve más agudo es por esto que, día a día, se tiene la necesidad de crear y desarrollar nuevas tecnologías, nuevos procesos, nuevos materiales, nuevos métodos de análisis, etc., los cuales estén enfocados a la optimización de los recursos.

De esta forma uno de los principales recursos a optimizar es el de la energía. De todos es sabido que en la medida en que se ahorre energía, se optimicen sus usos, y se creen nuevos procesos a los ya existentes, se dará un mejoramiento en todos los niveles de vida de los seres humanos y su entorno.

La electrosíntesis, en su estudio y desarrollo industrial, es una vía muy prometedora para lograr estos objetivos.

Los procesos de síntesis química vía electrosíntesis, han sido utilizados desde hace muchos años, para la obtención y desarrollo de muchos productos tanto de origen inorgánico como orgánico.

El funcionamiento y desarrollo que han tenido estos procesos durante su historia, aseguran que dada su limpieza y eficiencia, permanecerán vigentes por muchos años.

El primer capítulo se refiere al panorama general de la electrosíntesis, su definición, las ventajas y desventajas de los procesos de electrosíntesis así como el marco histórico en el que se ha desarrollado a través del tiempo.

En los capítulos siguientes se darán los fundamentos generales para el desarrollo de las reacciones de tipo electroquímico tomando como ejemplo la celda de Daniell.

Posteriormente se dará un panorama general de la electrosíntesis en la industria con algunos procesos de interés, se tratarán los principales parámetros y las influencias que estos tienen en los procesos de síntesis inorgánica a nivel industrial.

En los capítulos posteriores se presenta como producto químico inorgánico el óxido de manganeso, el cual es de gran importancia a nivel industrial para la fabricación de pilas secas y a nivel comercial debido al gran movimiento de importaciones y exportaciones que presenta en México y el extranjero.

Este producto fue elegido debido a las grandes posibilidades de producción que México ofrece, gracias a los enormes yacimientos de materia prima que posee, principalmente en el norte del país.

Posteriormente se desarrollará su fabricación mediante procesos de síntesis electroquímica y síntesis química.

Finalmente se presentarán las conclusiones, las recomendaciones y las referencias bibliográficas.

# CAPITULO 1. Panorama General de la Electrosíntesis

## 1.1 Definición de electrosíntesis inorgánica

La electrosíntesis inorgánica se considera como una rama de la electrosíntesis, la cual se encarga de la síntesis o producción de sustancias inorgánicas a partir de reacciones de tipo electroquímico.

De modo general los procesos de electrosíntesis inorgánica involucran la interacción entre la electricidad y la energía química a través de una reacción electroquímica. Esto significa que una carga eléctrica puede alimentarse a una celda electrolítica para inducir cierto tipo de reacción (síntesis, metalurgia, refinación, etc.) o por el contrario se pueden dar ciertas reacciones químicas dentro de una celda para generar electricidad (baterías, acumuladores, pilas)(1).

La electrosíntesis inorgánica es así un campo interdisciplinario que tiene relación con algunos otros campos de la ciencia como son: la electricidad y magnetismo, la cinética, química teórica, mecanismos de reacción, bioquímica, y fotoquímica entre otras.

Un proceso electroquímico es aquel que pretende la obtención o producción de ciertos productos mediante el uso de reacciones de tipo electroquímico.

## 1.2 Ventajas y desventajas de los procesos vía electrosíntesis

En los últimos años el número de investigaciones relacionadas con electrosíntesis han ido en aumento. Esto se debe a que existen muchas razones y grandes ventajas en el desarrollo de procesos vía electrosíntesis por ejemplo:

- Las reacciones electroquímicas permiten un gran control en la selectividad y rendimiento en la reacción gracias al control que se tiene del potencial de electrodo.
- Por su naturaleza las reacciones electroquímicas son 100 % libres de contaminación.
- Tienen una muy alta eficiencia termodinámica
- Se pueden desarrollar reacciones en condiciones de operación menos riesgosas (temperatura y presión)

- Se pueden realizar reacciones a temperatura ambiente.
- Se pueden reducir etapas en los procesos. Por ejemplo, obtener la síntesis electroquímica y la separación del producto en un mismo reactor.
- Frecuentemente se puede reducir el número de pasos de reacción.
- En muchos casos las materias primas para la síntesis pueden ser más baratas y menos peligrosas.
- Las reacciones son más fáciles de controlar automáticamente debido a la facilidad con la cual se puede controlar el potencial de electrodo.

Pero de la misma forma que la electrosíntesis (como se puede observar), ofrece grandes ventajas, también por otro lado presenta algunas desventajas como las siguientes:

- La tecnología y el desarrollo ingenieril en esta rama no se han desarrollado en la misma proporción que los procesos químicos alternos.
  - En algunas síntesis muchas variables de reacción pueden estar implicadas con complejas interdependencias.
  - Frecuentemente la estabilidad de los componentes durante el proceso es pobre, por lo cual los costos para la obtención de los productos aumenta considerablemente.
- (2)

De cualquier forma el propósito de la ciencia y del estudio de la electrosíntesis es precisamente el de encontrar el punto y los procesos en los cuales estas desventajas sean mínimas y así poder ofrecer a la sociedad y a la humanidad procesos viables con todo el potencial y las ventajas que ofrece esta rama de la ciencia.

### 1.3 Marco histórico

Historicamente los primeros experimentos de síntesis vía electrosíntesis inorgánica fueron hechos por Davy en el año de 1807 para la producción de sodio y potasio, más adelante en el año de 1833 fue Faraday el que desarrolló el primer ejemplo conocido de la reacción de Kolbe, dando pie así al desarrollo de la electrosíntesis orgánica(3).

A finales del siglo XIX las reacciones de síntesis electroquímica tuvieron un gran auge y la electrosíntesis inorgánica y orgánica tuvieron dos décadas en las cuales se desarrollaron numerosas síntesis de compuestos. Este periodo "clásico" fue dominado por muchos

científicos como Haber, Tafel, Elbs, Lob, y Fichter y fue también en este período en el cual se descubrieron muchos parámetros de gran influencia en las reacciones como lo son: el potencial de electrodo, el material de que está hecho el electrodo, el medio de reacción, la densidad y la temperatura(4).

Pese a todo el avance realizado en aquellos años, no se pudo explotar toda la potencialidad de la electrosíntesis inorgánica, esto debido en parte a que la mayoría de las investigaciones de este tipo se realizaban por prueba y error.

Por otro lado la gran competencia de otro tipo de técnicas en procesos a gran escala, especialmente de tipo catalítico, hicieron que los procesos electroquímicos fueran menos rentables económicamente y fue así que se comenzó a perder gradualmente el interés por estas técnicas(5).

Fue de esta forma que para los años cincuentas se comenzó a trabajar nuevamente en esta área con la idea de combinar electroanálisis y electrosíntesis. Los resultados obtenidos en este período fueron meramente de naturaleza exploratoria y el número de científicos que trabajaron en este campo fue muy reducido(6).

En la década de los sesentas comenzó un rápido desarrollo de la electrosíntesis, fueron introducidos nuevos métodos de electroanálisis, a la vez que se investigaron numerosas reacciones electroquímicas(7).

Se generó un gran interés en la síntesis, gracias a la introducción de algunos procesos industriales a gran escala como el proceso de hidrodimerización de Monsanto para la producción de adiponitrilo a partir de acilonitrilo así como el proceso de Nalco para la fabricación de tetraetil de plomo(8).

Con las herramientas desarrolladas en los sesentas se puso la mira en el estudio más profundo de los pasos fundamentales en las reacciones electroquímicas, así como en la exploración de las posibilidades que ofrecía la electrosíntesis.

De esta forma se comenzaron a implementar métodos modernos para el control del potencial de electrodo a gran escala, la utilización de los reactivos intermedios que se generaban durante la síntesis, se implementaron cambios de polaridad en los electrodos, se introdujo el uso de reacciones de electro-transferencia, y se desarrollaron y modificaron los tipos de electrodos, etc (9).

En el área de la electrosíntesis inorgánica uno de los primeros procesos en desarrollarse a gran escala fue el de la obtención de cloro a partir de sodio metálico o hidróxido de sodio, dependiendo de si el medio electrolítico era una sal o una solución acuosa. Este

mismo procedimiento se ha utilizado también para la producción de algunos metales del grupo I.

Por otra parte, procedimientos electrolíticos directos para el aislamiento de algunos metales como el magnesio y aluminio, han ido gradualmente remplazando a los viejos métodos indirectos basados en los procesos intermedios de producción de sodio.

Cada día más metales electronegativos como el zinc son producidos a gran escala vía electrosíntesis inorgánica, esto debido en parte a la gran contaminación que se genera en los procesos de obtención de estos metales vía fundición.

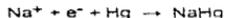
Algunos métodos electroquímicos han sido también utilizados para la purificación de una gran cantidad de metales. De igual forma procesos electroquímicos han sido implantados para la recuperación de metales en soluciones acuosas. Esto ha sido de gran utilidad en los procesos de tratamiento de residuos como de reciclaje de metales.

Los procesos de electrosíntesis inorgánica son utilizados también para la producción de fuertes agentes oxidantes como flúor, dicromato de potasio, bióxido de manganeso, peryodatos, percloratos, etc.(10).

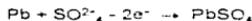
## CAPITULO 2. Fundamentos Generales

### 2.1 La reacción electrolítica

Una reacción de electrosíntesis inorgánica es un proceso químico heterogéneo que involucra la transferencia de electrones entre un electrodo, generalmente un metal, carbón o un semiconductor, y un sustrato en solución(11). La energía requerida se encuentra en un intervalo de 0-3.5 eV, y depende de los materiales tanto del electrodo como del sustrato. Esta es una alimentación moderada de energía en comparación con los métodos fotoquímicos y de activación radioactiva. Sin embargo esto es suficiente para producir fuertes oxidantes y agentes reductores como, flúor. La carga transferida puede ser un proceso catódico en el cual otras especies estables son reducidas mediante la transferencia de electrones a partir del electrodo. Algunos ejemplos de este tipo de reacciones de gran importancia en los procesos de electrosíntesis inorgánica son las siguientes:



De igual forma la carga transferida puede ser un proceso anódico en el cual otras especies estables son oxidadas mediante el traslado de electrones hacia el electrodo. Algunos ejemplos de este tipo de reacciones de gran importancia en los procesos de electrosíntesis inorgánica son las siguientes(12):



## 2.2 La celda electrolítica

Para que la reacción de síntesis electroquímica se pueda dar, es necesario una celda la cual contenga ambos electrodos, ánodo y cátodo, para evitar la acumulación de cargas positivas o negativas dentro de la celda, esto implica que el porcentaje de reducción en el cátodo y de oxidación en el ánodo deben de ser equivalentes. Por otra parte, la necesidad de mantener el balance de cargas a través de la celda tiene otras importantes consecuencias

- 1.- Para que la electrólisis tenga lugar, los electrones tienen que pasar del ánodo al cátodo a través de un circuito eléctrico externo que interconecte los dos electrodos.
- 2.- Debe haber un mecanismo de transporte de carga entre los electrodos dentro de la celda.

De hecho el movimiento de iones a través de la solución y la separación entre los electrodos son los responsables de mantener la carga neutra dentro de la solución electrolítica; los aniones se mueven en dirección al ánodo y los cationes en dirección al cátodo en la misma proporción para mantener la carga balanceada(13).

El equilibrio entre los electrones que pasan a través de la superficie de cada electrodo y a través del circuito eléctrico externo generalmente determina el camino en el cual buscamos entender o estudiar las reacciones y las celdas electrolíticas.

La corriente  $i$  es de hecho la velocidad con la cual se mueven los electrones a través del circuito eléctrico externo. Es una muy conveniente medida de la velocidad de las reacciones electroquímicas así como también del porcentaje de carga química dentro de la celda.

Por otro lado la carga que pasa a través del circuito eléctrico externo esta libre de la carga química de cada electrodo. La carga necesaria para convertir un mol de un material inicial a un producto en una reacción de electrolisis se calcula generalmente mediante el uso de la ley de Faraday de la siguiente forma

$$q = \int_0^t i dt = nF$$

Donde:  $q$  representa la carga  
 $t$  es el tiempo  
 $i$  es la corriente  
 $m$  es la masa de la partícula  
 $n$  es el número de electrones

$F$  es la constante de Faraday ( $96485 \text{ C mol}^{-1}$ )

El cambio químico total en la celda se puede encontrar sumando las reacciones en el ánodo y el cátodo(14).

### 2.2.1 La celda de Daniell

Para ejemplificar lo anterior se tomará una celda Daniell, la cual se usa como base para la introducción de la termodinámica de los procesos electroquímicos(15).

Esta celda consiste de un ánodo de zinc y un cátodo de cobre, sumergidos en una solución de sus propios sulfatos.

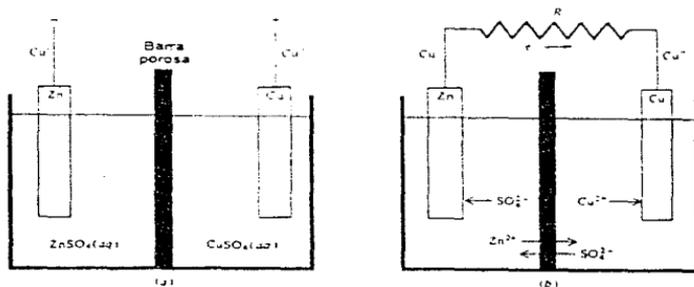
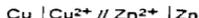


Figura 2. Celda de Daniell. (a) Estado de la celda a circuito abierto, (b) Estado de la celda a circuito cerrado

Dicha celda se representa simbólicamente como:



Donde la línea vertical representa el límite entre fases y la doble línea diagonal, la unión líquida entre el ánodo y el cátodo

Las reacciones que se llevan a cabo en los electrodos son las siguientes:



Por convención se escriben las reacciones en términos de reducción.

De esta forma el cambio químico total o la reacción total en la celda está dada por la suma de las reacciones catódica y anódica de la siguiente forma:



Para la cual el cambio en la energía libre de Gibbs ( $\Delta G^{\circ}$ ) es de  $-212.36 \text{ kJ/mol}$  ( $-50.73 \text{ kcal/mol}$ )

Cuando los dos electrodos se conectan externamente mediante un conductor (se considera una gran resistencia a lo largo del mismo, con lo cual la reacción gana reversibilidad),  $nF$  coulombs de carga por mol fluyen del cátodo al ánodo mediante una diferencia de potencial  $E_{rev}$  de tal forma que:

$$\Delta G = -nF E_{rev} \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde :  $n$  es el número de electrones transferidos por molécula  
 $F$  es la constante de Faraday  
 $E_{rev}$  es el potencial reversible de la celda.

El  $\Delta G$  es la energía libre del sistema intercambiada en sus alrededores menos el trabajo  $P\Delta V$ . Esto se construye de tal forma que no se desarrolle ningún tipo de trabajo además del trabajo eléctrico(16).

Haciendo una comparación, el potencial es la energía en un proceso electroquímico, lo que sería la temperatura para una reacción química, o la amplitud de onda para los métodos espectroscópicos y fotoquímicos.

El potencial reversible de la celda puede ser calculado a partir del  $\Delta G$ . Para fuentes de electricidad, el potencial reversible de la celda corresponde al máximo voltaje disponible en el elemento, mientras que para síntesis su significado corresponde al mínimo voltaje requerido para llevar a cabo la reacción. De esta forma la eficiencia de voltaje ( $\xi$ ) está definido por:

$$\xi = E_{rev} / E_{cell} = -\Delta G / nF E_{cell}$$

El potencial de la celda en este punto tiene una desviación con respecto al potencial reversible debido al fenómeno de sobrevoltaje y a las múltiples pérdidas de potencial en el electrólito, las cuales son importantes cuando la corriente de la celda no es cero, como sucede en múltiples aplicaciones en procesos industriales.

La relación que existe entre la concentración y el potencial reversible está dado por la ecuación de Nernst, la cual deriva de la ecuación ( Ec.1 ):

$$E_{rev} = E^{\circ} + (RT/nF)\ln \prod a_i$$

Donde :

- $E^{\circ}$  ( =  $-\Delta G/nF$  ) es el potencial estándar, el cual correspondería al potencial de todas las especies en sus estados estándares.
- $a_i$  es la actividad de la *i*ésima especie y  $\nu_i$  su coeficiente estequiométrico, el cual es positivo para los reactivos y negativo para los productos.
- El coeficiente [ ] se toma para todas las especies involucradas en la reacción.
- R es la constante del gas ideal
- T es la temperatura
- n es el número de electrones
- F es la constante de Faraday

De esta forma se obtiene lo siguiente para la celda de Daniell:

$$E_{\text{daniell}} = 0.3402 - (-0.7628) + (RT/2F)\ln(a_{\text{Zn}^{2+}}/a_{\text{Cu}^{2+}})$$

Se ha encontrado que esta ecuación tiene aplicación para definir el potencial de un electrodo estándar, como su potencial contra el electrodo normal de hidrógeno (NHE). El valor del potencial del electrodo normal de hidrógeno ( $\text{H}^+ + e \leftrightarrow 1/2 \text{H}_2$ ) es por convención de 0.000 V.

Mediante el uso de la ecuación de Nernst, se pueden calcular los potenciales reversibles en situaciones muy particulares. El potencial de la celda está dado por la diferencia de los dos potenciales de electrodo por separado(17).

## CAPITULO 3. La Electrosíntesis en la Industria

### 3.1 Panorama general

Hoy en día cada vez son más los recursos que se destinan, tanto en universidades como en la industria, a la síntesis de productos vía electrosíntesis inorgánica. Esto se debe principalmente a las grandes ventajas que esta técnica ofrece, las cuales ya se han descrito.

Sin embargo la razón principal es quizá, la posibilidad de evitar el uso de fuertes agentes oxidantes y/o reductores que, además de caros son difíciles de manejar así como la gran selectividad que se puede lograr en las reacciones, controlando el potencial aplicado. Por esta vía, se pueden también regenerar cantidades importantes de agentes oxidantes y/o reductores "in situ", evitando de esta manera la contaminación que estos producen una vez que han sido utilizados(18).

Todo esto aunado al gran desarrollo en el campo de los materiales, que han permitido el desarrollo de nuevos electrodos ( consumibles, catalíticos, de titanio, grafito, etc.), electrocatalizadores, celdas, partes de celdas, membranas (como las desarrolladas por DuPont con una vida media de 2 a 4 años, que sustituyen a las antiguas membranas de asbesto de duración de 5 a 6 meses), etc., han fomentado el crecimiento industrial de la electrosíntesis(19).

A nivel industrial fueron muchos los intentos realizados en el campo de la electrosíntesis destacando los procesos de varias compañías.

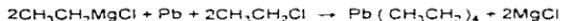
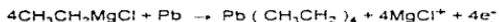
En 1937, Atlas Powder producía tres millones de libras por año de sorbitol/manitol vía electrosíntesis. Sin embargo para 1948 el proceso ya había dejado de ser rentable y tuvo que ser sustituido por una síntesis catalítica.

En 1960 Monsanto introdujo su famoso proceso de síntesis para la obtención de adiponitrilo, partiendo de una ruta planteada por M. Baizer, utilizando como materia prima acilonitrilo.



Después de dos años de probar materiales y de trabajar en el diseño de la celda industrial, se comenzó a construir la primera planta con una capacidad de 32,000,000 de lb/año, que finalmente comenzó a operar en 1965. En el Reino Unido, una planta de la misma compañía y con una capacidad similar, fue construida y comenzó a operar en 1978. Hoy en día en muchos países se utilizan procesos de electrosíntesis similares para la obtención de adiponitrilo.

Al mismo tiempo, Química Nalco introdujo su proceso electroquímico de obtención de tetraetilo de plomo:



La planta de Nalco, produjo inicialmente 32,000,000 de lb/año de tetraetilo de plomo y aunque la toxicidad y el alto grado de contaminación ambiental que produce la sustancia han provocado que esta se utilice cada vez con menor frecuencia, la tecnología electroquímica de Nalco, que utiliza ánodos consumibles, tiene hoy un gran potencial en la fabricación de sustancias organometálicas.

En la tabla siguiente se enlistan algunos de los procesos via electrosíntesis inorgánica y orgánica, los cuales se desarrollan en la actualidad a nivel industrial en todo el mundo(20).

## INORGANICOS(21)

PRODUCTO	REACCION
Aluminio	$2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} \rightarrow 4\text{Al} + 3\text{CO}_2$
Cloro/Sosa Caustica	$2\text{NaCl}_{(\text{acu})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cl}_{2(\text{g})} + \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{NaOH}$
Clorato (Na <sup>+</sup> )	$2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$
	$2\text{HOCl} + \text{OCl}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}^+$
Perclorato (Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Persulfato ( Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , H <sup>+</sup> )	$2\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e$
Permanganato ( K <sup>+</sup> )	$\text{MnO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^- + e$
Fluor	$2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2e$
Bióxido de manganeso	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e$
Electrólisis de agua	$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 4e$
Peróxido de hidrógeno	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$ $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^-$
Ozono	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e$

## ORGANICOS(21)

PRODUCTO	REACTIVO	FABRICANTE
Acido Acetilendicarboxílico	2-Butino 1,4-diol	BASF
Adiponitrilo	Acilonitrilo	Monsanto, Asahi Chemical
Alcohol-o-amino-bencilico	Acido antranílico	BASF
Acido p-amino-bezoico	Acido p-nitrobenzoico	India
3-amino-p-cresol	3-nitro-p-cresol	India
3-aminometilpindina	3-cianopindina	India
p-aminofenol	Nitrobenceno	Bayer, Miles
p-anisidina	Nitrobenceno	BASF
Antroquinona	Antrabenceno	Holliday
Bencidina	Nitrobenceno	India
Bromoformo	Etanol	India
Cloral	Etanol	Schering
1,4-ciclohexadieno	Benceno	Exxon
Acido dihidroftálico	Anhidrido ftálico	BASF

2,5-dimetoxihidrofurano	Furano	BASF
Acido glioxilico	Acido oxálico	Steetly
Ester hexadecanodioico	Azelato monometilico	Soda Aromatic
Hidroquinona	Benceno	Eastman, otros.
Iodoformo	Etanol	Schenging
Isondol	Ftalamida	Ciba-Geigy
Maltol / Etil maltol	Alcohol furfurilico	Otsuka
Naftaquinona	Naftaleno	Holliday, otros.
Fenilhidracina	Diazoaminobenceno	Hoescht
Sorbitol / Manitol	Glucosa	Atlas Powder, India.
Acido succínico	Acido maléico	India
o-toluidina	o-nitrotolueno	India

Cabe señalar que cada día son más las compañías a nivel mundial que están utilizando y desarrollando este tipo de tecnología para el desarrollo de los más diversos productos.

Compañías como: Monsanto, 3M, Dow, Olin, Hydro Quebec en Canadá, ICI y ERDC en Inglaterra, Isochem y Sorapec en Francia, BASF y Hoechst en Alemania, Asahi Chemical y Tokai en Japón y en México, Electroquímica Mexicana, la cual produce la gran mayoría del Peróxido de Hidrógeno que se consume en el país, destacan entre muchas otras(22).

### 3.2 Principales parámetros de diseño

Dentro de los principales parámetros que deben tomarse en cuenta para el desarrollo de un proceso de electrosíntesis inorgánica, se encuentran:

- Los electrodos: dentro de este parámetro deben hacerse varias consideraciones importantes como son:

- El material del que estén contruidos
- El área y área específica
- El tipo de electrodo (consumible, catalítico, etc.)
- Los costos
- Los tiempos de vida media, etc.

- La celda electroquímica: dentro de este parámetro deben considerarse:
  - El tamaño de la celda
  - La distribución y tipo de conexión de los electrodos dentro de la misma
  - El número de electrodos que tendrá
  - El material de la celda
  - El costo de la misma
  - La utilización de accesorios para diversos fines como:
    - membranas para la separación del catolito y el anolito
    - sistemas para aumentar la transferencia de masa
    - sistemas adecuados para la extracción del producto
  - El tiempo de vida media, tanto de la celda, como de los accesorios, etc.
  
- Consumo de energía: se debe poner especial interés en:
  - El monto total de energía que utilizará el sistema
  - El costo de la misma
  - Su adecuado control y optimización
  
- Equipo o accesorios alternos: se deben de tomar en cuenta también:
  - El uso de equipo o accesorios alternos para:
    - sistemas de convección
    - sistemas de extracción de producto
  
- Servicios auxiliares: se deben de tomar en cuenta todos los servicios auxiliares.
  - suministros de agua y energía
  - instrumentación y control del proceso(23-25)

### 3.2.1 Los electrodos

Los electrodos son la parte más delicada en la celda electroquímica. De ahí la gran importancia de la correcta selección de los mismos atendiendo a cada uno de los factores que determinan la elección.

Existen muchos factores que determinan que tipo de electrodos deben emplearse para cada síntesis o proceso, dentro de los cuales se deben señalar como fundamentales, los materiales, el área y área específica, el tamaño, y la geometría(26).

### 3.2.1.1 Materiales

Muchos de los llamados electrodos inertes ( grafito y carbón ), se corroen de forma significativa teniendo como resultado tiempos de vida muy cortos ( ej. 60 días en una celda de diafragma para  $Cl_2$  ). Recientemente, han sido desarrollados nuevos tipos de electrodos, los cuales han demostrado ser muy estables y tener una vida media de varios años.

Dentro de la industria uno de los aspectos más deseables dentro del rubro de los electrodos es, que sean dimensionalmente estables (DSA), es decir que tengan un desgaste uniforme a lo largo de todo el proceso (7). Estos electrodos están hechos de una capa de catalizador sobre una base de metal (Ti, Ta), la capa de catalizador puede ser de un metal noble como Pt, o de alguno de sus óxidos ( $PtO_2$ ,  $RuO_2$ ) o de una mezcla apropiada de catalizadores debidamente compactados y estabilizados, este tipo de electrodos son llamados generalmente catalíticos o activados.

Los electrodos activados ofrecen una mayor resistencia a la corrosión y una menor variación de sus propiedades ante un sobrevoltaje en la celda, por lo tanto las reacciones se llevan a cabo a potenciales absolutos muy bajos, por lo que disminuye el consumo de energía(27).

### 3.2.1.2 Área

La concentración de las especies electroactivas durante una electrosíntesis por etapas de volumen  $V$  de alimentación está dado por:

$$c = c_0 \exp(-\kappa AVt/V)$$

Donde :  $c_0$  corresponde a la concentración inicial.

$A$  corresponde al área del electrodo

$t$  es el tiempo

$\kappa$  corresponde al coeficiente de transferencia de masa ( $\kappa = D/\delta$ )

$V$  el volumen del electrólito

De esta forma para un proceso por etapas de 1 ton/hr de alimentación ( mol wt 100 g/M ) para lograr una conversión del 99 % con una concentración inicial de 1  $kM/m^3$  y con un

coeficiente de transferencia de masa de  $10^{-3}$  cm/s, se necesitará un electrodo con un área de 1279 m<sup>2</sup>. Como se puede notar, son típicas las grandes áreas de electrodos en los procesos electroquímicos, por lo cual los electrodos usados en estos procesos son de gran tamaño, siendo esta la principal razón, de que cada día sean más utilizados los electrodos de formas compactas.

El éxito de la relación anterior está en función de lo que se denomina área específica del electrodo  $A_s$ , la cual está definida como el área del electrodo, dividida entre el volumen del electrolito conteniendo al electrodo. En la tabla siguiente se muestra una comparación entre las áreas específicas de electrodos de algunas celdas modernas, las cuales se utilizan en la industria(28).

CELDA	$A_s$ , cm <sup>-1</sup>
Para obtención de cloro	0.037
Tanque electrolizador	0.13
Filtro a presión	0.3-1.7
Garganta capilar	1.0-5.0
Lecho empacado	10.0-50.0
Lecho fluidizado	20.0-100.0

### 3.2.1.3 Geometría

Es muy importante tomar en cuenta la geometría del electrodo, ya que de esto depende que exista una distribución adecuada del potencial dentro de la celda, así como una adecuada transferencia de masa a lo largo del elemento.

Además la geometría del electrodo es la base para el diseño de los sistemas de extracción de material, así como factor determinante para la selección del tamaño, forma y tipo adecuado de celda para el proceso.

Las formas geométricas de los electrodos varían dependiendo de los procesos y los fabricantes y pueden ser unidimensionales (electrodos planos), bidimensionales (electrodos cuadrados, cilíndricos, etc.) o tridimensionales (electrodos bidimensionales con poros, salientes, aletas, ranuras, etc.)(29)

### 3.2.1.4 Clasificación

Como se pudo observar existen muchos parámetros mediante los cuales se pueden clasificar a los distintos tipos de electrodos, como lo son, su funcionalidad y geometría principalmente.

En la tabla siguiente se muestran los tipos de electrodos que con mayor frecuencia se encuentran en los procesos de síntesis inorgánica con ejemplos de sus aplicaciones.

CLASIFICACION	EJEMPLO	APLICACION
<i>Funcional</i>		
inerte	Anodo de Pt	persulfatos
activo, consumible	Anodo de C	aluminio
base para deposición	Cátodo de Hg	cloro/alcali
<i>Geométricos</i>		
planos	Anodo de hoja	cloro/alcali
metal enredado/expandido	Cátodo red de metal	cloro/alcali
poroso	Grafito	Tratamiento de agua residual
fragmentado	Gotas de cobre	depósito de metales

\*Basada en una clasificación de Beck (30)

### 3.2.2 La celda

Una de las características principales de los procesos electroquímicos es la celda electrolítica y el poder suministrado a la misma

Como en muchos procesos de síntesis electroquímica, la alimentación debe realizarse mediante la adición de solventes/electrolitos y el producto debe ser extraído del sistema o procesado "in situ", lo cual implica muy a menudo el uso de equipo adicional. Sin embargo, solamente la celda electroquímica y sus componentes serán discutidos, dejando de lado las operaciones unitarias que involucran.

Es de gran utilidad el aumentar el factor espacio tiempo dentro de la celda (esto es su productividad), lo cual se debe realizar durante todo el proceso para lograr una adecuada conversión de reactivo a producto. Para poder lograr lo anterior, se busca obtener el

equilibrio entre, una gran velocidad de conversión con un gran volumen de electrolito y una gran área de electrodo.

El diseño de una celda electrolítica se basa principalmente, en varios factores y optimizaciones como lo son:

- El transporte de las especies electroactivas del volumen de la celda hacia la interfase del electrodo
- Los materiales y topografía de él o los electrodos
- El tipo de conexión de los electrodos en la celda
- La posibilidad de separar los productos o reactivos de las reacciones del ánodo y el cátodo, o darles un tratamiento "in situ" (31-33)

### 3.2.2.1 Transporte

En una celda electroquímica, la alimentación o electrolito, es transportada hacia la interface electrodo/electrolito, que es comúnmente llamada área de trabajo.

Dependiendo de si el producto deseado corresponde a una reacción de reducción u oxidación, es como se denominará al electrodo de trabajo, teniendo que, para una reacción de oxidación, el electrodo de trabajo será el ánodo y para una reacción de reducción el electrodo de trabajo será el cátodo(34)

Se debe tener un transporte adecuado y uniforme del electrolito hacia los electrodos de trabajo, por lo cual, a la fecha se han incrementado el uso de factores que de alguna forma aumenten y hagan más homogéneo el transporte.

Comúnmente las celdas industriales para procesos electroquímicos emplean bombas de recirculación para suministrar convección dentro de la celda electroquímica. En algunas ocasiones el transporte de las especies electroactivas hacia el electrodo de trabajo se lleva a cabo de forma simple mediante la generación de grandes burbujas producidas por la introducción de algún gas inerte dentro de la celda(35).

En la siguiente figura (Fig.1) se muestra un ejemplo de la celda utilizada en la industria, para la obtención del fluor.

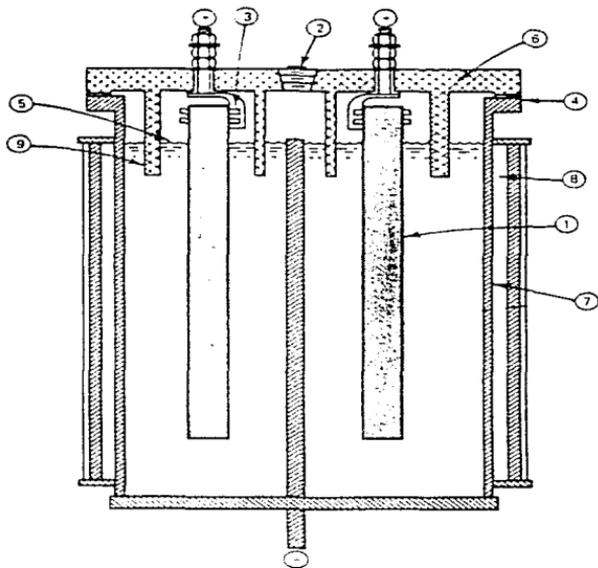


Figura 1. Allied Chemical Co. celda para la producción de fluor. 1,ánodo, 2,entrada superior; 3, soporte del ánodo, 4,junta de caucho, 5,nivel del electrolito, 6,tapa de la celda; 7,cátodo, 8, chaqueta de enfriamiento; 9,faldones de separacion del gas

La utilización de un gas inerte también puede utilizarse para direccionar el flujo del electrólito a través de los electrodos. A continuación se muestra el caso de una celda tipo Krebs en la que el electrólito es direccionado en sentido opuesto al electrodo mediante esta técnica (Fig 2).

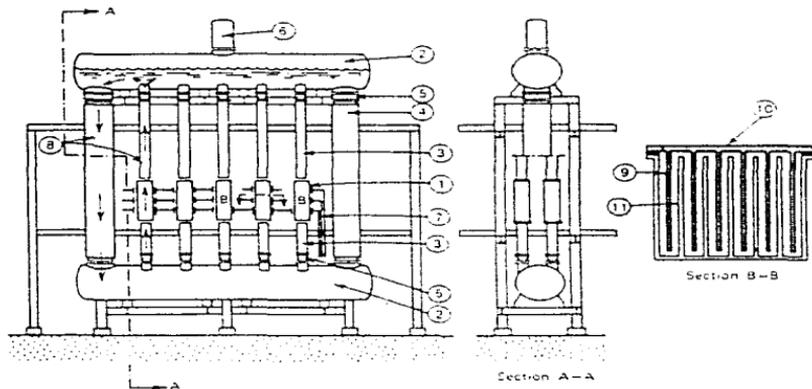


Figura 2. Celda Krebs (Zunch) para la producción de clorato, el tanque y la tubería son de titanio o de acero politetrafluoretileno. 1, celda electrolítica; 2, tanques de reacción; 3, columnas; 4, columnas de vaciado con chaqueta de enfriamiento; 5, uniones de expansión; 6, dissipador de niebla de hidrógeno; 7, barras rectificadoras; 8, circulación del electrólito a través del electrodo en sentido contrario mediante el uso de gas inerte; 9, ánodos (activados de titanio); 10, borde de titanio dentro del cual los ánodos permanecen atornillados; 11, cátodos de acero soldados directamente a la base de la celda

También en una celda de Diamond Shamrock/Huron Chemicals como la que se muestra en la figura siguiente (Fig.3), para la producción de cloratos, se utiliza un gas inerte, en este caso, no solamente para promover agitación dentro de cada compartimento electroquímico, sino también, para mantener la circulación de todo el volumen de la reacción através de toda la celda.

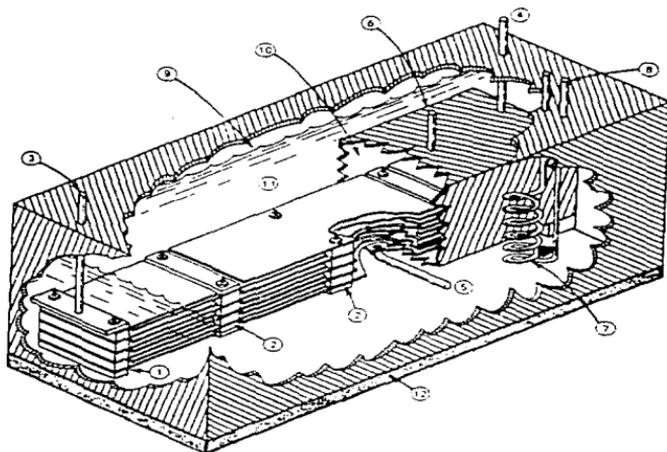


Figura 3 Celda de Diamond Shamrock/Huron Chemical para la producción de cloratos. 1,electrodos de alimentación al cátodo; 2,electrodos bipolares unitarios, 3,alimentación de corriente al cátodo; 4,alimentación de corriente al ánodo; 5,alimentación del electrolito en la cámara electrolítica; 6,salida del electrolito de la cámara electrolítica; 7,serpentín de enfriamiento; 8,conexiones de agua de enfriamiento; 9,nivel del electrolito; 10,cámara de electrolisis; 11,cámara de reacción química

La celda Alcoa para la producción de aluminio mediante la electrolisis de  $AlCl_3$  que se muestra a continuación (Fig.4), también depende de un bombeo de gas inerte dentro del electrolito. En este caso el producto de la reacción secundaria de electrodo (cloro) puede salir sólo de un lado de la cámara electrolítica. Para poder permitir lo anterior debe haber una adecuada circulación del electrolito dentro de la celda.

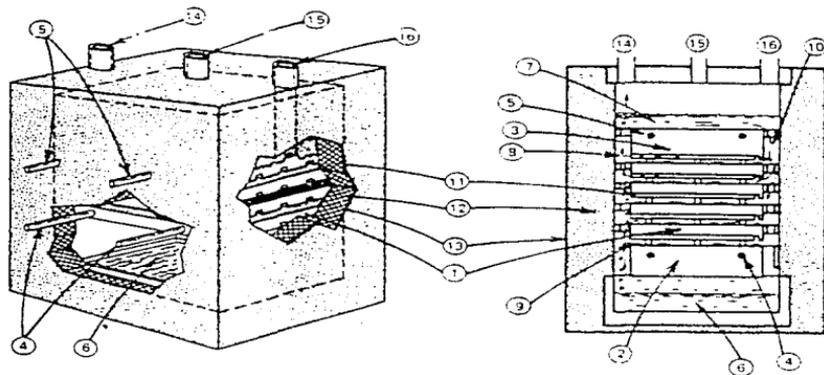


Figura 4. Celda Alcoa para la producción de aluminio mediante la electrolisis de  $AlCl_3$ . 1,electrodo bipolar (el tope es la superficie del cátodo); 2,electrodo de alimentación al cátodo; 3,electrodo de alimentación al ánodo; 4,alimentación de corriente al cátodo; 5,alimentación de corriente al ánodo; 6,compartimiento de aluminio fundido; 7,  $AlCl_3$  derratido; 8,camino que toma el electrolito mediante la producción anódica de cloro en este sentido para salir por 14, lo cual proporciona una adecuada circulación; 9,aluminio transportado hacia el compartimiento de aluminio fundido; 10, circulación adecuada del electrolito; 11,cortes en forma de canal en el ánodo (abiertos únicamente del lado izquierdo); inyección directa de gas el cual sale por el lado izquierdo provocando circulación; 12,revestimiento contra fuego; 13,cubierta de acero; 14,salida de cloro; 15,puerta de tope del electrolito; 16,puerta de extracción de aluminio (tubo mediante el cual se succiona el metal)

Otra forma muy común de promover convección dentro de la celda electrolítica, es mediante el movimiento de los propios electrodos (generalmente rotación), en los cuales también se pueden hacer diferentes tipos de ranuras sobre la superficie, ya sea de formas parejas o dibujos uniformes

Existe a la fecha una gran tendencia a incorporar convección forzada en los compartimientos electrolíticos de las celdas, mediante el uso de promotores de turbulencia (todo esto con el objeto de lograr una mayor y más eficaz transferencia de masa dentro de la celda)(36)

Los promotores de turbulencia son pequeños objetos de diversos materiales (polímeros o vidrio), los cuales se encuentran perpendiculares al flujo en el electrolito y que pueden tomar la forma de redes (12), perlas, láminas, vanillas (14-15), etc. Los promotores de turbulencia son especialmente utilizados para bajas velocidades de flujo (números de Reynolds que corresponden al flujo laminar) y su objetivo es el de proporcionar e incrementar velocidades uniformes de transferencia de masa a través de todo el electrodo(37).

### 3.2.2 Influencia de los electrodos en la celda

La distribución de él o los electrodos dentro de la celda así como la forma en los que se encuentran conectados, son de gran importancia para el diseño de la celda.

De esta forma se tiene que existen dos formas de conectar los electrodos dentro de la celda, monopolar y bipolar (Fig 5)(38)

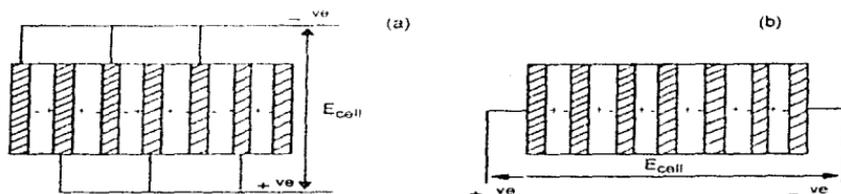


Fig. 5 (a) Conexión de tipo monopolar, (b) Conexión de tipo bipolar

La conexión monopolar requiere contacto eléctrico con cada electrodo y una de las principales características de este tipo de conexión es que ambas caras del electrodo tienen la misma polaridad.

En una conexión de tipo bipolar, el contacto eléctrico se da únicamente con los electrodos de los extremos de la celda y una de las principales características de este tipo de conexión es que ambas caras del electrodo tienen diferente polaridad.

Los electrodos mostrados en las figuras 1 a 4 ilustran tipos de electrodos mono y bipolares. La celda para fluor (Fig 1) contiene solamente electrodos monopolares, donde los ánodos son de carbón y el cátodo es el mismo tanque de acero.

Los electrodos monopolares poseen una conexión eléctrica directa con el suministrador de poder externo(39)

El área activa total de un electrodo monopolar tiene un potencial nominal uniforme con respecto al electrolito. Una desventaja de esto se manifiesta en un bajo voltaje de celda. Es por esta razón que cada vez más celdas se diseñan con un gran número de electrodos bipolares en medio de electrodos monopolares.

Los electrodos bipolares no tienen conexión eléctrica con el suministrador de poder (fuente de poder), de preferencia son polarizados mediante los gradientes de potencial en la celda.

El electrodo bipolar es polarizado anódicamente del lado de la fase del electrodo alimentador negativo, y catódicamente en su lado opuesto.

El voltaje de la celda es entonces multiplicado por el número de parejas de electrodos dentro de la celda, esto permite el uso de un mayor voltaje y correspondientemente el aumento de la eficiencia de las barras rectificadoras(40).

Los electrodos bipolares se emplean en las celdas de electrolisis de agua como se muestra la siguiente figura (Fig 5)

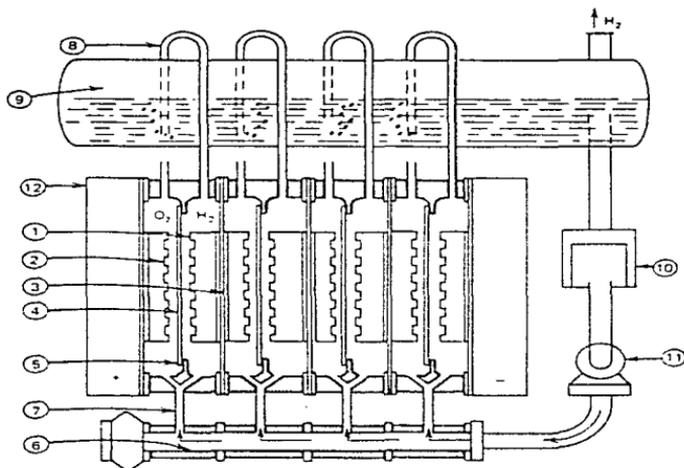


Figura 6. Sección transversal de una célula BBC (Brown-Boven cell) para la electrólisis de agua. 1. cátodo; 2. ánodo; 3. electrodo central; 4. diafragmas; 5. armadura de la célula; 6. multiplicador; 7. tubería de alimentación; 8. tubería de sobreflujo; 9. separador de gas; 10. filtro; 11. bomba; 12. plato de presión.

También en la celda Alcoa para la producción de aluminio se utilizan electrodos bipolares, donde el flujo de electricidad y la carga iónica son colineales. Los electrodos bipolares mostrados en la Fig. 2 para la celda de cloratos tienen una función alternativa. En esta celda, el flujo de electricidad en los electrodos es particularmente el flujo iónico entre los electrodos.

### 3.2.2.3 Membranas

Muy a menudo se trata de evitar mezclas de productos o reactivos en los electrodos de trabajo y secundarios.

Es por este motivo que muy a menudo se deben separar las regiones de cada electrodo comúnmente llamadas anolito y catolito, lo anterior se logra mediante el uso de membranas, las cuales pueden ser de muy diversos materiales. Para ejemplificar lo anterior, el caso típico es el de la electrólisis del agua para la obtención de oxígeno e hidrógeno o la electrólisis de la salmuera para la producción de cloro e hidrógeno. En cada caso la celda se construye con una membrana o diafragma para separar las regiones del cátodo y del ánodo. Para poder ver esto con claridad en la figura 5. se muestra una celda para electrólisis de agua del tipo Brown-Boveri

Para la separación de productos no solubles en el electrólito por ejemplo, gases o fases fluidas, las cuales son inmiscibles con la fase del electrólito, se emplean de forma general, diafragmas de asbesto o gasa. Sin embargo para una separación selectiva de especies iónicas entre los compartimientos se utilizan generalmente membranas de intercambio iónico(41).

### 3.2.2.4 Clasificación

Debido a la gran variedad de formas, distribuciones, procesos, etc., es que las clasificaciones de las celdas varían con cada autor, y encontrar una clasificación general es prácticamente imposible, pero se puede encontrar que son divididas dependiendo del número de compartimientos de reacción que tengan en:

- celdas de un compartimiento
- multicompartmentos.

Así mismo por el número de electrodos que poseen se pueden clasificar en:

- celdas simples (únicamente poseen un ánodo y un cátodo)
- celdas multielectrodos (vanos electrodos dentro de la celda con funciones de ánodo y cátodo)

A continuación, en la siguiente tabla, se muestran algunos tipos de celdas comúnmente usadas en procesos de síntesis inorgánica(42).

TIPO DE CELDA	EJEMPLO DE APLICACIÓN
<i>Celdas con un compartimento</i>	
vasija inerte con electrodos inmersos	
- electrodos monopolares	cloratos, percloratos, $MnO_2$ , etc.
- electrodos bipolares	cloratos, refinación de metales
la vasija es uno de los electrodos (electrodos monopolares)	cloratos, fúor
cátodo horizontal liquido-metal	
<i>Celdas con dos compartimientos</i>	
celdas de diafragma	
- electrodos monopolares	cloro/sosa cáustica
- electrodos bipolares	
filtrado a presión	
- electrodos bipolares	hidrógeno/oxígeno

### 3.2.3 Consumo de energía

Uno de los parámetros más importantes, para el desarrollo de un proceso de electrosíntesis, es el consumo de energía del sistema. Este consumo depende de varios factores que son:

- El voltaje necesario para operar la celda, la cual se encuentra en función de la energía libre de la reacción, de los sobrepotenciales de los dos electrodos, y las pérdidas  $iR$  en el electrólito, los electrodos y el circuito de la celda.

- La eficiencia de la corriente, que corresponde a la fracción de la carga utilizada para lograr la reacción deseada.

- La densidad de corriente, que es la velocidad con la cual se lleva a cabo la reacción electroquímica(43).

La densidad de corriente junto con la eficiencia de la corriente determinarán la velocidad de producción de la planta y la selectividad de la reacción, dos parámetros de suma importancia, que dan la pauta tanto para la óptima operación de la planta, como para un buen control de calidad del producto deseado.

Es por esto que se debe tener especial cuidado en los factores que influyen en la densidad de corriente como lo son:

- El potencial
- La concentración del reactivo
- El material de los electrodos
- Los solventes (agua, solvente orgánico, emulsión, etc.)
- El electrolito y su pH
- Adición de reactivos para capturar intermedios (electrófilos, nucleófilos)
- Aditivos susceptibles de adsorción
- Temperatura y Presión
- La forma de los electrodos
- Las condiciones de transferencia de masa

Se debe tener mucho cuidado en tomar en cuenta los anteriores parámetros, ya que en la mayoría de las reacciones, el efecto que se producirá, debido al cambio de alguno de ellos, puede ser muy complejo y difícil de predecir en la reacción.

Como por ejemplo la temperatura que puede cambiar la velocidad de transferencia de masa con lo cual puede variar también la capacidad de adsorción del electrodo para ciertas especies(44).

### 3.2.4 Balance de energía

El calor producido durante una reacción electroquímica se puede calcular mediante el cambio de entalpía que acompaña a la reacción y la energía eléctrica suministrada a la celda(45). De esta forma el balance de calor para un sistema de reacción electrolítico es el siguiente:

$$h_2 - h_1 + IE - Q = 0$$

Donde:  $h_2$  y  $h_1$  son los flujos de entalpía de reactivos y productos respectivamente ( kJ/s )  
 $IE$  es la potencia suministrada a la electrólisis ( kW = kJ/s )  
 $Q$  es el flujo de calor de los alrededores.

### 3.2.5 Control del proceso

Existen varios parámetros mediante los cuales se puede lograr el control de un proceso electroquímico, como lo son:

- Una adecuada distribución de corriente
- Una adecuada división de la celda
- Un adecuado control del flujo de electrolito

#### 3.2.5.1 Distribución de corriente

El control de un proceso electroquímico es particularmente sencillo, mediante la correcta selección del potencial suministrado al sistema. Esta gran ventaja puede ser aplicada únicamente cuando el potencial es uniforme a través de toda el área del electrodo.

Esto al nivel laboratorio se puede controlar mediante el uso de un potencióstato, pero a nivel industrial es un poco más complicado, ya que este tipo de instrumentos no pueden ser construidos de forma económica para los procesos industriales. Solamente tomando en cuenta que la celda se diseña para operar con una corriente constante y con una concentración razonablemente constante, es que se puede establecer también que el potencial de electrodo permanecerá constante a lo largo del proceso.(46).

Para poder controlar eficazmente la distribución de corriente en la celda, se debe tener especial cuidado en la geometría del electrodo.

Como se vio anteriormente existen electrodos mono, bi y tridimensionales

Los electrodos mono y bidimensionales, pueden tener una distribución no uniforme de potencial debido a varios factores como lo son:

- Una distribución no uniforme de la densidad de corriente en la celda, la cual puede ser causada por:

- cambios en la concentración o las condiciones de transferencia de masa dentro de la celda.
- por irregularidades geométricas.
- una resistencia finita del electrodo.

De igual forma electrodos tridimensionales (porosos, con ranuras para fomentar turbulencia o con partículas, etc.) sufren de una distribución de potencial de electrodo no uniforme, debido principalmente a:

- una acumulación del potencial en los espacios libres de los poros o las ranuras, provocado a su vez, por el electrólito que se encuentra alojado en estos espacios(47).

La distribución del potencial está dada por la solución de la ecuación de Laplace para dos fases:

$$\nabla^2 \psi_s = 0 ; \nabla^2 \psi_e = 0$$

Donde :  $\psi_s$  y  $\psi_e$  son los potenciales en la fase solución y la fase electrodo respectivamente.

En algunas ocasiones las variaciones de potencial en la fase electrodo son despreciables. Para una solución mas rápida a este tipo de problemas generalmente se subdivide el problema en partes conforme a las siguientes aproximaciones:

- Primeramente la distribución de la densidad de corriente (cd) se debe obtener, cuando la activación y la concentración de sobrevoltaje es despreciable, lo cual depende simplemente de la geometría del sistema.
- Después, la distribución de la densidad de corriente, debe ser obtenida, cuando la activación de sobrevoltaje, se incluya en la derivación.

- Y por último, la distribución de la densidad de corriente debe ser obtenida, por una derivación completa con las consideraciones adecuadas de las influencias de los factores geométricos y de sobrevoltaje de activación y concentración.

Generalmente una buena distribución de densidad de corriente se obtiene mediante la aplicación del número de Wagner:

$$Wa = \kappa (d\eta/di) / \gamma$$

Donde :  $\kappa$  es la conductividad del electrolito ( $\Omega\text{-cm}$ )<sup>-1</sup>

$\gamma$  es la longitud característica de los electrodos

$d\eta/di$  es la derivada con respecto al tiempo de la densidad de corriente(48)

### 3.2.5.2 Fraccionamiento de la celda

Una de las formas más adecuadas y utilizadas para el control del sistema es el dividir la celda en varias más pequeñas fáciles de controlar, lo anterior se puede lograr mediante el tipo de conexión de la celda y el uso de platos de electrodos.

Una de las formas para lograr un adecuado fraccionamiento de la celda consiste en la conexión bipolar o monopolar. Mediante lo cual se pueden obtener tantas celdas como pares de electrodos se tengan.

Tomando en cuenta que en la conexión de tipo monopolar, el electrodo tendrá la misma polaridad en ambas caras del mismo, debido a que tiene conexión directa con la fuente de corriente. Por lo cual su uso se recomienda cuando se tiene una corriente muy alta y un voltaje muy bajo.

En la conexión de tipo bipolar solamente los electrodos de los extremos tienen conexión con la fuente, por lo cual en un mismo electrodo se tendrán diferentes polaridades en cada cara del electrodo, lo cual no implica de ninguna forma que el material de cada una de las caras tenga que ser diferente. Este tipo de conexión se recomienda cuando se tienen corrientes muy bajas y voltajes muy altos(49).

Otra forma para fraccionar la celda es el uso de electrodos de platos paralelos, los cuales son celdas compactas como se muestra en la figura (Fig. 7).

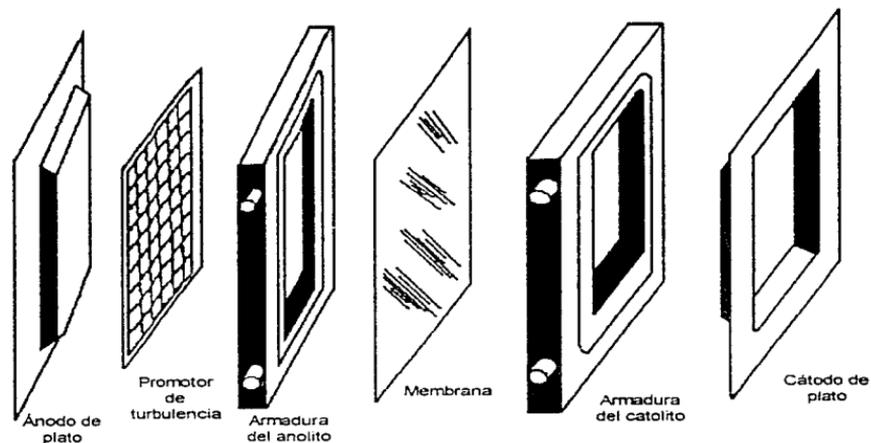


Fig. 7 Arreglo de un electrodo de plato

y que tiene la propiedad de ahorrar espacio dentro de la celda, ofrecen una muy buena distribución de corriente, condiciones aceptables de transferencia de masa (cuando se introducen promotores de turbulencia), etc.

Este tipo de platos pueden ser conectados en serie o en paralelo dependiendo de las necesidades de cada proceso(50).

Para poder tener un adecuado control del proceso se debe poner especial interés en la velocidad de flujo de electrolito suministrado a la celda, el cual debe ser el mismo en todas las celdas. La introducción del electrolito en la celda puede ser de dos tipos, por etapas o continuo, en el caso de la operación continua generalmente se utilizan tanques individuales para cada celda, donde se debe tener especial cuidado en el control de la concentración del electrolito así como un estricto control del equipo de bombeo que se destine para este caso.

En la actualidad es muy común el uso de sistemas de control distribuido y avanzado.

En el compartimiento de reacción se puede usar una computadora para el monitoreo de la corriente y el voltaje en cada celda así como las velocidades de flujo, las composiciones, etc. En los sistemas más avanzados se pueden llegar a optimizar un gran número de parámetros y hacer los ajustes correspondientes, de tal forma que se puedan minimizar costos.

### 3.2.6 Condiciones óptimas de operación

Las condiciones óptimas de operación en un proceso electroquímico, se pueden poner en función, del costo total mínimo para un volumen determinado de producción, o también, en términos del máximo retorno del capital de inversión(51).

El costo total es la suma de la inversión y los costos de operación.

Se debe tener especial cuidado en este aspecto ya que los costos de inversión pueden ser erróneos, si no se toman en cuenta los siguientes factores de importancia:

- Los parámetros que están en función del sistema ( variables independientes ), como por ejemplo, la celda electrolítica, lo cual incluye la construcción y los materiales de la misma; bombas para la circulación del electrolito, tubería e instrumentación, construcciones, etc.
- Los parámetros que dependen únicamente de la capacidad de la planta, como lo son, los suministros de energía, servicios auxiliares e interruptores.

Los costos de operación a menudo se subdividen generalmente en:

- Contribuciones que están en función de variables independientes, por ejemplo,
  - La electricidad requerida para la electrolisis, la cual está en función de otras variables como lo son:
    - El potencial de descomposición

- El sobrevoltaje y potencial perdido en los rectificadores y el electrólito
- La electricidad consumida por las bombas que se utilizan para la circulación del electrólito (agua de enfriamiento, N<sub>2</sub> y vapor), mantenimiento, gastos generales, etc.

-Contribuciones o parámetros, que dependen, únicamente de la capacidad de la planta, como :

- La capacidad
- El electrólito
- Los solventes(52).

### 3.2.6.1 Optimización de los procesos

La búsqueda para poder encontrar un mínimo global total de costos es, como se puede observar, muy complicado por las muchas interdependencias y restricciones de los parámetros a considerar. Muy a menudo sólo se logra una optimización parcial de los procesos, como por ejemplo: la optimización de la densidad de corriente para un costo mínimo de energía suministrada a la celda, la cual se puede efectuar mediante la siguiente ecuación(53).

$$j_{opt} = a/bR \quad (\text{Ec.2})$$

Donde:  $a$  es el costo específico del electrodo.  
 $b$  es el costo unitario de la energía eléctrica y  
 $R$  es la resistencia de la celda.

Otro ejemplo es la optimización de la velocidad del flujo del electrólito para un electrodo determinado con un bombeo mínimo.

También la optimización de el tamaño de la celda mediante la consideración del material y los costos de construcción.

Existen también diferentes modos de operación de los procesos, como por ejemplo, batch o continuos o directos e indirectos, los cuales deben ser considerados en la optimización del proceso de una forma adecuada, al igual que las diferentes rutas químicas, como oxidación o reducción para la obtención del producto deseado.

Sin embargo, también los parámetros no ligados propiamente al proceso electroquímico como el tratamiento "in situ" de los desechos suelen ser de una importancia decisiva para el aprovechamiento del proceso(54).

### 3.2.7 Tendencias de los procesos

La densidad de corriente óptima dada por la ecuación (Ec.2), generalmente proporciona un potencial mucho mayor comparado con el valor termodinámico reversible, debido principalmente a que se obtienen grandes pérdidas a lo largo de los procesos por sobrevoltajes y la llamada pérdida de voltaje IR. Se puede obtener una mayor eficiencia, si el sobrevoltaje se minimiza, dando a los electrodos actividad catalítica o distribuyendo la corriente eléctrica en tres dimensiones (mayor área específica).

Es por todo esto que dos de las más importantes áreas a desarrollar son, el mejoramiento de los materiales en los electrodos, mediante el uso de recubrimientos catalíticos, como por ejemplo, los electrodos DSA (Dimensionally Stable Anodes, patentados por Diamond Shamrock), además del desarrollo de celdas compactas con grandes áreas de electrodo. Los últimos avances no sólo facilitan el uso de menores sobrevoltajes sino que también hacen más factibles procesos electroquímicos que puedan ser aplicados en soluciones muy diluidas, como son el caso de las aguas residuales(55).

## **CAPITULO 4. Selección del Producto**

### **4.1 Introducción**

Para la selección del producto que represente las cualidades y ventajas de los procesos de síntesis electroquímica se realizó un estudio económico en México, entre algunos productos que en la actualidad pueden ser desarrollados mediante procesos de electrosíntesis.

Este estudio económico se realizó con el objetivo de encontrar un producto que sea de gran importancia económica e industrial para el país.

Para llevar a cabo dicho estudio se consultaron importantes fuentes de información, como las bases de datos del Banco Nacional de Comercio Exterior (Bancomext) y de la Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ).

Una vez que se localizaron los productos de importancia económica para el país se analizaron los pros y contras para su fabricación y desarrollo vía electrosíntesis tanto en México como en el extranjero, es decir, se analizó que el producto seleccionado fuera realmente de importancia y que se pudiera desarrollar de forma rentable mediante procesos de electrosíntesis.

### **4.2 Selección del producto**

#### **4.2.1 Consideraciones**

En la actualidad existen muchos productos que pueden ser desarrollado mediante síntesis electroquímica, dentro de los cuales se muestran los siguientes como los más importantes:

- Cloro e Hidróxido de Sodio
- Flúor y Bromo
- Bromato y Clorato de Sodio
- Persulfato de Amonio
- Permanganato de Potasio
- Bioxido de Manganeso

- Dicromato de Potasio
- Aluminio
- Acido Crómico
- Peróxido de Hidrógeno
- Óxido Cuproso

Todos los productos anteriores se pueden desarrollar industrialmente via electrosíntesis - pero se deben hacer dos consideraciones de fundamental importancia que al final determinarán la selección de uno u otro:

1.- Debido a las necesidades que afronta actualmente el país no todos los productos anteriores son de verdadera importancia, tanto para su economía, como para su uso industrial.

Este es un punto fundamental para determinar la selección del producto, ya que lo que se pretende encontrar a través del presente estudio, es un producto que tenga trascendencia e importancia real en nuestro entorno actual.

De esta forma los volúmenes y los valores de las importaciones y exportaciones que México realiza de los productos anteriores, representan un criterio de selección fiel, ya que son un reflejo de el movimiento económico e industrial que desempeñan dichos productos en el mercado mexicano y mundial.

Como ejemplo de lo anterior basta con decir que existen muchos productos cuya inversión para la construcción de un proceso industrial de tipo electroquímico sería injustificable debido al poco mercado que poseen.

2.- El otro aspecto a considerar es, que en la actualidad la fabricación de muchos de estos productos no es rentable mediante procesos de electrosíntesis. Esto debido principalmente a la tecnología y al costo y disponibilidad de las materias primas.

En la actualidad existen procesos de síntesis química que han ido sustituyendo a antiguos procesos de electrosíntesis gracias al desarrollo de la tecnología ligada a los procesos de fabricación de los materiales, pero también por el contrario existen muy variados procesos electroquímicos que han sustituido a antiguos procesos de producción químicos. Es por esto que en la actualidad se deben realizar importantes estudios para determinar que proceso resulta más conveniente

En este sentido, además de la disponibilidad tecnológica, las materias primas juegan un papel determinante para la evaluación de los procesos químicos o electroquímicos.

La materia prima es la base para determinar si es factible un proceso de tipo electroquímico. De forma general las materias primas para los procesos de electrosíntesis son diferentes a las materias primas utilizadas en los procesos comunes de síntesis química, por lo que en muchos casos se pueden encontrar materias primas que disminuyan considerablemente los costos de producción mediante procesos de electrosíntesis lo cual haría más rentables los procesos.

Por el contrario, también existen procesos de síntesis electroquímica que debido a la materia prima utilizada y su costo su producción mediante esta técnica resultaría prácticamente inabordable.

## 4.2.2 Selección definitiva

### 4.2.2.1 Selección del producto en base a su importancia económica

Debido a las consideraciones anteriores y en base a lo establecido en el punto número uno, el primer paso para la selección definitiva del producto consistió en la discriminación de los productos en base a los valores (en dólares) y los volúmenes (en kilogramos) de las importaciones y exportaciones que México realizó en todo el mundo en los periodos de enero de 1994 a abril de 1997, según las cifras proporcionadas por BANCOMEXT y la ANIQ, lo cual dio la pauta para determinar la importancia de cada producto dentro de la economía del país.

Dentro del marco de consulta de las cifras económicas, se trató de encontrar información representativa de la evolución económica en el país de todos los productos mencionados en el punto 4.2.1, desafortunadamente en las bases de datos consultadas en BANCOMEX (56) y la ANIQ (57) sólo se encontraron los datos suficientes para los siguientes siete productos:

- Aluminio
- Clorato de Sodio
- Persulfato de Amonio
- Permanganato de Potasio
- Fluor

- Bióxido de Manganeso
- Peróxido de Hidrógeno

En las siguientes tablas se muestran los datos de las importaciones y exportaciones de los productos mencionados arriba.

Donde: Val. Corresponde al valor de la importación o exportación en dólares en México  
 Vol. Corresponde al volumen de la importación o exportación en kilogramos en México

**Lingote de Aluminio Fracción Arancelaria: 76011002**

*Exportación Definitiva:*

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Estados Unidos	—	—	—	—	46,187	28,118	3,149	1,015
Venezuela	—	—	—	—	7,035,723	4,124,734	411,783	252,616
<b>TOTAL</b>					<b>7,081,910</b>	<b>4,152,852</b>	<b>414,912</b>	<b>253,631</b>

**Fracción Arancelaria: 76011001**

*Importación Definitiva:*

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Estados Unidos	4,529	546	14,014	8,160	—	—	—	—
Venezuela	456,471	295,451	4,219,946	2,135,303	—	—	—	—
<b>TOTAL</b>	<b>461,000</b>	<b>295,997</b>	<b>4,233,960</b>	<b>2,143,643</b>				

**Clorato de Sodio Fracción Arancelaria: 282911****Exportación Definitiva:**

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Guatemala	—	—	7	25	—	—	—	—
<b>TOTAL</b>			7	25				

**Fracción Arancelaria: 28291101****Importación Definitiva:**

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Estados Unidos	161	17	1013.126	2,025.662	2,668.595	5,493.308	597,446	1,267,979
China	—	—	—	—	—	—	10,400	8,000
<b>TOTAL</b>	161	17	1,013,126	2,025,662	2,668,595	5,493,308	607,846	1,275,979

**Persulfato de Amonio****Fracción Arancelaria: 283340****Exportación Definitiva:**

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Brasil	107,640	89,000	—	—	—	—	—	—
Cuba	—	—	4,404	2,002	—	—	—	—
Chile	354	14	—	—	750	75	—	—
Estados Unidos	40	2	13,488	21,499	—	—	—	—
Guatemala	3,358	1,150	87	50	490	200	—	—
Perú	—	—	34,800	20,000	32,400	25,600	—	—
<b>TOTAL</b>	111,392	90,166	52,779	43,551	33,640	25,875	—	—

**Fracción Arancelaria: 28334001**

*Importación Definitiva:*

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Alemania	2314	224	614	113	209	14	---	---
Canada	---	---	54	25	---	---	---	---
Taiwan	78,782	71,500	24,959	374	---	---	---	---
Estados Unidos	146,029	160,023	488,591	350,672	817,557	619,889	377,929	232,468
Francia	---	---	809	150	---	---	880	200
Italia	---	---	57	1	---	---	---	---
Japón	347	175	1,043	830	1,235	461	268	130
Suiza	---	---	38	1	---	---	---	---
Turquía	---	---	137	1	---	---	---	---
China	---	---	38,060	40,500	120,746	114,504	---	---
<b>TOTAL</b>	<b>227,452</b>	<b>231,922</b>	<b>554,382</b>	<b>392,687</b>	<b>939,747</b>	<b>734,868</b>	<b>379,077</b>	<b>232,798</b>

**Permanganato de Potasio Fracción Arancelaria: 284115**

*Exportación Definitiva:*

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Argentina	---	---	---	---	---	---	72	8
Bolivia	---	---	---	---	101	25	---	---
Brasil	---	---	---	---	274	60	---	---
Colombia	---	---	---	---	---	---	81	6
Chile	---	---	---	---	571	94	---	---
Guatemala	---	---	---	---	---	---	2,220	1,500
<b>TOTAL</b>					<b>946</b>	<b>179</b>	<b>2,373</b>	<b>1,512</b>

**Fracción Arancelaria: 28411601**

*Importación Definitiva:*

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Alemania	---	---	---	---	3,261	63	907	10
Estados Unidos	---	---	---	---	226,410	119,189	33,479	13,078
Hong Kong	---	---	---	---	100,203	60,000	---	---
India	---	---	---	---	18,558	7,632	---	---
Inglaterra e Irlanda	---	---	---	---	450	---	---	---
China	---	---	---	---	966,089	585,280	77,858	49,160
<b>TOTAL</b>					<b>1,314,926</b>	<b>772,164</b>	<b>112,244</b>	<b>82,248</b>

**Flúor Fracción Arancelaria: 280130**

*Exportación Definitiva:*

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Cuba	---	---	102,302	---	---	---	---	---
<b>TOTAL</b>			<b>102,302</b>					

**Fracción Arancelaria: 28013001**

*Importación Definitiva:*

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Alemania	2,817	50	55	8	1,438	22	---	---
Canada	360	---	---	---	---	---	---	---
Taiwan	63	3	---	---	---	---	---	---
Estados Unidos	91,303	16,300	151,649	44,752	155,069	342,66	40,609	19,176
Países Bajos	---	---	19,560	17,750	---	---	---	---
Israel	119,660	112,600	100,135	87,770	183,196	154,670	45,136	33,980
<b>TOTAL</b>	<b>214,203</b>	<b>128,953</b>	<b>271,399</b>	<b>150,280</b>	<b>339,703</b>	<b>188,958</b>	<b>85,745</b>	<b>53,156</b>

**Blóxido de Manganeso Fracción Arancelaria: 282010**

*Exportación Definitiva:*

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Alemania	---	---	---	---	---	---	110	100
Bangladesh	---	---	1	250	---	---	---	---
Bélgica	152,300	43,220	288,000	80,2940	352,465	980,250	55,404	162,000
Brasil	45,057	194,210	58,000	240,595	---	---	---	---
Colombia	29,250	92,625	39,000	120,875	22,806	63,000	9,750	30,000
Cuba	---	---	---	---	19	19	---	---
República Checa	---	---	---	---	345	1,000	---	---
Ecuador	6,940	10,000	---	---	2,700	9,000	---	---
Egipto	---	---	16,600	40,000	---	---	---	---
España	7,800	20,700	---	---	---	---	---	---
Estados Unidos	569,270	4,205,000	197,849	1,389,003	23,188	49,702	84,312	1,019,368
Filipinas	---	---	45,840	120,190	53,900	140,000	7,700	20,000
Francia	---	---	---	---	375	1,000	7,400	20,000
Guatemala	319,900	810,000	106,400	280,000	---	---	---	---
Honduras	121,437	320,000	92,453	240,050	96,250	250,000	---	---
Indonesia	406,200	1,121,403	581,606	1,444,080	1,141,560	3,021,000	355,320	940,000
Japón	15,280	40,000	15,280	40,000	---	---	---	---
Malasia	---	---	---	---	15,280	40,000	---	---
Perú	8,844	28,840	47,633	13,5575	12,500	40,000	---	---
Rep. Dominicana	---	---	1,528	4,000	4,153	10,250	---	---
Singapur	---	---	---	---	1,343,829	5,576,008	---	---
Tailandia	---	---	---	---	92,062	24,1000	---	---
Venezuela	53,180	164,750	99,644	305,190	---	---	---	---
<b>TOTAL</b>	<b>1,734,758</b>	<b>7,439,858</b>	<b>1,589,834</b>	<b>5,163,728</b>	<b>3,161,732</b>	<b>10,422,229</b>	<b>519,996</b>	<b>2,181,468</b>

**Fracción Arancelaria: 28201001**

*Importación Definitiva:*

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Alemania	---	---	38	12	54	14	---	---
Argentina	---	---	64,319	47,300	---	---	---	---
Australia	557,420	470,800	511	2,000	---	---	---	---
Bélgica	93	2	---	---	---	---	---	---
Brasil	1,508,605	1,459,500	1,711,184	1,750,000	1,023,789	937,525	411,788	430,000
España	9,833	19,958	30,000	20,000	---	---	---	---
Estados Unidos	557,800	764,583	886,145	563,954	443,944	360,393	162,387	123,784
Francia	---	---	2231	60	1218	36	---	---
Grecia	334,195	220,000	---	---	---	---	---	---
Japón	1,423,454	784,000	2,447,432	1,408,000	3,093,467	1,910,000	418,092	204,428
Sudáfrica	---	---	23,344	12,897	2,486	1,361	636,855	520,000
Suiza	---	---	---	---	461,200	300,000	83,200	80,000
China	---	---	12,857	10,000	---	---	---	---
<b>TOTAL</b>	<b>4,391,400</b>	<b>3,718,843</b>	<b>5,178,061</b>	<b>3,814,223</b>	<b>5,026,158</b>	<b>3,509,329</b>	<b>1,712,322</b>	<b>1,358,212</b>

**Peróxido de Hidrógeno Fracción Arancelaria: 284700****Exportación Definitiva:**

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Guatemala	182,837	386,933	7,984	3,458	135,943	208,609	71,902	119,190
<b>TOTAL</b>	<b>182,837</b>	<b>386,933</b>	<b>7,984</b>	<b>3,458</b>	<b>135,943</b>	<b>208,609</b>	<b>71,902</b>	<b>119,190</b>

**Fracción Arancelaria: 28470001****Importación Definitiva:**

País	Ene a Dic.94		Ene a Dic.95		Ene a Dic.96		Ene a Abr.97	
	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.	Val.	Vol.
Estados Unidos	1,307,145	2,674,209	3,479,681	6,422,950	3,328,922	5,848,068	653,049	1,363,291
Italia	653,573	1,337,104	1,739,840	3,211,475	1,664,461	2,924,034	326,524	681,645
India	217,858	445,701	579,947	1,070,492	554,820	974,678	108,841	227,215
<b>TOTAL</b>	<b>2,178,576</b>	<b>4,457,013</b>	<b>5,799,468</b>	<b>10,704,917</b>	<b>5,548,203</b>	<b>9,746,780</b>	<b>1,088,414</b>	<b>2,272,151</b>

En la siguiente tabla se resumen las actividades económicas de los productos anteriores en cuanto a los valores y los volúmenes de las importaciones y exportaciones de México en el periodo comprendido de enero de 1994 a abril de 1997.

Producto	Exportación		Importación	
	Valor(dls.)	Volumen(kg.)	Valor(dls.)	Volumen(kg.)
Aluminio	7,496,822	4,406,483	4,694,960	2,439,640
Clorato de Sodio	7	25	4,289,728	8,794,966
Persulfato de Amonio	197,811	159,592	2,100,638	1,592,255
Permanganato de Potasio	3,319	1,691	1,427,170	834,412
Fluor	102,302	---	911,050	521,347
Bióxido de Manganeso	7,006,320	25,217,238	16,307,941	12,400,607
Peróxido de Hidrógeno	398,666	718,190	14,614,661	27,180,8

En las siguientes gráficas se podrá observar con mayor claridad el comportamiento de estos productos en el mercado en cuanto a las exportaciones e importaciones en México en los últimos cuatro años.

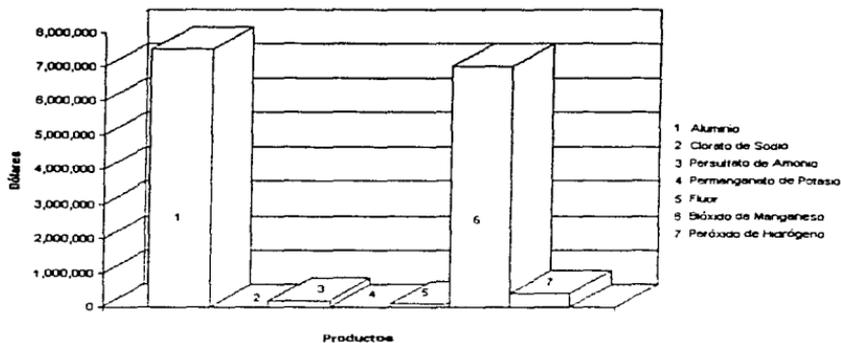


Figura 1. Valor en dólares de las exportaciones de México de enero de 1994 a abril de 1997

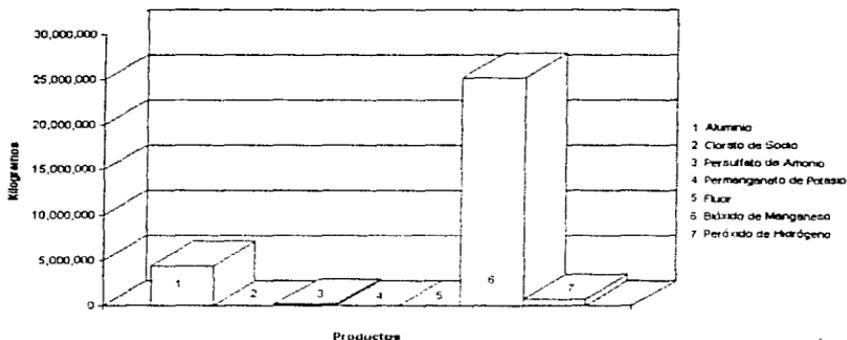


Figura 2. Volumen en kilogramos de las exportaciones de México de enero de 1994 a abril de 1997

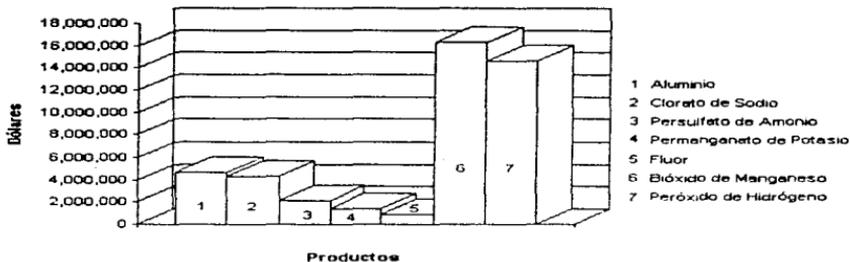


Figura 3. Valor en dólares de las importaciones de México de enero de 1994 a abril de 1997

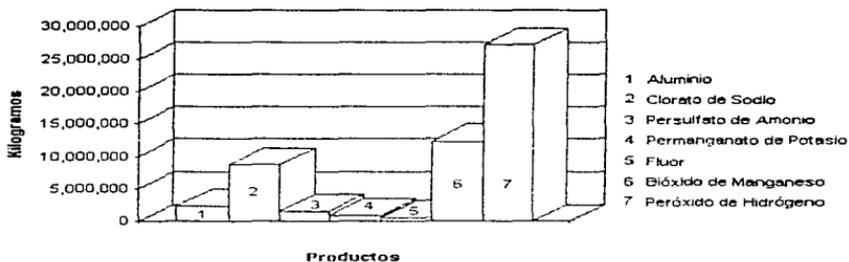


Figura 4. Volumen en kilogramos de las importaciones de México de enero de 1994 a abril de 1997

Analizando los datos y las gráficas anteriores de las exportaciones e importaciones, para determinar la importancia económica de los siete productos, obtenemos las siguientes conclusiones:

- 1.- En la figura 1. se puede ver que los dos productos más importantes en cuanto al valor en dólares de las exportación son: el aluminio y el bióxido de manganeso, lo cual nos da la pauta para establecer que son dos productos y dos industrias que ya están teniendo una importancia relevante en la economía del país. Se puede observar también que en comparación con todos los demás productos forman más del 90 % de las exportaciones de los siete productos que se están considerando en el estudio.
- 2.- En la figura 2. Se puede ver nuevamente que los dos productos más importante en cuanto al volumen de exportaciones durante el periodo que se tomó en cuenta, son el aluminio y el bióxido de manganeso. Cabe señalar que el volumen de exportación del bióxido de manganeso fue cuatro veces mayor que el del aluminio y casi cinco veces mayor que el de los demás productos analizados.  
Comparando las figuras 1 y 2 observamos que el aluminio tuvo un menor volumen de exportación, más sin embargo un mayor valor en cuanto a las exportaciones ya que es un producto que comparado con el bióxido de manganeso tiene un precio más elevado en el mercado.
- 3.- En la gráfica 3. se puede ver que los dos productos mas importantes en cuanto al valor en dólares de las importaciones son nuevamente el bióxido de manganeso, y en este caso, el peróxido de hidrógeno. De estos dos productos el que tiene el mayor monto monetano de importaciones es el bioxido de manganeso.
- 4.- En la gráfica 4. se puede observar que son tres los pncipales productos en cuanto al volumen de las importaciones, según las cifras consultadas, que son el bióxido de manganeso, el peróxido de hidrógeno y el clorato de sodio.  
De estos tres productos el peróxido de hidrogeno tiene el doble de importación que el bióxido de manganeso y el clorato de sodio.  
Haciendo una comparación entre las figuras 3 y 4 podemos observar en el caso del clorato de sodio que su volumen de importación es menor que el del bióxido de manganeso y el peroxido de hidrógeno y que tambien el valor de la importación es considerablemente menor que el de los dos productos mencionados. En el caso del peróxido de hidrógeno se puede observar que pese a que el volumen de la

importación es más del doble que el bióxido de manganeso y el clorato de sodio, solo supera a este último en cuanto al valor de la importación ya que queda por debajo del valor de las importaciones de bióxido de manganeso.

Por otra parte analizando el comportamiento del bióxido de manganeso se puede observar que pese a que el volumen de sus importación es menor que el del peróxido de hidrógeno el valor de su importación es mayor que el del peróxido, debido a que es un producto que posee un mayor costo en el mercado.

En base al análisis anterior podemos dejar en claro que los productos más importantes para considerar son el aluminio, el clorato de sodio, el bióxido de manganeso y el peróxido de hidrógeno.

Para poder llegar al producto que nos interesa haremos la siguiente consideración:

Se considerarán de mayor importancia los volúmenes y los valores de las importaciones que los de las exportaciones ya que los valores y volúmenes de las importaciones nos hace ver dos cosas de interés.

- a) Un gran volumen y valor de importación indica primeramente una demanda de producto mucho mayor que la capacidad productiva del país es decir que son productos de suma utilidad en la planta productiva, lo cual se pone de manifiesto en su alta demanda, inclusive de importación.
- b) Por otro lado esto nos hace ver una deficiencia en cuanto a la producción de estos materiales en el país, lo cual nos indica que son pocos o nulos los fabricantes de dichos productos en el país.

Tomando como referencia las consideraciones anteriores se descartaron los siguientes productos:

-Al aluminio por sus bajos volúmenes de importación. Pese a que el valor de sus importaciones fue el tercero dentro de las consideraciones de los siete productos analizados, este valor queda muy por debajo de los valores del peróxido de hidrógeno y del bióxido de manganeso.

-Al clorato de sodio, este último por no competir en cuanto a los volúmenes ni los valores de sus importación comparados con el bióxido de manganeso y el peróxido de hidrógeno.

De esta forma se obtuvo que los dos productos de mayor importancia económica para el país y con los cuales se pretende llegar a la siguiente evaluación final son: el bióxido de manganeso y el peróxido de hidrógeno.

#### 4.2.2.2 Selección del producto en base a la factibilidad de producción electroquímica

El siguiente paso para la selección del producto final consistió en una investigación para detectar que los dos productos elegidos se pueden producir de forma rentable a nivel industrial mediante electrosíntesis, así como para determinar las aplicaciones de ambos productos en la industria. En base a esta investigación se obtuvo lo siguiente:

##### *Peróxido de Hidrógeno*

El peróxido de hidrógeno tiene un gran número de aplicaciones en la industria debido a su gran poder de oxidación. Se utiliza de forma común en los procesos de blanqueo tanto de pulpa de papel como de fibras textiles naturales como el algodón.

En la actualidad el peróxido de hidrógeno se fabrica en todo el mundo básicamente mediante procesos químicos, de los cuales se parte de forma general de hidroquinona como materia prima.

El proceso electroquímico para la fabricación de peróxido de hidrógeno, partiendo de hidróxido de sodio (NaOH) como materia prima, fue de gran importancia en la década de los ochentas, pero el avance en la tecnología de producción del peróxido mediante procesos químicos, así como el bajo costo que se ha venido registrando en los últimos años de la hidroquinona utilizada como materia prima, han provocado que cada día el proceso electroquímico sea menos rentable(58).

De hecho en la actualidad son pocas las compañías a nivel mundial que fabrican el peróxido de hidrógeno mediante procesos electroquímicos

Los principales productores a nivel mundial de peróxido de hidrógeno fabricado mediante procesos químicos son: Solvay Interox en Houston y FMC también en Houston.

En México existe una compañía que fabrica peróxido de hidrógeno mediante proceso electroquímico, esta compañía se llama Electroquímica Mexicana y en la actualidad más que producir se dedica a importar el producto estadounidense de FMC, ya que su

principal limitante para aspirar a una mayor producción, radica en el atraso tecnológico en el cual se encuentra sumergida esta industria en México, para la producción de peróxido de hidrógeno mediante el proceso químico.

Para la fabricación de este producto en México, además de los problemas tecnológicos, se tendrían graves problemas también en cuanto al abasto de la hidroquinona utilizada como materia prima ya en la actualidad los mayores volúmenes de este producto se obtienen mediante la importación del mismo de los Estados Unidos, Italia y la India principalmente, lo cual propicia que sea más "económico" importar este producto que producirlo en México(59).

#### *Bióxido de Manganeso*

El bióxido de manganeso al igual que el peróxido de hidrógeno tiene una gran variedad de usos en la industria, pero su mayor aplicación se encuentra ligada a la fabricación de celdas o pilas secas, en las cuales, este material actúa como cátodo.

Acerca del bióxido de manganeso se encontró que se produce en la actualidad por ambos métodos químico y electroquímico, siendo en la actualidad más utilizado, a nivel mundial, el proceso electroquímico por casi el triple.

Para la fabricación del bióxido de manganeso se utilizan en forma general diversos minerales con contenidos variables de manganeso ya sea en forma de óxidos, nitratos ó carbonatos de manganeso. Dentro de estos los más abundantes en la tierra, y por lo mismo los más económicos, son los minerales que contienen óxidos de manganeso como lo es el mineral llamado pirolusita(60)

En base a lo anterior se encontró que México posee enormes recursos en cuanto a la obtención y disponibilidad de estos minerales gracias a los grandes yacimientos de minerales de manganeso de alta calidad que se encuentran principalmente en los estados de Zacatecas, San Luis Potosí, Coahuila, Durango e Hidalgo.

Basta con decir que México ocupa el 9º lugar mundial en cuanto a las reservas mundiales de minerales de manganeso y el 8º en lo que se refiere a minerales con alto contenido de óxidos de manganeso dentro de los cuales la pirolusita ocupa el 86 % del total.

En México existen únicamente dos compañías que producen bióxido de manganeso que son: Compañía Mineral Atlán la cual lo fabrica mediante un proceso electroquímico y

Prosisa la cual fabrica pequeñas cantidades de bióxido de manganeso mediante un antiguo proceso químico(61).

### 4.3 Conclusiones

En base a lo realizado en el estudio anterior se llegó a la conclusión de que el producto más útil desde el punto de vista económico, así como desde el punto de vista de factibilidad tecnológica y que además es el más útil para mostrar las ventajas de los procesos de electrosíntesis, dentro de los siete productos a los que se les realizó el estudio, es sin duda el bióxido de manganeso, por las siguientes razones:

1.-Tomando en cuenta su importancia económica el bióxido de manganeso resultó ser el producto más importante para el país, ya que es el producto por el cual se paga más para su importación, es decir, es el producto que tiene el valor de importación más alto de los siete productos que se consideraron para el estudio, de los datos obtenidos basta decir que el valor de las importaciones en los últimos cuatro años fue de aproximadamente 16,000,000 dólares.

De la misma forma este producto resultó ser el segundo en cuanto al volumen de las importaciones, con un volumen de aproximadamente 12,000,000 kilogramos en los últimos cuatro años, sólo por debajo del peróxido de hidrógeno, el cual resultó ser el segundo producto en importancia en el estudio.

2.-Tomando en cuenta el factor de la tecnología encontramos que el peróxido de hidrógeno fabricado mediante proceso químico ha sustituido casi en su totalidad al proceso electroquímico al rededor del mundo. Esto debido principalmente al desarrollo tecnológico para el uso de la hidroquinona como materia prima, lo cual abarató de forma importante el proceso químico y vino a sustituir al hidróxido de sodio utilizado antiguamente para el proceso electroquímico.

Además, la poca disponibilidad de la materia prima propicia que sea prácticamente imposible fabricar peróxido de hidrógeno de forma rentable en México mediante proceso químico, además de que la fabricación del peróxido de hidrógeno mediante electrosíntesis resulta en la actualidad incostrable.

Por todo lo anterior el peróxido de hidrógeno queda totalmente descartado para ser utilizado en el desarrollo del presente trabajo ya que lo que buscamos es un producto de importancia con el cual se den a conocer las ventajas de los procesos de síntesis electroquímica lo cual como se puede ver sería imposible mediante la utilización del peróxido de hidrógeno

Por otra parte el dióxido de manganeso ofrece grandes y atractivas ventajas para ser tomado en cuenta como el producto que resalte las virtudes de los procesos de síntesis electroquímica, ya que es un producto que en la actualidad se produce mediante ambos procesos, químico y electroquímico, siendo en la actualidad más utilizado el electroquímico por casi el triple, lo cual nos puede dar una pauta de las ventajas que el proceso electroquímico puede tener sobre el proceso químico.

3.-Además, México posee grandes yacimientos de minerales de manganeso, basta con decir que poseemos el 9º lugar mundial en recursos de minerales de manganeso con un volumen de 15,000,000 kilogramos, lo cual nos indica que la materia prima, a diferencia de la materia prima utilizada para el peróxido de hidrógeno, no sería un factor determinante que impida la producción electroquímica de este producto en nuestro país.

4.-Todo lo anterior aunado a su fundamental importancia para el crecimiento y desarrollo de la industria para la fabricación de celdas o pilas secas, hacen del dióxido de manganeso un producto de suma importancia en nuestro entorno actual y el producto más adecuado para ser desarrollado y mostrar las cualidades de los procesos de síntesis química.

## CAPITULO 5. Electrosíntesis de Bióxido de Manganeso

### 5.1 Panorama general

El bióxido de manganeso es un compuesto químico de gran valor en la industria debido a su amplia gama de usos. De forma general existen dos formas de fabricarlo una vía puramente química y la otra mediante un proceso de electrosíntesis. En el desarrollo del presente capítulo se analizarán varios aspectos de importancia que rodean la producción de este material.

### 5.2 Química del manganeso

Para poder comprender la química que envuelve a los compuestos de manganeso como el  $MnO_2$  se debe hacer hincapié en la química del manganeso.

En la primera serie de los metales de transición el manganeso es el elemento que posee el mayor número de estados de oxidación. La oxidación del manganeso ocurre en todos sus estados de valencia de +3 a +7(62)

La principal razón de la multivalencia del manganeso se debe al hecho de que puede donar siete electrones de sus 2 niveles externos  $3d^5$  y  $4s^2$ . Estos estados de oxidación, el mayor y el menor, se estabilizan mediante la formación de complejos. Los ligandos de manganeso tienen lugar en los estados de valencia de +3 a +1 incluyendo  $NO$ ,  $CO$ ,  $NO^+$ , el ion ciclopentadienil y  $CN^-$ , de la misma forma los estados de oxidación de +5 a +7 se representan mediante los complejos oxo y fluoro(63)

La mayoría de las especies en las cuales el manganeso presenta una valencia negativa son aniónicas como por ejemplo la oxidación +2 puede ser encontrada en un complejo de manganeso con ftalocianina, mientras que manganeso en su estado +1 se presenta como el ion pentacarbonil manganeso  $Mn(CO)_5^+$ , el ion  $Mn(CO)_3^-$  (el cual es obtenido mediante una vigorosa reducción de  $Mn_2(CO)_{10}$ ) contiene al Mn en el estado +3. (64)

A pesar de que los compuestos de manganeso de todos los estados de valencia desde +3 a +7 son bien conocidos los estados de valencia más importantes son +2, +4 y +7(62).

Una característica singular del manganeso, también debida a sus muchos estados de valencia, es la coloración que presentan sus iones.

En la tabla siguiente se muestran los colores que presentan cada uno de los estado de oxidación del manganeso.

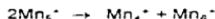
ION	VALENCIA	COLOR
Mn <sup>2+</sup>	+2	rosa
Mn <sup>3+</sup>	+3	rojo
Mn <sup>4+</sup>	+4	café oscuro
MnO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	-5	azul
MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+6	verde
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	+7	púrpura

El color de un ion en particular en solución no siempre es igual al correspondiente compuesto sólido. De esta forma el MnO sólido presenta una coloración verde claro, el Mn(OH)<sub>2</sub> es blanco y Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MnO<sub>2</sub> son negros(65)

Otra singular característica debida a los múltiples estados de oxidación del manganeso, es que, en sus estados de alta valencia se puede encontrar una abundante sene de reacciones de descomposición.

Este tipo de reacciones redox se consideran de gran importancia.

Bajo condiciones favorables de pH los compuestos que contienen manganeso con valencia de +3 o más son oxidantes. Además los compuestos, tri, penta y hexavalentes tienden a sufrir reacciones de descomposición bajo la influencia de H<sup>+</sup> y OH<sup>-</sup> como se muestra en las siguientes reacciones(66).



El estado divalente es considerado como el más estable, al menos en un intervalo medio de acidez y neutralidad. El manganeso tetravalente es bastante estable en su forma de  $MnO_2$  (bióxido de manganeso) bajo condiciones moderadas de acidez y alcalinidad, mientras que el estado heptavalente muestra una máxima estabilidad en un pH de alrededor de 7. Hidróxido de manganeso (II) precipitado se oxida a temperatura ambiente con oxígeno para obtener óxidos de manganeso tri y tetravalentes en la presencia de trazas de alcalinidad, mientras que una conversión a manganatos (ej. los estados penta y hexavalentes) requieren condiciones mucho más elevadas de temperatura y una concentración más alta de alcalinidad ( $\geq 180\text{ }^\circ\text{C}$  y 60 - 70 % de KOH)(67).

La basicidad de los óxidos de manganeso disminuye y por consiguiente la acidez aumenta con el aumento de la valencia. De esta forma el  $MnO$  se comporta como un anhídrido básico, el  $MnO_2$  es anfotérico, y el  $Mn_2O_7$  es un anhídrido ácido. Esto se debe principalmente al hecho de que los aniones oxo se forman más fácilmente en los estados altos de valencia.

El metal de manganeso reacciona con varios compuestos. El metal de manganeso en sí, tiene un comportamiento muy estable con agua a temperatura ambiente, se comienza a dar una pequeña reacción con el hidrógeno cuando éste alcanza los  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

Muchos ácidos diluidos pueden disolver al manganeso a gran velocidad. Entre  $350$  y  $875\text{ }^\circ\text{C}$  el amoníaco anhídrido forma nitratos de manganeso. Soluciones alcalinas concentradas (KOH, NaOH) disuelven al manganeso a su temperatura de ebullición para formar hidrógeno e hidróxido de manganeso(68).

Se pueden obtener  $K_2MnO_4$  y  $KMnO_4$  mediante una oxidación anódica de manganeso con soluciones de KOH o  $K_2CO_3$  respectivamente.

El hidrógeno puede disolver grandes cantidades de manganeso metálico, pero no reacciona con él.

La exposición del metal de manganeso con oxígeno lleva a la formación de óxidos, especialmente a altas temperaturas.

El nitrógeno arriba de los  $740\text{ }^\circ\text{C}$  forma soluciones sólidas en forma de nitruros como  $MnO$ ,  $Mn_3N_5$ ,  $Mn_2N$ ,  $Mn_4N$ . Los nitruros de manganeso se utilizan en la fabricación de acero en forma de aleaciones intermedias de nitrógeno(69).

El carbón reacciona con el manganeso fundido formando una gran variedad de carburos como  $Mn_{23}C_6$ ,  $Mn_3C$ ,  $Mn_7C_3$ ,  $Mn_2C_7$ ,  $Mn_{15}C_4$ . En acero y otras aleaciones ferrosas, los carburos de manganeso ofrecen varias propiedades mecánicas.

Con silicio, el manganeso forma una serie de silicatos  $Mn_3Si$ ,  $Mn_5Si_3$ ,  $MnSi$ , los cuales poseen una resistencia excelente a la temperatura(70).

El manganeso forma compuestos con un número muy limitado de metales entre los que se encuentran Au, Be, Zn, Al, In, Ti, Ge, Sn, As, Sb, Bi, Ni, y Pb. En el importante sistema comercial hierro-manganeso no se puede formar ningún tipo de compuesto.

Aunque regularmente el manganeso en su más alto estado de valencia (\*7) se asemeja al cloro (ej. percloratos y los pares  $Mn_2O_7$  -  $Cl_2O_7$  y  $HMnO_4$  -  $HClO_4$  los cuales tienen características similares entre sí), su reactividad generalmente corresponde de forma más cercana a la del hierro(71).

## 5.3 Propiedades físicas y químicas del bióxido de manganeso

### 5.3.1 Propiedades físicas y fisicoquímicas

El color del bióxido de manganeso ( $MnO_2$ ) va de un negro profundo hasta un café fuerte y es prácticamente insoluble en agua.

Sus principales propiedades físicas y fisicoquímicas son:

Estructura	tetragonal $D_{4h}^{14}$
Punto de Fusión ( $^{\circ}C$ )	500 a 600
Calor de Formación ( $\Delta H_f^{\circ}$ , kJ/mol)	-520.5
Energía Libre de Formación ( $\Delta G_f^{\circ}$ , kJ/mol)	-465.7
Entropía ( $S^{\circ}$ , J/(mol·K))	53.1

La siguiente figura muestra el diagrama de potencial vs pH, donde se ilustran las áreas donde actúan algunos compuestos de manganeso de diferentes valencias a temperatura ambiente con una concentración de manganeso de  $10^{-2}$  mol/L(72).

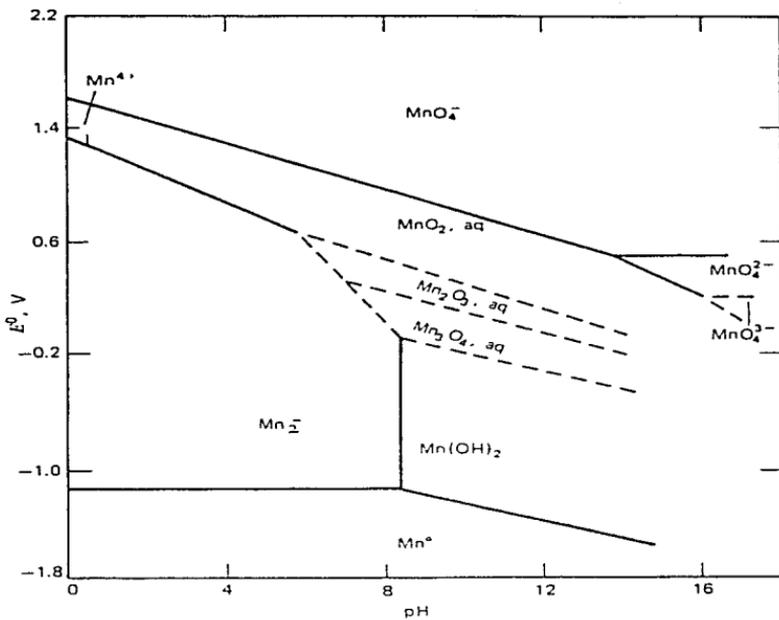


Figura 1. Diagrama experimental  $E^\circ$  - pH (total de Mn,  $10^{-2}$  mol/L)

### 5.3.2 Propiedades químicas

El compuesto más importante de manganeso con valencia +4 es el bióxido de manganeso en todas sus formas, las cuales se encuentran presentes en varios minerales de manganeso.

El óxido de manganeso (IV) se conoce de forma común como bióxido de manganeso cuya fórmula química corresponde a  $MnO_2$ , donde el manganeso funciona con valencia de +4.

En algunas partes se le conoce también como Pirolusita el cual es el nombre de un mineral específico de  $MnO_2$  con contenido de otros minerales(73).

El bióxido de manganeso difícilmente corresponde a la composición estequiométrica esperada para la fórmula  $MnO_2$  por lo cual se representa de forma más real con la fórmula  $MnO_{1.7-2.0}$ (74)

La unidad fundamental en la estructura del bióxido de manganeso es un ion  $Mn^{4+}$  unido a seis iones oxígeno formando un heptaedro, las unidades se unen compartiendo límites. Estas unidades se combinan para obtener cadenas ya sea unitarias o múltiples, capas, anillos o estructuras de armazón(75).

El catión simple  $Mn^{4+}$  es inestable en solución acuosa en la cual se descompone instantáneamente. Desde este punto de vista la gran estabilidad del bióxido de manganeso en contacto con agua solo se puede explicar en función de su gran insolubilidad(76)

Cuando se calienta el bióxido de manganeso arriba de los 500 °C, frecuentemente desprende agua y sufre una transición de fase. Arriba de los 500 °C libera oxígeno. Entre los 550 y 600 °C el bióxido de manganeso se convierte en  $Mn_2O_3$  y arriba de 890 °C en  $Mn_3O_4$ (77)

El bióxido de manganeso actúa como un buen oxidante hacia materiales que pueden ser oxidados, con su propia valencia cambiando de +4 a +3 o +2. Por ejemplo bajo condiciones de acidez el bióxido de manganeso oxida iones cloruro a cloro, hidrazina e hidroxilamina a nitrógeno, hierro (II) a hierro (III), monóxido de carbono a bióxido de carbono, alquilbencenos a ácidos carboxílicos aromáticos, cetonas, y en algunos casos, aldehídos, y ácido oxálico a bióxido de carbono.

En presencia de una fuerte alcalinidad y elevada temperatura, el bióxido de manganeso se oxida así mismo con relativa facilidad con oxígeno a manganeso (V) y compuestos de manganeso (VI)(78). Otras propiedades dignas de mencionarse de los varios tipos de

bióxido de manganeso son su excelente absorbtividad y su capacidad de intercambio iónico así como sus magníficas actividades catalíticas electroquímicas, esta última de gran importancia dentro de la industria de las baterías de celda seca, la cual consume los más grandes porcentajes de bióxido de manganeso grado reactivo (especialmente los tipos  $\gamma$  y  $\epsilon$ ) para ser utilizados como despolarizadores.

## 5.4 Tipos de bióxido de manganeso

El bióxido de manganeso existe en un buen número de diferentes formas cristalinas, varios estados de hidratación y con una gran variedad también de otros iones.

La gran variedad en la formas y tipos de minerales, en conjunto con las diferentes fases cristalinas del bióxido de manganeso han provocado el desarrollo de un complicado sistema de clasificación.

De cualquier modo en la actualidad se sigue aceptando la antigua clasificación en seis tipos diferentes de bióxido de manganeso realizada en base a su estructura cristalina, las cuales se llaman comúnmente como modificaciones designadas como  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  y ramdeslítica(79)

El bióxido de manganeso puro, (el cual corresponde de forma más cercana a la forma  $MnO_2$ ) se da en la forma más conocida de  $\beta$ -isómero.

Las composiciones de otros bióxidos de manganeso sintéticos o naturales de  $MnO_1,7$  a  $MnO_{2,20}$  con contenidos variables de manganeso de baja valencia, impurezas de cationes (ej.  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ba_2^{+}$ ), iones hidroxilo y moléculas de agua se describen mejor en función de su estructura cristalina(80).

### 5.4.1 Estructura cristalina

Al menos a la fecha se han caracterizado seis diferentes modificaciones del bióxido de manganeso ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$  y ramdeslítica), los cuales se diferencian de acuerdo a su tipo de cristalización así como a su contenido de impureza de iones.

### *$\beta$ -isómero*

El  $\beta$ -isómero se representa por el mineral llamado pirolusita. Este isómero se caracteriza por tener el más alto grado de cristalinidad y es además, de los bióxidos de manganeso, el que posee la más cercana composición estequiométrica a la fórmula  $MnO_2$ . Es además, también, el menos reactivo de los óxidos de manganeso.

Su estructura es tetragonal y consiste de un tipo de cadena simple de octaedros un poco distorsionada.

### *Isómero Ramdeslítico*

El isómero ramdeslítico en su forma pura es un mineral muy raro, es la única fase de los otros bióxidos de manganeso junto con el  $\beta$ -isómero (pirolusita) que cierra perfectamente bien con la composición estequiométrica de la fórmula  $MnO_2$ .

Su estructura es ortorrómbica y está hecho de un arreglo distorsionado de octaedros de doble cadena unidos unos con otros mediante ligaduras de borde (edge-sharing). Calentando este material hasta los 250 °C se transforma en pirolusita.

### *$\gamma$ -isómero*

En el isómero gama existe un crecimiento integrado de la fase de la pirolusita y la ramdeslítica, como se puede observar en la ilustración.

Este tipo de bióxido de manganeso se distingue por un muy peculiar desorden de la estructura y una desviación importante de la estequiometría de  $MnO_2$ . De hecho la composición del bióxido de manganeso isómero gama corresponde a la fórmula  $MnO_{(1.74 \pm 0.04)}$ .

Aún en su uso práctico la fase designada con la letra rho, es la que se utiliza como bióxido de manganeso para las baterías activas, aunque regularmente su principal componente es  $MnO_2$ . Las demás modificaciones contienen una gran cantidad de agua y química y electroquímicamente son muy activas.

### *$\alpha$ -isómero*

La estructura del bióxido de manganeso de el isómero alfa depende de la presencia de cationes extraños los cuales pueden ser formulados de la siguiente forma como  $Na_2Mn_3O_{16}$  o  $K_2Mn_3O_{16}$  o  $Ba_2Mn_3O_{16}$ .

Los principales minerales que corresponden al grupo alfa son: criptomelano, halandito, coranidito y psilomelano principalmente(81).

#### *$\epsilon$ -isómero*

La fase de bióxido de manganeso que corresponde a el isómero épsilon surge de la descomposición térmica de  $Mn(CO_3)_2$  a una temperatura de +/- 150 °C y es el principal componente del bióxido de manganeso electroquímico.

#### *$\delta$ -isómero*

El bióxido de manganeso de el isómero delta se representa principalmente por el mineral llamado birnesito.

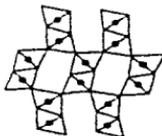
Esta fase contiene invariablemente  $Mn^{2+}$ , muy frecuentemente  $Na^+$  y en algunas ocasiones  $Ca^{2+}$  o  $Ba^{2+}$ . Este mineral contiene abundante agua la cual es esencial para su particular estructura la cual, es de bajo orden y contiene cationes libres. Las fórmulas de estos bióxidos se dan entre  $Na_4Mn_{14}O_{27} \cdot 9H_2O$  y  $Mn_7O_{13} \cdot 5H_2O$ . El contenido de metales alcalinos a menudo se intercambia con  $H^+$  u otros cationes(82).

Como resultado de todo lo anterior el bióxido de manganeso se presenta como uno de los compuestos químicos más versátiles dentro de la industria.

A continuación se muestran las estructuras cristalinas de los diferentes tipo se bióxido de manganeso.



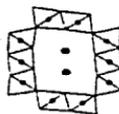
(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 2. Las estructuras de (a)  $\beta$  -  $MnO_2$ , (b) ramdesítico, (c)  $\alpha$  -  $MnO_2$  y holandita; (d) psiomelano y (e) un intermediano de  $\alpha$  -  $MnO_2$  entre (a) y (b).

## 5.5 Usos del bióxido de manganeso

### 5.5.1 En baterías

El principal uso del bióxido de manganeso sintético y algunos manganesos naturales activados es como un agente despolarizador en las baterías de celdas secas, donde los principales tipos de baterías son las celdas carbon-zinc, las celdas de larga duración de cloruro de zinc y la muy común celda alcalina(83).

La celda original de Leclanche utiliza una amalgama de zinc como ánodo, como electrolito cloruros de zinc y de amonio disueltos en agua y como cátodo bióxido de manganeso y fue llamada originalmente batería pmmana(84).

En nuestros días ha cambiado la composición del electrolito por lo cual se denomina celda o pila seca, donde el cátodo es una mezcla, dependiendo del fabricante, de bióxido de manganeso con alrededor del 10 al 30 % de acetileno para promover conductividad. La importancia en el tipo y calidad del bióxido de manganeso empleado en la celda es de decisiva importancia para el desempeño de la celda(85).

El colector de corriente para el cátodo es generalmente una barra de carbón o de algún metal cubierto de carbón. Existen dos mecanismo de reacción propuestos para la reacción catódica. En el primer mecanismo de reacción propuesto el producto de la reducción electroquímica del bióxido de manganeso es el manganito MnOOH como se muestra en la reacción:



Cuando se ha formado suficiente MnOOH en la superficie del bióxido de manganeso comienza la siguiente reacción:



(86)

El ánodo es generalmente una lata o una capa de zinc. Pequeñas cantidades de cadmio o plomo se agregan a la lata de zinc para aumentar la conductividad y aumentar la resistencia mecánica de la celda. En algunas ocasiones se utilizan cloratos en vez de mercurio como inhibidores de corrosión.

La reacción en el ánodo es la oxidación del zinc conforme a la siguiente reacción:



Las impurezas como las sales de cobre, níquel, arsénico, antimonio, fierro y otros metales pesados causan serios problemas en las baterías.

Esta impureza se alojan en la superficie del ánodo de zinc provocando reacciones de acoplamiento con el zinc, lo cual trae como resultado una muy alta velocidad de corrosión en la celda. Grandes cantidades de estos contaminantes en la celda dependen de la

calidad del bióxido de manganeso utilizado, de ahí la gran importancia de los métodos con los que se produce para poder llegar a la especificación deseada(87).

Existen dos tipos de celdas de Leclanché las cuales se diferencian entre si no por sus propiedades químicas sino únicamente por su forma, encontrándose celdas redondas y planas. En la siguiente figura se muestra el corte de una celda redonda:

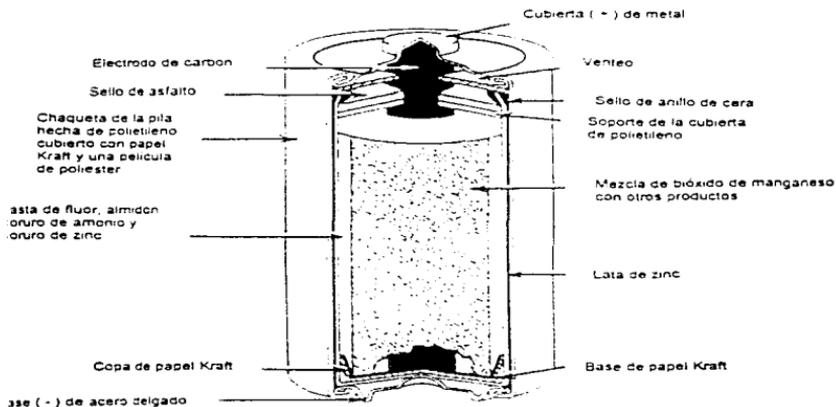


Figura 3. Celda de Leclanché. El ánodo de zinc de lata sirve para contener toda la unidad, la cubierta externa se cubre con una capa de plástico y papel. El cátodo consiste de una mezcla de polvo de bióxido de manganeso y carbón húmedo con una solución acuosa de cloruros de zinc y de amonio moldeado bajo presión rodeando una barra de carbon ubicada en el centro de la celda. El pequeño espacio entre la lata que funciona como ánodo y el cátodo se encuentra ocupado por una pasta de electrolito. Un disco aislante en la base de la celda previene el contacto entre el ánodo y el cátodo. Un plato delgado de acero en la base de la pila tiene la función de terminal negativa en la celda ya que tiene contacto con el ánodo de zinc. La tapa es de metal y esta en contacto con el cátodo y sirve como terminal positiva (88)

Las celdas planas utilizan celdas unitarias en serie y son generalmente de forma rectangular, cada celda unitaria se encuentra cubierta con una envoltura plástica aislante este tipo de celdas utilizan dos cátodos de dióxido de manganeso con el ánodo de zinc en medio de ambos tal y como se muestra en la siguiente figura:

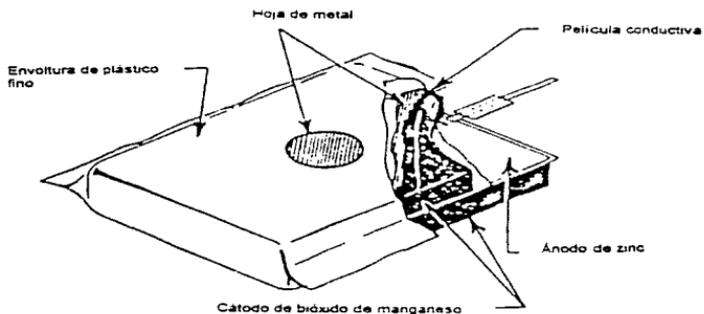


Figura 4. Corte de una celda plana de envoltura catódica

Las celdas planas se utilizan para altos voltajes y baja corriente donde es de gran importancia el espacio(89).

La celda de Leclanché posee un potencial de circuito de 1.6 V cuando está fresca, y su voltaje decrece gradualmente durante su descarga.

## 5.5.2 Otros usos

El bióxido de manganeso también se utiliza como oxidante en la preparación de algunos compuestos orgánicos e inorgánicos.

Un ejemplo de este tipo de oxidación es la conversión de anilina a benzoquinona.

La oxidación de anilina mediante  $MnO_2$  en presencia de ácido sulfúrico fue en alguna ocasión la reacción principal para la producción industrial de la hidroquinona, pero desde 1960 esta técnica fue remplazada por otros métodos(90).

Se debe hacer mención en el incremento de los usos de bióxido de manganeso en catálisis de oxidación, particularmente para el abatimiento de la contaminación del aire (eliminación de productos orgánicos volátiles y destrucción de ozono).

El bióxido de manganeso y algunas de sus sales pesadas catalizan algunas reacciones de oxidación y descomposición, incluyendo la oxidación de monóxido de carbono  $CO$ ,  $H_2$  a  $H_2O$ , y la combustión completa de varios compuestos orgánicos a  $CO_2$  y  $H_2O$ . El bióxido de manganeso cataliza la descomposición de  $H_2O_2$  a temperatura ambiente y de cloratos de metales alcalinos a temperaturas alrededor de  $270^\circ C$ (91)

A la par de los avances realizados en la química de la purificación del agua, se ha estudiado con detenimiento el bióxido de manganeso precipitado (acuoso), particularmente considerando sus propiedades coloidales y comportamiento. Como se observa en la siguiente figura.

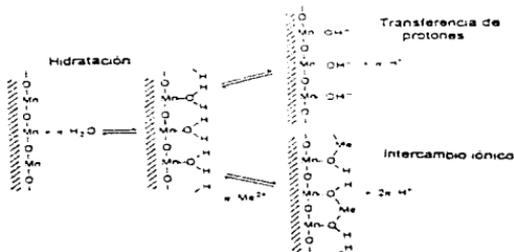


Figura 5. La estructura de la superficie y la reacción de superficie del bióxido de manganeso

el área superficial de una partícula de bióxido de manganeso acuoso en una solución coloidal tiene una capa saliente la cual se expone a los grupo  $\text{OH}^-$  capaces de absorber especies cargadas ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ , iones metálicos). En la ausencia de otros iones la carga total de la superficie se determina generalmente mediante el pH de la solución el punto isoelectrónico para el isómero alfa  $\delta\text{-MnO}_2$  (usualmente la forma predominante en el precipitado de  $\text{MnO}_2$ ) se da a un pH de 2.

La movilidad de la partícula en su punto isoelectrónico se ha determinado y corresponde a un valor de  $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ .

La absorción y el intercambio iónico característicos de las soluciones de  $\text{MnO}_2$  así como los parámetros que controlan su coagulación han sido estudiados con detalle en otros trabajos.

La insolubilidad y su estabilidad hacen del  $\text{MnO}_2$  precipitado una muy buena opción para eliminar manganeso divalente soluble, del agua en los tratamientos de aguas residuales. Algunos oxidantes deseables para este propósito incluyen el  $\text{O}_2$  a un pH > 9 y permanganato de potasio y ozono a un pH más bajo(92).

Otros usos del bióxido de manganeso se basan en su contenido de manganeso, como en los casos de las barras de soldadura y como fundente y agente calcinante en la preparación de vidrio y esmalte(93).

En la actualidad se conocen muchos procesos para la recuperación de manganeso a partir de minerales de bióxido de manganeso de bajo grado de manganeso (contenido de Mn < 20 % en peso) pero esta aplicación tiene muy poco uso ya que en la actualidad se puede conseguir en el mercado un mineral de manganeso de muy alto contenido (Mn 40 % en peso) a un precio atractivo(94).

Pese a toda la gama de usos que existen del bióxido de manganeso desde el punto de vista comercial los bióxidos de manganeso de mayor importancia son aquellos que son activos por lo cual se utilizan como despolarizadores en baterías de celda seca para lo cual se destina más del 30 % de bióxido de manganeso producido a nivel mundial.

## 5.6 Materias primas

El manganeso se encuentra presente en varios minerales, los cuales se encuentran diseminados sobre toda la corteza de la tierra. Este elemento constituye aproximadamente el 0.1 % de la corteza de la tierra y es el doceavo elemento más abundante en la tierra.

El manganeso se puede encontrar en los suelos en concentraciones de 200 a 3000 ppm, en algunas rocas pueden hallarse concentraciones de 800 a 1400 ppm. En algunos sedimentos se presenta en concentraciones de 6000 a 8000 ppm. El agua fresca puede contener cantidades que van desde ppb a ppm. Este elemento se encuentra también en la atmósfera en concentraciones de  $<0.01 - 0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$  la mayor parte como ferromanganeso resultado de las emisiones de los hornos de algunos procesos industriales(95)

El manganeso y el bióxido de manganeso se encuentran de forma natural combinados con otros compuestos y minerales en rocas o menas, las cuales se denominan generalmente como minerales de manganeso.

Estos minerales son las materias primas para la fabricación del bióxido de manganeso químico y electroquímico.

Desde 1960 las principales fuentes de obtención de distintas calidades comerciales de minerales de manganeso son: Australia, Brasil, Gabón, India y Sudáfrica.

México produce pequeñas cantidades de minerales de manganeso de alta calidad, las cuales son utilizadas para consumos locales.

Los principales minerales de los cuales se puede obtener manganeso y bióxido de manganeso son: la pirrolusita en primer grado, continuando con psilomelano, manganito y husmanito(96).

En la tabla siguiente se muestran algunos minerales con su contenido de manganeso

## Minerales Comunes de Manganeso\*

MINERAL	COMPOSICION	% Mn
Bementita	$Mn_3Si_6O_{15}(OH)_{10}$	43.2
Braunita	$Mn_2Mn_6SiO_{12}$	66.6
Criptomelano	$KMn_8O_{16}$	59.8
Franklinita	$(Fe,Zn,Mn)O(Fe,Mn)_2O_3$	10 - 20
Husmanita	$Mn_3O_4$	72.0
Manganita	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$	62.5
Calcita mangánica	$(Ca, Mn)CO_3$	35.4
Psilomelano	$BaMnMn_8O_{16}(OH)_4$	51.7
Pirolusita	$MnO_2$	63.2
Rodocrosita	$MnCO_3$	47.8
Rodonita	$MnSiO_3$	41.9
Mineral de fajo	Mezcla acuosa de óxidos	Variable

\* Referencias (97)

### 5.6.1 Minerales de manganeso

#### *Pirolusita*

El bióxido de manganeso se encuentra de forma natural en grandes depósitos como un mineral llamado pirolusita.

La pirolusita es un mineral negro y opaco con brillo metálico muy suave y que mancha al contacto con los dedos. La mayoría de las variedades de pirolusita contienen algún porcentaje de agua. La pirolusita es generalmente un mineral secundario formado por la oxidación de otros minerales de manganeso.

### *Psilomelano*

El psilomelano es un óxido de composición variable, que generalmente contiene un buen porcentaje de agua. Es un mineral amorfo de gran dureza y color negro con poco brillo y que comúnmente se encuentra en forma masiva. Cuando se encuentra libre de otros minerales, el psilomelano puede ser identificado fácilmente por su gran dureza y escasa cristalinidad.

### *Criptomelano*

El criptomelano se encuentra en vanos minerales de manganeso alrededor del mundo. El  $K_2O$  contenido en estos minerales de manganeso se asocia comúnmente con el criptomelano el cual puede ser de más del 50 % en algunos minerales.

### *Manganito*

El manganito es un mineral opaco de mediana dureza, con variaciones de color que van desde el gris acero hasta el hierro negro, con líneas de color café rojizo. Este mineral posee un brillo metálico moderado.

### *Husmanito*

El husmanito es un mineral negro a café oscuro, opaco, generalmente cristalino con un brillo submetálico y una gravedad específica de 4.73 - 4.86. Posee una dureza de 5.0 - 5.5 (escala Mohs) y líneas café oscuro, un trozo recién fragmentado muestra numerosos puntos brillantes, debido a las caras de los cristales del mineral.

### *Rodocrosito*

El rodocrosito es el mineral de carbonato de manganeso más común, el cual se encuentra asociado generalmente con rodonito. Es de un color rosa claro, aunque no es de extrañar que se encuentre en otros matices. Es un mineral translúcido con brillo vídrico y rayas de colores.

### **Mineral de Fajo**

Existe también lo que se le llama mineral de fajo el cual no es definitivamente un mineral pero es un término comúnmente utilizado para denominar una masa amorfa de manganeso con un alto contenido de humedad (es una mezcla de óxidos de manganeso)(98).

El silicato de manganeso  $MnSiO_3$  se puede encontrar en grandes depósitos pero en la actualidad no se extrae ya que su contenido de manganeso no puede ser recuperado de forma económica.

Ninguno de los sulfuros de manganeso son de gran importancia comercial y en cuanto a los silicatos de manganeso solo algunos han sido extraídos para los propósitos de obtención de bióxido de manganeso.

Son de mayor importancia el rodonito y braunite debido a que se asocian frecuentemente con óxidos y carbonatos minerales.

De forma general solo los minerales que contienen 35% de manganeso como mínimo pueden ser considerados como minerales de manganeso. Los minerales con contenido de manganeso de 10 - 35 % son conocidos como minerales de manganeso ferroginosos, los que contienen de 5 - 10 % son conocidos como minerales manganoferosos.

Los minerales que contienen menos de 5 % de manganeso se clasifican conforme al metal predominante en el mineral. (ej. si el contenido de hierro en un mineral es mayor se clasifica dentro de los minerales de hierro)(99).

En la siguiente tabla se muestran los análisis típicos de los minerales de manganeso de los principales países extractores a nivel mundial

Cabe señalar que son los países más ricos en cuanto a la extracción de minerales de manganeso, más no de la producción de manganeso u óxidos de manganeso como lo es el bióxido de manganeso donde el líder mundial es sin duda Japón.

**Análisis de Minas de Manganeso a Nivel Mundial, Wt %**

ELEMENTO	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mn (total)	55.42	54.85	51.4	52.30	48.85	30.81	35.00	38.8	44.8
MnO <sub>2</sub>	85.9	83.64	74.00	78.30	70.99				
MnO	1.51	3.04	5.99	3.62	5.16	39.77			
Fe (total)	0.53					1.04	3	8.1	1.8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.76	2.64	3.16	3.13	7.55				
S	0.012	0.101		0.006		0.04			
P	0.039	0.08	0.14	0.095	0.081	0.06		0.07	0.21
Cu	0.21	0.03	0.05	0.008	0.036				
Pb	0.98		0.02	0.025	0.025		0.2		
Co		0.095	0.01	0.019	0.054		0.1		
Ni		0.05	0.07	0.021	0.092		0.1		
SiO <sub>2</sub>	4.28	1.06	3.81	2.62	2.93	12.68	20	14.2	12.8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.86	4.67	5.42	3.00	4.52	2.15		3.2	1.9
CaO + MgO	0.78	0.05	0.1	0.105	0.08	8.25		10.61	3.3
BaO	2.37	0.37	0.15	2.34	0.28			0.01	0.46
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	0.42	0.61	1.66	0.89	1.89	0.175		0.18	2.7
CO <sub>2</sub>	0.41		0.33	0.67	33.68		0.15	1.5	

1. Mina Imine, Marruecos; 2. Mina Moanda, Gabon; 3. Wessels, Sudáfrica; 4. Gruta Eylandt, Australia; 5. Amapá, Brasil; 6. Gana; 7. Japon; 8. Malíngca, Mexico; 9. Nikopol, Rusia

### 5.6.2 Reservas

Las reservas mundiales de minerales de manganeso en todas las calidades se estima que exceden las  $2 \times 10^9$  toneladas métricas. Los más grandes depósitos se encuentran en Sudáfrica seguidos de Rusia, Gabón, India, Australia y Brasil. Aunque el primer lugar en extracción y exportación lo ocupa Rusia.

En la tabla siguiente se muestran las reservas estimadas de minerales de manganeso y su distribución en todo el mundo.

**Reservas de Minerales de Manganeso Identificadas a Nivel Mundial<sup>a</sup>**  
**(Contenido 10<sup>6</sup> Toneladas Métricas de Manganeso)**

	Reservas <sup>b</sup>	Otras <sup>c</sup>	Total	Porcentaje de las reservas mundiales
<b>Norte América</b>				
<b>Estados Unidos</b>				
Arizona		6.2	6.2	
Arkansas		7.1	7.1	
Colorado		3.4	3.4	
Main		30.3	30.3	
Minesota		19.8	19.8	
<i>Total de Estados Unidos</i>		66.8	66.8	
Canadá		15.9	15.9	
México	4.1	11.4	15.5	0.5
<i>Total de Norte América</i>	4.1	94.1	98.2	
<b>Sudamérica</b>				
Bolivia		4.5	4.5	
Brasil	39.6	23.6	63.2	2
Chile	0.4		0.4	
<i>Total de Sudamérica</i>	40.4	28.1	68.1	
<b>Europa</b>				
Bulgaria	4.1		4.1	
Grecia	0.21		0.21	
Hungría	0.24		0.24	
Rusia	634.9	544.2	1179.1	38
<i>Total de Europa</i>	639.4	544.2	1183.65	
<b>África</b>				
Gabón	77.1		77.1	2.5
Gana	5.99	9.1	15.09	
Costa de Marfil		1.4	1.4	
Marruecos	0.43		0.43	

Sudáfrica	716.5	708.0	1424.5	46
Alto Volta		9.1	9.1	
Zaire	3.08	1.0	4.08	
<i>Total de Africa</i>	803.1	728.6	1531.7	
<i>Asia</i>				
China	15.4	15.4	30.8	
India	25.4	10.9	36.3	
Japón	0.7		0.7	
Tailandia	1.2	2.5	3.7	
<i>Total de Asia</i>	42.7	28.8	71.5	
<i>Oceania</i>				
Australia	145.1	13.6	158.7	5
Fiji	0.07	0.27	0.34	
Nueva Zelanda	0.07		0.07	
<i>Total de Oceania</i>	145.24	13.87	159.11	
<i>Total mundial - Tierra<sup>d</sup></i>	1700	1400	3100	
<i>Total mundial - Nódulos marinos<sup>e</sup></i>		16000	16000	

a Referencia (100).

b Grado Comercial

c Baja Calidad

d Redondeado

e Estimado

A la fecha se han identificado y en algunos casos ya han sido encontradas reservas de minerales de manganeso de baja calidad principalmente en Sudamérica y Rusia. En los Estados Unidos se han encontrado minerales de manganeso sin valor comercial.

Otras reservas de manganeso de potencial importancia se encuentran en las profundidades del mar.

Se han encontrado nódulos de mineral en grandes áreas del fondo del mar. A profundidades de 4 a 6 km se han encontrado billones de nódulos (10<sup>9</sup>) los cuales se encuentran diseminados a través de todo el fondo del océano en concentraciones de más

de 100 000 toneladas métricas por kilómetro cuadrado. El contenido de metal en estos depósitos varía, encontrándose que los nódulos de mineral de gran calidad se encuentran al norte del océano pacífico.

En la siguiente tabla se muestra la distribución de los nódulos y sus contenidos de material:

Contenido de Metales Promedio de los Nódulos Oceánicos<sup>a</sup> (Porcentaje en Base seca)

LOCALIZACION	Mn	Fe	Ni	Cu	Co
<b>Atlántico Norte</b>					
Blake Plateau	14.5	13.7	0.50	0.08	0.42
Red Clay Region <sup>b</sup>	13.9		0.36	0.24	0.35
Mid-Atlantic ridge	13.5		0.39	0.14	0.36
<b>Atlántico Sur</b>					
	7.2		0.14	0.09	0.05
<b>Océano Indico</b>					
	16.3		0.54	0.20	0.26
<b>Pacífico Norte</b>					
Red Clay Regions	18.2	11.5	0.76	0.49	0.25
Silicious Ooze	24.6	8.2	1.28	1.16	0.23
<b>Pacífico Sur</b>					
Deep Clay Region	15.1		0.51	0.23	0.34
Submarine Highs	14.6		0.41	0.13	0.78

<sup>a</sup> Referencia (101)

<sup>b</sup> 1770 km al este de Florida

Basados en la tecnología y la economía actual el principal objetivo de los yacimientos marítimos se encuentra centrado en la obtención de níquel cobre y cobalto los cuales son de mayor importancia comercial que el manganeso. Además, a la fecha se continúan haciendo los estudios correspondientes para determinar si la extracción de minerales de manganeso, del océano, es económicamente rentable.

De cualquier forma en un futuro las grandes cantidades de manganeso que se encuentran depositadas en el fondo del mar serán sin duda de gran importancia(102).

En la siguiente tabla se muestran las composiciones genéricas de los depósitos marnos

### Análisis Promedio de los Nódulos de Manganeso en el Piso Oceánico.

ELEMENTO %	54MUESTRAS DEL PACIFICO			4MUESTRAS DEL ATLANTICO		
	Max	Min	Med	Max	Min	Med
Manganeso	50.1	8.2	24.2	21.5	12.0	16.3
Fierro	26.6	2.04	14.0	25.9	9.1	17.5
Cobalto	2.3	0.014	0.35	0.68	0.06	0.31
Níquel	2.0	0.16	0.99	0.54	0.31	0.42
Silicón	20.1	1.3	9.4	19.6	2.8	11.0
Aluminio	6.9	0.8	2.9	5.8	1.4	3.1
Sodio	4.7	1.5	2.6	3.5	1.4	2.3
Magnesio	2.4	1.0	1.7	2.4	1.4	1.7

### 5.6.3 Impurezas

Los minerales de manganeso contienen varias impurezas, principalmente óxidos como  $MnO_2$ , cantidades menores de carbonato de manganeso  $MnCO_3$ . Las impurezas que normalmente se encuentran en los minerales de manganeso se pueden clasificar en:

metales (fierro, cobre, zinc)

ganga (sílica, alumina, cal, magnesia)

materia volátil (agua, bióxido de carbono, materia orgánica)

no metales (sulfuros, fosfuros, arsénico)

(103)

En la tabla siguiente se muestran los porcentajes de impurezas en algunos minerales de manganeso:

MINERAL	Mn	MnO <sub>2</sub>	Fe	S	P	Cu	Pb	Co	Ni	SiO
Bementita	43.2	68.3	3.7	1.14	0.78	0.96	0.036	0.089	1.65	8.98
Braunita	66.6	89.7	0.54	2.68	0.024	0.63	0.98	0.014	0.091	2.58
Criptomelano	59.8	73.2	1.02	0.89	0.37	1.36	1.58	0.061	1.98	4.61
Franklinita	10.5	36.9	6.24	3.96	0.03	6.59	3.87	0.57	3.69	12.62
Husmanita	72.0	92.1	0.063	0.89	0.09	0.84	0.065	0.016	0.89	2.37
Manganita	62.5	84.5	0.65	2.15	0.068	0.73	1.12	0.01	0.12	2.11
Calcita mangánica	35.4	57.9	5.6	1.86	1.12	0.82	0.055	0.026	2.96	7.31
Psilomelano	51.7	70.8	0.99	0.74	0.45	2.33	1.71	0.032	1.80	5.44
Pirolusita	63.2	86.9	0.61	2.15	0.054	0.43	0.87	0.012	0.083	2.31
Rodocrosita	47.8	69.7	4.2	1.11	0.88	0.74	0.045	0.069	0.083	9.60
Rodonita	41.9	65.2	4.3	0.96	1.54	0.89	0.075	0.063	0.07	9.86
Mineral de fajo	Variable									

## 5.7 Métodos de producción de bióxido de manganeso

### 5.7.1 Panorama general

La fabricación de bióxido de manganeso puede llevarse a cabo mediante un proceso puramente químico o mediante métodos electroquímicos.

En la actualidad algunos tipos de bióxido de manganeso sintético se producen comercialmente para usos específicos destacando, como se sabe, en las baterías de celda seca, donde la principal y más importante fuente de bióxido de manganeso proviene del proceso electroquímico, el cual es el más importante en cuanto a volumen de producción y valor agregado a nivel mundial..

El bióxido de manganeso puede ser sintetizado mediante la oxidación de minerales de manganeso en sus menores estados de oxidación o mediante reducción de minerales de manganeso de alta valencia como por ejemplo:

-Oxidaciones químicas o electroquímicas de sales de manganeso (II)

- Descomposición térmica de  $Mn(NO_3)_2$  y  $MnCO_3$
- Hidrólisis de compuestos de manganeso(IV) como  $K_2MnCl_6$
- Descomposición de  $Mn^{3+}$ ,  $MnO_4^{3-}$  y  $MnO_4^{2-}$
- Reducción química o electroquímica de  $MnO_4^{2+}$  y  $MnO_4^-$
- Y descomposición térmica de permanganatos.

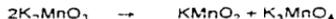
(104)

Para la fabricación del bióxido de manganeso, manganeso metálico u otros compuestos, el bióxido de manganeso presente en los minerales de forma natural, tiene que ser convertido a óxidos menores, específicamente a  $MnO$  o sales de manganeso (II).

En general el bióxido de manganeso pierde agua por deshidratación a 120 °C y oxígeno entre 500 y 600 °C para formar  $Mn_2O_3$ . La reducción del bióxido de manganeso del mineral utilizado como materia prima, se lleva a cabo generalmente entre 500 y 900 °C en un horno con una mezcla fina de polvo de  $MnO_2$  con carbón o aceite pesado en presencia de gases reductivos como monóxido de carbono o hidrógeno.

La reducción de manganeso (II) y su conversión a óxido para después obtener la sal deseada puede realizarse también en la fase líquida en un solo paso empleando ácidos con propiedades reductoras ej. con ácido clorhídrico se obtiene  $MnCl_2$  y  $Cl_2$ ; con ácido sulfúrico se obtiene  $MnSO_4$  y  $MnS_2O_6$  y con  $NO_2$  se obtiene  $Mn(NO_3)_2$

La oxidación hacia estados de valencia más altos toma lugar en los procesos de fusión de  $MnO_2$  y  $KOH$  con la formación de una sal de manganeso tetravalente la cual se ha identificado como:  $K_2MnO_3$ . Esta sal se descompone de forma espontánea conforme a la siguiente reacción:



Cualquiera de estos dos manganatos pueden ser oxidados. El  $K_2MnO_3$  es negro y tiene una densidad de 3.071 g/cm<sup>3</sup>. El manganato de algún metal alcalino es la materia prima para el bióxido de manganeso de tipo hidratado para aplicaciones en baterías de celda seca(105).

Las oxidaciones de minerales de manganeso para la obtención de bióxido de manganeso se pueden realizar con oxígeno, cuya fuente principal y más económica en la industria es el aire.

Para la realización de este tipo de oxidaciones con aire, se debe tener mucho cuidado ya que estas pueden involucrar consigo la contaminación del producto por ciertos microorganismos como *Padomicrobium Manganicum* o *Hyphomicrobium Manganoxydans*.

Para la realización de la oxidación química de  $Mn^{2+}$  con  $O_2$ , se recomienda trabajar en un intervalo de pH de 8.5 a 10 lo cual evita la formación de estos microorganismos debido a que el desarrollo de los mismos se obtiene en un intervalo de pH de 5.5 a 7.7. El descuido en el control del pH durante la reacción y la formación posterior de microorganismos en los minerales de manganeso, provocan generalmente el atascamiento posterior de los sistemas de tubería en los operaciones de bombeo y alimentación de electrólito al sistema(106).

### 5.7.2 Bióxido de manganeso químico

Además del bióxido de manganeso con calidad batería celda seca producido vía electrosíntesis se ha podido producir bióxido de manganeso vía química por un gran número de procesos químicos.

Los métodos orientados a la producción de bióxido de manganeso vía química incluyen:

- La oxidación de las sales de Manganeso (II), u óxidos de manganeso
- La reducción de permanganatos
- La descomposición térmica de nitratos de manganeso (II)
- La descomposición térmica y oxidación de carbonato de manganeso.
- La oxidación de soluciones de sales de manganeso con cloratos
- La oxidación con aire de  $Mn-NH_4$ -carbarnato seguido de una densificación
- El tratamiento de bióxido de manganeso con hidróxido de sodio a 500 °C
- La conversión de o-tolueno sulfonamida a sacanna con permanganato de potasio (107)

Como se puede observar existen muchas técnicas para producir bióxido de manganeso vía química, pero son pocas las que son económicamente viables para su producción a gran escala.

En la actualidad las principales formas de producción de bióxido de manganeso vía puramente química se realizan mediante los siguientes procesos:

-A partir de una reducción de permanganato

-Por descomposición térmica de alguna sal de manganeso, como  $MnCO_3$  o  $Mn(NO_3)_2$  bajo condiciones de oxidación, seguido si es necesario de una oxidación en la fase líquida.

#### 5.7.2.1 Proceso de permanganato

Cuando el permanganato de potasio se utiliza en oxidaciones orgánicas, como en la conversión de o-toluensulfonamida a sacanna, se genera un subproducto el cual es precisamente bióxido de manganeso.

Los bióxidos de manganeso obtenidos mediante la reducción de permanganato se conocen comúnmente con el nombre de manganitos. Estos corresponden a el isómero de  $MnO_2$  de la forma  $\delta$  y actualmente deben ser considerados como una combinación de sales de hidruros de bióxido de manganeso y bases de cationes de varios metales (ej.  $K_2O \cdot 4 MnO_2$ ), donde la porción de metal se intercambia mediante vanas condiciones.

Estos manganitos (en la actualidad son manganatos alcalinos (IV)) se obtienen comúnmente como subproductos de la oxidación comercial de permanganato, pero también pueden ser sintetizados mediante una reducción directa de permanganato(108).

Un ejemplo de lo anterior se muestra mediante la siguiente reacción:



##### 5.7.2.1.1 Bióxido de manganeso hidratado o activo

También es de importancia el manganito hidratado mejor conocido como bióxido de manganeso activo, el cual se utiliza en síntesis orgánicas bajo condiciones no acuosas y neutrales.

En la actualidad se encuentran disponibles muchos métodos para la preparación del bióxido de manganeso activo. Muchas de estos involucran la oxidación de alguna sal de  $Mn^{2+}$  con  $KMnO_4$  donde también se utilizan como oxidantes el  $NaClO_3$  u  $O_3$ .

De forma general para obtener un bióxido de manganeso hidrato con una alta calidad, se deben eliminar las cantidades excesivas de adherente y productos alcalinos que contiene el mineral utilizado como materia prima, mediante el tratamiento del mismo con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico y después con  $MnSO_4$ .

Posteriormente se hace un tratamiento con una solución de  $KMnO_4$  para convertir mediante intercambio iónico al manganeso en  $MnO_2$ .

El producto se lava y se seca a baja temperatura, teniendo cuidado en evitar una indeseable pérdida de agua de hidratación.

En un proceso típico una solución de sulfato de manganeso (151 g/2.87 L) se adiciona con agitación a una solución de permanganato de potasio (150 g/2 L) y la suspensión resultante de  $MnO_2$  acuosa se agita a 60 °C por espacio de 1 hora. Después de la filtración y el lavado, el precipitado se seca a un peso constante a 60 °C. Estas condiciones provocan un bajo porcentaje de cristalización del precipitado de  $MnO_2$ , pero una forma y muy reactiva.

Este es un oxidante específico, el cual tiene muchos usos incluyendo reacciones de deshidrogenación (ej. la preparación de aldehídos insaturados y cetonas a partir de alcoholes insaturados) y acoplamiento.

El bióxido de manganeso hidratado, es el más activo de los bióxidos de manganeso sintéticos que se pueden encontrar en el mercado, este se aplica comúnmente en una pequeña proporción en una mezcla de minerales nativos (10 % hidratado y 90 % mineral nativo).

Hacia finales de la década de los sesentas los manganitos fueron de gran importancia en la fabricación de celdas secas debido a su alto poder despolarizante, pero debido a algunas características indeseables del producto como: su disponibilidad limitada, su poca uniformidad, y baja densidad de masa (no recomendable para celdas miniatura) han sido gradualmente desplazados por otros productos sintéticos, particularmente por el bióxido de manganeso obtenido vía electrosíntesis.

Los manganitos fabricados para este propósito se produjeron y vendieron en Europa con los nombres de marca de Manganito y Permanox(109).

#### 5.7.2.2 Proceso de nitratos de manganeso

Otro bióxido de manganeso comercial obtenido vía química es el bióxido de manganeso altamente puro (99.5 % en peso de  $MnO_2$ ) el cual se utiliza en la fabricación de óxidos de manganeso de baja valencia de una alta pureza, como el caso de los ferromos, (magnéticos cerámicos) y transistores para la industria electrónica. Este proceso comercial se basa en la descomposición térmica de nitrato de manganeso donde de forma general se tiene la siguiente reacción:



En un procedimiento típico, el pH de una solución acuosa de nitrato de manganeso impura se ajusta a un valor de 4 a 5.5, provocando que los contaminantes como aluminio se precipiten en forma de hidróxidos. La solución se calienta de 90 a 100 °C y se filtra para pasar a la siguiente etapa.

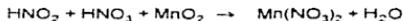
Después de que el filtrado llega a una concentración de 55 % en peso, se mezcla con un bióxido de manganeso previamente fabricado y se descompone la mezcla térmicamente a una temperatura de alrededor de 140 °C en un reactor bien agitado con calentamiento externo.

La descomposición del  $Mn(NO_3)_2$  se controla para operar en un intervalo de velocidad de 0.24 a 0.60 kg  $MnO_2$ /Ldía

El  $NO_2$  que se genera en la reacción de descomposición se reacciona con agua, con lo cual se forman ácido nitroso y ácido nítrico.



Esta mezcla de ácidos se utiliza después para convertir nuevo bióxido de manganeso mineral en  $Mn(NO_3)_2$  mediante las siguientes reacciones:



El  $\beta$ -bióxido de manganeso que se genera en el paso de la descomposición térmica, se precipita en el fondo del reactor, se filtra y se seca, al término de lo cual su pureza es de aproximadamente 99.5 %.

Para la recuperación de importantes cantidades de manganeso se ha propuesto, una generación intermediana de nitrato de manganeso seguida de su descomposición térmica a bióxido de manganeso a partir de minerales de baja calidad y para la extracción selectiva de ciertos metales como cobre, níquel, cobalto y manganeso de los nódulos marinos(110-111).

A continuación se muestra el diagrama de bloques del proceso:

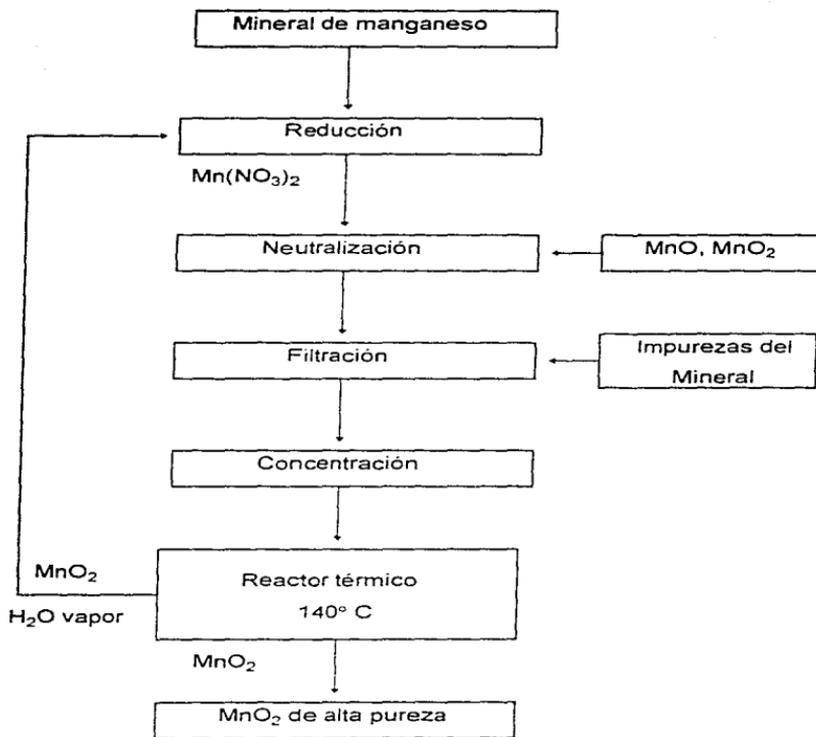


Figura 6. Diagrama de bloques para la fabricación de dióxido de manganeso mediante nitrato de manganeso

### 5.7.2.3 Proceso Sedema mediante carbonato de manganeso

En un proceso diferente, un polvo fino de mineral de bióxido de manganeso se reduce a bióxido de manganeso (II).

El producto fabricado mediante este proceso es fabricado por Sedema S.A. en Bélgica.

El primer paso en el proceso de producción es la reducción de  $MnO_2$  del mineral de manganeso para convertirlo en  $MnO$  utilizando aceite combustible pesado para obtener una temperatura de 900 °C.

Después de esta operación el  $MnO$  obtenido se trata con ácido sulfúrico para formar sulfato de manganeso (II).

El siguiente paso consiste en una neutralización, la cual se debe llevar a cabo de forma muy cuidadosa, con  $MnO$  para precipitar las impurezas de metales pesados como: hierro, aluminio, níquel o cobalto. Esta neutralización se lleva a cabo a un pH de 4 a 6, donde los sólidos se eliminan mediante un espesor.

La solución de sulfato de manganeso (II) ( $MnSO_4$ ) obtenida se trata después con carbonato de amonio (mediante la adición simultánea de  $NH_3$  y  $CO_2$ ) para precipitar carbonato de manganeso (II) y sulfato de amonio, los cuales son generados como subproductos.

El carbonato de manganeso obtenido se filtra se seca y se homenea en contacto con aire a una temperatura aproximada de 450 °C. Estas condiciones proporcionan una conversión del 80 % a  $MnO_2$ , mediante la siguiente reacción:



Mediante este proceso se puede obtener un óxido de manganeso de alta calidad con una composición final de óxido de manganeso no convertido de aproximadamente  $MnO_{1,85-1,85}$ .

Para poder llegar a una oxidación completa a  $MnO_2$  se lleva a cabo un tratamiento posterior con  $NaClO_3$  en presencia de ácido sulfúrico. Mediante la siguiente reacción:



Sedema ha introducido recientemente un avance en su proceso con el fin de aumentar su producción en la cual el  $MnO_2$  se transforma directamente en  $Mn(NO_3)_2$  mediante una reacción con óxidos nítricos.

El procedimiento es similar al del primer paso al de la obtención de bióxido de manganeso altamente puro descrito con anterioridad, donde la solución de  $Mn(NO_3)_2$  que se obtenía era tratada con carbonato de amonio para obtener carbonato de manganeso y nitrato de amonio.

Sedema en Bélgica fabrica bióxido de manganeso químico con una escala aproximada de 20 000 t/a y lo vende bajo los nombres de Faradiser M (para celdas de Leclanché y de magnesio) y Faradiser WSZ (para baterías de cloruro de zinc). La composición química de los dos productos es prácticamente idéntica: 90 % en peso de  $MnO_2$  (primordialmente de el isómero  $\gamma$ ), 2% en peso de agua, más o menos un pequeño porcentaje de óxidos de manganeso de baja valencia. Trazas de impurezas críticas (Co, Ni, Cu, Mo) se mantienen abajo de 0.001% en peso.

Los tipos M y WSZ difieren entre sí en algunas propiedades físicas como el área superficial y la densidad. Los tamaños de partícula típicos son 80 % < 44  $\mu m$  para el tipo M y de 85 % < 44  $\mu m$  para el tipo WSZ.

Estos productos poseen excelentes propiedades electroquímicas así como una magnífica porosidad. Cuando se agregan a minerales nativos tienen un efecto sinérgico e.j. la capacidad de batería de la mezcla excede las capacidades individuales de los componentes.

El Faradiser M es usado para producir baterías de magnesio cuya aplicación es puramente militar y en la construcción de celdas de Leclanché (carbón-zinc) para el mercado de consumo general. El Faradiser M, es menos hidratado que el bióxido de manganeso hidratado (descrito en el punto 5.7.2.1.1), por lo cual su actividad es un poco más baja, pero es más consistente en su composición y desempeño (112-114).

En la página siguiente se puede observar el diagrama de flujo del proceso

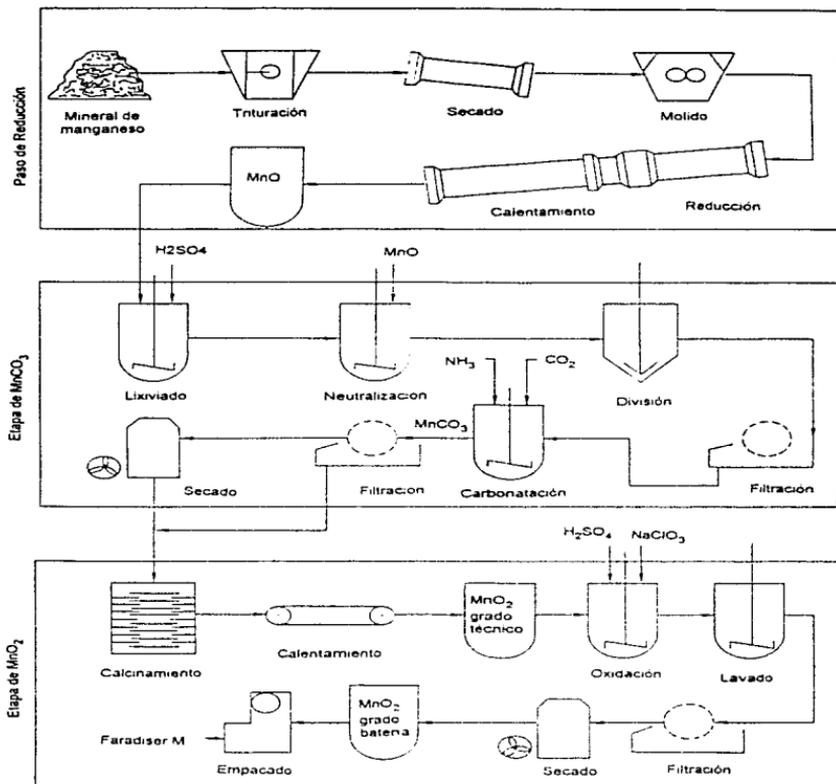


Figura 7. Diagrama de flujo para la manufactura de bióxido de manganeso de acuerdo al proceso de Sedema.

#### 5.7.2.4 Mineral nativo activado

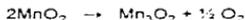
Existen también minerales con un alto contenido de bióxido de manganeso pero con una actividad de batería nula o muy pobre.

La actividad electroquímica o de batería del bióxido de manganeso se obtiene a partir de una favorable combinación de cada uno de los factores como lo son la estructura cristalina, área superficial, porosidad y pureza química.

La actividad de la batería no es fácil de predecir y el único camino real para poder establecer esta propiedad consiste en desarrollar pruebas en campo con las baterías.

Un tipo importante es el llamado mineral de manganeso activado, el cual en la actualidad es un producto sintético. La materia prima para la fabricación de mineral nativo activado es un mineral nativo de bióxido de manganeso de muy alta calidad con un contenido mínimo de  $MnO_2$  de 80% en peso. El objetivo de este proceso químico de activación es la de eliminar las partículas que se encuentran en la capa de la superficie del mineral y crear una capa más químicamente activa.

Para este propósito, el bióxido de manganeso se reduce primero a  $Mn_2O_3$  térmicamente mediante calentamiento a una temperatura de 600 a 800 °C con aire o a 300 °C en presencia de un agente reductor (cal pulvenzada o gas natural).



Inmediatamente después la masa reducida se trata con ácido sulfúrico caliente descomponiendo el  $Mn_2O_3$  en un altamente activo  $\gamma$ - $MnO_2$  y sulfato de manganeso conforme a la siguiente reacción:



Esta última reacción es una descomposición del manganeso trivalente orientado directamente hacia la actividad de batería  $\gamma$ - $MnO_2$ .

El recién formado  $\gamma$ - $MnO_2$  cubrirá la superficie de las partículas de la fase sólida, mientras que el  $MnSO_4$  obtenido como subproducto se separa mediante un lixiviado con agua.

La gran mayoría de las impureza también se disuelven y se separan también en esta fase.

El residuo del paso de tratamiento ácido se filtra y la torta se lava cuidadosamente y se seca con una temperatura controlada.

El mineral de manganeso activado es un poco menos efectivo como despolarizador que el bióxido de manganeso obtenido vía electrosíntesis o el bióxido de manganeso obtenido vía proceso químico.

Sin embargo este producto se sigue fabricando en Francia por Les Piles Wonder a un ritmo de producción de varias toneladas por año, comercializadas a nivel mundial bajo los nombres de Philodino y Ergogeno(115).

### 5.7.3 Bióxido de manganeso electrolítico

La principal y más importante fuente para la obtención de un bióxido de manganeso activo de muy alta calidad para baterías se obtiene mediante un proceso de electrosíntesis de bióxido de manganeso.

La primera oxidación anódica de una sal de  $Mn^{2+}$  a bióxido de manganeso tuvo lugar en 1830 pero sus aplicaciones como despolarizador y su fabricación vía electroquímica orientados a la fabricación de baterías de celda seca no fue reconocida sino hasta 1918.

La primera patente en la fabricación del bióxido de manganeso vía electroquímica para la fabricación de baterías ocurrió en 1929 en Japón. La producción industrial en Japón al igual que en los Estados Unidos comenzó en 1930.

La segunda guerra mundial creó una especial necesidad por obtener baterías militares de muy alto desempeño lo cual impulsó la producción industrial del proceso electroquímico de obtención de bióxido de manganeso a gran escala.

Aproximadamente en el año de 1952 la industria japonesa había perfeccionado su propia tecnología tanto en su alcance como en la aplicación en celdas secas fabricadas con bióxido de manganeso electrolítico las cuales doblaron y triplicaron las celdas producidas en aquel entonces con minerales nativos.

Desde aquellos años y hasta nuestros días los japoneses se han mantenido a la punta de este campo de la industria(116).

### 5.7.3.1 Características

El bióxido de manganeso fabricado electroquímicamente es un polvo negro cuya composición típica es de 91% en peso de  $MnO_2$  (principalmente de el isómero- $\epsilon$  hexagonal), 3.5% en peso de humedad, alrededor de 1.3% en peso de sulfato, menos de 0.02% en peso de fierro y Na, concentración residual muy baja de metales como plomo, cobre y cobalto (<0.001% en peso). El bióxido de manganeso electroquímico es un bióxido de manganeso cuya concentración no corresponde a la estequiometría de  $MnO_2$  su contenido en óxidos es de 2 a 5 % menor y su cantidad de agua es de 3 a 5 % mayor. El balance y estabilidad del material se debe en gran parte a la presencia de óxidos de manganeso de baja valencia.

La verdadera densidad del bióxido de manganeso electroquímico se encuentra en un intervalo de 4.0 a 4.3 g/cm<sup>3</sup> y su densidad de masa es de 1.7 a 2.5 g/cm<sup>3</sup>.

El área superficial BET es de 40 - 50 m<sup>2</sup>/g con un tamaño de partícula de 74  $\mu m$  (malla <200).

De acuerdo a estudios recientes, la principal estructura cristalina es la que corresponde a el isómero  $\epsilon$ , anteriormente se consideraba que la estructura predominante era el isómero  $\gamma$ (117).

El sobresaliente desempeño del bióxido de manganeso electrolítico como despolarizador (especialmente en celdas alcalinas de alto desempeño) es el resultado de sus singulares propiedades de estado sólido (las cuales permiten el libre transporte de protones a través de la celda) y la virtual ausencia de elementos que pudieran propiciar corrosión del metal de zinc.

Una muy remarcable característica del bióxido de manganeso electroquímico es su habilidad para funcionar como un excelente electrodo de oxígeno de estado sólido en baterías de celda seca, en un amplio intervalo de condiciones de descarga.

En la tabla siguiente se muestran las especificaciones deseables en el mercado del producto terminado.

Bióxido de manganeso, %	90 min
Humedad, %	3.0 max
HCl insoluble, %	1.0 max
Hierro, %	0.05 max
Plomo, %	0.01 max
Cobre, %	0.002 max
Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), %	1.5 max
pH	5.0 - 8.0
Análisis de granulometría	
(base húmeda)	
- malla 100	100 %
- malla 200	90 - 95 %
- malla 320	65 - 75 %

(118)

### 5.7.3.2 Proceso

El bióxido de manganeso obtenido vía electrosíntesis es el bióxido de manganeso más importante obtenido sintéticamente por lo cual se le ha considerado en la actualidad como un nuevo "commodity".

Prácticamente todo el bióxido de manganeso producido electroquímicamente se utiliza en la fabricación de celdas secas y materiales electrónicos como ferritos.

La gran mayoría del bióxido de manganeso electrolítico se produce mediante minerales de bióxido de manganeso extraídos de Sudáfrica, Brasil, Estados Unidos, Australia, Rusia o México.

El bióxido de manganeso electrolítico es producido generalmente mediante una mineral de pirolusita de alto grado de manganeso (50% como mínimo).

También se pueden utilizar como fuente de manganeso los minerales que contienen carbonato de manganeso si se tiene disponibilidad de ellos.

El utilizar este tipo de mineral ofrece como ventaja principal que no requiere la reducción y disolución del manganeso.

De forma general los procesos de obtención de bióxido de manganeso en todo el mundo consideran las siguientes operaciones unitarias relacionadas con el proceso de electrosíntesis:

- Reducción de los minerales de bióxido de manganeso
- Lixiviación del manganeso reducido con ácido sulfúrico
- Purificación de la solución de sulfato de manganeso
- Deposición del bióxido de manganeso en una celda electrolítica
- Trituración y neutralización del bióxido de manganeso obtenido en la síntesis
- Secado y empaquetado del producto terminado

(119)

La producción de bióxido de manganeso electrolítico comienza generalmente a partir de los minerales que contienen bióxido de manganeso. Alrededor del mundo la principal materia prima para el proceso electroquímico es el mineral de pirolusita.

El primer paso durante el proceso consiste en la reducción del bióxido de manganeso del mineral a MnO, mediante calcinamiento en un horno rotatorio o en un calcinador de estacas el cual puede utilizar carbón, combustible o gas natural como agentes reductores mediante la siguiente reacción:



Durante el proceso de reducción, alrededor del 95 al 97% del bióxido de manganeso, se reduce a la forma soluble. La temperatura durante la reducción se encuentra en un intervalo de 800 a 900 °C, dependiendo del agente reductor y del equipo utilizado.

El mineral reducido (calcinado) se humedece y tritura en pequeñas partículas en un molino de bolas para asegurar un correcto lixiviado con la solución de ácido sulfúrico en la siguiente etapa del proceso

Si la materia prima es rodocrosita (carbonato de manganeso como en Japon), únicamente se necesitará el paso de lixiviación con ácido sulfúrico. Evitando de esta forma el paso de reducción a MnO en los hornos.

El MnO obtenido como residuo del molino de bolas es lixiviado con ácido sulfúrico para formar una solución de sulfato de manganeso (11).

La operación de lixiviación puede ser de tipo continuo o por etapas. En un proceso continuo el lixiviado se realiza con el ácido sulfúrico proveniente de las celdas del proceso añadiendo ácido al 98 % para aumentar la concentración.

Dependiendo del tamaño de la planta, la operación de lixiviación se lleva a cabo en dos o tres tanques de lixiviación agitados en serie a temperatura de hasta 60 °C

El pH en el primer tanque de lixiviado varía de entre 2 a 3.5. El pH en el último tanque de lixiviado se encuentra en un intervalo de entre 5 y 6

Mediante el control del pH, la temperatura y la concentración de fierro durante la operación de lixiviación, es posible eliminar iones potasio de la solución precipitándolo en la forma de jarosita.

La reacción en el proceso de lixiviado corresponde a:



Una vez que la lixiviación se ha completado, los residuos de sulfato de manganeso son enviados a un divisor donde los sólidos son depositados y la solución clara de sulfato de manganeso se envía a un proceso de purificación y neutralización con hidróxido de calcio en un intervalo de pH de 4 a 6

Los sólidos (mineral insoluble) que proviene del divisor son filtrados, en un filtro de tambor o de cinturón, lavados y recirculados al proceso de lixiviación. Los licores del filtro se recirculan al divisor.

Dependiendo de los materiales de construcción del equipo, la solución purificada proveniente del espesor puede ser neutralizada a un pH de 7 con hidroxido de calcio.

Debido a que el proceso es un circuito cerrado no es recomendable agregar hidróxido de sodio o hidróxido de amonio para la neutralización ya que los iones de sodio o amonio se podrían incrementar durante el circuito y afectarían las características finales de el bióxido de manganeso producido en la celda electroquímica

La solución de sulfato de manganeso claro, proveniente del divisor se envía a una unidad de sulfurado para eliminar los sulfuros y los metales pesados como cobre, níquel, cobalto y fierro. La eliminación de los sulfuros en esta etapa, se lleva a cabo precipitándolos mediante la adición de sulfuro de hidrógeno o sulfuro de bano.

Los metales pesados se precipitan ajustando el pH de la solución de sulfato de manganeso. Este pH se encuentra en un intervalo de 5.5 a 5.6 dependiendo de las impurezas contenidas en la solución.

El desecho del tanque de sulfurado se envía a un divisor. Los sólidos del divisor de desulfurado son filtrados, lavados y desechados del sistema mientras que los licores se recirculan al divisor. Debido a los pequeños volúmenes de sólidos depositados en el divisor, generalmente se utiliza un filtro de hoja.

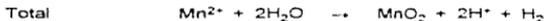
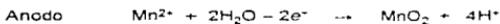
Los licores provenientes del divisor de desulfurado con pH de más ó menos 7, con una concentración de aproximadamente 70 - 150 g/L de  $MnSO_4$  y 50 - 100 g/L de  $H_2SO_4$ , son enviados a través de un filtro de pulimento a un tanque de almacenamiento para posteriormente utilizarse como alimentación a las celdas del proceso electroлитico.

Durante el proceso electroлитico la reacción general dentro de la celda corresponde a:



Donde como se puede observar se produce el bióxido de manganeso y ácido sulfúrico, el cual se recircula a la etapa de lixiviado con lo cual se cierra el ciclo de producción.

Las reacciones específicas anódica y catódica para la solución de sulfato de manganeso durante el proceso de electrolysis, se representan de la siguiente forma:



Para el comienzo de la reacción electrolytica se han propuesto varios mecanismos de reacción, partiendo de que la deposición de bióxido de manganeso de la solución contiene cationes de manganeso en el ánodo los cuales no pueden ser considerados como un proceso electroquímico primario.

Se considera inicialmente que se forma el ion  $Mn^{3+}$  en el ánodo a partir del cual se forma el bióxido de manganeso mediante la siguiente descomposición:



En algunas ocasiones ha sido sugerido que el producto de la primera oxidación pueda ser el ion peroxodisulfato el cual oxida después al ion  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{MnO}_2$ .

Otro mecanismo propuesto involucra la generación inicial del ion  $\text{MnO}^+$  en el ánodo, el cual reacciona con el ion  $\text{Mn}^{2+}$  para producir el ion  $\text{Mn}^{3+}$ .

En el ánodo se deposita el dióxido de manganeso mientras que en el cátodo se genera ácido sulfúrico el cual se recircula en el lixiviado ya sea de  $\text{MnO}$  si la materia prima es pirolusita o de  $\text{MnCO}_3$  si la materia prima es rodocrosita. También en el cátodo se libera hidrógeno, el cual se libera de la celda. Este hidrógeno liberado actúa también como gas inerte promoviendo circulación en la celda y ayudando a una mejor transferencia de masa.

La celda se cubre con aceite o cera para conservar calor y disminuir las pérdidas de vapores y ácidos en forma de niebla que se lleva el hidrogeno durante el proceso

El principal subproducto en el ánodo es oxígeno, el cual puede ser muy insignificante si la concentración del ácido sulfúrico en el electrolito es alta. Aunque la evolución de  $\text{O}_2$  y la generación de  $\text{Mn}^{3+}$  ha sido identificada de los dos lados de las reacciones, la eficiencia de la corriente en el ánodo es un poco mas elevada y oscila entre 85 a 95 %.

Uno de los principales problemas en el proceso del dióxido de manganeso producido electroquímicamente, es que generalmente se puede pasivar el ánodo debido a la formación de depósitos del mismo dióxido, por lo cual muchas veces el proceso debe ser interrumpido para extraer los platos, desarmarlos y extraer los ánodos de la celda para eliminar los depósitos. La eliminación de los depósitos de los ánodos requiere de un laboriosa operación. Una vez realizada la eliminación de los depósitos el plato debe ser armado nuevamente para ser introducido otra vez a la celda y continuar con la electrólisis. En la actualidad un gran número de patentes se han registrado en las cuales se plantea precipitar el  $\text{MnO}_2$ , el cual se pueda colectar en el fondo de la celda donde se pueda eliminar sin la necesidad de interrumpir el proceso de electrosíntesis.

(120-124)

En la siguiente figura se muestran los pasos que sigue el proceso electroquímico de fabricación de dióxido de manganeso:

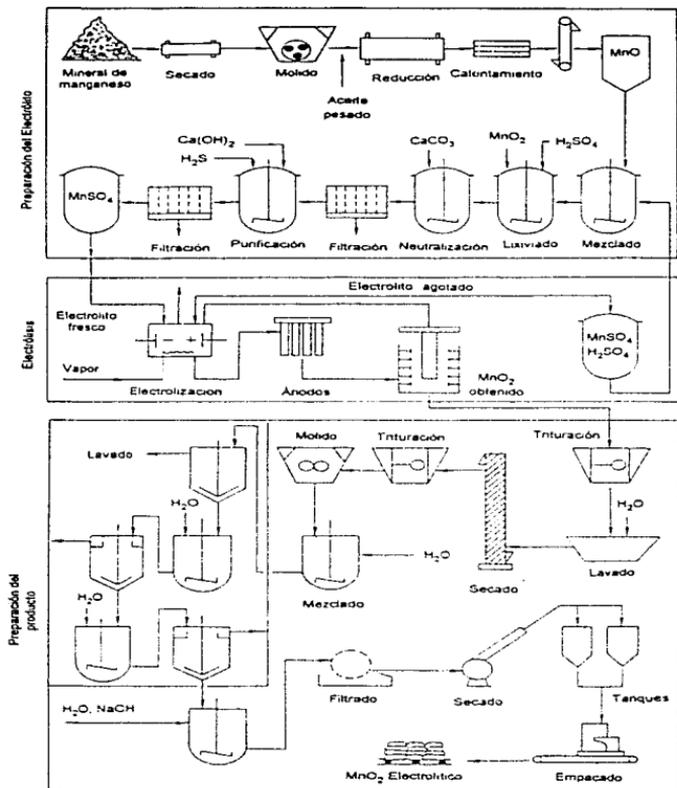


Figura 8. Diagrama de flujo para la fabricación de dióxido de manganeso electroquímico de acuerdo al proceso utilizado por Tekkosa en Grecia

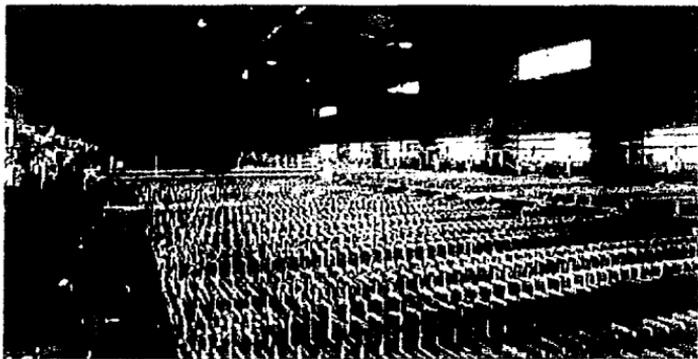


Figura 9. Fotografía de la planta de fabricación de baterías de manganeso en el extranjero de Teksontsorg (China).

### 5.7.3.3 Preparación del electrolito

#### 5.7.3.3.1 A partir de rodocrosita ( $MnCO_3$ )

Este proceso se practica primeramente en Japón utilizando un material que contiene aproximadamente 20 a 25% de manganeso con un tamaño de partícula de 150  $\mu m$  (maya-100).

La materia prima se trata con ácido sulfúrico con una concentración de alrededor de 100 a 150 gr. de  $H_2SO_4$  a una temperatura de 80 a 90  $^{\circ}C$ . La principal reacción que ocurre en este proceso es:



Un porcentaje pequeño de polvo fino de  $MnO_2$  se agrega a la mezcla de reacción para oxidar el hierro divalente.

El pH de los residuos se ajusta de 4 a 6 con  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  o  $\text{CaCO}_3$ , lo cual provoca la precipitación de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  y también de impurezas menores como Pb, Ni y Co. Mucho del Ca separado como  $\text{CaSO}_4$  se logra después del calentamiento.

Los sólidos se eliminan mediante filtración y el filtrado se añade a una celda de licores, desplazando a un volumen equivalente al del electrolito el cual se regenera con  $\text{MnCO}_3$ . La composición del electrolito se mantiene al rededor de 80 a 150 g/L  $\text{MnSO}_4$  y de 50 a 100 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En Japón durante la década de los sesentas se patentó un proceso de disolución continuo, el cual se utiliza hasta la fecha. El diagrama de flujo que se muestra en la siguiente figura muestra los pasos que involucran la fabricación del óxido de manganeso electroquímico para minerales de manganeso partiendo de rodocrosita(125).

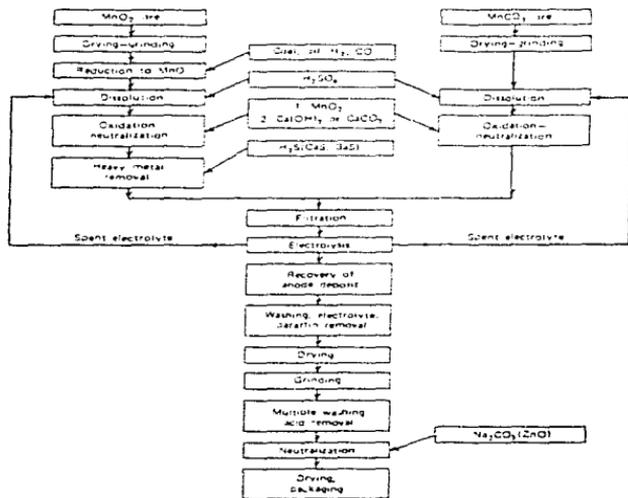


Fig.10. Diagrama de bloques para la obtención de óxido de manganeso mediante rodocrosita

#### 5.7.3.3.2 A partir de pirolusita

El  $MnO_2$  contenido en el mineral se reduce a  $MnO$  mediante agentes reductores como carbón pulverizado, aceite pesado, gas natural o hidrógeno en hornos rotatorios o en un calcinador de estacas a una temperatura de entre 700 a 900 °C.

El control que se tiene de la temperatura durante esta etapa permite que se reduzca el  $MnO_2$  en vez del  $Fe_2O_3$  ya que ambos productos se encuentran en el mineral en forma abundante.

Después de la reducción la mezcla sólida se deja enfriar por debajo de los 100 °C en una atmósfera inerte o reductora, para prevenir la reoxidación espontánea del  $MnO$ . El paso siguiente consiste en lixiviar el material con  $H_2SO_4$  lo cual prácticamente es igual que en el proceso descrito arriba para la rodocrosita excepto en que los minerales que contienen  $MnO_2$  poseen muchas más impurezas metálicas pesadas por lo que se tiene que agregar un paso de purificación adicional con  $H_2S$  o  $CaS$ .

Cuando se parte de materia prima que no es propiamente pirolusita y su contenido de  $MnO_2$  es menor al 10 % se debe hacer una mezcla con minerales con no menos de 75 % de  $MnO_2$  los cuales aumentan la concentración de  $MnO_2$  pero aumentan considerablemente los costos de producción. Es por esto que se prefiere trabajar de antemano con materia prima de alta calidad(126).

#### 5.7.3.4 Electrólisis

La electrólisis se lleva a cabo a una temperatura de entre 90 a 95 °C y durante la electrólisis la concentración de  $MnSO_4$  disminuye mientras que la concentración de  $H_2SO_4$  aumenta.

Para minimizar las pérdidas de calor y evaporación una capa fina de aceite o parafina se flota sobre la superficie del electrólito.

En uno de los modos de operación, el electrólito se recircula dentro de la celda a razón del 3% del volumen total por minuto, donde la solución generalmente se introduce en el fondo de la celda.

El electrolito se rellena cada una o dos horas mediante el vaciado de aproximadamente 10 a 20 % del volumen total del electrolito para su tratamiento con  $MnCO_3$  o  $MnO$ . La solución rellena se filtra y se introduce al ciclo electrolítico nuevamente.

En un procedimiento alternativo, el electrolito se bombea a través de la celda en una proporción tal que la concentración de salida es de 50 g/L  $MnSO_4$  y 67 g/L  $H_2SO_4$ . Este electrolito gastado se mezcla con partes equivalentes de una solución fresca que contiene 150 g/L de  $MnSO_4$  y la mezcla se regresa al proceso de electrolisis.

La electrólisis se lleva a cabo generalmente por varios días y termina cuando la capa de bióxido de manganeso depositada en el ánodo adquiere el espesor deseado, el cual es generalmente del orden de 1 a 3 o 6 a 8 mm(127).

### 5.7.3.5 Construcción de la celda

No existen celdas estándar para el proceso electroquímico de fabricación de bióxido de manganeso. Cada fabricante ha diseñado y construido sus propias celdas las cuales reflejan o representan su situación geográfica y la capacidad de la planta.

En la planta de Kerr-McGee Chemical Corp. En Henderson Nevada. Las celdas antiguas de acero del proceso se han reemplazado por celdas de magnesio.

Por lo general en los procesos de obtención de bióxido de manganeso por la vía de electrosíntesis los ánodos son de grafito, plomo o titanio. Los cátodos pueden ser de grafito, cobre o plomo.

Las celdas son comúnmente cubas rectangulares de acero u otros materiales generalmente abiertas a la atmósfera, estas cubas se cubren de un material anticorrosivo, generalmente no conductor, como son el caso de las fibras plásticas reforzadas, el caucho, concreto o ladrillos a prueba de ácidos(128).

Existen algunos diseños de celdas poco usados las cuales se encuentran tapadas y selladas, estas celdas se encuentran provistas con discos de ruptura para seguridad.

#### 5.7.3.5.1 Los electrodos

Los electrodos son platos planos, barras cilíndricas o tubos, los ánodos deben tener la capacidad de ser eliminados con facilidad para la eliminación de los depósitos de bióxido de manganeso.

Debido a la baja densidad de corriente (0.5 a 1.0 A/dm<sup>2</sup>) que se requiere para poder tener un proceso de obtención de bióxido de manganeso via electroquímica de gran calidad, el área de los ánodos es muy grande.

La relación efectiva que debe existir entre el área del ánodo y el área del cátodo es de aproximadamente 3 a 1 y el espacio entre ánodo y cátodo debe estar en un intervalo de 25 a 50 mm.

El proceso electroquímico se lleva a cabo con ánodos de plato de hasta 5 a 30 mm de espesor.

#### *Ánodos de grafito*

En la mayoría de los procesos a nivel mundial los ánodos generalmente son de grafito los cuales soportan una gran densidad de corriente sin pasivación, pero están sujetos a un ataque corrosivo gradual lo cual va provocando una pérdida paulatina de la resistencia mecánica del mismo.

Los ánodos de grafito duran trabajando bien al rededor de 300 días de operación antes de que se rompan en el paso de eliminación del producto. Las principales desventajas de los ánodos de grafito es que no se conoce con precisión su tiempo de vida media.

Existen también otro tipo de electrodos, donde los más utilizados aparte de los de grafito son los de plomo de alta densidad o titanio.

#### *Ánodos de plomo*

El plomo, (especialmente plomo denso, con un contenido de 3 a 8 % de Sb), se emplea frecuentemente como un material de ánodo para estos procesos. Los ánodos de plomo se utilizan aproximadamente de 3 mm de espesor.

A altas densidades de corriente se lleva a cabo una corrosión en el metal, provocando una contaminación por plomo en la celda. Mas del 0.2 % de plomo se considera dañino para el proceso debido a que acorta la vida de anaquel de las baterías. Posee la ventaja de que una deformación del electrodo de plomo puede ser reparada o remplazada de manera sencilla. Los ánodos de plomo por el contrario promueven una contaminación indeseable en el proceso.

### *Anodos de titanio*

La tendencia moderna en esta rama es utilizar ánodos de titanio, los cuales son más estables mecánica y químicamente y no producen problemas de contaminación en el producto. Con respecto a la estabilidad química, el titanio es el material ideal para los ánodos, principalmente porque es un material que a diferencia del grafito o el plomo permite un mejor desempeño de los sistemas automáticos de extracción de los ánodos para la eliminación del producto.

Los ánodos de titanio tienen una vida media garantizada de varios años, el inconveniente principal de estos ánodos es su alto costo. Además que tienden a pasivarse si no se tiene un buen control de la densidad de corriente y la concentración de  $H_2SO_4$ .

Una de las grandes limitantes en el uso de ánodos de titanio es que se forma una capa pasivada en toda la superficie del electrodo donde la densidad de corriente es  $80 - 90 A/m^2$ , pero este problema tiene solución agregando al electrolito una mezcla de polvo fino de óxidos de manganeso ( $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ).

Se puede implementar un mejor desempeño mediante la aplicación de revestimientos de ciertos metales en los ánodos, ej. una pequeña capa de TiC en la superficie del ánodo de un espesor de 5 a 10  $\mu m$  de espesor. Es de esta forma que este tipo de electrodos pueden disminuir el voltaje de la celda de 1.8 a 1.9 V y dar rendimientos de corriente de 97 a 99 %.

El tamaño de una celda industrial para la fabricación de dióxido de manganeso puede contener hasta 44 unidades de ánodos, cada uno comprimiendo cinco electrodos de grafito de plato de 25 mm de espesor, 175 mm de ancho y 110 mm de largo.

Muchos de los recientes avances económicos relacionados con la producción de dióxido de manganeso vía electrosíntesis se encuentran relacionados con los avances tecnológicos en la celda electrolítica (especialmente el electrodo) (129-130).

Sin embargo, muchos de los fabricantes continúan utilizando los ánodos de grafito y de plomo como se puede observar en la siguiente tabla donde se puede ver el país productor, el fabricante y el tipo de material de ánodo que utiliza para el proceso.

<b>País</b>	<b>Productor</b>	<b>Localización</b>	<b>Material del Anodo</b>
Japón	Toyo Soda	Hyuga	Ti
Japón	Mitsui Mining and Smelting	Takehara	Ti
Japón	Dai-ichi Carbon Company	Yokohama	C
Japón	Japan Metals	Takoaka	Ti
Gracia	Tekkosa Hellas	Thessaloniki	C
Irlanda	Mitsui Denman	Cork	Ti
E.U.	Kerr McGee	Henderson	C
E.U.	Eveready Battery Co.	Manetta	C
E.U.	ESB Materials Co.	Cavington	C
E.U.	Chemetals, Inc.	Johnsonville	Ti
España	Cegasa	Onate	Pb
India	Union Carbide	Thaha	C
India	T.K. Chemical	Trivandrum	C
Brasil	Union Carbide	Itapericera	C
Sudáfrica	Deita	Nelspruit	Pb

### 5.7.3.6 Parámetros de control

Los parámetros de operación de la celda son críticos para la obtención de un bióxido de manganeso de alta calidad.

Debido al número de parámetros que se manejan (temperatura, densidad de corriente en el ánodo, concentración de ácido sulfúrico, concentración de manganeso, impurezas en la solución, el espaciamento ánodo-cátodo), las celdas comerciales para la producción electroquímica de bióxido de manganeso operan bajo muchas condiciones que son propias de cada fabricante.

En general las celdas electroquímicas para la producción de bióxido de manganeso operan a 90 °C o más.

El calentamiento de la solución se puede llevar a cabo dentro de la celda o mediante un precalentamiento de la solución almacenada en tanques, este calentamiento se puede llevar a cabo de la siguiente forma:

-Con líneas de vapor vivas. Este sistema de calentamiento proporciona agitación en la celda lo cual es una ventaja adicional ya que fomenta la transferencia de masa dentro de la misma.

-Intercambiadores de calor

-Resistencias eléctricas externas, las cuales pueden envolver la cuba electrolítica

Se debe tener un buen control en la concentración de la solución de sulfato de manganeso y ácido sulfúrico ya que de esto depende un mejor aprovechamiento de la densidad de corriente en los electrodos. De forma general la concentración de la solución varía de 70 a 150 g/L de sulfato de manganeso y de 100 a 150 g/L de ácido sulfúrico(131).

Esta solución se recircula primero hacia la planta de lixiviación para ayudar en el proceso de reducción de manganeso.

#### 5.7.3.7 Consumo de energía

En la actualidad las celdas están siendo operadas a densidades de corriente menores de 150 A/m<sup>2</sup>, lo cual se refleja en un incremento substancial en la productividad.

La densidad de corriente que se maneja en el ánodo varía de entre 70 a 120 A/m<sup>2</sup> y el voltaje óptimo de la celda se encuentra entre 2.2 y 3.0 V. La disminución del voltaje através del proceso varía, dependiendo, del tipo de celda de que se trate así como de las condiciones de operación de la misma, pero de forma general se encuentra en un valor de 2.5 V.

La eficiencia de la corriente durante el proceso de electrolisis es alta generalmente se encuentra en un intervalo de 70 % en instalaciones viejas y puede llegar hasta un 90 % o 95% en instalaciones modernas. Los requerimientos de energía por Kg. de bióxido de manganeso para el proceso electroquímico son de aproximadamente 0.45 kWh o menores(132).

### 5.7.3.8 Extracción

En todos los procesos de electrosíntesis de bióxido de manganeso el material se deposita como un sólido cubriendo el área del ánodo.

La electrosíntesis se termina cuando el depósito de bióxido de manganeso en el ánodo es de aproximadamente 20 a 30 mm de espesor. Esto requiere de 7 a 28 días, dependiendo de la densidad de corriente en el ánodo.

Después el plato entero ensamblado se extrae de la celda para eliminar el bióxido de manganeso depositado, mediante métodos manuales, medios puramente mecánicos o sistemas automáticos.

El producto se rompe y separa del ánodo, los fragmentos apelmazados de bióxido de manganeso en bruto se pulverizan con un molino de bolas a una granulometría generalmente de  $<74 \mu\text{m}$  o maya -200).

Si se usan barras de grafito como ánodos, se debe tener cuidado ya que se puede desprender el producto con rastros del electrodo contaminando el producto.

Los trozos de bióxido de manganeso obtenidos, se lavan repetidamente con agua para eliminar sales y se secan a relativamente bajas temperaturas para evitar el deterioro del cristal.

Una vez teniendo el tamaño de partícula deseado se resuspende el producto en agua, se neutraliza el producto ajustando el pH en un intervalo de 6.5 a 7.0 con algún producto alcalino ya sea sosa o cal y se seca nuevamente a baja temperatura.

La secuencia de operaciones después de que el bióxido de manganeso se elimina del proceso varía con cada fabricante. El tipo de equipo utilizado en el secado del material varía también con cada fabricante, haciendo notar que cada fabricante está desarrollando técnicas que permitan evitar el uso de altas temperaturas a lo largo de la operación de secado para no deteriorar la calidad del cristal(133-134).

El embalaje o envasado del bióxido de manganeso varía con cada fabricante pero de forma general el empaque de este producto es de bolsas de papel de 100 lbs.

### 5.7.3.9 Principales avances

Los avances más recientes en la producción de bióxido de manganeso vía electrosíntesis son:

1. El uso de ánodos de titanio
2. Variaciones en la distribución y tamaño de los cristales de bióxido de manganeso
3. El uso de las aguas residuales del proceso
4. La disponibilidad de vanos grados de calidad de producto
5. El uso de cloruro de manganeso en la solución electrolítica

### 5.7.3.10 Aspectos económicos

Solamente alrededor del 5% de la producción mundial de mineral de manganeso (de un total de alrededor de  $27 \times 10^6$  tons/año) se consume en aplicaciones no ligadas a la metalurgia.

En 1986 (el último año que se publicó la cifra) aproximadamente las siguientes toneladas de mineral de manganeso fueron asociadas con otras aplicaciones diferentes de la producción de acero:

Aplicación	Volumen
-Para baterías de celda seca (mineral batería-activada más mineral consumido en la producción de bióxido de manganeso grado batería vía electroquímica y vía química)	500,000 t/a
-En la coloración de ladrillos y cerámica, incluyendo la fabricación de vidrio	200,000 t/a
-En la coloración de varillas de soldadura	200,000 t/a
-Para la fabricación de compuestos diversos de manganeso y otros productos químicos y metalúrgicos	450,000 t/a
<b>Total</b>	<b>1,350,000 t/a</b>

Dentro de los límites, estos consumos probablemente puedan seguir vigentes debido a que el consumo mundial del mineral en 1986 ( $24 \times 10^6$  t/a) fue incrementado de forma casi insignificante comparándolo con el dato más reciente de 1992 ( $25 \times 10^6$  t/a) donde también se otorga el 5% a usos en la industria metalúrgica.

La capacidad mundial de dióxido de manganeso producido vía química en el año de 1992 (último año de la cifra) fue de 40,000 t/a. Esto incluye la producción de Bélgica, los Estados Unidos y algunas plantas en Rusia.

El consumo actual de este producto a nivel mundial se estima que es de 55,000 t/a.

Aunque regularmente el dióxido de manganeso químico tiene su propio lugar en la industria de baterías, no puede competir aun con el dióxido de manganeso electrolítico como despolarizador en las celdas secas de larga duración.

El dióxido de manganeso electroquímico es el producto sintético más importante y de mayor crecimiento en la industria de las baterías de celda seca, así como en la industria de los componentes electrónicos.

La producción mundial de dióxido de manganeso vía electrosíntesis en el año de 1992 fue de aproximadamente 183,000 t/a y sigue creciendo.

En la siguiente tabla se puede apreciar la distribución de la producción mundial de estos materiales:

Pais	Productor	Localización	Producción $10^3$ ton/año
Japón	Toyo Soda	Hyuga	24
Japón	Mitsui Mining and Smelting	Takehara	24
Japón	Dai-ichi Carbon Company	Yokohama	6
Japón	Japan Metals	Takoaka	18
Gracia	Tekkosha Hellas	Thessaloniki	15
Irlanda	Mitsui Denman	Cork	12
E.U.	Kerr McGee	Henderson	11
E.U.	Eveready Battery Co	Manetta	7
E.U.	ESB Matenals Co.	Cavington	3
E.U.	Chemetals, Inc.	Johnsonville	10
España	Cegasa	Onate	5
India	Union Carbide	Thaha	3

India	T.K. Chemical	Trivandrum	1
Brasil	Union Carbide	Itapererica	4
Sudáfrica	Delta	Nelspruit	6
Otros			13
<b>Total</b>			<b>183</b>

Solamente la producción de este material en Japón y los Estados Unidos fue de 73 000 y 30 000 t/a respectivamente. Además dos compañías japonesas operan en Irlanda y Grecia con una capacidad combinada de 25 000 t/a.

En vista del rápido crecimiento del mercado del bióxido de manganeso electroquímico, en los años ochenta (promedio de aproximadamente el 10 %/a), se ha estimulado un considerable interés en el establecimiento de nuevas plantas de producción de bióxido de manganeso electroquímico.

Es por estos enunciamientos al respecto que se anunció la construcción de nuevas plantas por compañías como BHP en Australia (15,000 t/a), Metalman en Brasil (12,000 t/a) y Compañía Minera Autlán en México (10,000 t/a).

De acuerdo con la demanda mundial de bióxido de manganeso electroquímico en el año de 1986 que fue de 128 000 t/a se estima que para este año la demanda sea de 290 000 t/a.

En los últimos años se ha desatado una feroz competencia entre los productores por el dominio del mercado y se espera que además esta competencia se incremente en el futuro.

En 1992 la producción mundial combinada de bióxido de manganeso vía electrosíntesis y vía química fue de 220000 toneladas de las cuales las compañías japonesas sumaron el 53 % del total, después de los cuales los Estados Unidos sumaron el 23 %. Para el presente año se espera que la producción mundial total sea de 380,000 toneladas (135-137)

### 5.7.3.10.1 Bióxido de manganeso en México

En México existen grandes yacimientos de minerales de manganeso en el norte del país principalmente en los estados de Durango, Coahuila y Zacatecas. Estos minerales de manganeso son por lo general de pirrolusita y pequeñas cantidades de husmanito y rodocrosito.

El volumen de minerales de manganeso que México posee se estima que es de 22,475,000 toneladas con un contenido de manganeso de aproximadamente 15,500,000 toneladas. La extracción anual de minerales de bióxido de manganeso en el año de 1994 fue de 23,854 Kg.

Una gran parte del mineral de manganeso que se extrae, aproximadamente el 45.5 %, se exporta a países como Estados Unidos, Japón, Irlanda y Alemania.

En México existen solamente dos fabricantes de bióxido de manganeso que son:

Compañía	Capacidad t/a	Proceso
-Compañía Minera Autlán	13,000	Electroquímico
-Prosisa	500	Químico

Nota: Ambas compañías no operan en la actualidad al máximo de su capacidad

Como se puede ver en el capítulo cuatro el volumen de importaciones de bióxido de manganeso en los últimos cuatro años es de 12,399 toneladas lo cual representa un valor de 16.31 millones de dólares y el volumen de exportaciones fue de 25,218 toneladas con un valor de 7.01 millones de dólares.

La producción de bióxido de manganeso en México oscila entre 11,000 y 14,000 toneladas al año. Esto gracias a la puesta en marcha en 1993 de otra planta de Compañía Minera Autlán con capacidad de 10,000 t/a que aumentó la producción de bióxido de manganeso de 3,500 t/a que se tenía en 1992 hasta la producción actual.

Se espera que en el presente año la demanda de este producto en México sea de aproximadamente 25,000 a 35,000 t/a.

(138-139))

## Capítulo 6. Conclusiones

De forma general se han planteado las enormes ventajas que representan los procesos de electrosíntesis inorgánica en comparación con los procesos de síntesis química del dióxido de manganeso.

La materia prima más barata y abundante alrededor del mundo es la pirrolusita la cual únicamente se puede aprovechar en el proceso de síntesis electroquímica para la obtención de dióxido de manganeso. Esto se debe a que la pirrolusita es un mineral que contiene óxidos de manganeso, los cuales son los únicos que se pueden utilizar de forma directa en la fabricación del dióxido de manganeso electroquímico ya que los minerales que contienen carbonatos y nitratos necesitarían un pretratamiento, lo cual encarecería al proceso electroquímico.

Por ser la materia prima más barata su costo de producción es mucho menor por lo cual tiene un mercado mucho mayor que el dióxido de manganeso químico.

Este es un punto de suma importancia ya que en México el 86 % de los minerales de manganeso que se tienen, son precisamente de pirrolusita.

Los minerales con contenido de carbonatos y nitratos de manganeso se utilizan para la fabricación de dióxido de manganeso mediante procesos químicos.

Además de que los minerales que contienen carbonatos y nitratos solo se utilizan en la síntesis química de dióxido de manganeso, estos minerales no solo son más escasos sino también más caros por lo que los procesos de síntesis química también son más costosos.

Por otra parte el dióxido de manganeso obtenido mediante el proceso electroquímico ofrece una estructura cristalina bastante estable por lo que es el material más utilizado para las pilas alcalinas de uso doméstico.

Para confirmar la importancia del bióxido de manganeso electroquímico basta señalar que la producción mundial de bióxido de manganeso a nivel mundial en 1992 fue de 220,000 toneladas de las cuales más de tres cuartas partes (183,000 tons), se produjeron mediante este proceso

Los sistemas de extracción del producto son más costosos en el proceso de síntesis químico, ya que el producto se debe precipitar primero.

Los tiempos de obtención del producto en los procesos de síntesis química, van ligados a una mayor cantidad de agente reductor mientras que en el proceso electroquímico esta velocidad va ligada con el potencial suministrado a la celda, por lo que los costos de producción del bióxido de manganeso químico aumentan considerablemente.

Como consecuencia de todo lo anterior el bióxido de manganeso químico es mucho más caro y tiene menos usos que el electroquímico.

Por lo que respecta a México existen muchos recursos para la fabricación de bióxido de manganeso debido a los grandes yacimientos de minerales de manganeso que existen en el país, sin embargo son únicamente dos compañías las que lo fabrican en México, una de ellas mediante proceso químico, el cual no reúne las características necesarias para ser utilizado para la fabricación de pilas secas, además la demanda de este producto en México para consumos locales es de 25,000 a 35,000 t/a, lo cual rebasa considerablemente la capacidad de producción del país, por lo cual la importación de bióxido de manganeso, principalmente de tipo electroquímico, además de indispensable, es en la actualidad muy elevada.

Los yacimientos de minerales de manganeso que posee México representan el 0.5 % mundial. La producción de bióxido de manganeso de México tomando como referencia 1992 (último año del que se tiene el dato de la producción mundial) representaba el 1.6 % de la producción mundial y haciendo una proyección, México debe representar en la actualidad entre el 2.9 y 3.55 %, esto gracias a la puesta en marcha de la planta de bióxido de manganeso electroquímico de la Compañía Minera Autlán en el año de 1993.

Pese al crecimiento que se dio en los últimos cinco años en la producción de bióxido de manganeso electroquímico, México podría incrementar su producción si aprovechara de forma más importante sus recursos mineros.

Siendo México un país en vías de desarrollo la gran mayoría de los minerales de manganeso que se obtienen se exportan en bruto a bajo precio con lo cual se desaprovechan los productos que se podrían extraer de ellos. Tomando como referencia la última cifra de 1994 donde la extracción de minerales de manganeso fue de 23,854 k y la producción de bióxido de manganeso también que fue de 12,981 k se observa que el 45.6 % de la extracción nacional de minerales de manganeso no se aprovechó para la fabricación de bióxido de manganeso y se utilizó únicamente para exportación.

La implementación de una industria adecuada con la cual se puedan aprovechar al máximo los recursos naturales es uno de los retos del país y es en este campo y para ser más enfáticos en el caso de la industria del bióxido de manganeso donde la electrosíntesis puede ser de gran ayuda para lograr estos objetivos.

## Capítulo 7. Recomendaciones

Siendo la electrosíntesis un campo muy productivo y prometedor se recomienda la realización de estudios en los siguientes aspectos:

-La realización y estudio a nivel laboratorio de reacciones de síntesis electroquímica de interés industrial para la obtención de productos de uso comercial como los que se ejemplifican en las páginas. 12 a 14

-El estudio acerca de la pasivación que se da en los electrodos con cierto tipo de materiales, sus consecuencias en las celdas y sus posibles soluciones.

-El estudio específico de los tipos de conexiones de celdas, su influencia en la celda y los intervalos de potencial para diferentes reacciones de tipo electroquímico

-Estudios de como optimizar los procesos de síntesis electroquímica en general o en casos particulares.

-Estudios acerca de el control e instrumentación de los proceso de síntesis electroquímica en general o en casos particulares.

-La realización de una práctica de laboratorio a nivel medio y superior mediante la cual no sólo se realicen reacciones de síntesis electroquímica a nivel laboratorio para determinar las variables que influyen en el sistema, sino que además se den las ventajas que este tipo de reacciones pueden tener a nivel industrial, con el propósito de interesar al alumno con un ejemplo práctico.

-El estudio de toda la industria de síntesis electroquímica que se realiza actualmente en el mundo, lo cual podría ser un compendio que sirva de base para investigaciones particulares más a fondo.

## Capítulo 6. Conclusiones

De forma general se han planteado las enormes ventajas que representan los procesos de electrosíntesis inorgánica en comparación con los procesos de síntesis química del dióxido de manganeso.

La materia prima más barata y abundante alrededor del mundo es la pirrolusita la cual únicamente se puede aprovechar en el proceso de síntesis electroquímica para la obtención de dióxido de manganeso. Esto se debe a que la pirrolusita es un mineral que contiene óxidos de manganeso, los cuales son los únicos que se pueden utilizar de forma directa en la fabricación del dióxido de manganeso electroquímico ya que los minerales que contienen carbonatos y nitratos necesitarían un pretratamiento, lo cual encarecería al proceso electroquímico.

Por ser la materia prima más barata su costo de producción es mucho menor por lo cual tiene un mercado mucho mayor que el dióxido de manganeso químico.

Este es un punto de suma importancia ya que en México el 86 % de los minerales de manganeso que se tienen, son precisamente de pirrolusita.

Los minerales con contenido de carbonatos y nitratos de manganeso se utilizan para la fabricación de dióxido de manganeso mediante procesos químicos.

Además de que los minerales que contienen carbonatos y nitratos solo se utilizan en la síntesis química de dióxido de manganeso, estos minerales no solo son más escasos sino también más caros por lo que los procesos de síntesis química también son más costosos.

Por otra parte el dióxido de manganeso obtenido mediante el proceso electroquímico ofrece una estructura cristalina bastante estable por lo que es el material más utilizado para las pilas alcalinas de uso doméstico.

Para confirmar la importancia del bióxido de manganeso electroquímico basta señalar que la producción mundial de bióxido de manganeso a nivel mundial en 1992 fue de 220,000 toneladas de las cuales más de tres cuartas partes (183,000 tons), se produjeron mediante este proceso

Los sistemas de extracción del producto son mas costosos en el proceso de sintesis químico, ya que el producto se debe precipitar primero.

Los tiempos de obtención del producto en los proceso de sintesis química, van ligados a una mayor cantidad de agente reductor mientras que en el proceso electroquímico esta velocidad va ligada con el potencial suministrado a la celda, por lo que los costos de producción del bióxido de manganeso químico aumentan considerablemente.

Como consecuencia de todo lo anterior el bióxido de manganeso químico es mucho más caro y tiene menos usos que el electroquímico.

Por lo que respecta a México existen muchos recursos para la fabricación de bióxido de manganeso debido a los grandes yacimientos de minerales de manganeso que existen en el país, sin embargo son únicamente dos compañías las que lo fabrican en México, una de ellas mediante proceso químico, el cual no reúne las características necesarias para ser utilizado para la fabricación de pilas secas, además la demanda de este producto en México para consumos locales es de 25,000 a 35,000 t/a, lo cual rebasa considerablemente la capacidad de producción del país, por lo cual la importación de bióxido de manganeso, principalmente de tipo electroquímico, además de indispensable, es en la actualidad muy elevada.

Los yacimientos de minerales de manganeso que posee México representan el 0.5 % mundial. La producción de bióxido de manganeso de México tomando como referencia 1992 (último año del que se tiene el dato de la producción mundial) representaba el 1.6 % de la producción mundial y haciendo una proyección, México debe representar en la actualidad entre el 2.9 y 3.55 %, esto gracias a la puesta en marcha de la planta de bióxido de manganeso electroquímico de la Compañía Minera Atlán en el año de 1993.

Pese al crecimiento que se dio en los últimos cinco años en la producción de bióxido de manganeso electroquímico, México podría incrementar su producción si aprovechara de forma más importante sus recursos mineros.

Siendo México un país en vías de desarrollo la gran mayoría de los minerales de manganeso que se obtienen se exportan en bruto a bajo precio con lo cual se desaprovechan los productos que se podrían extraer de ellos. Tomando como referencia la última cifra de 1994 donde la extracción de minerales de manganeso fue de 23,854 k y la producción de bióxido de manganeso también que fue de 12,981 k se observa que el 45.6 % de la extracción nacional de minerales de manganeso no se aprovechó para la fabricación de bióxido de manganeso y se utilizó únicamente para exportación.

La implementación de una industria adecuada con la cual se puedan aprovechar al máximo los recursos naturales es uno de los retos del país y es en este campo y para ser más enfáticos en el caso de la industria del bióxido de manganeso donde la electrosíntesis puede ser de gran ayuda para lograr estos objetivos.

## Capítulo 7. Recomendaciones

Siendo la electrosíntesis un campo muy productivo y prometedor se recomienda la realización de estudios en los siguientes aspectos:

-La realización y estudio a nivel laboratorio de reacciones de síntesis electroquímica de interés industrial para la obtención de productos de uso comercial como los que se ejemplifican en las páginas. 12 a 14

-El estudio acerca de la pasivación que se da en los electrodos con cierto tipo de materiales, sus consecuencias en las celdas y sus posibles soluciones.

-El estudio específico de los tipos de conexiones de celdas, su influencia en la celda y los intervalos de potencial para diferentes reacciones de tipo electroquímico

-Estudios de como optimizar los procesos de síntesis electroquímica en general o en casos particulares.

-Estudios acerca de el control e instrumentación de los proceso de síntesis electroquímica en general o en casos particulares.

-La realización de una práctica de laboratorio a nivel medio y superior mediante la cual no sólo se realicen reacciones de síntesis electroquímica a nivel laboratorio para determinar las variables que influyen en el sistema, sino que además se den las ventajas que este tipo de reacciones pueden tener a nivel industrial, con el propósito de interesar al alumno con un ejemplo práctico.

-El estudio de toda la industria de síntesis electroquímica que se realiza actualmente en el mundo, lo cual podría ser un compendio que sirva de base para investigaciones particulares más a fondo.

-El estudio más profundo acerca de las baterías, los tipos de cátodos para celdas secas y la importancia del bióxido de manganeso en esta industria.

-Estudios de la importancia del bióxido de manganeso en otras aplicaciones.

-Estudio de la utilización del bióxido de manganeso como materia prima para la obtención de permanganato de potasio

-Estudio teórico y práctico de la utilización del bióxido de manganeso en el tratamiento de aguas residuales

## Capítulo 8. Referencias Bibliográficas

1. S.H. Langer and H.P. Landi, *J. Am. Chem. Soc.* 85,3043 (1963)
2. D. Pletcher and F.C. Walsh, *Industrial Electrochemistry*, Chapman and Hall, London, 1990
3. Kolbe, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 69 (1949) 257
4. Fitcher, F. *Organic Electrochemistry*, Steinkopff, Desden and Leipzig 1942
5. Lingane, J.J., Swain, C.G. and Fields, M.J. *Am. Chem. Soc.* 65 (1943) 1348
6. Hickling, A. *Trans. Farady Soc.* 38 (1942) 27
7. Allen, M.J. *Organic Electrode Processes*, Chapman and Hall, London 1958
8. Adams, R.N. *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Dekker, New York 1969
9. Bard, A. and Faulkner, L.R. *Electrochemical Methods*, Dekker, New York 1973
10. Baizer, M.M. *Organic Electrochemistry*, Dekker, New York 1973
11. J.O'M. Bockris and A. K. N. Reddy (1970) *Modern Electrochemistry*, Vol. 2. Macdonald, London.
12. J.S. Newman (1973) *Electrochemical Systems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
13. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher and J. Robinson (1985) *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood, Chichester.
14. J. Koryta and J. Dvorak (1987) *Principles of Electrochemistry*, Wiley, Chichester.
15. P. Delahey, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, Inc., a division of John Wiley and Sons, Inc., New York, 1965
16. R. Parsons, *Pure Appl. Chem.* 37,504 (1974)
17. K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics*, Academic Press, New York, 1967. Chapt.1.
18. Castro, M. A., Rius, M.R. *La Química Hacia la Conquista del Sol*, F.C.E., México (1986)
19. N. L. Weinberg, *Technique of Electroorganic Chemistry*, Part I (1974)
20. Tomilov, A.P., et. Al., *Electrochemistry of Organic Compounds*, Halsted Press, John Wiley and Sons, New York, (1972)
21. Hennques, H.P., Fogg, A. G., *Analyst* (London), 109,1201, (1984)
22. Fitzjohn, J.L., *Chem. Eng. Progress*, 71 (1984)
23. Beizer, M.M., *J. of Electrochem. Soc.*, 111,215, (1964)
24. Prescott, J.H., *Chem. Engineering*, 238, (1965)

25. Ebersson, L.E., Weinberg, N.L., *Chemical and Engineering*, January 25, 41. (1971)
26. Brown, O.R., Harrison, J. A., *J. of Electroanalytical Chem.* 387 (1969)
27. J.W.Kuhn von Burgsdorf, *Chem. Ing. Tech.* 49, 294 (1977)
28. D.J. Pickett, *Electrochemical Reactor Design*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1977, Section 5.3
29. K. Hass and P. Schmittinger, *Electrochem. Acta* 21, 1115 (1976)
30. T.R. Beck in E. Yeager and A.J. Salkind eds., *Techniques of Electrochemistry*, Wiley Interscience, a division of John Wiley and Sons, Inc., New York, 1978
31. J. Fleck, *Chem. Ing. Tech.* 43, 173 (1971)
32. A. Legendre, *Chem. Ing. Tech.* 34, 379 (1972)
33. E. Hausmann and E. Kramer, *Chem. Ing. Tech.* 43, 170 (1971)
34. F. Schwager, P.M. Robertson, and N. Ibi, Abstract 32, Extended Abstracts, *ISE Meeting*, Zurich, Switzerland, 1976.
35. A. Stock, F. Vergnes, and P. LeGoff, *Powder Technol.* 12, 215 (1975)
36. F.B. Leitz and L. Manncic, *J. Appl. Electrochem.* 7, 473 (1977)
37. A. Stock and F. Couret, *Electrochem. Acta* 22, 1155 (1975)
38. M. Tanigushi in *Recent Advances in Electroorganic Synthesis*, S. Torii, Kodansha, Elsevier, 1987, p. 433
39. D. Pletcher and F. C. Walsh, *Industrial electrochemistry*, Chapman and Hall, 1990
40. F.C. Walsh, *A First Course in Electrochemical Engineering*, The Electrochemical Consultancy, Ramsey, 1991.
41. E. Hertz and G. Kreysa, *Principles of Electrochemical Engineering*, VCH Publishing, 1986
42. F. Beck and H. Guthke, *Chem. Ing. Tech.*, 41, (1969), 943
43. H. Wendt and H. Schneider, *J. Applied Electrochem.*, 16, (1986), 134
44. D. Degner in *Technique of Electroorganic Chemistry*, N.L.Weinberg, Part III (1982), John Wiley.
45. T.R.Beck, *Improvements in Energy Efficiency in Industrial Electrochemical Processes*, Report ANL-OEPM-77-2, Electrochemical Technology Corp., 1977
46. C.W.Tobias and R. Wijsamm, *J. Electrochem. Soc.* 100, 459 (1953)
47. P.M. Robertson, *Electrochem. Acta*, 22, 411 (1977)
48. J.S. Newman and C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.* 109, 1183 (1962)

49. J. Fischer, Th. Lehmann and E. Heitz, *J. Applied Electrochem.*, 11, (1981) 743
50. N.L. Weinberg and J.D. Genders, *Proceedings Electrochem. Soc. Montreal Meeting*, 1990.
51. N. Ibl and E. Schalch, *Chem. Ing. Tech.*, 41, 208 (1969)
52. N. Ibl and P.M. Robertson, *Electrochem. Acta* 18, 897 (1973)
53. P.M. Robertson and N. Ibl, *J. Applied Electrochem.*, 7, 323 (1977)
54. N. Ibl and co-workers, *AIChE. Symp. Ser.* 75(185), 45(1979)
55. E. Heitz and G. Kreysa, *"Principles of Electrochemical Engineering"*, VCH Publishing, 1986
56. Base de Datos Importaciones y Exportaciones, Banco Nacional de Comercio Exterior (BANCOMEXT), enero de 1994 a abril de 1997
57. Base de Datos Importaciones y Exportaciones, Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ), enero de 1994 a abril de 1997
58. D. Degner *"Technique of Electroorganic Chemistry"*, (1982), John Wiley
59. M. Jefft, Solvay Minerals, Conversación Personal
60. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 14 pp.814
61. Referencias 56 y 57
62. H.I. Schlesinger, R D. Mullinix and S. Popoff, *Ind Eng. Chem.*, 11, 317 (1919)
63. H.I. Schlesinger, V.T.J Jackson and E.E. Cordrey, *Ind Eng. Chem.*, 15, 53 (1923)
64. J.S.F. Pode and W.A. Waters, *J. Chem. Soc.* 717 (1956)
65. K.B. Wiberg and K.A. Saegerbarth, *J. Am. Chem. Soc.* 79, 2822 (1957)
66. P.C. Cheng and T. Nonaka, *J. Electroanal. Chem.*, 269, 223 (1989)
67. K. Kramer, P.M. Robertson and N. Ibl., *J. Applied Electrochem.*, 10, 29 (1980)
68. J.E. Toomey and J.C. Yu, *Chem. Eng.*, Junio, 1989
69. D. Danly, *Hydrocarbon Processing*, 60, 161, (1981)
70. D. Danly, *J. Electrochem Soc.*, 131, 435C (1984)
71. D. J. Pckett, *"Electrochemical Reactor Design"*, Elsevier, 1979
72. F. Beck and H. Guthke, *Chem. Ing. Tech.*, 41, 943 (1969)
73. Ref. 6, Parte B, p. 225; G. Charlot, *Teoría y Métodos de Análisis Cualitativo*, 3\*. Edición 1985
74. G.L. DeHuff, *"manganese"*, Bureau of Minerals Yearbook, U.S. Dept. Of the Interior, 1990

75. F.R. Dykstra, *Ind. Miner.* (London), 55(1979)
76. G. Hubred, *Miner. Sci. Eng.* 7,71 (1975)
77. R.G. Burns and V. Burns, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A.* 286,283 (1977)
78. R.C. Weast, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 60 edition., Press Inc.Boca Raton, Florida, 1979-1980, pp B-95, B-97
79. F.H.Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, 4 edition, Wiley-Interscience, New York, 1980, pp. 736-752.
80. K.C. Marshall, "Biogeochemistry of Manganese Minerals" en P.A. Trudinger and D.J. Swaine, Elsevier Scientific Publishing Company, 1979
81. I.Kostov, *Mineralogy 1*, Eng. Oliver and Boyd, London, 1968
82. F.W.Fraser and C.B.Belcher, "*Mineralogical Studies of Manganese Ore Deposits*", Australian Institute of Minerals and Metallurgy No. 254, Junio 1975
83. C.Palache, H.Berman and C.Frondel, *Dana's System of Mineralogy*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1955
84. W. Vosburg, *J. Electrochem Soc.* 106, 839 (1959)
85. A.Kozawa and R.A.Powers, *Electrochem Tech.* 5, 535 (1967)
86. P.Ruetschi, *J. Electrochem Soc.* 123, 495 (1976)
87. N.C.Cahoon, R.S.Johnson and M.P. Korver, *J. Electrochem Soc.* 105, 296 (1958)
88. D.N. Bennion and E.L.Littauer, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 771 (1976)
89. Union Carbide Everady Battery Engineering Data (UCĒBED), 1976
90. A.N.Dey, *J. Electrochem Soc.* 123,1262 (1976)
91. S.A.Weiss, *Manganese-The Other Uses, A Study of the Non-Steelmaking Applications of Manganese*, Metal Bulletin Books, London 1977, pp. 60, 63, 77.
92. L.F.Fieser and M. Fieser *Reagents of Organic Synthesis*, Vol.1, pp 636-643, Vol.5 422-424, John Wiley and Sons, inc., New York, 1976
93. A. Fatiadi, *Synthesis*, 65, 133 (1976)
94. W. Stumm and J.J.Morgan, *Aquatic Chemistry*, Wiley interscience, Ney York, 1970
95. H.S.Posselt, F.J.Anderson and W.L.Weber, *Environ. Sci. Technol.* 2, 1087 (1968)
96. G.R.Chapman, "Manganese Resources and Production", *Trans. Inst. Min. Metall., Sect. A. Min. Ind.*, 94, A155 (julio 1985)
97. "Manganese Ore: Supplies Adequate from a Choise of Sources". *Ind. Miner.* p. 16 (noviembre 1975)

98. C.P. Desforges, W.E.Duckworth, and T.F.J.H. Ryan, *Manganese in Ferrous Metallurgy*, Manganese Center, Paris 1976
99. G.L.DeHuff and T.S.Jones, *Manganese, Mineral Commodity Profiles*, U.S. Bureau of Mines, Julio 1979
100. G.W.Kor, *Metall. Trans.* 9B, 307 (1978)
101. *Manganese Recovery Technology*, National Materials Advisory Board, NMAB 323, 1976
102. M.A.Meylan, B.K. Dugolinski, and L. Fortin Bibliography and Index to *Literature on Manganese Nodules (1874-1975)*, Key to Geophysical Records Documentation No.6. National Oceanic and Atmospheric Administration, Washington D.C., 365 pp. 60 pp addendum.
103. National Oceanic and Atmospheric Administration, *Description of Manganese Nodule Processing Activities of Marine Manganese Nodule Processing Activities for Environmental Studies*, 3 volumes, PB-274 913, PB-274 914, Springfield, Va., 1977
104. J.H.Dowing, *Electr. Furn. Proc.* A.I.M.E. 21, 28 (1963)
105. N.A.Frigeno, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 6200 (1969)
106. J.A.Morns and D.C.Mills, *Chem. Br.* 14(7), 326(1978)
107. W.A.Waters, *Q. Rev. Chem. Soc.* 12, 277 (1958)
108. P.M.Khangaonkar and V.N.Mistra, *J.Inst. Eng.* 55(partMM), 59 (1975)
109. S.K.Singh, T.Deb Roy and K.P.Abraham, *Trans. Indian Inst. Met.* 27, 87 (1974)
110. R.Huber en K.V. Kordesh, *Batteries, Vol.1*, Marcel Dekker, Inc., New York, 1974, pp.29-32
111. K.J.Euler and H.Muller-Helsa, *J. Power Sources* 4, 77 (1979)
112. G.D. Van Arsdale and C.J.Maier, *Trans. Electrochem Soc.* 33, 109 (1978)
113. J.Y. Welsh, *Electrochem. Technol.* 5, 504 (1967)
114. E. Schnier and R.W. Hoffmann, *Chem. Eng.* 61, 152, 372 (1954)
115. T.Naguoki en A. Kozawa and R.J. Brodd., *Manganese Dioxide Symposium, Vol.1*, I.C.Sample Office c/o Union Carbide Corporation, Parma Technical Center, Cleveland, Ohio, 1975
116. H.Kojima (to Mitsui Minig and Smelting Co., Ltd.) *Brit. Pat.* 1,423,503 (feb. 21, 1976),

117. T. Ogino and K. Muchizuki, *Chem. Lett.*, 443 (1979)
118. P.L. Dancoisne, *Mater. Tech., Special Issue* 15(Dic. 1977)
119. H.A. Lehmann and K. Teske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 336, 197 (1965)
120. D.G. Lee in R.L. Augustine, *Oxidation-Techniques and Applications in Organic Synthesis*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1969, pp. 1-111
121. J.Y. Welsh (to Manganese Chemicals Corporation) *U.S. Pat.* 3,375,097 (marzo 26, 1968)
122. M.E. Deane, "Electrolytic Manganese Dioxide Production in Ireland", *Trans. Inst. Min. Metall., Bull.* 463 (1946)
123. L.N. Dzhaparidze, T.A. Chakhunashvili, V.R. Maisuradze, V.R. Chagunava, Z.Y. Kervalishvili, M.G. Sukharulidze, D.G. Otishvili, and A.P. Epik *U.S. Pat.* 4,083, 757 (abril 11, 1978)
124. H. Yamagishi and M. Tanaka (to Nippon Kokan Kabishiki Kaisha) *U.S. Pat.* 3,702,287 (Nov. 7, 1972)
125. W. Baronius and J. Mercy, *Chem. Technol.* 18, 723 (1966)
126. J.Y. Welsh and I. Sochol (to Diamond Shamrock Corporation) *U.S. Pat.* 4,123,499 (oct. 31, 1978)
127. J.Y. Welsh (to Manganese Chemicals Corp.) *U.S. Pat.* 2,956,860 (oct. 18, 1960)
128. A.L. Hock and J.A. Dukes (to Magnesium Elektron Ltd.) *Brit. Pat.* 580,710 (oct. 8, 1952)
129. R.B. McMullin, "Design and Materials of Construction for Electrolytic Cells". *J. Electrochem. Soc.*, 120(4), 135C-143C (1973)
130. T. Sala and M.V. Sargent, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 253 (1973)
131. J.W. Ladbury and C.F. Cullis, *Chem. Rev.* 58, 403 (1958)
132. J.H. Jacobs, J.W. Hunter, P.E. Churchward and R.G. Knockerbocker, "Operation of Electrolytic Manganese Pilot Plant at Boulder City, Nev.", U.S. Bureau of Mines, *Bull.* 463 (1946)
133. K.J. Euler and H. Mueller-Helsa, *J. Power Sources*, 4, 77 (1979)
134. G.W. Mellor, *U.S. Pat.* 4,277,360 (1981)
135. P. Mein and H. Adolf (to Corus Chemical Company) *U.S. Pat.* 4,085,191 (abril 18, 1978)

136. Base de Datos Producción Mundial de Bióxido de Manganeso, Banco Nacional de Comercio Exterior (BANCOMEXT), (último periodo 1992)
137. Base de Datos Bióxido de Manganeso en el Mundo, Asociación Nacional de la Industria Química (ANIQ), (último periodo 1992)
138. Bureau of Mines Minerals Yearbook, *U.S. Dept. Of the Interior*, Washington, D.C... 1990
139. Referencias 56, 57 y 136