



Instituto Politécnico Nacional

Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales

Lixiviación Ácida de Pirolusita (MnO_2); Usando Ácido Nítrico (HNO_3) como Agente Oxidante.

Tesis

Que para obtener el título de Ingeniero en Metalurgia y Materiales

Presenta:

Hernaldo Uriel Lugo López

Asesor:

M. en C. Jesús Salvador Meza Espinoza.



Ciudad de México, Diciembre de 2017

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos".
"60 Aniversario del CECyT 14 "Luis Enrique Erro".
"60 Aniversario del Patronato de Obras e Instalaciones".
"50 Aniversario de la COFAA-IPN".
"30 Aniversario de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología".

T-091-17

Ciudad de México, 12 de septiembre del 2017.

Al C. Pasante:

HERNALDO URIEL LUGO LÓPEZ

Boleta:

2012321203

Carrera:

IMM

Generación:

2012-2016

Mediante el presente se hace de su conocimiento que la Subdirección Académica a través de este Departamento autoriza que el C. **Ing. Jesús Salvador Meza Espinoza**, sea asesor en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Individual**, con el título y contenido siguiente:

"Lixiviación acida de pirolusita (MnO_2); Usando ácido nítrico (HNO_3) como agente oxidante".

Resumen.

Introducción.

I.- Fundamentos teóricos.

II.- Desarrollo experimental.

III.- Análisis de resultados.

Conclusiones.

Referencias bibliográficas.

Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.

M. en C. Sergio Javier García Núñez
Jefe del Departamento de Ingeniería en
Metalurgia y Materiales.

Ing. Jesús Salvador Meza Espinoza
Director de Tesis
Ced. Prof. 1415024

Ing. César Rodríguez Guerrero
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico.

Ing. Víctor Manuel Feregrino Hernández
Subdirector Académico

SEP

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional
Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



"Año del Centenario de la Promulgación de la Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos".

"60 Aniversario del CECyT 14 Luis Enrique Erro".

"60 Aniversario del Patronato de Obras e Instalaciones".

"50 Aniversario de la COFAA-IPN".

"30 Aniversario de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Biotecnología".

T-091-16

Ciudad de México, a 27 de octubre de 2017

Al C. Pasante:

HERNALDO URIEL LUGO LÓPEZ
PRESENTE

Boleta:
2012321203

Carrera:
IMM


Generación:
2012-2016

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

"Lixiviación ácida de pirolusita (MnO_2); Usando ácido nítrico (HNO_3) como agente oxidante".

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

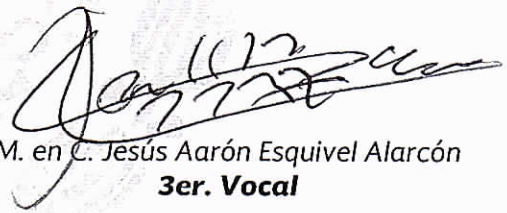
Atentamente
JURADO


Ing. Jesús Salvador Meza Espinoza
Presidente


Ing. Elías Rangel Salinas
Secretario


Ing. Humberto Ángel Concha Pérez
1er. Vocal


Ing. Ezequiel Cruz Sánchez
2º Vocal


M. en C. Jesús Aarón Esquivel Alarcón
3er. Vocal

c.c.i.- Expediente
CRG/rcr

Agradecimientos

La vida se encuentra plagada de retos, y uno de ellos es la universidad. Tras verme dentro de ella, me he dado cuenta que más allá de ser un reto, es una base, no solo para mi entendimiento del campo en lo que me he visto inmerso, sino para lo que concierne a la vida mi futuro.

En primera instancia agradezco al Instituto Politécnico Nacional (IPN) y a la gloriosa Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE), por ser las instituciones que me dieron la oportunidad de forjarme como profesionalista.

Gracias al M. en C. Jesús Salvador Meza Espinoza por su apoyo, tiempo y su acertada dirección como asesor para la elaboración y desarrollo de esta tesis; de igual manera mi profunda retribución a los señores Ingenieros miembros del Jurado por su apoyo y dirección para la culminación de este trabajo. A su vez, mi gratitud para los profesores que conforman el Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales (DIMM), personas de gran sabiduría quienes se han esforzado por ayudarme a llegar al punto en el que me encuentro.

Mi agradecimiento eternamente a mis padres: María Elena y Apolonio, por ser los principales promotores de mis sueños. Gracias a ellos por cada día confiar y creer en mí y en mis expectativas. Por desear y anhelar siempre lo mejor para mi vida. Gracias por cada consejo y por cada una de sus palabras alentadoras que me han dado a lo largo de este camino. A mis hermanos: Omar y Polo, por el apoyo incondicional que me han brindado, sin importar las circunstancias.

A mis compañeros de clase, con los que he compartido grandes momentos. A mis amigos por estar siempre a mi lado y a todas esas personas que estuvieron cerca de mí, que sin mencionarlas saben de quien se trata.

Sencillo no ha sido el proceso, pero, gracias a las ganas de transmitirme sus conocimientos y dedicación de cada una de las personas que estuvieron conmigo; he logrado importantes objetivos, como culminar el desarrollo de mi tesis con éxito y obtener una afable titulación profesional.

Dedicatorias

Dedico el presente trabajo a:

Mis padres quienes han puesto toda su confianza en mí, su amor, su vida.

Por todo el tiempo que les robe pensando en mí.

Porque solo la superación de mis ideales, me han permitido comprender cada día más la difícil posición de ser padres, mis conceptos, mis valores morales y mi superación se las debo a ustedes; este será la mejor de las herencias; lo reconozco y lo agradeceré eternamente.

Es un privilegio ser su hijo.



Índice

	Pág.
Lista de figuras.....	I
Lista de tablas.....	III
Resumen.....	V
Introducción.....	07
Objetivos.....	08
Justificación.....	09
CAPÍTULO I. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	10
1.1 El manganeso y sus propiedades físico-químicas.....	10
1.2 Minerales de manganeso.....	11
1.3 Importancia y aplicaciones del manganeso.....	13
1.4 Producción mundial y nacional de manganeso.....	14
1.5 Procesos de extracción y recuperación de manganeso.....	16
1.5.1 Procesos pirometalúrgicos.....	16
1.5.2 Procesos hidrometalúrgicos.....	22
1.5.3 Procesos electroquímicos.....	30
1.6 Efecto del HNO ₃ en los procesos.....	32
CAPÍTULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	35
2.1. Preparación del mineral.....	35
2.2. Material empleado.....	37
2.3. Reactivos utilizados.....	38
2.4. Equipo utilizado.....	39
2.5. Procedimiento experimental.....	40
2.6. Metodología experimental.....	46
2.7. Obtención de sulfato de manganeso.....	47
2.8. Eliminación de hierro presente en la solución.....	48
2.9. Análisis de técnicas.....	49
2.9.1 Análisis de cribas.....	49
2.9.2 Análisis químico (Espectrometría de Absorción Atómica).....	50
2.9.3 Difracción de Rayos X (DRX).....	50
CAPÍTULO III. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	52
3.1 Difracción de Rayos X.....	52
3.2 Construcción mineralógica.....	54



	Pág.
3.3 Pureza del sulfato de manganeso.....	54
3.4 Efecto de la temperatura.....	54
3.5 Efecto del tiempo de lixiviación.....	56
3.6 Efecto de la velocidad de agitación.....	57
3.7 Efecto del tamaño de partícula.....	57
3.8 Efecto del ácido sulfúrico.....	58
3.9 Efecto del ácido nítrico.....	59
3.10 Modelo de núcleo sin reaccionar y ecuación cinética.....	60
3.11 Energía de activación.....	71
CONCLUSIONES.....	74
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
ANEXOS.....	78



Lista de figuras

Lista de figuras	Nº de Página
Figura 1. Participación de la producción mundial de manganeso en 2015.....	15
Figura 2. Principales estados productores de manganeso.....	15
Figura 3. Partes de un horno rotativo.....	17
Figura 4. Perfil de temperaturas de un horno rotativo.....	18
Figura 5. Pre-calentador de suspensión reforzado.....	18
Figura 6. Enfriador de aire.....	19
Figura 7. Esquema de un horno eléctrico de arco.....	20
Figura 8. Corte del horno eléctrico.....	21
Figura 9. Diagrama de lixiviación reductiva usando sulfato ferroso.....	23
Figura 10. Operación experimental de manganeso usando SO ₂	27
Figura 11. Diagrama general de la lixiviación orgánica.....	29
Figura 12. Esquema general de la bio-lixiviación.....	30
Figura 13. Esquema de lixiviación electro-asistida.....	31
Figura 14. Mineral trabajado.....	35
Figura 15. Molienda del mineral.....	36
Figura 16. Tamizado del mineral.....	36
Figura 17. Reactor, moto-reductor y baño isotérmico.....	40
Figura 18. Diagrama de lixiviación.....	42
Figura 19. Filtración de las muestras.....	45
Figura 20. Precipitación de sulfato de manganeso.....	45
Figura 21. Diagrama experimental.....	47
Figura 22. Difractograma de análisis elemental de la pirolusita.....	53
Figura 23. Difractograma de análisis elemental del MnSO ₄	53
Figura 24. Efecto de la temperatura en la lixiviación.....	56



Lista de figuras	Nº de Página
Figura 25. Efecto del tiempo en la lixiviación.....	56
Figura 26. Efecto de la velocidad de agitación durante la lixiviación.....	57
Figura 27. Efecto de la granulometría del mineral en la lixiviación.....	58
Figura 28. Efecto de la concentración de H ₂ SO ₄ en la recuperación de Mn.....	58
Figura 29. Efecto de la concentración del HNO ₃ en la recuperación de Mn.....	59
Figura 30. Condiciones en la lixiviación para la recuperación de Mn.....	60
Figura 31. Modelo del núcleo decreciente.....	60
Figura 32. Cinética de extracción de Mn en función del tiempo.....	62
Figura 33. Modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función del tiempo.....	63
Figura 34. Cinética de extracción de Mn en función de la Temperatura.....	64
Figura 35 Modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función de la Temperatura.....	65
Figura 36. Cinética de extracción de Mn en función del H ₂ SO ₄	66
Figura 37. Modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función del H ₂ SO ₄	67
Figura 38. Cinética de extracción de Mn en función del HNO ₃	68
Figura 39. Modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función del HNO ₃	69
Figura 40. Cinética de extracción en función del tamaño de partícula.....	70
Figura 41. Modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función del tamaño de partícula.....	71
Figura 42. Grafico representativo de ln k frente 1/T.....	73



Lista de Tablas

Lista de Tablas	Nº de Página
Tabla 1. Propiedades físicas-químicas del manganeso (Mn).....	11
Tabla 2. Principales minerales de manganeso.....	12
Tabla 3. Potencial redox de agentes oxidantes hidrometalúrgicos.....	34
Tabla 4. Análisis granulométrico.....	36
Tabla 5. Análisis químico del material tratado.....	37
Tabla 6. Variables experimentales.....	40
Tabla 7. Variables operacionales de las pruebas preliminares.....	42
Tabla 8. Variables alterando la concentración del ácido sulfúrico.....	43
Tabla 9. Variables operacionales alterando la granulometría.....	43
Tabla 10. Variables alterando la concentración del ácido nítrico.....	44
Tabla 11. Variables operacionales alterando la velocidad de agitación.....	44
Tabla 12. Espectro de difracción de rayos X de la pirolusita.....	52
Tabla 13. Composición mineralógica.....	54
Tabla 14. Datos obtenidos para la realización de a grafica de temperatura.....	55
Tabla 15. Porcentaje de extracción de Mn en función del tiempo.....	61
Tabla 16. Conversión fraccional para la lixiviación en función del tiempo.....	62
Tabla 17. Porcentaje de extracción de Mn en función de la temperatura.....	63
Tabla 18. Conversión fraccional en función de la temperatura.....	64
Tabla 19. Porcentaje de extracción de Mn en función del H ₂ SO ₄	65
Tabla 20. Conversión fraccional en función de la concentración del H ₂ SO ₄	66
Tabla 21. Porcentaje de extracción de Mn en función al ácido nítrico.....	67
Tabla 22. Conversión fraccional en función de la concentración del HNO ₃	68
Tabla 23. Porcentaje de Mn en función al tamaño de partícula.....	69



Lista de Tablas

Nº de Página

Tabla 24. Conversión fraccional en función del tamaño de partícula..... 70

Tabla 25. Tabla de datos de $\ln K$ y $1/T$ 73



Resumen

El presente trabajo tuvo como objetivo fundamental el estudio de la Lixiviación de Manganeso de un mineral de Pirolusita (MnO_2); planteándose disolver la mayor cantidad y posteriormente eliminar las impurezas presentes en la solución que también fueron disueltas en el proceso.

El mineral es de la mina San Miguel, que se ubica en las inmediaciones de la comunidad de Ixtlilco El Chico, Municipio de Telpancingo, al sureste de Cuernavaca; el cual contiene 36.77% de manganeso, 3.80% de hierro, 1.25% de magnesio, 13.58% de azufre, 20.10% de sílice y 24.5 de oxígeno.

La lixiviación se llevó a cabo en una solución de ácido sulfúrico con una pureza del 96.5% a diferentes concentraciones (0.3, 0.5, 0.7 y 1.0 [M]); sin embargo, a diferencia de los procesos convencionales, este proceso se realizó a cabo utilizando ácido nítrico como agente oxidante con una pureza del 96.5% a diferentes concentraciones (0.5, 1.0, 1.5 y 2.0 [M]).

Para realizarlo se propuso este proceso oxidante, debido a que el manganeso presente se encuentra en una matriz de sulfuro de hierro; y el ácido nítrico es un fuerte agente oxidante, por lo tanto puede ser utilizado para lixiviar sulfuros minerales.

De los resultados obtenidos se observa que se obtiene una disolución mayor de manganeso a un tiempo de 120 minutos, con un 8.08% de extracción de manganeso y un 20.17% de hierro; al trabajar con una concentración baja de ácido nítrico (0.5 M) y una concentración alta de ácido sulfúrico (1.0 M); manteniendo temperaturas de 90°C, manejado tamaños de partículas inferiores a 75 μm y manteniendo una velocidad de agitación de 300 rpm.

Se realizó un análisis de la Cinética de la Lixiviación encontrándose que el proceso de la disolución del manganeso está controlado por un mecanismo de Control Químico Superficial ya que el modelo se ajusta debidamente a este mecanismo y desarrolla una Energía de Activación de 855.42 KJ/mol que es típico de este tipo de control.

**Abstract**

The main objective of the present work was to study the manganese leaching of a pyrolusite mineral (MnO_2); considering dissolving the greater quantity and later eliminating the impurities present in the solution that were also dissolved in the process.

The ore is from the San Miguel mine, which is located in the vicinity of the community of Ixtlilco El Chico, Municipality of Telpancingo, southeast of Cuernavaca; which contains 36.77% manganese, 3.80% iron, 1.25% magnesium, 13.58% sulfur, 20.10% silica and 24.5% oxygen.

The leaching was carried out in a sulfuric acid solution with a purity of 96.5% at different concentrations (0.3, 0.5, 0.7 and 1.0 [M]); However, a difference of the conventional processes, this process was carried out using a nuclear agent as an oxidizing agent with a purity of 96.5% at different concentrations (0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 [M]).

To carry out this oxidizing process was proposed, because the manganese present is in an iron sulfide matrix; and the nuclear acid is a strong oxidizing agent, so it can be used to leach mineral sulfides.

The results achieved that a solution of manganese was obtained at a time of 120 minutes, with an 8.08% extraction of manganese and a 20.17% of iron; when working with a low concentration of nitric acid (0.5 M) and a high concentration of sulfuric acid (1.0 M); maintaining temperatures of 90 ° C, handling particle sizes below 75 μm and maintaining a stirring speed of 300 rpm.

Seyed an analysis of the Kinetics of Leaching found that the manganese process is controlled by a Superficial Chemical Control mechanism since the model fits this mechanism and develops an Activation Energy of 855.42 KJ / mol that is typical of this control type.

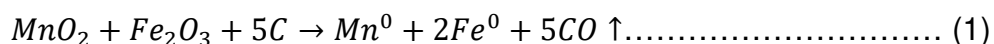


Introducción

La recuperación del Manganese a partir de sus principales minerales ha cobrado gran importancia debido a los usos y aplicaciones de este metal. El manganese es el cuarto metal más utilizado, después del hierro, aluminio y cobre. En los últimos años, la elevada demanda de manganese en el mundo ha sido impulsada por el aumento de la producción de acero, especialmente en China ^[1]. En tanto al panorama económico en México, se pronostica que continúe el crecimiento de la industria siderúrgica, y con ello la demanda de manganese.

La mayor parte del manganese se consume en la producción de acero en forma de ferroaleaciones de manganese. En los años 90's del siglo XIX, se descubrió el uso del dióxido de manganese para la fabricación del acero y ferroaleaciones, al demostrarse que éste endurece al acero sin hacerlo más frágil. Por esta razón es un metal valorado estratégicamente.

La producción de acero, en la aleación Hierro-Manganese, denominada Ferromanganese, se representa en la reacción (1):



Por ser un agente oxidante natural, el manganese es utilizado para la fabricación de cloro y desinfectantes (permanganatos). También se usa para la decoloración del vidrio, pues cuando se mezcla con vidrio fundido, se oxida el hierro ferroso a hierro férrico, con lo que desaparecen los colores verdosos y marrones que tendría el vidrio ^[2].

En las pilas secas, hay una carcasa exterior de zinc (ánodo) contiene una capa de pasta acuosa de NH_4Cl con $ZnCl_2$ separada por una capa de papel de una mezcla de C y MnO_2 y polvo compactado alrededor de una varilla de carbono (cátodo). A medida que la celda se descarga, los iones manganese se reducen de un estado de oxidación de Mn^{4+} a Mn^{3+} , recolectando electrones en la varilla



de carbono, mientras el cátodo metálico de zinc se oxida a iones Zn^{2+} , liberando los electrones.

De igual forma los procesos utilizados para la recuperación de manganeso, principalmente constan de la disolución (lixiviación) en medio ácido, con agentes reductores como $FeSO_4$, FeS , SO_2 , C , etc.; seguida por extracción por solventes. La tostación sulfatante con sulfato de amonio, sulfato y bisulfato de sodio o ácido sulfúrico en pasta, se utiliza para producir una fase soluble. También, se puede pre-concentrar el mineral mediante la flotación con oleato [3]. Sin embargo, el presente trabajo pretende implantar un sistema de lixiviación ácida de minerales de manganeso usando agentes oxidantes para propiciar una mayor penetración del agente de disolución.

Objetivos

Objetivo general:

El propósito del presente trabajo es obtener una máxima recuperación de manganeso a partir de pirolusita (MnO_2), en forma de sulfato de manganeso, mediante un proceso hidrometalúrgico de lixiviación por agitación con un agente oxidante; a nivel laboratorio.

Objetivos particulares:

Para cumplir con el objetivo general, se han identificado los siguientes objetivos particulares:

- Determinar los parámetros óptimos para el proceso de lixiviación utilizando un agente oxidante.
- Evaluar el efecto de la lixiviación del manganeso de acuerdo con las variables a analizar: concentración de ácidos, granulometría del mineral, velocidad de agitación, tiempo de residencia y temperatura de lixiviación.
- Determinar el control cinético de la Lixiviación de minerales de manganeso.



Justificación

La recuperación de manganeso mediante procesos hidrometalúrgicos a partir de pirolusita (MnO_2) que es el mineral más importante del manganeso; representa una oportunidad de desarrollo ya que cada vez más se encuentran en la corteza terrestre menores leyes del mineral, además que se asocia con sulfuros de hierro. Por otra parte, es bien conocido que se tienen ya procesos con muy buenas recuperaciones del metal mediante la lixiviación ácida usando agentes reductores, pero en el presente trabajo se plantea la posibilidad de desarrollar un proceso de lixiviación ácida usando agentes oxidantes con el fin de propiciar una mayor penetración del agente de disolución y por ende una mayor recuperación.



Capítulo I.

Fundamentos teóricos

1.1 El manganeso y sus propiedades físico-químicas

El manganeso es el elemento químico con el número atómico 25. Situado en el grupo VII de la tabla periódica de los elementos y se simboliza como "Mn". A menudo se encuentra en combinación con el hierro en estado sólido. Como elemento libre, el manganeso es un metal con aleación de metales industriales con importantes usos; uno de ellos es en los aceros Hadfield (contiene cerca del 12% Mn y 1.2% C) que combina alta dureza y ductilidad con una gran capacidad de endurecimiento por deformación y una buena resistencia al desgaste.

El fosfatado de manganeso se utiliza como tratamiento para la prevención de la oxidación y corrosión del acero. Dependiendo de su estado de oxidación, los iones de manganeso tienen colores diferentes y se utilizan industrialmente como pigmentos. Los permanganatos alcalinos y de metales alcalinotérreos son oxidantes poderosos. El dióxido de manganeso se utiliza como cátodo en las pilas alcalinas.

Los iones de manganeso funcionan como cofactores de una serie de enzimas en los organismos superiores, donde son esenciales en la desintoxicación de los radicales libres de súperóxido. El elemento es un mineral traza esencial para todos los seres vivos conocidos. En cantidades mayores, y al parecer con una actividad mucho mayor por la inhalación, el manganeso puede causar un síndrome de intoxicación en los mamíferos, con daños neurológicos que a veces son irreversibles [4].

No se encuentra en estado libre, excepto en los meteoritos. Ocupa el décimo puesto de abundancia en la naturaleza en la que se presenta con diferentes tipos de categorías de minerales.



A continuación, en la tabla 1 se presentan los principales valores de algunas propiedades para el Manganeso puro. Se enlistan los valores de las principales propiedades físico-químicas; mismas que serán de mayor interés para el presente trabajo.

Tabla 1. Propiedades físicas-químicas del manganeso (Mn)

Propiedades físico-químicas	
Numero atómico	25
Valencia	2, 3, 4, 6 y 7
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1.5
Radio covalente (Å)	1.39
Radio iónico (Å)	0.80
Radio atómico (Å)	1.26
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁵ 4s ²
Potencial primero de ionización (eV)	7.46
Masa atómica (g/mol)	54.938
Estado ordinario	Solido (generalmente no magnético)
Densidad (g/ml)	7.43
Punto de ebullición (°C)	2,150
Punto de fusión (°C)	1,245
Entalpia de vaporización	226 KJ/mol
Entalpia de fusión	12.05 KJ/mol

1.2 Minerales de manganeso

El manganeso se presenta en forma de óxido, silicato y carbonato. En minerales principalmente como la pirolusita, manganita y la rodocrosita, respectivamente.



En la tabla 2, se presentan los principales minerales de manganeso, con algunas de sus características físicas principales [5].

Tabla 2. Principales minerales de manganeso

Nombre	Formula	Característica
Pirolusita	$Mn^{+4}O_2$	Color: Gris metalizado Raya: negra Lustre: Submetálico
Manganita	$Mn^{+3}O(OH)$	Color: negro grisáceo Raya: pardo oscuro Lustre: Submetálico
Ramsdellita	$Mn^{+4}O_2$	Color: gris acero Raya: negro mate Lustre: metálico
Hausmannita	$Mn^{+2}Mn^{+3}_2O_4$	Color: negro marrón Raya: marrón oscuro Lustre: Submetálico
Bixbyita	$Mn^{+3}_2O_3$	Color: negro Raya: negra Lustre: metálico
Rodocrosita	$MnCO_3$	Color: rojo de rosa Raya: blanca Lustre: vitro a nacarado
Alabandita	MnS	Color: negro-hierro Raya: verde oscura Lustre: Submetálico
Rodonita	$(Mn^{2+})SiO_3$	Color: rojo-carne Raya: blanca Lustre: vítreo-mate
Leucofenicita	$Mn_2(SiO_4)_3(OH)_2$	Color: rojo-marrón Raya: rosa claro a blanco Lustre: Vitreo
Espersatina	$Mn^{2+}_3 Al_2(SiO_4)_3$	Color: naranja rojizo Raya: blanca Lustre: vitro
Serandita	$Na(Mn^{2+})_2Si_3O_8(OH)$	Color: rosa pálido Raya: blanca Lustre: vitreo



1.3 Importancia y aplicaciones del manganeso

El manganeso es esencial para la producción de casi todos los aceros y es un elemento importante para la obtención de la fundición. La más importante aplicación del manganeso está en relación, por tanto, con la industria siderúrgica. En la producción del acero se utiliza como agente desoxidante en la forma de spiegeleisen (con alrededor del 30% Mn) y de ferromanganeso (con 78% Mn). Para controlar el azufre del acero se añaden pequeñas cantidades de manganeso. La pequeña cantidad de azufre que no puede eliminarse en el proceso de fabricación de acero se combina con el hierro para producir el indeseable sulfuro ferroso, el cual provoca la fragilidad en caliente (el agrietamiento que se produce cuando se forja el metal a altas temperaturas). Cuando se añade el manganeso al acero, se combina con el azufre para producir sulfuro de manganeso, el cual no provoca la fragilidad en caliente y, de hecho, incrementa la maquinabilidad del acero porque actúa como lubricante de la rebaba. Algunas veces se agrega una cantidad extra de azufre y manganeso para producir el “acero de maquinado fácil” o “acero resulfurado”. Grandes cantidades de manganeso (12% o más) hacen que el acero se vuelva austenítico, es decir, que ya no sea ferromagnético.

Por tanto, el acero al alto manganeso puede identificarse por su calidad no magnética. El acero al alto manganeso tiende a endurecerse por trabajo muy rápidamente y se utiliza en áreas en donde la resistencia a la abrasión es necesaria, por ejemplo, en maquinaria para mover tierra y trituradoras de roca.

El manganeso también es un elemento de aleación de algunos aceros inoxidables. Una aleación de 20% de manganeso, 20% de níquel y 60% de cobre tiene una alta resistencia a la corrosión y se puede tratar térmicamente hasta lograr una dureza mayor que cualquier otra aleación de cobre [6].

El manganeso también es un importante componente de aleaciones no ferrosas, principalmente aleaciones de aluminio, mejorando la resistencia a la corrosión de los productos finales (envases para bebidas y equipos de manipulación de alimentos).



El golpeteo de los motores se reduce mediante el uso de un compuesto de manganeso que se añade a la gasolina sin plomo. Esto aumenta el octanaje del combustible.

Debido a su capacidad de ser estable en un determinado número de estados de oxidación, el manganeso se utiliza en la industria química para la obtención de diversos compuestos.

El óxido de manganeso (IV), se emplea como despolarizador en pilas secas y acumuladores. También se puede usar para decolorar el vidrio que presenta color verde, esto se debe a la presencia de trazas de hierro. Este óxido también se emplea para dar color amatista al vidrio (una variedad del cuarzo). Además, se utiliza en la producción de cloro, yodo y oxígeno. Se utiliza en la fabricación de pinturas y barnices para pintar cristales y cerámica.

No existen sustantivos satisfactorios del manganeso en sus principales aplicaciones, aun cuando puede ser sustituido por las tierras raras en algunos usos muy específicos [7].

1.4 Producción mundial y nacional de manganeso

Como se puede apreciar en la figura 1, los principales países productores de manganeso, liderando la lista se encuentran los países de Sudáfrica, China y Australia, aportando un poco menos del 70% en la producción mundial de manganeso. México se posiciona en el lugar número 9, contribuyendo con el 1.35% de la producción global, equivalente a 240,000 TM [8].

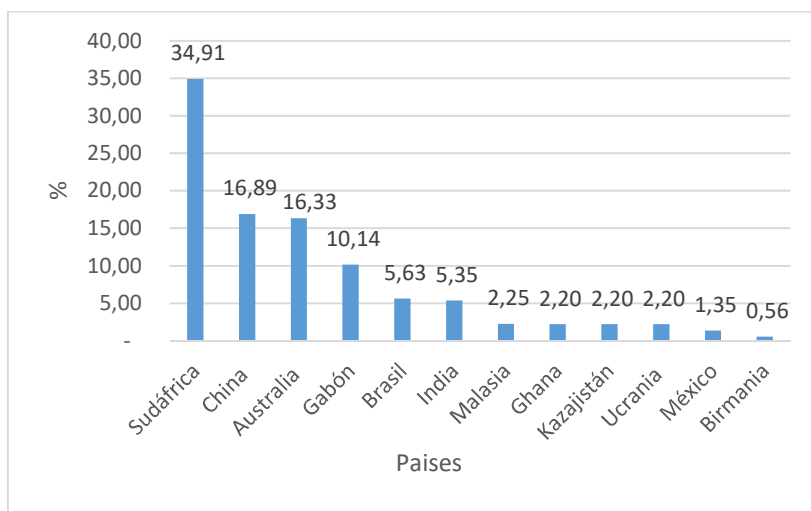


Figura 1. Participación de la producción mundial de manganeso en 2015.

En tanto al panorama económico en México, se pronostica que continúe el crecimiento de la industria siderúrgica, y con ello la demanda de manganeso. Se espera la expansión de las acereras ocasionado por el mayor consumo doméstico de acero y al crecimiento de las exportaciones. Los Estados Unidos de Norteamérica importan el 98% de su demanda y obtiene el 2% restante del reciclaje, debido a que sus reservas se agotaron en 1970 [9].

Los principales estados de la República Mexicana productores de manganeso son Hidalgo y Veracruz, como se muestra en la figura 2 [10].



*Fuente: AEMM (2015p/). Cifras preliminares expresadas en toneladas.

Figura 2. Principales estados productores de manganeso.



1.5 Procesos de extracción y recuperación de manganeso

Las vetas de minerales son una mezcla de compuestos inorgánicos de metales con elementos como el azufre, el oxígeno, el calcio, el hierro, el silicio y otros. De acuerdo a su origen, se pueden clasificar en metamórficos o sedimentarios. También depende de su origen la proporción de cada uno de los compuestos de la veta, así como su estructura cristalina.

La explotación minera de un yacimiento es el primer paso del proceso de extracción de metales. Tiene un costo muy variado y depende de las características de las vetas. Una vez extraído de la mina, el material pasa por un proceso de conminución, por uno de separación y, finalmente, por uno de reducción de tamaño de partícula para iniciar su procesamiento.

Ya seleccionado el material que entrará al proceso, y reducido su tamaño hasta diámetros de partícula muy pequeños, los procesos de extracción mineral toman diferentes caminos, en función de la composición y las características de cada uno de los minerales que componen las vetas.

1.5.1 Procesos pirometalúrgicos

A) Horno rotatorio ^[11]

De todos los procesos industriales realizados a altas temperaturas, el horno rotatorio constituye, sin lugar a dudas, uno de los equipos más solicitados.

La versatilidad, eficiencia y robustez que han demostrado estos equipos se traduce en un amplio rango de aplicaciones específicas, particularmente en la industria minera; para los procesos de reducción controlada: utilizada sobre nódulos de hierro y manganeso, antes de su introducción en los altos hornos siderúrgicos.

Consiste en un cilindro de acero, recubierto en su interior por ladrillos refractarios, que se encuentran ligeramente inclinado respecto a la horizontal (menos de 10 grados) y que gira lentamente, a velocidades inferiores a 5 r.p.m.

La componente perpendicular es absorbida en ruedas mediante un par de rodillos, con ejes paralelos al horno, denominados de apoyo, como se pueda apreciar en la figura 3. La componente axial es soportada por un único rodillo, de eje perpendicular al del horno, denominado de empuje.

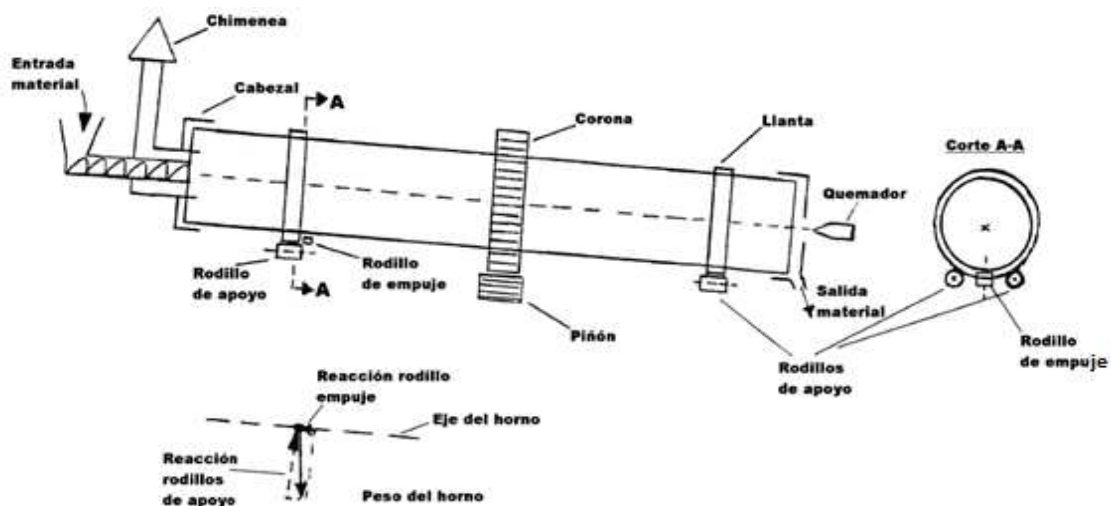


Figura 3. Partes de un horno rotativo.

El calentamiento del horno se efectúa con gases calientes que se producen por combustión en un quemador, de gas, u otros combustibles. Habitualmente el quemador se ubica en el extremo más bajo. En la punta opuesta del horno se ubica la chimenea por donde se evacuan los gases del mismo.

Esto significa que el extremo inferior del horno, donde se ubica el quemador, es la zona más caliente, esto se puede observar en la figura 4. Los gases producidos van recorriendo el horno y entregando su calor, saliendo por el extremo opuesto.

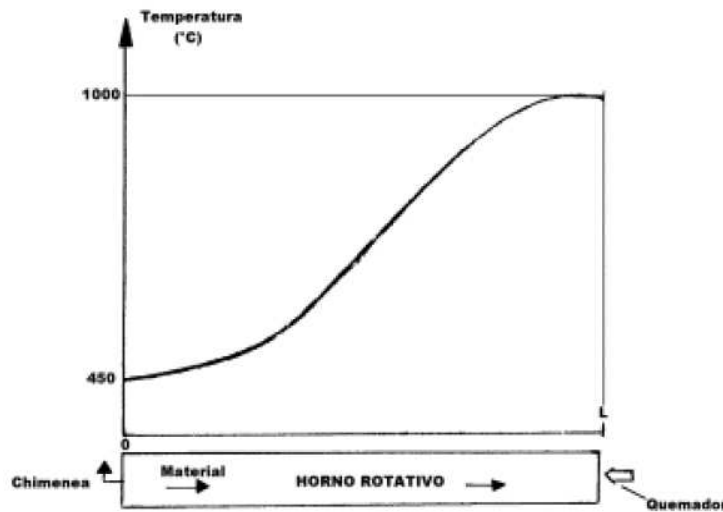


Figura 4. Perfil de temperaturas de un horno rotativo.

El material a procesar es alimentado por el extremo superior del horno (lado de la chimenea), pasando primeramente por los pre-calentadores; a consecuencia de la inclinación y rotación del horno, el material se desplaza a lo largo del mismo hasta el extremo inferior (lado del quemador), donde sale a través de la boca de descarga y pasa por el enfriador. El material circula a contracorriente con respecto al calor.

- *Pre-calentadores*

Los pre-calentadores se usan para calentar el material que va a entrar al horno rotativo, a efectos de lograr un mayor rendimiento térmico del proceso y economizar combustible. Se basan en aprovechar los gases calientes que salen del horno e intercambiar su calor en forma directa con el material ingresante al horno en grandes torres que cuentan

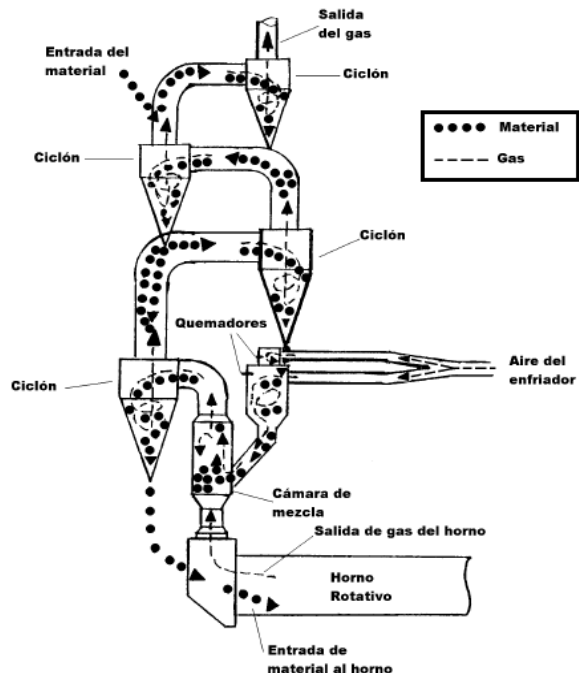


Figura 5. Pre-calentador de suspensión reforzado.

con conductos y ciclones. El material ingresa al horno a temperaturas del orden de los 800°C. En la figura 5 se esquematiza un tipo de torre de precalentamiento.

- *Sistema de enfriamiento*

Los enfriadores son aparatos que constan de una caja cerrada, con una parrilla en su interior donde cae el material que sale del horno a temperaturas del orden de los 1500°C y se va desplazando. Mientras pasa el material por la parrilla, se sopla con ventiladores aire desde el exterior el que pasa a través del material y lo enfría. El material que sale del enfriador lo hace a temperaturas del orden de los 100°C.

A la salida del enfriador pasa a través de un molino de martillos que reduce las partículas grandes. En la figura 6 se esquematiza un enfriador de aire.

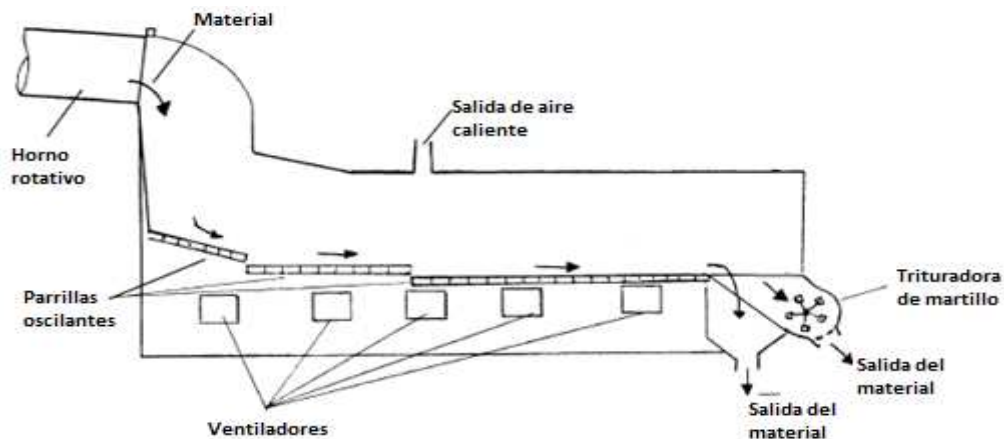


Figura 6. Enfriador de aire.

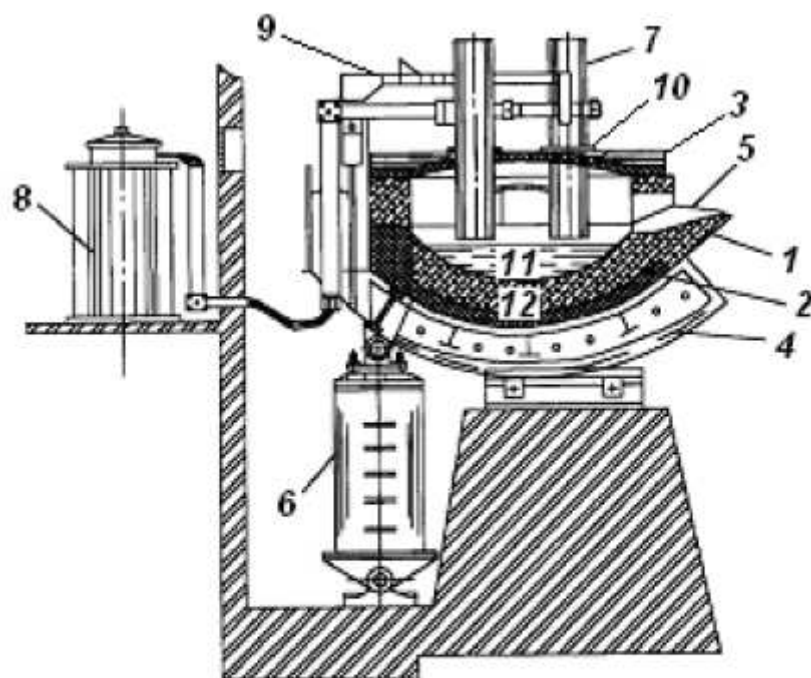
B) Horno eléctrico para ferroaleaciones ^[12]

El horno de arco eléctrico para ferroaleaciones consiste en un recipiente refractario alargado, refrigerado por agua para tamaños grandes, cubierto con una bóveda también refractaria y que a través de la cual uno o más electrodos

huecos de grafito están alojados dentro del horno. El horno está compuesto principalmente de tres partes:

- El **armazón**, que consiste en las paredes refractarias y la cimentación.
- El **hogar**, que consiste en el lecho refractario que bordea la cimentación.
- La **bóveda** o *cubierta*, de aspecto esférico o de frustrum (de sección cónica), cubre el horno con material refractario. Puede estar refrigerada con agua. La bóveda está construida con materiales de alta resistencia giroscópica (generalmente hormigón refractario) para soportar grandes choques térmicos y en la que se encuentran los electrodos de grafito que producen el arco eléctrico.

En la figura 7 se puede apreciar el esquema completo de un horno de arco eléctrico. A diferencia de los que se utilizan en las ferroaleaciones de manganeso los electrodos son huecos.



- | | |
|---|-------------------------------|
| 1. Horno | 7. Electrodos |
| 2. Revestimiento refractario del crisol | 8. Transformador |
| 3. Bóveda móvil | 9. Mordaza y porta electrodos |
| 4. Cremallera de volteo | 10. Boquilla de electrodo |
| 5. Salida de acero | 11. Baño líquido |
| 6. Sistema de basculación | 12. Piso o solera |

Figura 7. Esquema de un horno eléctrico de arco.

Un horno típico de corriente alterna tiene tres electrodos. El arco se forma entre el material cargado y el electrodo. Así la carga se calienta tanto por la corriente que pasa a través de la carga como por la energía radiante generada por el arco. Los electrodos suben y bajan automáticamente mediante un sistema de posicionamiento, que puede emplear ya sean montacargas eléctricos o cilindros hidráulicos.

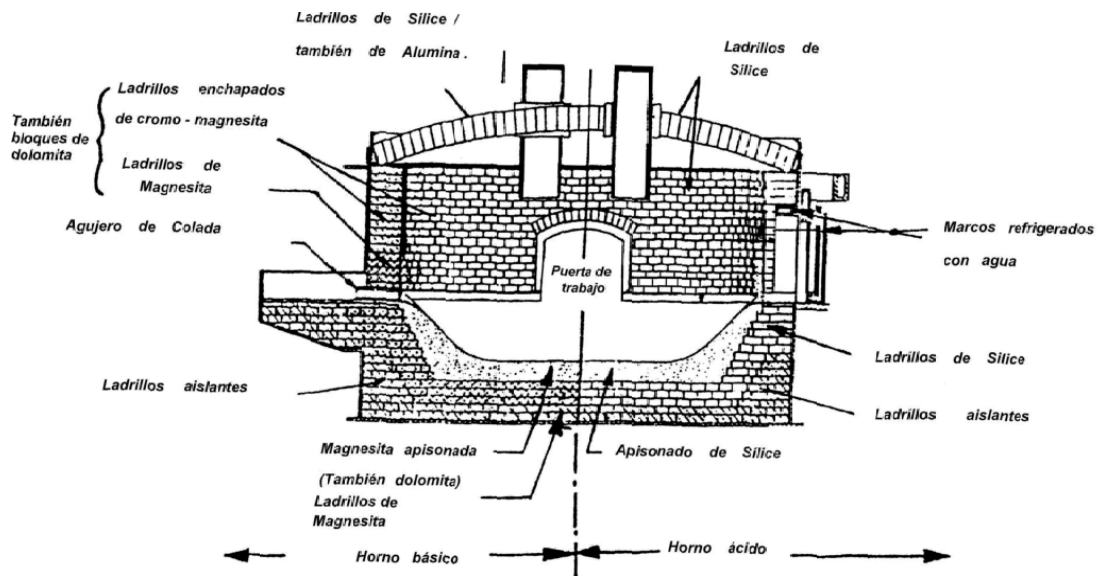


Figura 8. Corte del horno eléctrico.

La transmisión del calor se realiza por radiación y convección. El principal inconveniente de este sistema es que la temperatura del arco es muy elevada (superior a 3000° C) y como el aire posee bajo coeficiente de transmisión de calor, las paredes y en particular la bóveda son fuertemente dañadas.

El paso siguiente en el desarrollo de la utilización de energía eléctrica fue la utilización del arco directo (establecido entre el electrodo y el baño), o sea que una corriente monofásica (2 electrodos), como se puede observar en la figura 8, forma arcos entre cada electrodo y el baño; circula corriente a través del metal y al calentamiento producido por los arcos, se agrega el producido por la resistencia del propio metal.

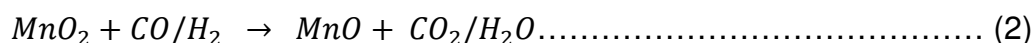


1.5.2 Procesos hidrometalúrgicos

Un pretratamiento pirometalúrgico seguido de un proceso hidrometalúrgico juega un papel importante en el tratamiento de minerales de baja ley. Los pretratamientos pirometalúrgicos sugeridos son: fundición ^[13], reducción mediante calcinación ^[14], sulfatando ^[15], y clorurando.

En la sulfatación, el mineral de manganeso es calcinado en presencia de ácido sulfúrico o sulfato de amonio para convertir el mineral de manganeso a sulfato soluble.

La reacción de reducción está dada por:



El proceso convierte valencias altas de manganeso a valencias más bajas, las cuales son solubles en ácido sulfúrico. Éste método es el más empleado en la industria de manganeso para la producción de sulfato de manganeso, para llevarlo posteriormente a un proceso de electrodeposición.

También es posible realizar el proceso de sulfatación con SO₂ gaseoso. En este caso el dióxido de azufre juega un doble papel: como reductor y como agente sulfatante.

El proceso de lixiviación típico involucra un paso químico reductivo, incluyendo bio-lixiviación y electro-lixiviación, excepto para lixivitaciones ácidas de minerales de Mn (II) (que no requiere una reducción).

a) Lixiviación reductiva con una solución de sulfato ferroso

El tratamiento del mineral de manganeso con soluciones acidas que contienen sulfato ferroso y sulfato de amonio se ha divulgado en varios estudios [16]. Un proceso algo nuevo para la recuperación del manganeso con el licor de la salmuera (son soluciones débiles $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$) de minerales de manganeso que cuentan con una baja ley. El proceso se muestra esquemáticamente en la figura 9.

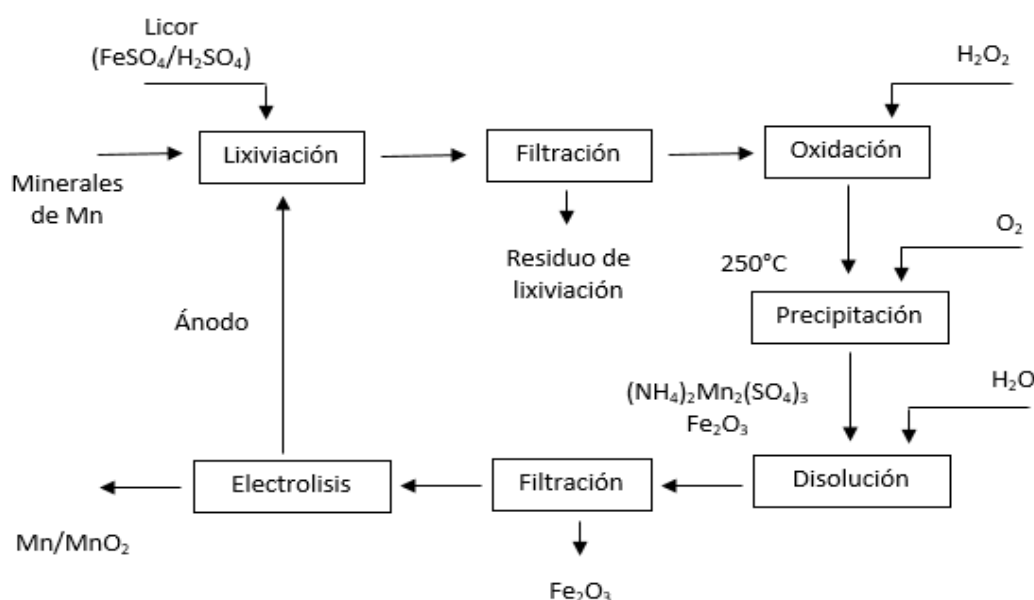


Figura 9. Diagrama de lixiviación reductiva usando sulfato ferroso.

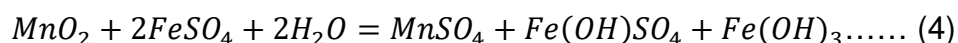
Este proceso ofrece la hidrólisis de alta temperatura simultánea del Fe (III) y la precipitación del manganeso como una doble sal de manganeso $((\text{NH}_4)_2\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3)$ que entonces se separa de Fe_2O_3 coprecipitado por la disolución de la sal en agua. Se espera que se obtenga de esta manera una solución de manganeso puro relativa para la electrólisis. La preocupación económica de este proceso es su implicación del oxidante costoso de H_2O_2 y de un proceso de alta temperatura de la autoclave. Sin embargo, los recientes



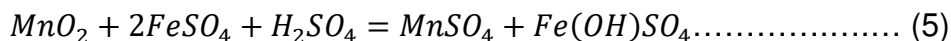
avances en la oxidación de la presión y las tecnologías de autoclave pueden hacer que este enfoque sea más atractivo.

Un estudio ^[17] demostró que la reacción de MnO₂ en el mineral de manganeso con sulfato ferroso podría ocurrir de tres maneras:

Con solución de sulfato ferroso neutro:



Con solución de sulfato ferroso y pequeña cantidad de ácido:



Y con solución de sulfato ferroso y cantidad excesiva de ácido:



Más el de 90% del manganeso se podía extraer lixiviando el mineral de manganeso con una cantidad estequiométrica de sulfato ferroso a 90°C para 1h con el cociente del solido-liquido de 1:10. El lodo de lixiviación obtenido bajo las condiciones anteriores fue gelatinosa y difícil de filtrar. Una adición de ácido sulfúrico hizo la filtración más fácil y mayor extracción de Mn.

Se utilizó FeSO₄ como agente de lixiviación para la recuperación del manganeso en la producción electroquímica del dióxido de manganeso ^[18]. El licor resultante fue purificado por el retiro de los iones de Fe (II) usando el carbonato del manganeso de los minerales de calidad inferior. La lixiviación optimizada se propuso para la recuperación de manganeso de desechos de lodo en la producción electroquímica de ciclo cerrado de MnO₂.



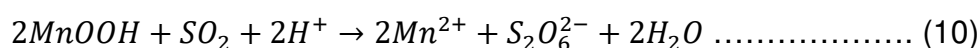
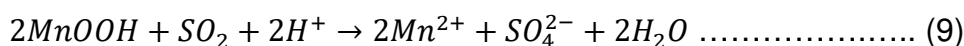
b) Lixiviación reductiva con dióxido de azufre

La lixiviación reductiva de los nódulos del manganeso y de los minerales de óxido de manganeso con SO₂ o las sales del sulfito se ha documentado bien en la literatura [17].

Es un reductor eficaz para los minerales más altos del óxido de manganeso en el proceso hidrometalúrgico de la lixiviación. El SO₂ acuoso se ha investigado para la percolación y la lixiviación de la agitación.

Se resumen los estudios típicos sobre la lixiviación de minerales de manganeso con SO₂ o sales de sulfito. Anexo 3.

Las reacciones que pueden ocurrir durante la lixiviación de óxidos de manganeso son:



El SO₂ se oxida a SO₄²⁻ y una proporción de ditionato S₂O₆²⁻ por producto en función de la solución pH, temperatura y potenciales redox [19]. Se propuso un mecanismo radical para la formación de ditionato, que incluía la formación de radicales SO₃ y el dímero a S₂O₆²⁻.

Esto es esencialmente un proceso reductor de SO₂ [20]. La ventaja de este proceso es utilizar el producto intermedio ditionato de la reacción reductiva para estabilizar tanto el Mn (II) reducido y el calcio en solución, mientras que el calcio extra se precipita como precipitado CaSO₄. Esto permite que la cal sea usada como un agente de neutralización barata. En las pruebas de la planta semi piloto, se realizaron cerca de 40 ejecuciones en el análisis de minerales de 13–18% de



Mn. La recuperación del manganeso fue más del 90% en la mayoría de los casos. El producto final que contiene más de 60% Mn, cumpliendo con las especificaciones de grado Ferro, fue producido. Para cada unidad de manganeso extraída, se consumieron 1.5–2.2 unidad de SO₂ y 1.1–1.5 CaO. La cantidad de SO₂ consumida fue de 60-70% de la que se introdujo.

El ditionato también fue utilizado para el tratamiento del manganeso de calidad inferior en una escala del laboratorio ^[21]. Se alcanzó una recuperación del 90% de Mn cuando el carbonato de manganeso representó el 50% del contenido total de manganeso. El contenido de manganeso en el concentrado producido fue siempre de 55-60%. Los concentrados se podían utilizar para producir el ferromanganeso por el método fundente o para hacer el manganeso electrolítico con el proceso ditionato.

Sin embargo, por lo general no es deseable formar ditionato en los procesos de lixiviación de SO₂, ya que requiere un largo tiempo de residencia para oxidar el ditionato a sulfato y contaminaría los productos de sulfato de manganeso reaccionando lentamente para liberar el dióxido de azufre. Un proceso que minimiza la formación de (S₂O₆²⁻) a menos de 1 g/L por adición de SO₂ continuamente a una tasa controlada determinada por el monitoreo del potencial de solución se ha desarrollado e informado.

La lixiviación acuosa directa SO₂ fue utilizada para los minerales griegos ricos en manganeso ^[22]. La reacción fue encontrada rápidamente con la recuperación del >95% de Mn en cerca de 10 minutos y con la impureza baja del hierro. En los estudios con bajos minerales de manganeso, la tasa fue propuesta para ser controlada por la difusión de SO₂ a la superficie de reacción, evidenciada por una baja energía de activación aparente de 16.6 kJ/mol. Dos veces la cantidad estequiométrica de SO₂ fue requerida para la disolución del manganeso. El (NH₄)₂SO₃-bisulfito se mezcla con en el bisulfito/H₂SO₄ (w/w) cociente de 1:(0,52-1.55), también fue utilizado como el reductor en la lixiviación de las concentraciones del mineral de Fe-manganeso. La tarifa de la reacción fue

encontrada para ser de primer orden con respecto a la concentración de la SO_2 y controlada por la difusión de SO_2 a la superficie de la reacción [23].

En el procesamiento de minerales de plata mangano-argentíferos, son donde los minerales de manganeso y la plata están íntimamente asociados, la lixiviación reductiva por SO_2 acuoso, hace que se extraiga el manganeso en solución, dejando los minerales de plata en el residuo precipitado que podría ser recuperado por cianuración subsecuentemente [24].

Se puede apreciar el diagrama de proceso de lixiviación reductiva con SO_2 en la figura 10.

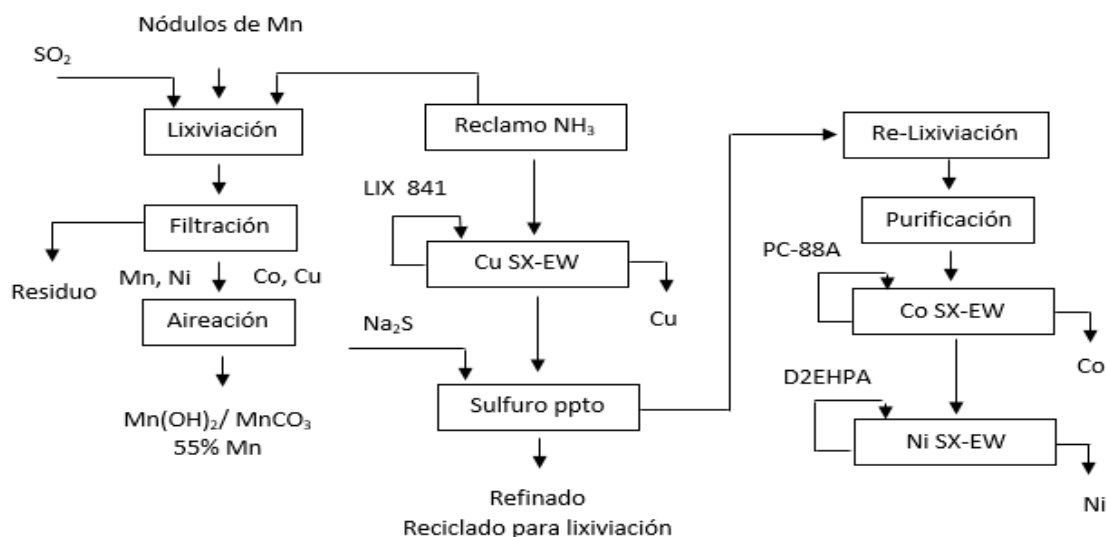


Figura 10. Operación experimental de manganeso usando SO_2 .

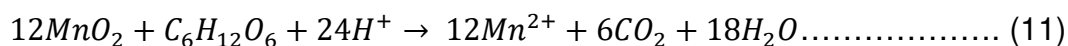
En la percolación, la extensión de la extracción depende principalmente de la concentración de SO_2 disuelto y de la acidez de la solución de lixiviación, que gobierna las condiciones termodinámicas del sistema. El pH debe mantenerse por debajo del pKa y la concentración de SO_2 alrededor del valor de saturación (6%). La temperatura ambiente y el tamaño pequeño de partícula favorecen la recuperación del manganeso. La extracción máxima se alcanzó en 15-20 días de lixiviación. La disolución simultánea del hierro fue encontrada para ser significativa cuando el mineral contuvo Goethita y Siderita. La disolución del calcio podría ser inhibida por la baja tasa de flujo de la solución de lixiviación. Se



podría lograr una recuperación de más del 90% de Mn. Las pruebas de lixiviación de la planta de percolación piloto mostraron que la recuperación total del manganeso fue del 94.4%, lo cual fue ligeramente menor que los valores obtenidos en las pruebas por lotes. La solución cargada de MnSO₄ que contenía principalmente las impurezas de Fe y de Zn fue purificada usando el DEHPA del 20% en keroseno para la extracción del Fe (III) en pH 1.5-1.8 y Zn en el pH 4. Las principales preocupaciones sobre la aplicación del SO₂ acuoso para la lixiviación de minerales de manganeso en la percolación son el control del SO₂ y la acidez, que parecen difíciles y costosas.

c) Lixiviación con reductores orgánicos

Varios estudios se han enfocado en la reducción de mineral de manganeso utilizando reductores orgánicos, incluyendo aserrín, glucosa, sacarosa, lactosa, glicerina, ácido oxálico, ácido tartárico, ácido fórmico, trietanolamina y tiosulfato; este tipo de reductores son económicos; además de que su manejo es de bajo riesgo. La reacción estequiométrica es la siguiente [25]:



En un medio de ácido sulfúrico, la glucosa es oxidada. Se forma ácido fórmico principalmente. El proceso debe realizarse a temperaturas mayores a 80°C, después de 4 horas es posible reducir más del 90% del manganeso. La técnica ha sido de interés para varias aplicaciones industriales debido a su bajo costo y disponibilidad; además éstos pueden ser utilizados tanto en su forma pura como provenientes de desechos industriales. Anexo 4.

En la figura 11, podemos observar el proceso de una separación con productos orgánicos.

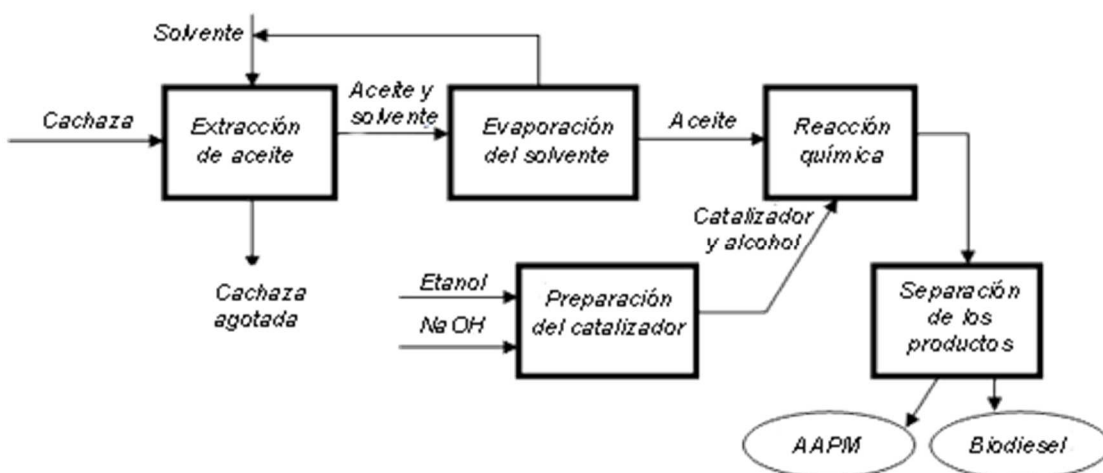
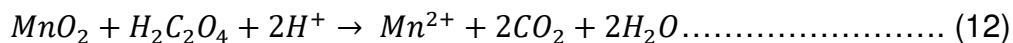


Figura 11. Diagrama general de lixiviación orgánica.

d) Lixiviación bio-reductiva

En adición a los estudios de procesos químicos de lixiviación, se ha puesto interés en tratamientos biológicos reductivos, los cuales generalmente utilizan microorganismos heterotróficos. El mecanismo puede ser directo o indirecto; en el mecanismo directo de lixiviación, la bacteria es capaz de utilizar el MnO_2 como un aceptor final de electrones en la cadena respiratoria metabólico, en lugar de oxígeno. En el mecanismo indirecto, el proceso reductivo es asociado a la formación de reductores, como resultado de su metabolismo. En todos los casos, los procesos biológicos ocurren en presencia de carbón orgánico y fuentes de energía.

El mecanismo de la biolixiviación es predominantemente indirecto mediante la producción de ácidos orgánicos, principalmente ácido oxálico y ácido cítrico, los cuales reducen los óxidos de manganeso. El ácido oxálico es de mayor interés debido a su actividad reductiva para el dióxido de manganeso de acuerdo a la siguiente reacción [26]:



Mediante este método reductivo es posible reducir del 95 al 100% del manganeso en un tiempo de 36 a 48 horas. Los resultados experimentales mostraron la viabilidad técnica del proceso, solo que al aplicarlo a gran escala presenta varios problemas que tienen que ser resueltos, tales como la eliminación de biomasa, la purificación del licor de lixiviación antes de la recuperación del manganeso final y el alto costo del proceso.

En la figura 12, podemos observar los distintos tipos de mecanismos que existen en la bio-lixiviación.

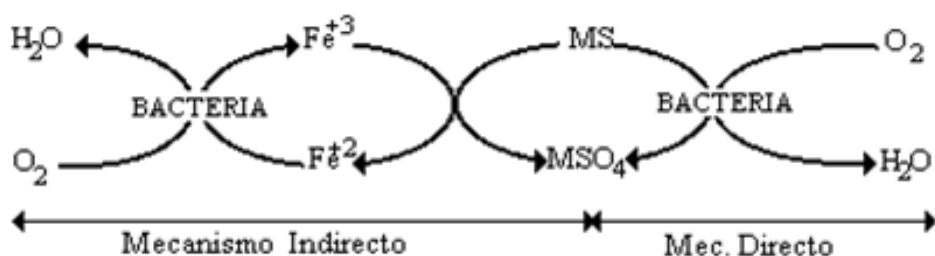
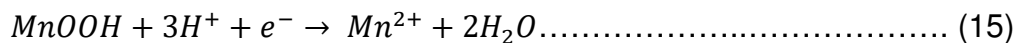
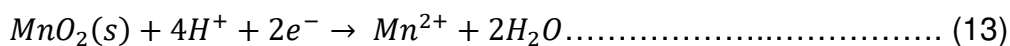


Figura 12. Esquema general de la bio-lixiviación.

1.5.3 Procesos electroquímicos

a) Lixiviación electro-asistida

La lixiviación electro asistida disuelve el mineral de manganeso en una solución en la cual el potencial es controlado. Este método se basa en el principio de que el dióxido de manganeso puede ser utilizado como electrodo debido a que es un semi-conductor. Voltametrías en electrodos de pasta de carbón muestran que la reducción del manganeso ocurre a 0 mV respecto al electrodo de referencia de mercurio/sulfato mercurioso. La concentración del ácido, la temperatura de la reacción y el potencial son factores que afectan la cinética de la reacción y el nivel de extracción de manganeso del mineral. La tasa de reducción incrementa con la acidez. La reacción propuesta es la siguiente:



La presencia de iones de Fe^{2+} y Mn^{2+} incrementa la velocidad de la reacción debido a la acción química reductiva del ion Fe^{2+} . La temperatura juega un papel muy importante ya que las condiciones de operación óptimas que se encontraron para recuperar el 100% del manganeso en 45 minutos fueron: 70°C y una solución 1.2 M. La cantidad de manganeso lixiviado por electrólisis fue aproximadamente 5 veces más que el recuperado solo con lixiviación química sin un potencial aplicado [27].

En la figura 13, se puede observar un esquema general de una electrólisis de manganeso con una membrana aniónica, un cátodo de aluminio y un ánodo de plomo-plata.

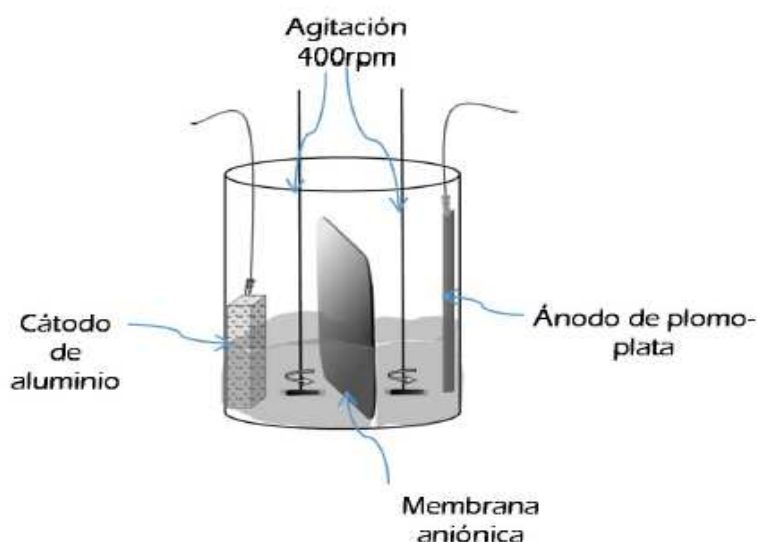


Figura 13. Esquema de lixiviación electro-asistida.

Una vez analizada la información de trabajos anteriores, se concluyó que el uso de reactivos como el de dióxido de azufre resulta dañino para la salud; por otro lado, al utilizar reactivos orgánicos es necesario incrementar la temperatura lo



que incrementa costos de operación. Consecuentemente, se tomó la decisión de cambiar los aspectos de la recuperación de Mn mediante un proceso oxidativo, utilizando como agente ácido nítrico, para poder eliminar el azufre presente en la muestra debido a los minerales con los que venía acompañado la pirolusita.

1.6 Efecto del HNO_3 en los procesos

La lixiviación de sulfuros de minerales en medios oxidantes ha sido estudiada por diversos investigadores y se ha establecido que el sulfuro es oxidado a azufre elemental y eventualmente a sulfato ^[28], dependiendo del potencial redox de oxidación. La cantidad de azufre elemental se incrementa cuando la temperatura y la concentración del agente oxidante aumentan. A temperaturas arriba de 120 °C se incrementa la velocidad de oxidación del azufre a un estado mayor de oxidación, como sulfato.

Los sistemas sulfatos para la lixiviación de sulfuros metálicos han sido ampliamente estudiados debido a los bajos costos y abundancia del ácido sulfúrico. Sin embargo, la solubilidad de plomo es baja en este medio. Los sistemas de cloruro a concentraciones y temperaturas altas promueven la formación de complejos solubles iónicos se incrementan la solubilidad del cloruro de plomo. Sin embargo, a pesar de la intensa investigación en este medio, el proceso no ha sido comercializado debido a dificultades operacionales.

El ácido nítrico es un fuerte agente oxidante y por lo tanto puede ser utilizado para lixiviar sulfuros minerales. Sin embargo, es caro y su uso en la hidrometalurgia no ha sido del todo implementado.

Bjrling y Kolta ^[29], encontraron que sulfuros metálicos como pirita y esfalerita fácilmente se oxidan y dan rendimientos altos de azufre elemental, la pirita requiere altos potenciales de oxidación o temperaturas moderadas para producir poco azufre.



El uso del ácido nítrico como agente oxidante para el tratamiento de menas refractarias de pirita y arsenopirita ha sido investigado desde mediados de los años sesentas.

La pirita (FeS_2), es el elemento más común de los minerales de hierro y considerada como ganga mineral en los concentrados de sulfuros metálicos. La oxidación acosa de pirita en autoclaves ha sido investigada por Papangelakis y Demopoulos ^[30] y Long y colaboradores ^[31], quienes observaron la formación de sulfato férrico y ferroso, ácido sulfúrico así como azufre elemental.

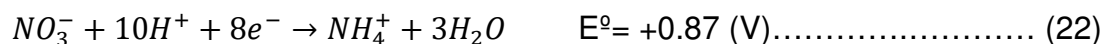
1.6.1 Reacciones de lixiviación con HNO_3

La oxidación con ácido nítrico proporciona una rápida reacción en los procesos hidrometalúrgicos para menas sulfurosas. Por otra parte, la oxidación con ácido nítrico da el potencial necesario para una rápida velocidad de disolución para procesos hidrometalúrgicos. Las reacciones químicas involucradas en la oxidación de ácido nítrico son similares. El ácido nítrico está completamente disociado en agua, de acuerdo:



El ion nitrato producido es un agente oxidante, el cual puede producir una variedad de reacciones oxido-reducción, por ejemplo:





El ion nitrito producido en la ecuación (18) puede ser producido por reducción del NH_2 :



Ambas especies, nitrato y nitrito son capaces de oxidar a sulfuros metálicos, produciendo una serie de complejas reacciones. El ion nitrito es un fuerte agente oxidante; sin embargo, hay evidencia que el mecanismo de oxidación es realizado por una especie intermedia, el NO^+ , el cual es solamente reactivo y un efectivo agente oxidante para sulfuros minerales [32]:



Como se muestra en la tabla 3, el par NO^+/NO tiene un alto potencial redox.

Tabla 3. Potencial redox de agentes oxidantes hidrometalúrgicos

Oxidante	Ecuación redox	E°_H
Fe^{3+}	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.770 V
HNO_3	$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow NO_{(g)} + 2H_2O$	0.957 V
HNO_2	$NO_2^- + 2H^+ + e^- \rightarrow NO_{(g)} + 2H_2O$	1.202 V
$O_2 (g)$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1.230 V
$Cl_2 (g)$	$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1.358 V
NO^+	$NO^+ + e^- \rightarrow NO_{(g)}$	1.450 V

Capítulo II.

Desarrollo Experimental

El desarrollo experimental contempla una serie de pruebas preliminares con la finalidad de determinar los parámetros que se emplearían en el desarrollo de este trabajo.

2.1 Preparación del mineral

El mineral a tratar es de la mina San Miguel, que se ubica en las inmediaciones de la comunidad de Ixtlilco El Chico, Municipio de Telpancingo, al sureste de Cuernavaca; el cual contiene 36.77% de manganeso (principalmente en forma de pirolusita), 3.80% de hierro, 1.25% de magnesio, 13.58% de azufre, 20.10% de sílice y 24.5% oxígeno. En la figura 14 se muestra una imagen característica del mineral de trabajo.



Figura 14. Mineral trabajado.

La muestra proveniente de la mina San Miguel (presente en la figura 14), fue sometida al proceso de reducción de tamaño por medio de una trituradora de quijadas para obtener un tamaño de sólido de 100 mm.

Posteriormente se realizó la trituración secundaria en una trituradora de rodillos hasta obtener un tamaño de 10 mm. Seguidamente se pulverizo la muestra en el metate para obtener partículas finas menores de 0.075 mm ($<0.075\mu\text{m}$). Más tarde, la muestra fue molida en seco un molino de bolas (figura 15) en un tiempo alrededor de 20 minutos.

Luego se tamizo en seco la muestra en tamices Taylor (figura 16) en un tiempo de aproximadamente 10 minutos; para obtener una distribución de tamaños a partir del análisis granulométrico que se observa en la tabla 4.



Figura 15. Molienda del mineral.



Figura 16. Tamizado del mineral.

Tabla 4. Análisis granulométrico

Nº de tamiz	Diámetro de abertura		Peso retenido (g)	Parcial retenido (%)	Acumulado positivo (+)	Acumulado negativo (-)
	mm	μm				
+12	1.68	1680.0	2.4	0.2629	0.2629	99.9997
+30	0.595	595.0	158.9	17.4079	17.6708	82.5918
+50	0.297	297.0	256.8	28.1332	45.804	54.4586
+100	0.149	149.0	248.7	27.2458	73.0498	27.2128
+120	0.125	125.0	16.3	1.7857	74.8355	25.4271
+140	0.105	105.0	8.1	0.8873	75.7228	24.5398
+200	0.075	75.0	52.1	5.7077	81.4305	18.8321
-200	<0.075	<75	169.5	18.5692	99.9997	0.2629
Total			912.8	100%		



Se homogeneizó la muestra de un tamaño de 149 μm , por el método de cono y cuarteo (por volteos alternados y cuartos sucesivos). Se tomaron muestras representativas de la muestra común para su análisis por Difracción de Rayos X y Espectrometría de Absorción Atómica.

El resultado del análisis de Espectrometría de Absorción Atómica, arrojo los datos mostrados en la tabla 5:

Tabla 5. Análisis químico del mineral tratado

Elemento/compuesto	% W
Mn	36.77
Fe	3.80
Mg	1.25
SiO ₂	20.10
S	13.58
O	24.5

2.2 Material empleado.

El material empleado se describe a continuación:

- Espátula -----
- Balanza analítica LX220A
- Vidrio de reloj Pyrex
- Pipeta de 10 mL Veravitrum
- Propipeta de tres vías Veravitrum
- Matraz aforado de 250 mL Veravitrum
- Baño isotérmico Precision
- Moto-reductor -----
- Propela de tres palas Barnant
- Reactor cilíndrico de 1L Tecnivilab S.A.S.



- | | |
|--------------------------|----------------------------|
| • Tapa de cuatro bocas | Tecnivilab S.A.S. |
| • Tres tapones de corcho | ----- |
| • Termómetro | Taylor |
| • Tripie | ----- |
| • Embudo | Veravitrum |
| • Papel filtro | Whatman. N° 42. Poro 2.5µm |
| • Frascos para muestras | Cristalim |
| • Parrilla eléctrica | Fisher |

2.3 Reactivos utilizados.

Los reactivos utilizados se describen a continuación:

- Ácido sulfúrico (H_2SO_4)

En la lixiviación, se utilizó ácido sulfúrico para disolver el manganeso, de la marca Fermont, con una concentración del 96.5% de pureza.

El ácido sulfúrico a temperatura ambiente es un líquido corrosivo, es más pesado que el agua e incoloro (a temperatura y presión ambiente).

Esta es la sustancia más importante de la industria química mundial. Sus nombres químicos son ácido sulfúrico y ácido sulfúrico fumante.

Datos Físicos:

- Punto de ebullición: 338°C o 640°F
- Densidad a 20°C: 1.84 g/cm³.
- Punto de fusión: -40°C para una concentración de 65.13%.
- Solubilidad: Soluble en agua, pero reacciona violentamente generando calor.



- Ácido nítrico (HNO_3)

En la lixiviación, se utilizó ácido nítrico como agente oxidante, de la marca Fermont, con una concentración del 96.5% de pureza.

El ácido nítrico es un líquido viscoso, incoloro e inodoro, altamente corrosivo y tóxico, en contacto con la piel puede ocasionar quemaduras graves.

El ácido nítrico puro es incoloro, si contiene algunas impurezas puede tornarse ligeramente amarillo. A temperatura ambiente libera humos blancos o amarillos.

Datos físicos:

- Punto de ebullición: 83°C
- Punto de fusión: -41.6°C
- Densidad a 20°C : 1.51 g/cm^3
- Solubilidad en agua: miscible

2.4 Equipo utilizado.

El equipo utilizado en el desarrollo experimental, durante la etapa de lixiviación, fue un reactor cilíndrico de vidrio de cuatro bocas con una capacidad de 1 litro con esmerilado plano en la parte superior, de la marca TECNIVILAB S.A.S.

El reactor es montado en un baño isotérmico con controlador de temperatura. La solución es agitada mediante una propela la cual está conectada a un motor-reductor de velocidad variable. El equipo experimental es colocado como se muestra en la figura 17.



Figura 17. Reactor, moto-reductor y baño isotérmico.

2.5 Procedimiento experimental

Las variables experimentales a analizar en esta investigación, se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Variables experimentales

Temperatura (°C)	30	50	70	90
[H ₂ SO ₄] [M]	0.3	0.5	0.7	1.0
Tamaño de partícula (µm)	125.0	105.0	75.0	<75.0
Agitación (rpm)	250	300	400	
Agente Oxidante [HNO ₃] [M]	0.5	1.0	1.5	2.0
Tiempo de contacto (min)	30	60	90	120

El análisis de las variables de la lixiviación por agitación en sistemas industriales, para la definición y optimización del proceso, debe necesariamente hacer confluir aspectos técnicos, operacionales y económicos.



A continuación, se describen los pasos que se llevaron a cabo durante el procedimiento experimental:

1. Pesar 3.0 g del mineral para cada prueba experimental a realizar.
2. Preparar la solución con las diferentes concentraciones de los ácidos deseadas, aforando a 250 mL.
3. El baño isotérmico se llena la mitad de agua, y se ajusta a la temperatura deseada.
4. Se deposita la solución preparada, en el reactor de vidrio de 1L, y se le agregan los 3.0 g del mineral, anteriormente pesados.
5. Se coloca la propela en el orificio de en medio de la tapa del reactor.
6. La propela se introduce broquero del motor mecánico, y se ajusta.
7. Se mide la temperatura de la solución que se encuentra en el reactor con el termómetro por una de las bocas de la tapa del reactor.
8. Una vez que la solución este a la temperatura adecuada, se tapan todas las bocas de la tapa con los corchos, y se enciende el motor para comenzar la agitación. Se ajusta a las revoluciones requeridas, según el número de prueba.
9. Para cada prueba realizada, se tomaron 4 muestras. A 30, 60, 90 y 120 minutos de haber comenzado la agitación.
10. Cada muestra tomada durante cada experimentación, se filtra y se le realiza espectrometría de absorción atómica.
11. Más tarde, teniendo los resultados de la espectrometría, se evapora el agua de las muestras tomadas en una parrilla eléctrica para precipitar el sulfato de manganeso. Se elimina el hierro presente en la solución con hidróxido de sodio.

En la figura 18 se muestra el esquema del proceso de la lixiviación.

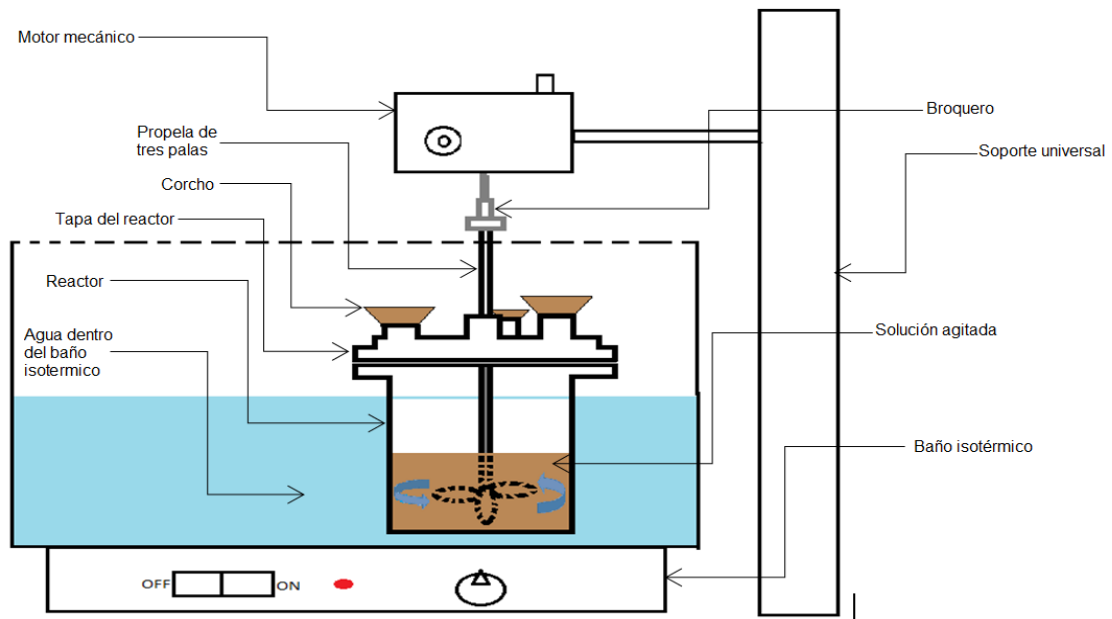


Figura 18. Diagrama de lixiviación.

Para las pruebas preliminares, solamente se realizaron variando la temperatura. Las pruebas preliminares se realizaron de acuerdo con las variables mostradas en la tabla 7:

Tabla 7. Variables operacionales de las pruebas preliminares

Nº de prueba	Temperatura (°C)	Concentración del H ₂ SO ₄ [M]	Granulometría del mineral (µm)	Velocidad de agitación (rpm)	Concentración del Agente Oxidante (HNO ₃) [M]
1	30	0.3	125.0	250	0.5
2	50	0.3	125.0	250	0.5
3	70	0.3	125.0	250	0.5
4	90	0.3	125.0	250	0.5

Una vez montado y encendido el equipo para realizar la lixiviación, se tomaron 4 muestras (tomadas en el minuto 30, 60, 90 y 120).



A continuación se realizaron pruebas variando la concentración del ácido sulfúrico a [0.5], [0.7] y [1.0], con las condiciones que muestra la tabla 8.

Tabla 8. Variables alterando la concentración del ácido sulfúrico

Nº de prueba	Temperatura (°C)	Concentración del H ₂ SO ₄ [M]	Granulometría del mineral (µm)	Velocidad de agitación (rpm)	Concentración del Ag. Ox. (HNO ₃) [M]
5	90	0.5	125.0	250	0.5
6	90	0.7	125.0	250	0.5
7	90	1.0	125.0	250	0.5

De igual forma, para cada prueba realizada se tomaron 4 muestras a los mismos tiempos (30, 60, 90 y 120 minutos).

Para las siguientes pruebas, se realizaron variando la granulometría del mineral, con la malla Nº 140, 200 y -200 de la serie Tyler, correspondientes al tamaño de partícula 106.0, 75.0 y <75.0 µm, con las siguientes condiciones mostradas en la tabla 9.

Tabla 9. Variables operacionales, alterando la granulometría

Nº de prueba	Temperatura (°C)	Concentración del H ₂ SO ₄ [M]	Granulometría del mineral (µm)	Velocidad de agitación (rpm)	Concentración del Ag. Ox. (HNO ₃) [M]
8	90	1.0	106.0	250	0.5
9	90	1.0	75.0	250	0.5
10	90	1.0	<75.0	250	0.5

Se tomaron cuatro muestras a 30, 60, 90 y 120 minutos.



Las próximas pruebas se realizaron variando la concentración del agente oxidante [1.0], [1.5] y [2.0] en este caso se utilizó ácido nítrico. Las variables restantes se muestran en la tabla 10.

Tabla 10. Variables, alterando la concentración del ácido nítrico

Nº de prueba	Temperatura (°C)	Concentración del H ₂ SO ₄ [M]	Granulometría del mineral (µm)	Velocidad de agitación (rpm)	Concentración del Ag. Ox. (HNO ₃) [M]
11	90	1.0	<75.0	250	1.0
12	90	1.0	<75.0	250	1.5
13	90	1.0	<75.0	250	2.0

De igual forma se tomaron las cuatro muestras en los mismos tiempos (30, 60, 90 y 120 minutos).

Las últimas pruebas que se corrieron, se fue cambiando la velocidad de agitación, desde 250 rpm hasta 400 rpm. Las otras condiciones se mantuvieron a favor de a las pruebas anteriores. Las condiciones fueron como se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Variables operacionales, alterando la velocidad de agitación

Nº de prueba	Temperatura (°C)	Concentración del H ₂ SO ₄ [M]	Granulometría del mineral (µm)	Velocidad de agitación (rpm)	Concentración del Ag. Ox. (HNO ₃) [M]
14	90	1.0	<75.0	250	2.0
15	90	1.0	<75.0	300	2.0
16	90	1.0	<75.0	400	2.0

Al igual que en las experimentaciones anteriores, se tomaron cuatro muestras de cada prueba que se realizó en los tiempos predeterminados (30, 60, 90 y 120 minutos).

Cada muestra tomada de cada experimentación, se filtró con papel filtro N° 42; con un tamaño de poro de $2.5\ \mu\text{m}$, como se muestra en la figura 19. Una vez filtrada la solución, cada muestra se llevó a análisis químico para realizarle espectrometría de absorción atómica.



Figura 19. Filtración de las muestras.

Una vez que se tienen los resultados de la Espectrometría de Absorción Atómica, se evaporan las soluciones para precipitar el manganeso y el hierro presentes en la solución. En la figura 20 se muestra el precipitado de sulfato de manganeso obtenido.

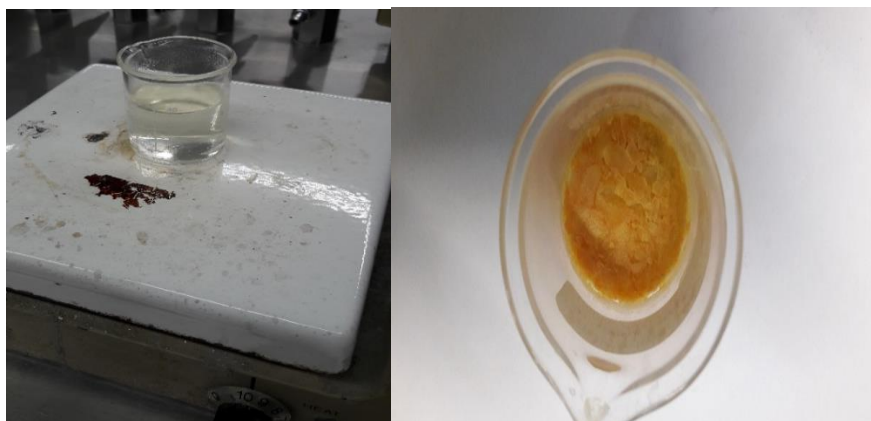


Figura 20. Precipitación de sulfato de manganeso.



2.6 Metodología experimental

En la metodología experimental se busca obtener, a partir de experiencias a nivel de laboratorio, la pirolusita analizada y su comportamiento frente al circuito estudiado. Por lo tanto, las distintas etapas que se deberán realizar, son las siguientes:

- A) Reducir el tamaño de partícula, provenientes del mineral pirolusita, con ayuda de una quebradora de quijadas y otra más de rodillos, para posteriormente, moler las partículas resultantes de las quebradoras, con un molino de bolas.
- B) Hacer un análisis granulométrico a 200 mallas ($<75\mu\text{m}$), por condiciones límite de operación en la lixiviación.
- C) Una vez hecho el análisis granulométrico, se hace un muestreo por cuarteo; para la obtención de testigos.
- D) Los testigos tomados del análisis granulométrico, son enviados a los análisis de Espectroscopia de Análisis Químico, para ver el contenido en %w presente en el mineral, y a Difracción de Rayos X, para observar las especies presentes.
- E) Montar el equipo necesario, para realizar la lixiviación.
- F) Se prepara una solución a la vez, para disminuir el porcentaje de error a la hora de realizar la lixiviación.
- G) Realizar la lixiviación, con las diferentes condiciones operacionales establecidas para cada prueba.
- H) Obtener cuatro alícuotas, en los tiempos programados para cada experimentación.
- I) Cada alícuota extraída de cada experimentación, es mandada a realizar análisis de Espectroscopia de Análisis Químicos para determinar el % de recuperación que se obtuvo.
- J) Recopilación de los análisis de resultados químicos.
- K) Evaporación de agua de las muestras para que se precipite el sulfato de manganeso, eliminando el hierro por precipitación con NaOH.

En la figura 21 se muestra el diagrama experimental.

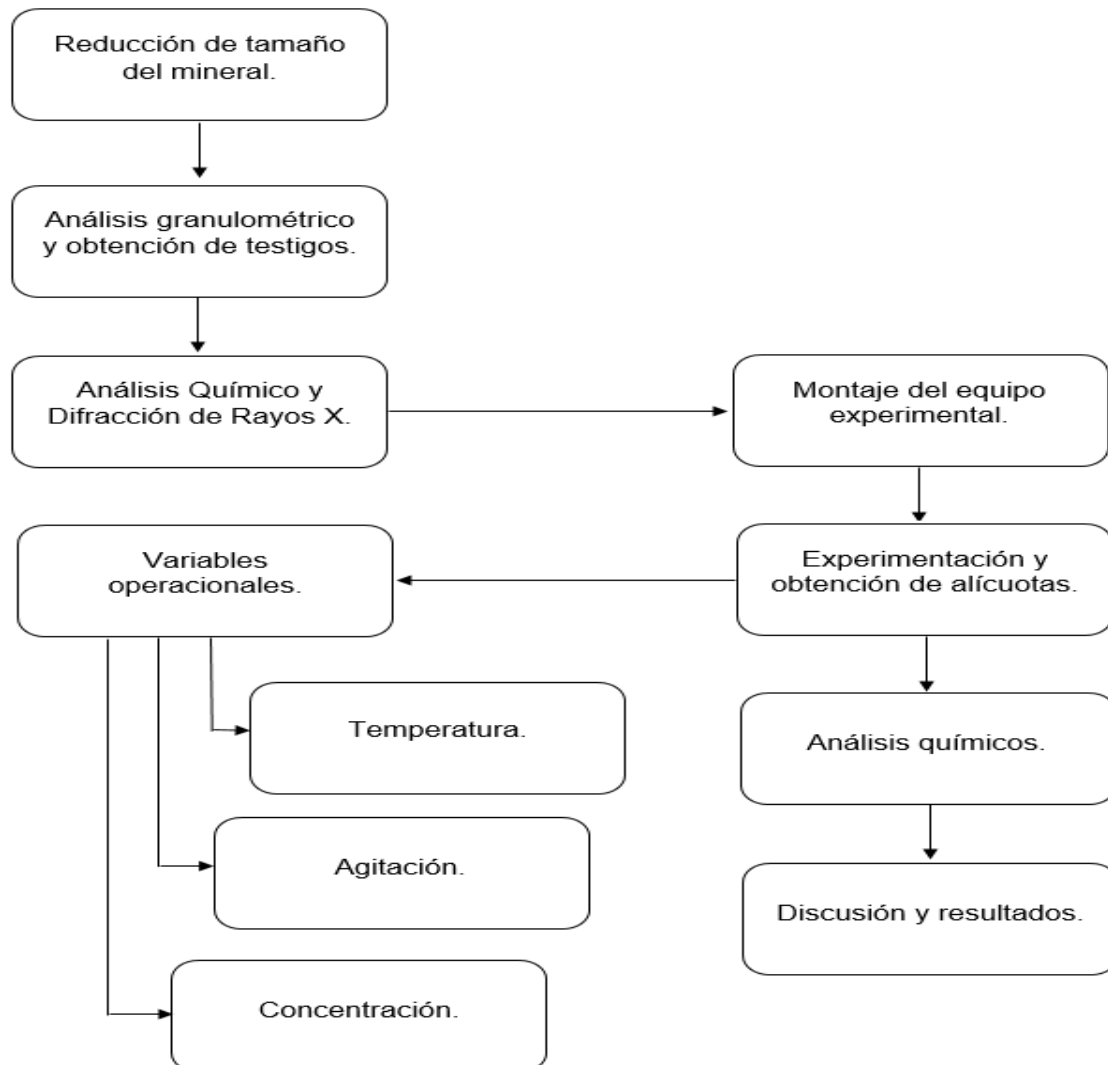


Figura 21. Diagrama experimental.

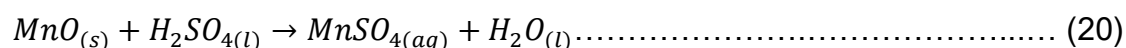
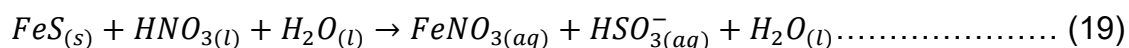
2.7 Obtención de sulfato de manganeso

En el proceso de la elaboración de sulfato de manganeso se parte de la conminución de la pirolusita.

Posteriormente el polvo se lixivia con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3) para obtener sulfato de manganeso en solución. Considerando que se

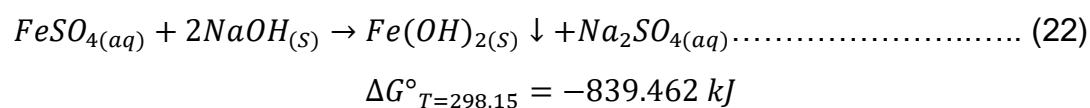
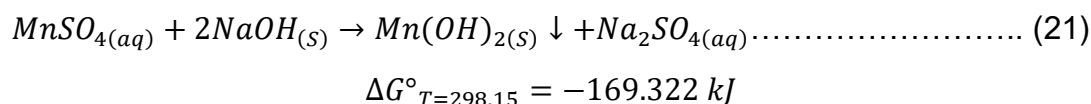


tiene MnO_2 , FeS principalmente, y se alimenta en HNO_3 la reacción se lleva en dos etapas, de acuerdo a las reacciones siguientes:

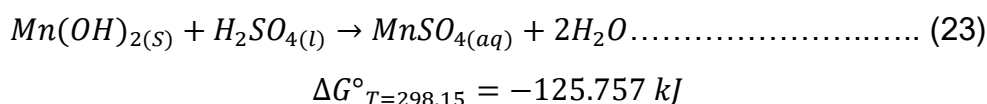


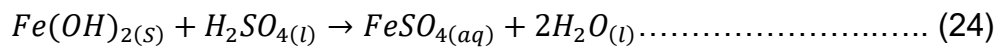
2.8 Eliminación de hierro presente en la solución

A consecuencia de las elevadas concentraciones de hierro presentes en las soluciones según los resultados obtenidos por espectrometría de absorción atómica y la tonalidad amarillenta en el precipitado de sulfato de manganeso característica de la presencia de hierro. Es necesario remover el hierro mediante precipitación como se muestra en las siguientes reacciones:



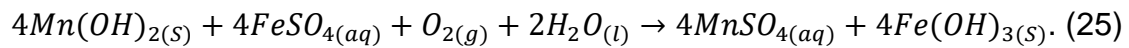
El precipitado después de filtrarse y lavarse para eliminar cualquier traza de hidróxido de sodio, se adiciona a la solución de sulfato de manganeso contaminada con hierro:





$$\Delta G^\circ_{T=298.15} = -117.808 \text{ kJ}$$

Parte del hidróxido de manganeso e hidróxido de hierro, se disuelven formando nuevamente sulfatos en solución, sin embargo, si se continúa adicionando el precipitado a la solución contaminada, el hidróxido de manganeso al reaccionar con el sulfato de hierro en solución inyectando oxígeno con agitación para sustituir el manganeso por el hierro; formándose hidróxido de hierro y como resultado se despoja el hierro de la solución:



$$\Delta G^\circ_{T=298.15} = -427.661 \text{ kJ}$$

2.9 Análisis de técnicas

En esta parte, se describirán los tipos de análisis que se llevaron a cabo en la muestra original del mineral, en cada una de las muestras que se tomaron de las lixiviaciones y en el precipitado que se produjo al evaporar el agua.

2.9.1 Análisis de cribas

El acotamiento de tamaño de partícula se elaboró por medio de una serie de tamices de la serie Tyler con los siguientes números de mallas: 12, 30, 50, 100, 120, 140 y 200 correspondiente a los diámetros 1680, 595, 297, 149, 125, 105 y 75 μm respectivamente. El tamizado se realizó en seco. Los resultados de la distribución de tamaño de partícula se muestran en la tabla 4. Se puede observar que el diámetro que predomina es el de 297 μm correspondiente a la malla número 50 de la serie mencionada, lo que nos indica que el material en su mayoría sigue siendo muy grueso.



2.9.2 Análisis químico (Espectrometría de Absorción Atómica)

Este análisis se efectuó a la muestra original, a la muestra tomada después de homogenizar el material a un tamaño de partícula de 125 μm , para saber el contenido de %w presentes en el mineral (los resultados de este análisis se pueden ver en la tabla 5).

Para cuantificar el contenido de hierro y manganeso en las muestras tomadas de cada lixiviación, se requirió del ataque químico de la muestra con agua regia. El análisis de las soluciones resultantes se realizó mediante la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica (AA) con un espectrómetro de la marca Perkin Elmer AA (Varian), modelo 3100.

La digestión de las muestras para analizar el Fe presente, se realizó aforando 1mL de la muestra en 50 mL de una solución de HNO_3 al 1%. La calibración del equipo se realizó con la lectura de estándares de hierro con concentraciones de 0.3, 0.6, 1.2 y 1.8 ppm. Para la digestión de las muestras para analizar el manganeso presente, se realizó aforando 1mL de la muestra en 50 mL de una solución de HNO_3 al 1%. El líquido obtenido se aforó a un volumen de 100 mL con agua desionizada. La calibración del equipo se realizó con la lectura de estándares de manganeso con concentraciones de 0.3, 0.6, 0.8 y 1 ppm. Para la determinación cuantitativa de elementos en la técnica realizada ver Anexo 2.

2.9.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Esta técnica se realizó a la muestra original a un tamaño de partícula de 125 μm y a los cristales higroscópicos precipitados de MnSO_4 , después de evaporar el agua presente en la solución. La identificación de las fases presentes en el mineral se realizó mediante el análisis con la técnica de Difracción de Rayos X (DRX). Utilizando un difractómetro doble SIEMENS (D5000). La difracción de rayos X requirió una muestra con tamaño de partícula $<75 \mu\text{m}$. Con la composición global conocida se pudo interpretar el difractograma de polvos obtenido por DRX, para determinar las especies mineralógicas mayoritarias se comparó los picos expuestos en el difractograma con las especies presentes.



Los difractogramas se obtuvieron en el entorno angular (2θ) de 10° a 80° ; con un tamaño de paso de 0.02° ; un tiempo de paso de 42.9s, operado bajo las siguientes condiciones:

- Radiación: Cu $K\alpha$ 1 ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$)
- Monocromador: Secuencial de grafito
- Intensidad 20 mA
- Velocidad de barrido: $2^\circ (2\text{-theta}) \text{ min}^{-1}$



Capítulo III.

Análisis y Discusión de Resultados

En esta sección se presentan, detallan y discuten los resultados obtenidos del desarrollo experimental planteado anteriormente.

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En la tabla 12 se presentan los valores de las intensidades de las especies en la pirolusita. La comparación del patrón de DRX obtenido del producto sintetizado sugiere que los picos más intensos mostrados corresponden a la estructura de manganeso (figura 22). La ausencia de picos adicionales intensos indica que otros compuestos no se encuentran a niveles detectables.

Tabla 12. Espectro de difracción de rayos X de la pirolusita

Manganeso				
2th	Intensidad	H	k	l
33.01	100	1	1	0
36.41	54.73	1	0	1
41.86	9.48	2	0	0
43.83	13.30	1	1	1
47.17	4.08	2	1	0
55.75	52.46	2	1	1
58.47	14.91	2	2	0
64.96	6.82	0	0	2
67.36	8.50	3	1	0
72.41	6.05	3	0	1
86.78	4.94	3	2	1

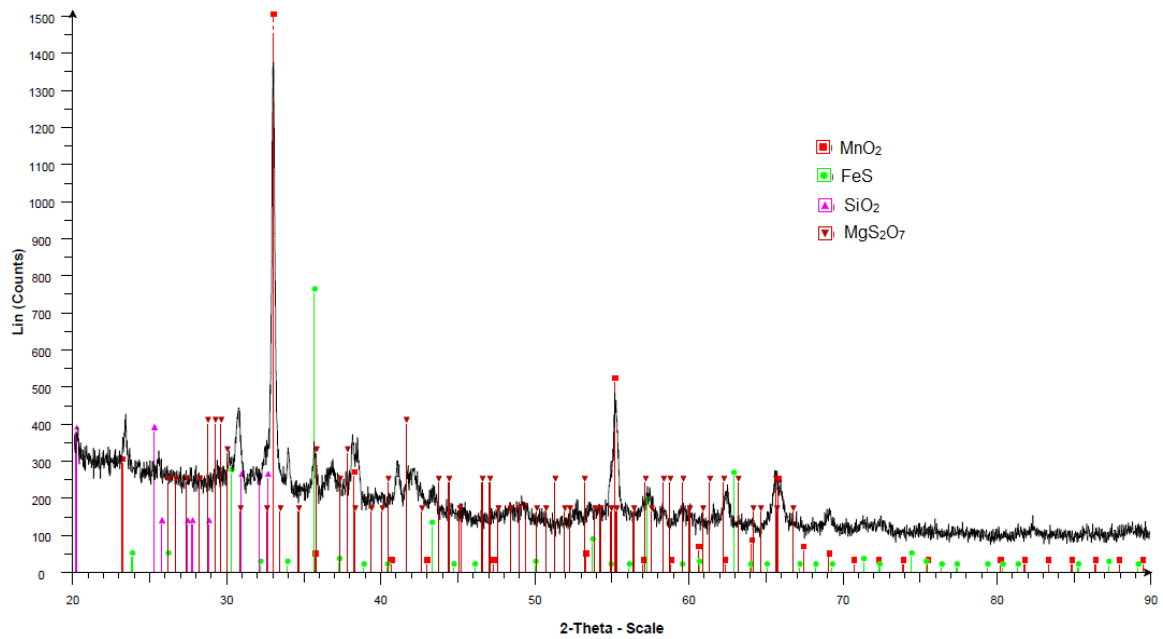


Figura 22. Difractograma de análisis elemental de la pirolusita.

En la figura 23 se muestra el difractograma de las especies presentes que corresponden al precipitado de sulfato de manganeso.

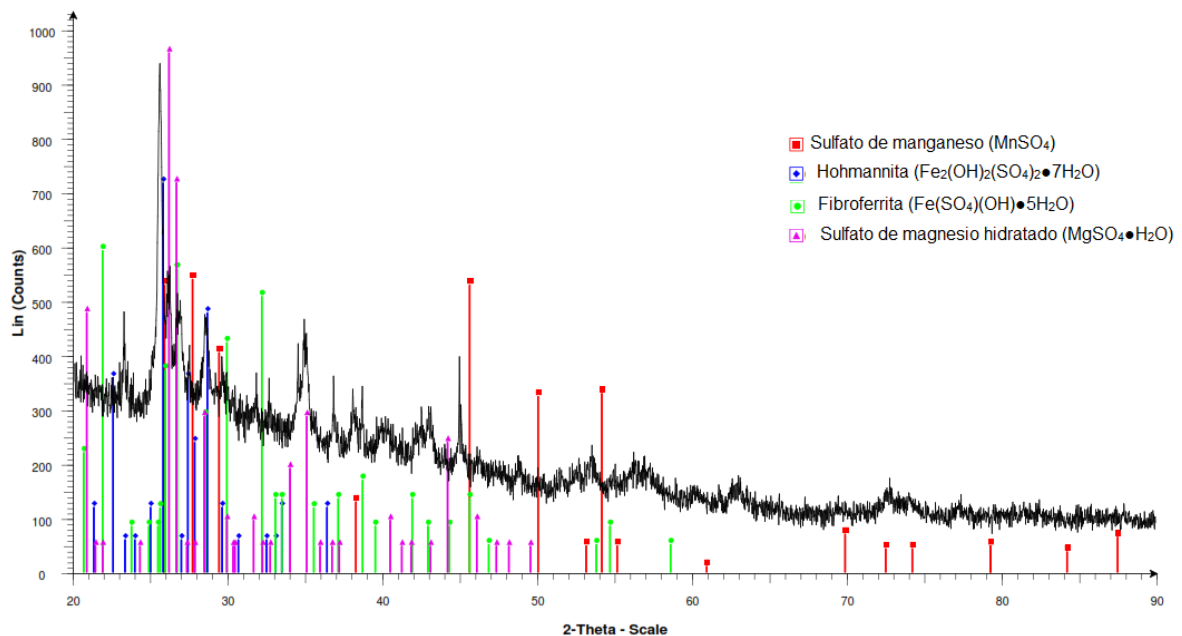


Figura 23. Difractograma de análisis elemental del $MnSO_4$.



3.2 Construcción mineralógica

Con la composición química elemental y conociendo las especies presentes obtenidas en el difractograma (Figura 22) se determinó el porcentaje de las especies calculando la estequiometría de cada una de ellas. Los resultados se muestran en la tabla 13.

Tabla 13. Composición mineralógica

Especies presentes	%
MnO ₂	52.19
FeS	5.42
SiO ₂	34.0
MgS ₂ O ₇	8.39
Total	100

3.3 PUREZA DEL SULFATO DE MANGANESO

Se puede determinar que el sulfato de manganeso (MnSO₄) tiene una baja pureza en comparación con los picos expuestos en los Difractogramas de Rayos X (Figura 23), cuenta con aproximadamente un 15% de pureza, debido a que los licores de lixiviación aun cuentan con demasiado hierro, por eso se tuvo que eliminar la mayor cantidad de hierro posible con hidróxido de sodio (NaOH).

3.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para analizar el efecto de cada una de las variables de operación por separado, mostrado en las gráficas correspondientes fue necesario mantener el resto de las variables como constantes, cabe hacer mención que los datos



graficados son el resultado de las lixiviaciones, por lo tanto, las curvas obtenidas para cada variable son las tendencias probables.

Por ejemplo para la realización de la gráfica de temperatura y su efecto en la disolución de Mn y Fe, los datos obtenidos se presentan en la Tabla 14.

Tabla 14. Datos obtenidos para la realización de la gráfica de temperatura

Temperatura (°C)	Recuperación de Mn (%w)	Recuperación de Fe (%w)
30	0,84421	0,93201
50	7,83587	9,21052
70	7,35994	8,55263
90	8,76788	10,03289

En la figura 24 se muestra el efecto de la temperatura contra el tiempo, observándose que al aumentar la temperatura aumenta la disolución de Mn y de Fe, sin embargo, se observa que hay una mayor disolución de Fe que de Mn esto es debido a que el Fe tiende a disolverse más rápido que el manganeso y es lógico, porque el hierro tiene una mayor solubilidad. Por otra parte, también se observa que a 70 °C la disolución de ambos disminuye un poco y luego sigue su tendencia a aumentar también en ambos. Lo anterior puede deberse a que a esa temperatura es probable que los iones disueltos puedan tener una polimerización que empieza a producirse al ir aumentando la temperatura y la agitación rompa la misma y prosiga la disolución.

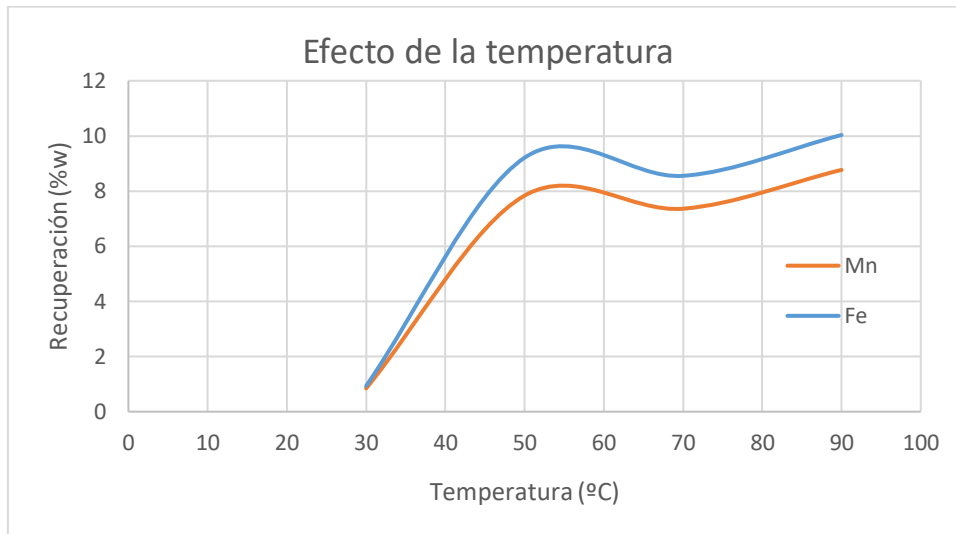


Figura 24. Efecto de la temperatura en la lixiviación.

3.5 EFECTO DEL TIEMPO DE LIXIVIACIÓN

En la figura 25 se muestra el efecto del tiempo de lixiviación, observándose que el porcentaje de recuperación en peso del Mn aumenta con el tiempo de lixiviación, sin embargo, se presenta una competencia con el porcentaje de recuperación del Fe y de hecho este se pronuncia por encima del Mn y provoca que este tienda a bajar su recuperación.

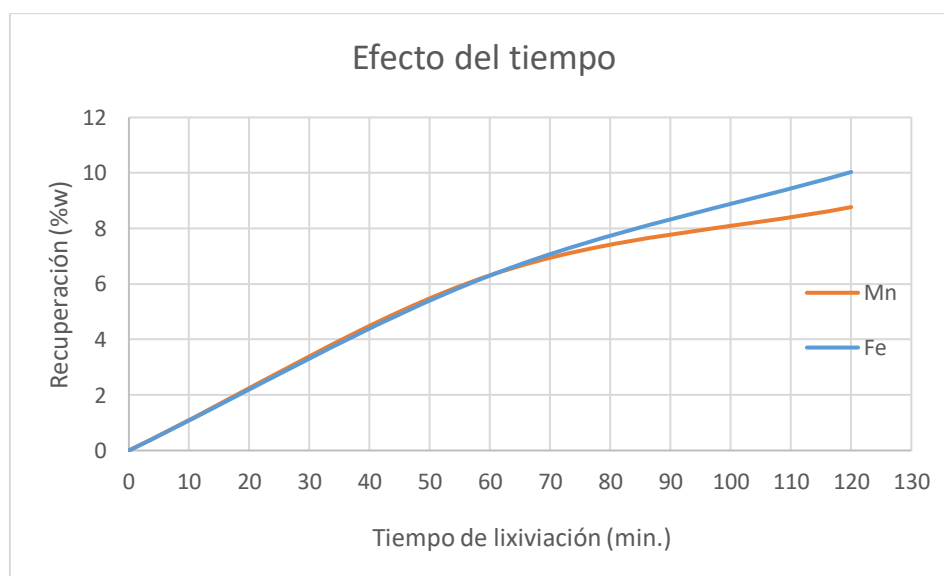


Figura 25. Efecto del tiempo en la lixiviación.

3.6 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

En la figura 26 se muestra el efecto de la velocidad de agitación, observándose que la velocidad de agitación en la disolución de Mn no tiene un efecto determinante, debido a que el porcentaje de recuperación permanece constante y solo provoca que el contacto sólido líquido del Mn para alcanzar un porcentaje del 8 %. Sin embargo, en la disolución de Fe, si tiene un mayor efecto que tiene un pronunciamiento a 300 rpm; y con una agitación mayor, tiende a disminuir la recuperación de Fe.

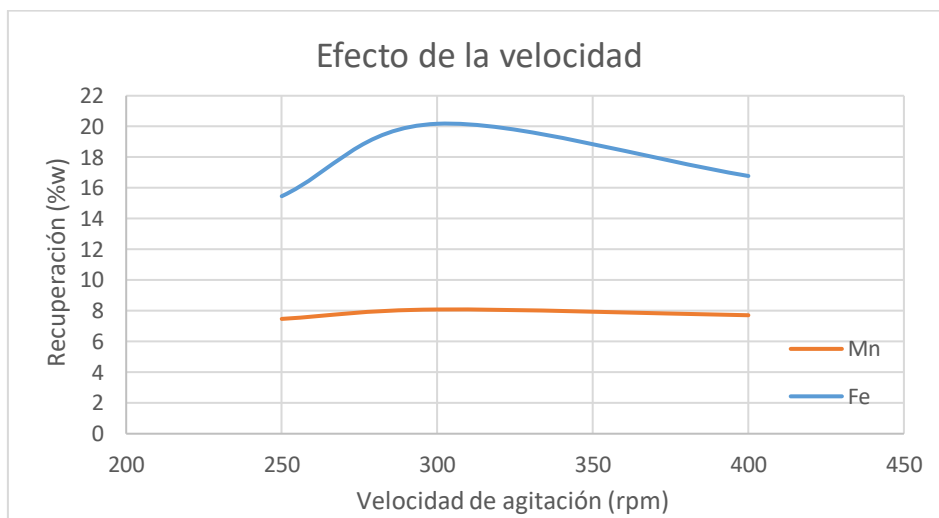


Figura 26. Efecto de la velocidad de agitación durante la lixiviación.

3.7 EFECTO DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA

En la figura 27, se muestra el efecto del tamaño de partícula, observándose que el tamaño de partícula, entre más pequeño sea se tiene un efecto apreciable sobre la recuperación de Mn pero, no se tiene una diferencia grande entre un tamaño de partícula menor de 75 μm y un tamaño de 149 μm . No así pasa con la disolución del Fe que es mucho mayor que en la del Mn y se pronuncia más a 75 μm , sin embargo, a menor tamaño de partícula, el porcentaje de recuperación es menor.

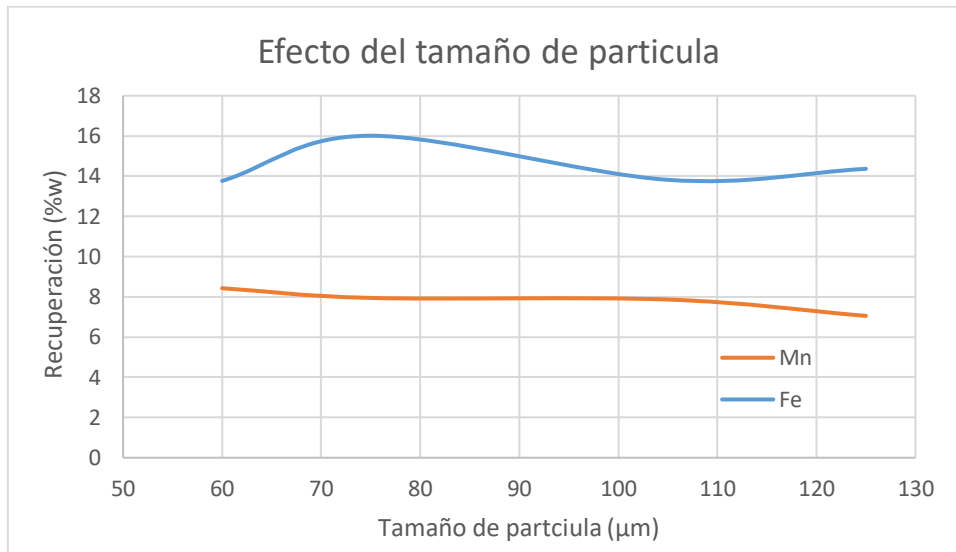


Figura 27. Efecto de la granulometría del mineral en la lixiviación.

3.8 EFECTO DEL ÁCIDO SULFÚRICO

En la figura 28, se muestra el efecto de la concentración del ácido sulfúrico, observándose que la disolución de Mn aumenta con el tiempo, sin embargo, se aprecia que a mayor concentración ácido mayor recuperación aunque la diferencia es pequeña.

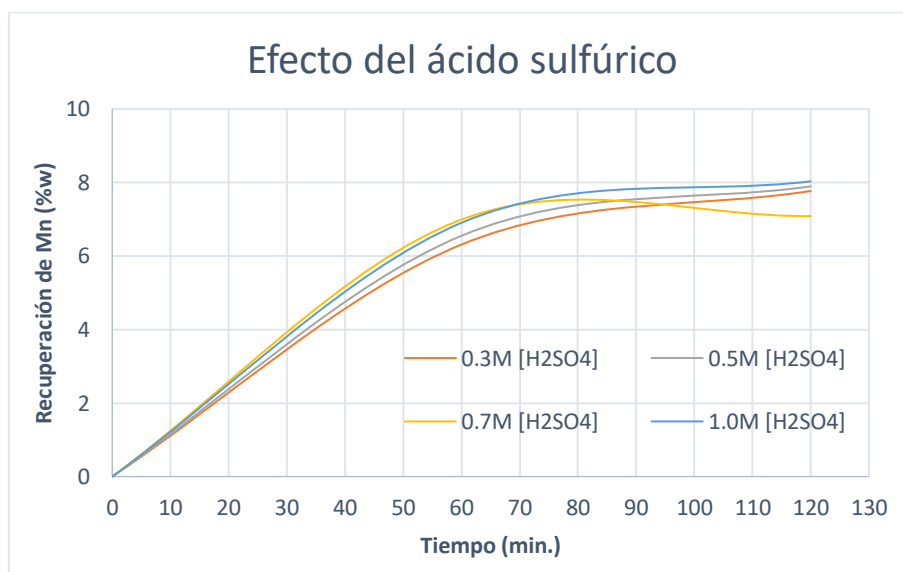


Figura 28. Efecto de la concentración de H₂SO₄ en la recuperación de Mn.

3.9 EFECTO DEL ÁCIDO NÍTRICO

En la figura 29 se muestra el efecto del ácido nítrico, observándose que la disolución del Mn con relación a la concentración de ácido nítrico aumenta con el tiempo y aunque se esperaría que al aumentar la concentración de nítrico aumentaría la disolución del Mn, sin embargo, no hay una gran diferencia entre las distintas concentraciones pero si se aprecia que a un tiempo tiende hacerse asintótico y que a mayor concentración tiende a disminuir ligeramente, lo que nos permite entender que hay una competencia en la disolución del Fe.

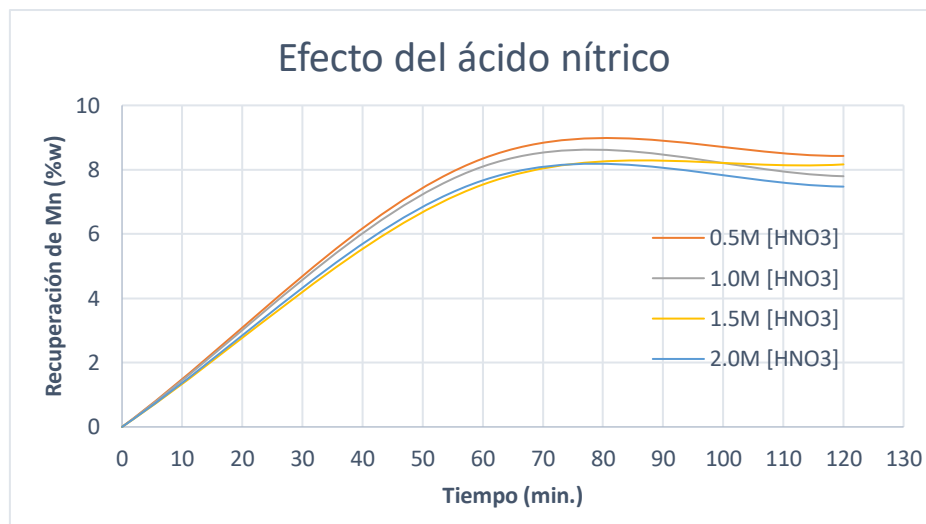


Figura 29. Efecto de la concentración de HNO₃ en la recuperación de Mn.

Las condiciones en las que se obtienen mejores disoluciones de Mn son las siguientes:

Concentración de ácido nítrico 0.5 M, concentración del ácido sulfúrico 1.0 M, temperatura 90 °C, partículas a un tamaño menor de 75µm y 300 r.p.m. se puede observar que a un tiempo de aproximadamente 80 minutos, se vuelve asintótico; tanto en la recuperación de manganeso como en la de hierro.

Se obtiene una recuperación de aproximadamente 8.5% de manganeso y 20% en la recuperación de hierro.

En la figura 30 se muestra la recuperación de manganeso bajo las mejores condiciones experimentales.

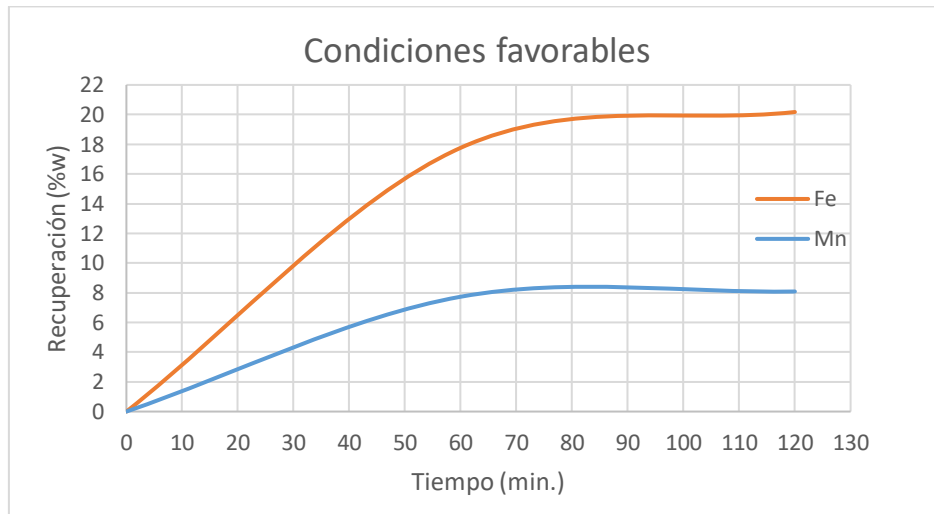


Figura 30. Condiciones en la lixiviación para la recuperación de Mn.

3.10 MODELO DE NÚCLEO CONTRÁCTIL Y ECUACIÓN CINÉTICA

De acuerdo a los resultados experimentales se analizó la Cinética del Proceso de Lixiviación usando el modelo de núcleo contráctil, que es típico cuando la reacción se produce exclusivamente primero en la superficie de la partícula del mineral; como se aprecia en la figura 31, después la zona de reacción de desplaza hacia el interior del sólido inerte al que denominamos ceniza.

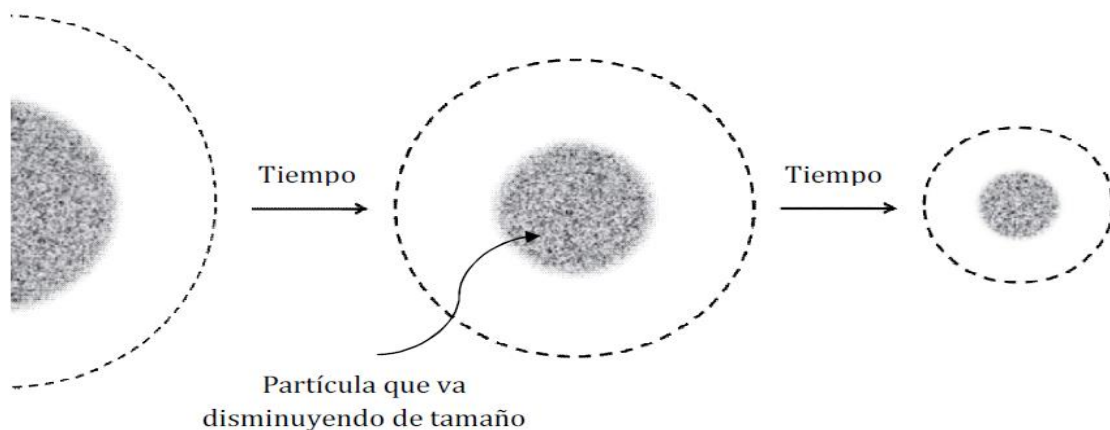


Figura 31. Modelo del núcleo decreciente.



De este modo, durante la reacción existirá un núcleo de material sin reaccionar, cuyo tamaño disminuye a medida que transcurre la reacción de lixiviación. Por lo tanto, existe un núcleo sin reaccionar que va disminuyendo.

Este modelo representa con mayor aproximación al comportamiento real de la lixiviación del mineral de manganeso. El modelo cinético elegido es para la lixiviación sin productos de reacción sólidos, es decir, no se forman productos sólidos sobre la superficie de la partícula. La reacción de lixiviación es de primer orden, cuya ecuación obtenida fue expresada como:

$$1 - (1 - X_A)^{1/3} = Kt$$

Donde:

X_A : es la conversión fraccional en el sólido

t: es el tiempo de lixiviación

K: es la constante de velocidad de reacción expresada en s^{-1}

En la tabla 15 se muestra el porcentaje de extracción de Mn en función del tiempo.

Tabla 15. Porcentaje de extracción de Mn en función del tiempo

Tiempo (min)	Volumen de lixiviado (mL)	Mineral (g)	% Extracción de Mn
0	250	3	0
30	250	3	4,12659
60	250	3	7,53558
90	250	3	8,18943
120	250	3	8,16449

En la figura 32, se muestra el porcentaje de extracción de manganeso en función del tiempo utilizando una solución de ácido sulfúrico 1,0 M y como agente oxidante ácido nítrico, a una temperatura de 90°C. La recuperación



máxima alcanzada es de 8,18% de Mn, según el grafico a un tiempo de lixiviación aproximado de 90 min.

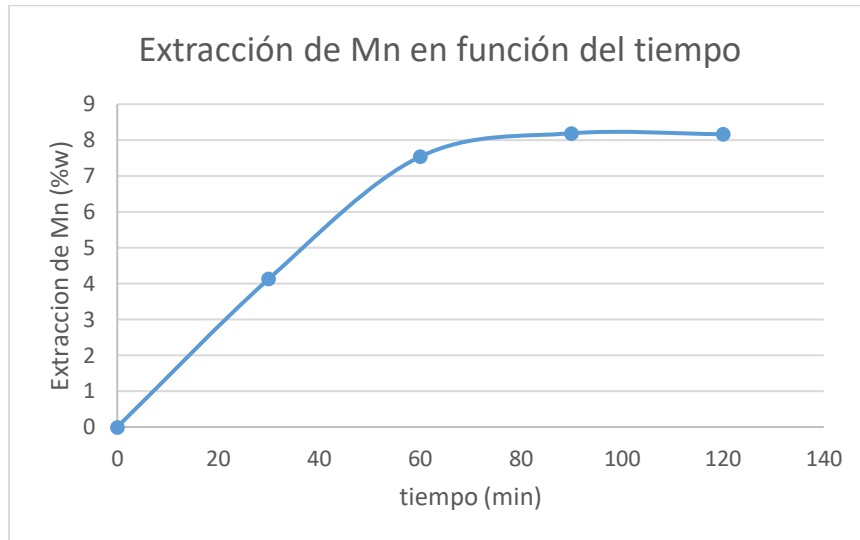


Figura 32. Cinética de extracción de Mn en función del tiempo.

En la tabla 16 se muestra la conversión fraccional de lixiviación en función del tiempo.

Tabla 16. Conversión fraccional para lixiviación en función del tiempo

Tiempo (min)	X_A	$1-(1-X_A)^{1/3}$
0	0	0,056
30	0,412659	0,153
60	0,753558	0,325
90	0,818943	0,397
120	0,816449	0,486

En la figura 33, se muestra el ajuste del modelo del núcleo contráctil para la conversión de manganeso. Al ajustar el modelo cinético $1-(1-X_A)^{1/3}$ con resultados experimentales en función del tiempo, se obtiene una ecuación lineal como $Y=0,0552 + 0,0037X$, de donde deducimos que la pendiente de la ecuación es la constante de velocidad de reacción K es $3,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. El valor de



R^2 es mayor a 0,95, lo que nos indica estadísticamente que la ecuación ajustada es lineal y confiable.

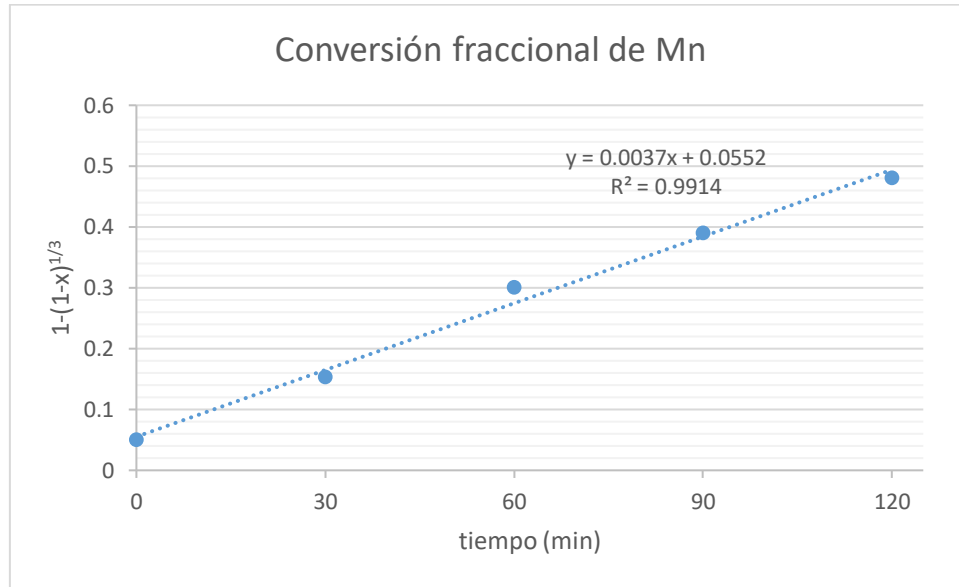


Figura 33. Modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función de tiempo.

En la tabla 17 se muestra el porcentaje de extracción de Mn en función de la temperatura, mientras que en la tabla 18 se muestra la conversión fraccional.

Tabla 17. Porcentaje de extracción de Mn en función a la temperatura

Temperatura (°C)	Volumen de lixiviado (mL)	Mineral (g)	% Extracción de Mn
0	250	3	0
30	250	3	0,84421
50	250	3	7,83587
70	250	3	7,35994
90	250	3	8,76788

En la figura 34, se muestra el porcentaje de extracción de manganeso en función de la temperatura, utilizando una solución de ácido sulfúrico 1,0 M y como agente oxidante ácido nítrico a un tiempo de 120 minutos. La



recuperación máxima alcanzada es de 8,76% de Mn, según el grafico a una temperatura de lixiviación aproximada de 90 °C.

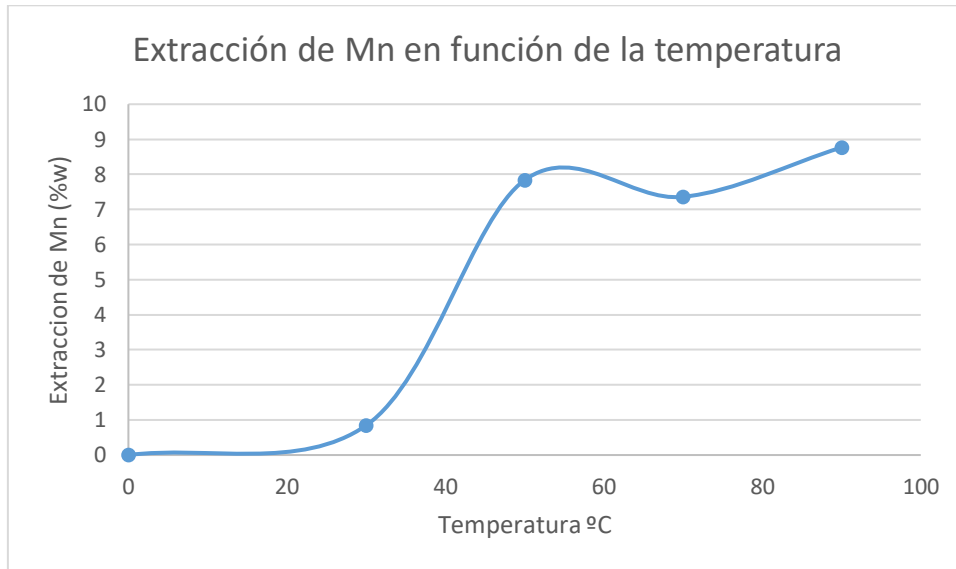


Figura 34. Cinética de extracción de Mn en función de la temperatura.

Tabla 18. Conversión fraccional en función de temperatura

Temperatura (°C)	X_A	$1-(1-X_A)^{1/3}$
0	0	0
30	0,084421	0,189
50	0,783587	0,356
70	0,735994	0,358
90	0,876788	0,502

En la figura 35, se muestra el ajuste del modelo del núcleo sin reaccionar para la conversión de manganeso. Al ajustar el modelo cinético $1-(1-X_A)^{1/3}$ con resultados experimentales en función de la temperatura, se obtiene una ecuación lineal como $Y=0,0226 + 0,0054X$, de donde deducimos que la pendiente de la ecuación es la constante de velocidad de reacción K es $5,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. El valor de R^2 es mayor a 0,95, lo que nos indica estadísticamente que la ecuación ajustada es lineal y confiable.

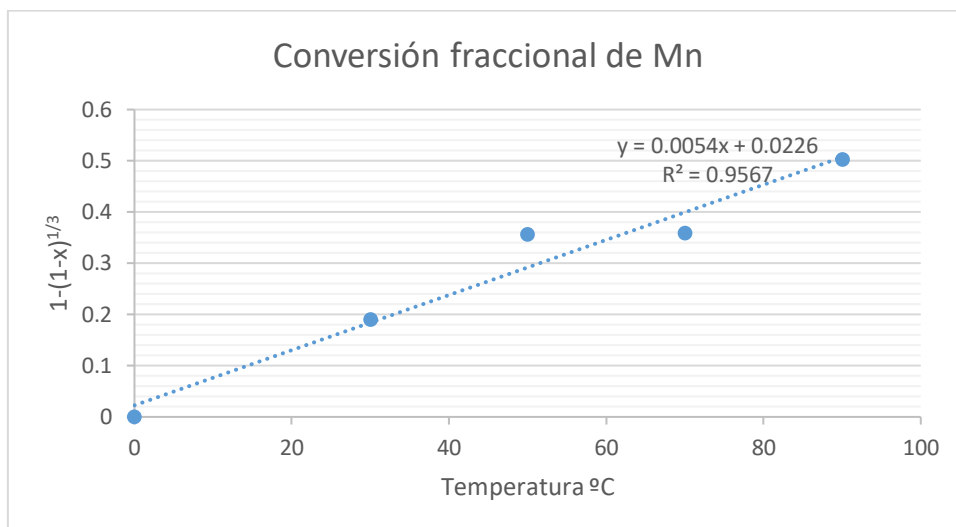


Figura 35. Modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función de la temperatura.

En la tabla 19 se muestra el porcentaje de extracción de Mn en función de la concentración de ácido sulfúrico, mientras que en la tabla 20 se muestra la conversión fraccional.

Tabla 19. Porcentaje de extracción de Mn en función al ácido sulfúrico

[H ₂ SO ₄] M	Volumen de lixiviado (mL)	Mineral (g)	% Extracción de Mn
0	250	3	0
0,3	250	3	7,05788
0,5	250	3	7,76391
0,7	250	3	7,78487
1,0	250	3	7,89117

En la figura 36, se muestra el porcentaje de extracción de manganeso en función de la concentración del ácido sulfúrico, utilizando como agente oxidante ácido nítrico, a un tiempo de 120 minutos y una temperatura de 90 °C. La recuperación máxima alcanzada es de 7,89117% de Mn, según el gráfico a una concentración de ácido sulfúrico aproximada de 1,0 M.

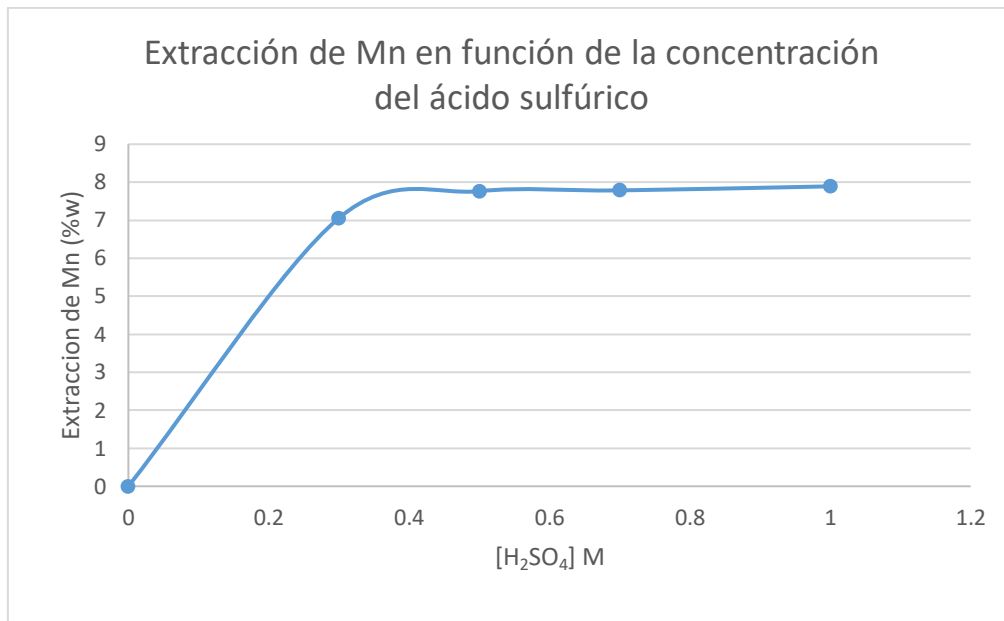


Figura 36. Cinética de extracción de Mn en función de la concentración del ácido sulfúrico.

Tabla 20. Conversión fraccional en función de la concentración del ácido sulfúrico

[H ₂ SO ₄] M	X _A	1-(1-X _A) ^{1/3}
0	0	0
0,3	0,70578	0,249
0,5	0,77639	0,318
0,7	0,77848	0,394
1,0	0,78911	0,472

En la figura 37, se muestra el ajuste del modelo del núcleo sin reaccionar para la conversión de manganeso. Al ajustar el modelo cinético $1-(1-X_A)^{1/3}$ con resultados experimentales en función de la concentración del ácido sulfúrico, se obtiene una ecuación lineal como $Y=0,0582 + 0,4569X$, de donde deducimos que la pendiente de la ecuación es la constante de velocidad de reacción K es $456,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. El valor de R^2 es menor a 0,95, lo que nos indica estadísticamente que la ecuación ajustada no es totalmente lineal y no es confiable.

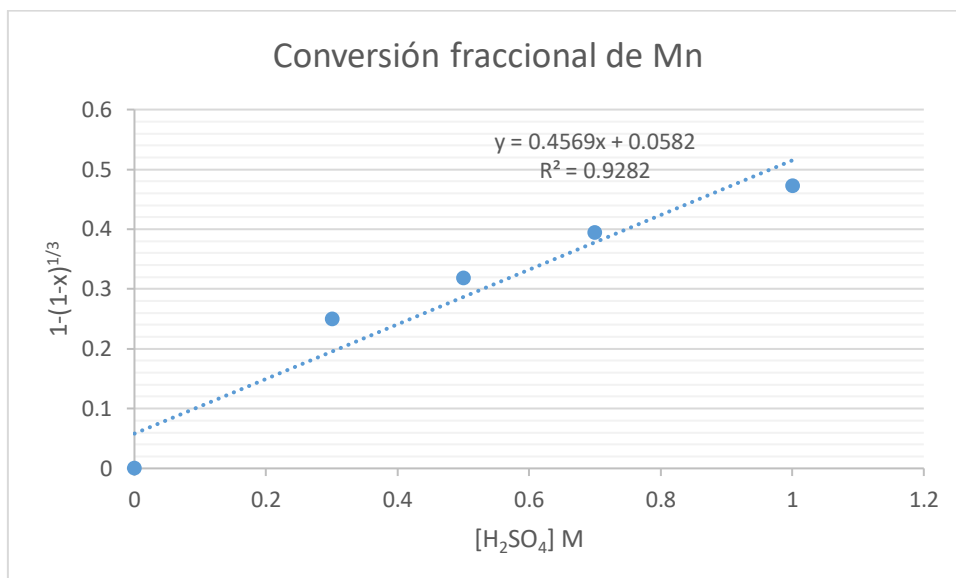


Figura 37. Modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función de la concentración del ácido sulfúrico.

En la tabla 21 se muestra el porcentaje de extracción de Mn en función de la concentración de ácido nítrico, mientras que en la tabla 22 se muestra la conversión fraccional.

Tabla 21. Porcentaje de extracción de Mn en función al ácido nítrico

[HNO ₃] M	Volumen de lixiviado (mL)	Mineral (g)	% Extracción de Mn
0	250	3	0
0,5	250	3	8,42793
1,0	250	3	7,79621
1,5	250	3	8,16449
2,0	250	3	7,47325

En la figura 38, se muestra el porcentaje de extracción de manganeso en función de la concentración del ácido nítrico como agente oxidante, ácido sulfúrico al 1,0 M, a un tiempo de 120 minutos y una temperatura de 90 °C. La recuperación máxima alcanzada es de 8,42793% de Mn, según el gráfico a una concentración del agente oxidante de aproximadamente 0,5 M.

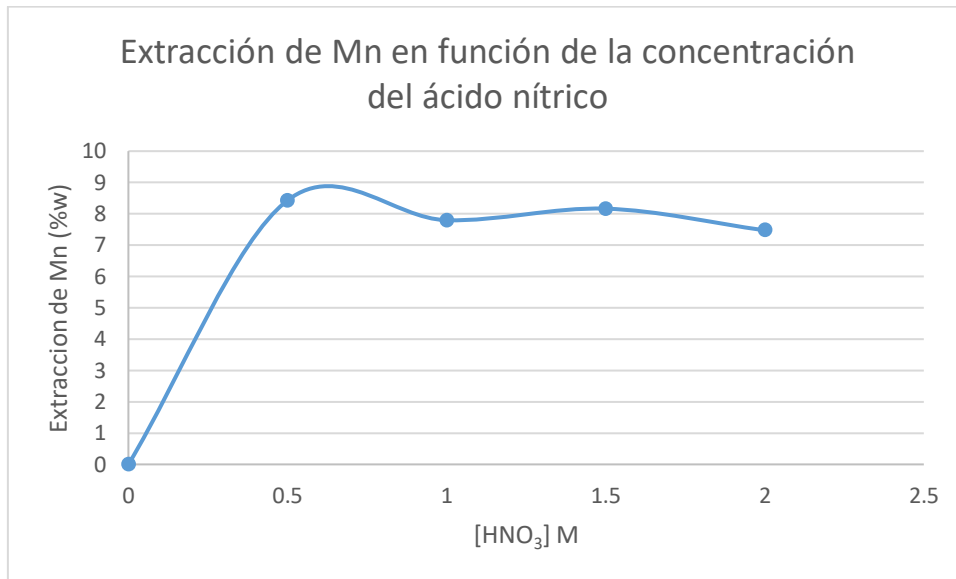


Figura 38. Cinética de extracción de Mn en función de la concentración del ácido nítrico.

Tabla 22. Conversión fraccional en función de la concentración del ácido nítrico

[HNO ₃] M	X _A	1-(1-X _A) ^{1/3}
0	0	0
1,0	0,84279	0,359
1,5	0,77962	0,316
2,0	0,81644	0,341
2,5	0,74732	0,309

En la figura 39, se muestra el ajuste del modelo del núcleo sin reaccionar para la conversión de manganeso. Al ajustar el modelo cinético $1-(1-X_A)^{1/3}$ con resultados experimentales en función de la concentración del ácido nítrico utilizado como agente oxidante, se obtiene una ecuación lineal como $Y=0,145 + 0,12X$, de donde deducimos que la pendiente de la ecuación es la constante de velocidad de reacción K es $120 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. El valor de R^2 es menor a 0,95, lo que nos indica estadísticamente que la ecuación ajustada no es totalmente lineal y no es confiable.

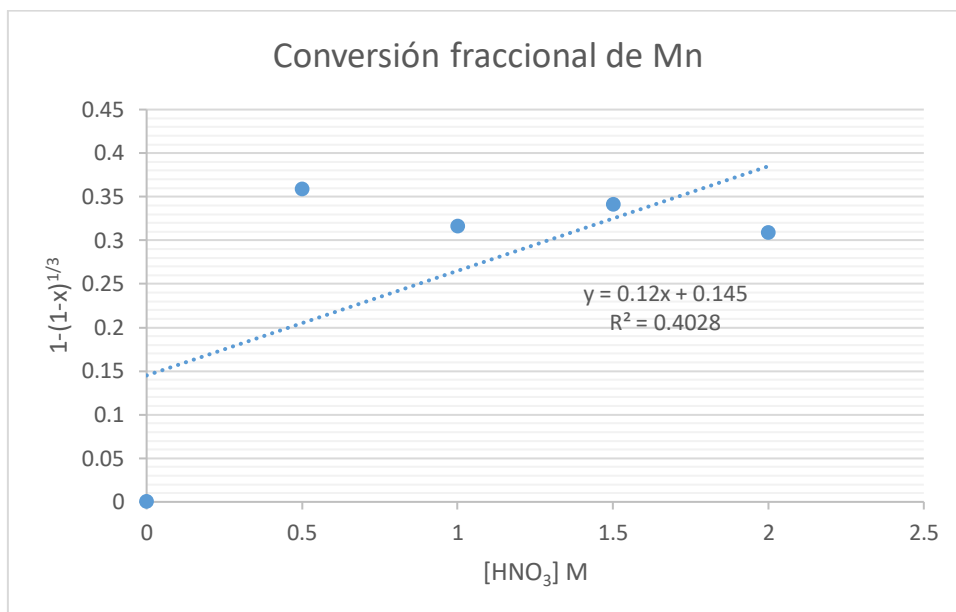


Figura 39. Modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función de la concentración del ácido nítrico.

En la tabla 23 se muestra el porcentaje de extracción de Mn en función del tamaño de partícula, mientras que en la tabla 24 se muestra la conversión fraccional.

Tabla 23. Porcentaje de extracción de Mn en función al tamaño de partícula

Tamaño de partícula (μm)	Volumen de lixiviado (mL)	Mineral (g)	% Extracción de Mn
0	250	3	0
129	250	3	7,0511
105	250	3	7,8642
75	250	3	7,9435
-75	250	3	8,4279

En la figura 40, se muestra el porcentaje de extracción de manganeso en función al tamaño de partícula, utilizando una solución de ácido sulfúrico 1,0 M y como agente oxidante ácido nítrico, a una temperatura de 90°C. La recuperación máxima alcanzada es de 8,4279% de Mn, según el gráfico a un tamaño de partícula de menor tamaño a 75 μm .

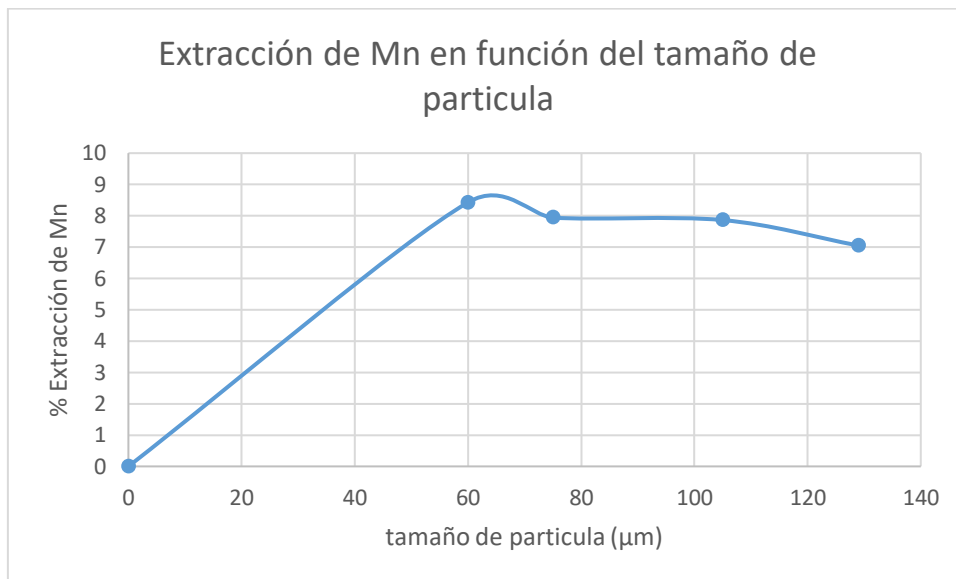


Figura 40. Cinética de extracción de Mn en función del tamaño de partícula

Tabla 24. Conversión fraccional en función de tamaño de partícula

Tamaño de partícula (µm)	X_A	$1-(1-X_A)^{1/3}$
0	0	0
149	0,7051	0,2632
125	0,7864	0,3673
105	0,7943	0,3966
75	0,8427	0,5004

En la figura 41, se muestra el ajuste del modelo del núcleo sin reaccionar para la conversión de manganeso. Al ajustar el modelo cinético $1-(1-X_A)^{1/3}$ con resultados experimentales en función de la temperatura, se obtiene una ecuación lineal como $Y=0,7312 + 0,0031X$, de donde deducimos que la pendiente de la ecuación es la constante de velocidad de reacción K es $3.1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. El valor de R^2 es mayor a 0,95, lo que nos indica estadísticamente que la ecuación ajustada es lineal y confiable.

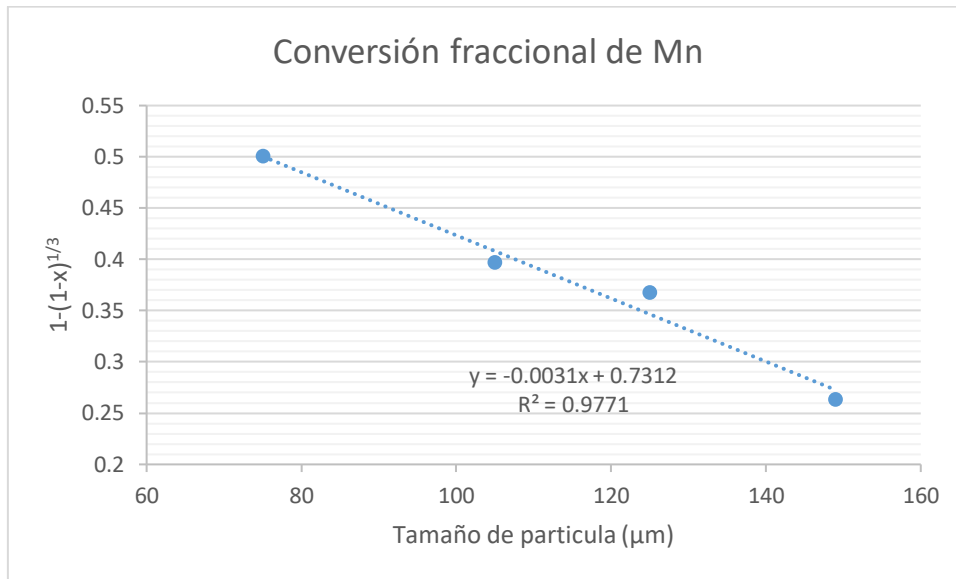


Figura 41. Modelo cinético: $1-(1-X)^{1/3}$ en función del tamaño de partícula.

3.11 ENERGÍA DE ACTIVACIÓN

La Cinética Química estudia la velocidad de las reacciones químicas. Ésta depende de diferentes factores entre los cuales se encuentra la temperatura (T). Muy frecuentemente, la velocidad de las reacciones químicas se puede expresar a través de una ecuación cinética similar a:

$$v = K[A]^n$$

Ecuación 1. Ecuación cinética.

Donde k es la constante cinética, A es el reactivo y n es el orden de reacción. Ni la concentración de reactivo ni el orden de reacción dependen de la temperatura, por lo tanto concluimos que si la velocidad de reacción depende de la temperatura es porque la constante cinética k depende de la temperatura. Para muchas reacciones, esta dependencia de k respecto de la temperatura se puede expresar según una ecuación empírica, la ecuación de Arrhenius.

$$K = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Ecuación 2. Ecuación de Arrhenius.



Donde:

K: constante de velocidad

A: factor de frecuencia de colisiones

E_a: energía de activación (kJ mol⁻¹)

R: 8,31x10⁻³ kJ mol⁻¹ K⁻¹

T: Temperatura (K)

Según esta ecuación, k aumenta de modo exponencial cuando aumenta la temperatura. En ella aparecen dos parámetros:

- La energía de activación (E_a) está relacionada con la barrera de energía que deben superar los reactivos para transformarse en productos, por lo que un valor elevado de la misma provoca un valor reducido de k y por lo tanto de v. Sus dimensiones son de energía por cada mol.
- El factor pre-exponencial o factor de frecuencia (A) tiene las mismas unidades que k.

El modo más cómodo de trabajar con la ecuación de Arrhenius es transformarla en su forma linealizada. Si se aplican logaritmos neperianos a ambos lados de la igualdad, se obtiene:

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Ecuación 3. Ecuación de Arrhenius linealizada.

Como ya se ha comentado, el proceso de resolución implicaría el uso de la ecuación de Arrhenius linealizada. Para ello se comenzaría por añadir dos columnas a la tabla 25 (1/T y ln k), se realizaría el ajuste y finalmente se despejaría el valor de E_a a partir de la pendiente.



En la tabla 25 se muestran los datos de la dependencia de k con T para la reacción generada en el proceso de lixiviación.

Tabla 25. Tabla de datos de $\ln K$ y $1/T$

T (K)	k (s^{-1})	$1/T$	$\ln K$
303,15	$4,24 \times 10^{-5}$	$3,2986 \times 10^{-3}$	-10,0683
323,15	$9,99 \times 10^{-4}$	$3,0945 \times 10^{-3}$	-6,9087
343,15	$5,326 \times 10^{-4}$	$2,9141 \times 10^{-3}$	-7,1377
363,15	$4,9046 \times 10^{-3}$	$2,7536 \times 10^{-3}$	-5,3175

La Figura 42 muestra la representación gráfica de la Ecuación de Arrhenius, de $\ln K$ frente a $1/T$.

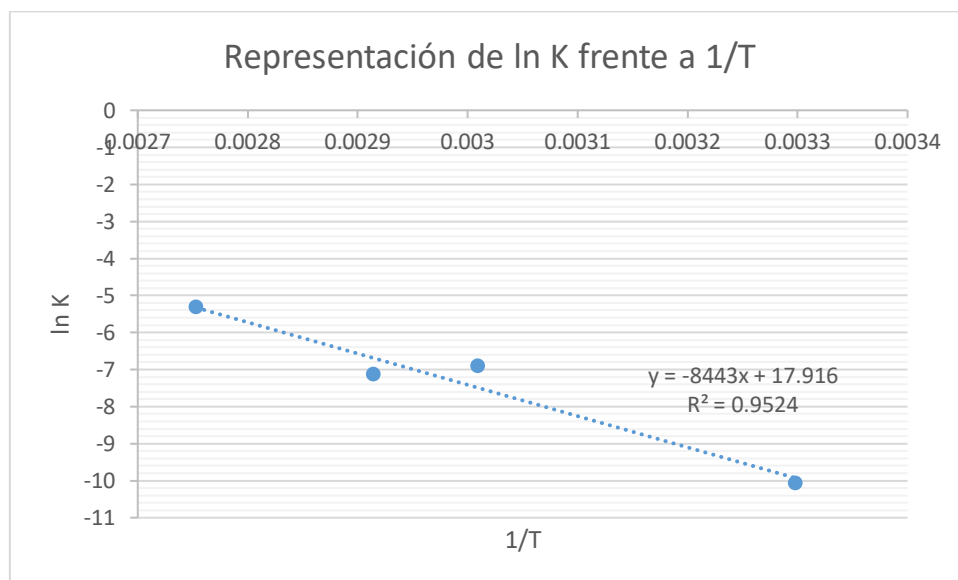


Figura 42. Gráfico representativo de $\ln K$ frente a $1/T$.

Puesto que K varía con T según la ecuación de Arrhenius, $\ln K$ varía frente a $1/T$ según una línea recta. La pendiente de ésta es $-E_a/R$ (ver ecuación 3) nos da 102.89 KJ/mol. Tras despejar damos el resultado final: $E_a = 855.42$ KJ/mol, lo que nos indica que el proceso de la lixiviación de manganeso está controlado por un mecanismo de Control Químico Superficial que es congruente con el modelo cinético establecido.



Conclusiones

1. El proceso de Lixiviación Ácida de Mn usando como agente oxidante ácido nítrico, comparado con la lixiviación reductiva, da como resultado recuperaciones menores a los obtenidos con agentes reductores, sin embargo, se pueden calificar como alentadoras dado que es un proceso de bajo costo y fácil instalación.
2. Es posible lixiviar MnO_2 con el método propuesto, el cual consiste en una solución de ácido sulfúrico utilizando ácido nítrico como agente oxidante.
3. El ácido sulfúrico no tiene un efecto determinante sobre el manganeso, pero sí lo tiene sobre el hierro. Esa es la importancia del ácido nítrico; oxida la partícula, generando una película sobre ella, haciendo que el ácido sulfúrico penetre mejor, repercutiendo en una mejor disolución.
4. Al disminuir el tamaño de partícula se tiene una mayor disolución tanto en el hierro como en el manganeso, ya que a menor tamaño, hay una mayor área superficial o de contacto.
5. La velocidad de agitación con un valor intermedio permite maximizar la recuperación de manganeso considerando que a esta velocidad no existe sedimentación del mineral a lixiviarse.
6. Respecto a la temperatura, el sistema permite una mayor extracción de manganeso a valores de 90 °C.
7. El ion nitrato disminuye la disolución de iones de manganeso pero, aumenta la extracción de hierro antes de volverse asintótico. La pirita reacciona con el ácido nítrico, formando iones férricos en solución.
8. Este proceso está controlado por un mecanismo de Reacción Química Superficial; de acuerdo al modelo cinético de núcleo contráctil con una Energía de Activación del orden de 855.42 $KJ.mol^{-1}$.
9. Las condiciones en las que se obtuvo una mayor recuperación de manganeso fueron: $[H_2SO_4]$ 1.0 M, $[HNO_3]$ 0.5 M, tamaño de partícula menor a 75 μm , velocidad de agitación de 300 rpm y a una temperatura de 90 °C, durante 120 minutos; encontrándose una recuperación de 8.5% de Mn y 20% de Fe.



Referencias Bibliográficas

1. Manganese Metallurgy Review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/chemical manganese dioxide. 2007, WENSHENG ZHANG, CHU YONG CHENG. Páginas 137-159
2. Handbook of Extractive Metallurgy. Edited for Fathi Habashi. 1997, WILEY-VCH. Páginas 1813-1860
3. Mukherjee, A., Raichur, A.M., Natarajan, K. A., Modak, J.M., "Recent developments in processing ocean manganese nodules-a critical review", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 25 (2), 92-127
4. Couret F. Costas López 1992. Introducción a la ingeniería electroquímica. Editorial Riverté, S.A. España. (1992). Pp 313
5. Dana James. Manual de mineralogía de Dana. 19th Edición. España. Editorial. Riverté. Septiembre 1992
6. Metalurgia y Materiales Industriales. John E. Neely. Editorial Limusa, S.A. de C.V. 1999. Página 74
7. Manganeso. Generalidades-SeDiCi
[Sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/.../II_-_Manganeso._Generalidades.pdf?...6](http://sedici.unlp.edu.ar/bitstream/handle/10915/.../II_-_Manganeso._Generalidades.pdf?...6)
8. Cámara Nacional de la Industria y del Acero. www.canacero.org.mx
9. Minera Autlán. Página principal. Recuperado enero 2010.
<http://www.autlan.com.mx>
10. Servicio Geológico Mexicano.
<http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/produccion-minera/manganeso.html>
11. Industrias. Hornos industriales. Nicolás Waganoff. Pp 4-20. pdf
12. Hierro Y Acero. Una publicación de "La Asociación de Tecnología del Hierro y del Acero. 2009



13. Cooper, H.S., Schaefer, J.C., Schmidt, E.C. "Recovery of manganese from metallurgical by-products by chlorination". US Patent No. 2877110. (1959).
14. Rolf, R.F. "Selective recovery of manganese and iron from ores". US Patent No. 3471285 (1969).
15. Freitas, L.R., Amaral, J.C., Mendonca, C.F. "Sulfation of carajas manganese ore with gaseous SO₂". Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C - Mineral Processing and Extractive Metallurgy 102, C130–C131 (1993).
16. Brantley, F.E., Rampacek, C. "Manganese and iron recovery from leach solutions". US Patent No. 3397130 (1968).
17. Das, S.C., Sahoo, P.K., Rao, P.K., 1982. Extraction of manganese from low-grade manganese ores by ferrous sulfate leaching. Hydrometallurgy 8 (1), 35-47.
18. Dundua, R., Agniashvili, G., 1999. Manganese recovery from residual slimes in the electrochemical manufacture of manganese dioxide. Izvestiya Akademii Nauk Gruzii, Seriya Khimicheskaya 25 (1-2), 151-154.
19. Das, P.K., Anand, S., Das, R.P., 1998. Studies on reduction of manganese dioxide by (NH₄)₂SO₃ in ammoniacal médium. Hydrometallurgy 50 (1), 39-49.
20. Ravitz, S.F., Wyman, W.F., Back, A.E., Tame, K.E., 1946. The dithionate process for recovery of manganese from low-grade ores. American Institute of Mining Metallurgical Engineers Metals Technology 13 (No. 6, Tech. Pub. No. 2064) 10pp.
21. Maslenskii, N.N., Mil'ner, R.S., Belikov, V.V., 1969. Laboratory study of dithionate treatment of three samples of low-grade manganese slimes. Obogashchenie Rud (Sankt-Peterburg, Russian Federation) 14 (2), 45.
22. Grimanelis, D., Neousyngouna P., Vazarlis, H., 1992. Leaching of a rich Greek manganese ore by aqueous-solutions of sulfur-dioxide. Hydrometallurgy 31 (1-2), 139-146.



23. Partenov, D., Stefanova, V., Avramov, A., Chimbulev, M., 2004. Kinetics of leaching of polymetallic concretions in an aqueous solution of the SO₂. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya* (1), 15-19.
24. Pahlman, J.E., Rhoades, C.A., Chamberlain, P.G., 1987. Dual leaching method for recovering silver and manganese from domestic manganese silver deposits. U.S. Bureau of Mines Report of Investigations, Twin Cities, US.
25. Petrie, L.M. "Molecular interpretation for SO₂ dissolution kinetics of pyrolusite, manganite and hematite". *Applied Geochemistry* 10 (3), 253–267 (1995).
26. Veglio, F., Toro, L. "Reductive leaching of a concentrate manganese dioxide ore in acid-solution—stoichiometry and preliminary kinetic-analysis". *International Journal of Mineral Processing* 40 (3–4), 257–272 (1994).
27. Abbruzzese, C., Duarte, M.Y., Paponetti, B., Toro, L. "Biological and chemical processing of low-grade manganese ores". *Minerals Engineering* 3 (3–4), 307–318. Abdrashitov, Y.M., Dmitriev, Y.K. (1990).
28. Elsherief, A.E. "A study of the electroleaching of manganese ore". *Hydrometallurgy* 55 (3), 311–326 (2000).
29. Mikhail, Y., Kuklinskiy, A., Mikhlina, E., Kargin, V., & Asanov, I., Electrochemical behaviour of galena (PbS) in nitric acid and perchloric acid, *J. of Appl. Electrochem.*, 34 (2004) 37-46.
30. Bjorling, G., Kolta, G.A. 1964. Oxidizing leach of sulfide concentrates and other materials catalyzed by nitric acid. *Proceedings 7th International Mineral Processing Congress*, New York, 127-138.
31. Papangelakis, V.G., Demopoulos, G. P. 1991, Acid pressure oxidation of pyrite: reaction kinetics. *Hydrometallurgy* 26, 309-325.
32. Long, H., Dixon, D., (2004). Pressure oxidation of pyrite in sulfuric acid media: a kinetic study. *Hydrometallurgy* 73, 335-349.
33. Peters, E. 1992. Hydrometallurgy process innovation. *Hydrometallurgy* 29, 431-459.

**Anexos****Anexo 1. Cálculos de preparación de soluciones**

Se realizaron los cálculos para medir las concentraciones de los ácidos y así obtener las soluciones. Para cada solución se tomó una muestra de 3g del mineral, variando la granulometría para cada prueba.

- Ácido sulfúrico

Molaridad [0.3]

$$(0.3M)(PM) = w$$

$$(0.3M)(98.08g) = 29.424g$$

$$\rho = \frac{m}{v} \therefore v = \frac{m}{\rho} = \frac{29.424g}{1.84 \frac{g}{cm^3}}$$

$$= 15.9913 \text{ mL de } H_2SO_4 \text{ para } 1000 \text{ mL de solución}$$

$$\frac{(15.9913 \text{ mL})(250\text{mL})}{1000\text{mL}} = 3.9978 \text{ mL}$$

3.9978 mL de H₂SO₄ para 250 mL de solución

Molaridad [0.3]

$$(0.5M)(PM) = w$$

$$(0.5M)(98.08g) = 49.04 g$$

$$\rho = \frac{m}{v} \therefore v = \frac{m}{\rho} = \frac{49.04 g}{1.84 \frac{g}{cm^3}}$$

$$= 26.6521 \text{ mL de } H_2SO_4 \text{ para } 1000 \text{ mL de solución}$$

$$\frac{(26.6521 \text{ mL})(250\text{mL})}{1000\text{mL}} = 6.6630 \text{ mL}$$

6.6630 mL de H₂SO₄ para 250 mL de solución



Molaridad [0.7]

$$(0.7M)(PM) = w$$

$$(0.7M)(98.08g) = 68.656g$$

$$\rho = \frac{m}{v} \therefore v = \frac{m}{\rho} = \frac{68.656g}{1.84 \frac{g}{cm^3}}$$

$$= 37.3130 \text{ mL de } H_2SO_4 \text{ para } 1000 \text{ mL de solución}$$

$$\frac{(37.3130 \text{ mL})(250\text{mL})}{1000\text{mL}} = 9.3282 \text{ mL}$$

9.3282 mL de H₂SO₄ para 250 mL de solución

Molaridad [1.0]

$$(1.0M)(PM) = w$$

$$(1.0M)(98.08g) = 98.08g$$

$$\rho = \frac{m}{v} \therefore v = \frac{m}{\rho} = \frac{98.08 \text{ g}}{1.84 \frac{g}{cm^3}}$$

$$= 53.3043 \text{ mL de } H_2SO_4 \text{ para } 1000 \text{ mL de solución}$$

$$\frac{(53.3043 \text{ mL})(250\text{mL})}{1000\text{mL}} = 3.9978 \text{ mL}$$

13.3260 mL de H₂SO₄ para 250 mL de solución

- Ácido nítrico

Molaridad [0.5]

$$(0.5M)(PM) = w$$

$$(0.5M)(63.01g) = 31.505g$$



$$\rho = \frac{m}{v} \therefore v = \frac{m}{\rho} = \frac{31.505 \text{ g}}{1.84 \text{ g/cm}^3} = 20.86 \text{ mL de HNO}_3 \text{ para 1000 mL de solución}$$

$$\frac{(20.86 \text{ mL})(250 \text{ mL})}{1000 \text{ mL}} = 5.21 \text{ mL}$$

5.21 mL de HNO₃ para 250 mL de solución

Molaridad [1.0]

$$(1.0M)(PM) = w$$

$$(1.0M)(63.01g) = 63.01g$$

$$\rho = \frac{m}{v} \therefore v = \frac{m}{\rho} = \frac{63.01 \text{ g}}{1.84 \text{ g/cm}^3} = 41.72 \text{ mL de HNO}_3 \text{ para 1000 mL de solución}$$

$$\frac{(41.72 \text{ mL})(250 \text{ mL})}{1000 \text{ mL}} = 5.21 \text{ mL}$$

10.43 mL de HNO₃ para 250 mL de solución

Molaridad [1.5]

$$(1.5M)(PM) = w$$

$$(1.5M)(63.01g) = 94.515 \text{ g}$$

$$\rho = \frac{m}{v} \therefore v = \frac{m}{\rho} = \frac{94.515 \text{ g}}{1.84 \text{ g/cm}^3} = 62.54 \text{ mL de HNO}_3 \text{ para 1000 mL de solución}$$

$$\frac{(62.54 \text{ mL})(250 \text{ mL})}{1000 \text{ mL}} = 15.64 \text{ mL}$$

15.64 mL de HNO₃ para 250 mL de solución



Molaridad [2.0]

$$(2.0M)(PM) = w$$

$$(2.0M)(63.01g) = 126.02 g$$

$$\rho = \frac{m}{v} \therefore v = \frac{m}{\rho} = \frac{126.02 g}{1.84 \frac{g}{cm^3}} = 83.45 \text{ mL de } HNO_3 \text{ para } 1000 \text{ mL de solución}$$

$$\frac{(83.45 \text{ mL})(250 \text{ mL})}{1000 \text{ mL}} = 20.86 \text{ mL}$$

20.86 mL de HNO₃ para 250 mL de solución

Anexo 2. Metodología para la determinación cuantitativa de elementos en la técnica de espectrometría de absorción atómica.

La espectrometría de absorción atómica (A.A.) es una técnica de caracterización cuantitativa la cual se basa en la longitud de onda emanada de la flama, comportándose con la longitud de onda de la flama emanada cuando se realizan los estándares.

Un factor muy importante es el error, el cual se incrementa en principio a partir del número de diluciones misma que casa que una acarrea desde el porcentaje de error de las pipetas, de los matraces volumétricos, y muy importante es el humano.

Se pueden determinar dos tipos de valores: en el porcentaje de peso en concentración (gramos*litro⁻¹).

Para la determinación de cantidades en por ciento peso en principio se parte de una muestra solida disuelta en agua regia y se afora en un matraz volumétrico, siguiendo la siguiente formula:



$$\%peso_x = \frac{Ab \cdot Al_1 \cdot Al_2 \dots Al_n}{W_{muestra} \cdot M_{Al_1} \cdot M_{Al_2} \dots M_{Al_n} \cdot 10000}$$

Donde:

$\%peso_x$ = Por ciento peso del elemento analizado en la muestra

Ab = Absorbancia (g^{-1})

Al_n = Alícuota "n" (mL)

M_{Al_n} = Muestra de la alícuota "n" (mL)

$W_{muestra}$ = Peso de la muestra (g)

10000 = Constante

Finalmente para el análisis de muestras líquidas se parte de alícuotas que son diluidas para poder ser analizadas de acuerdo a los estándares para el ajuste de la curva de análisis en el apartado. Para este análisis se parte de una ecuación similar a la anterior, solamente que en este caso se mide la concentración haciendo uso de la siguiente fórmula:

$$\frac{g}{L_x} = \frac{Ab \cdot Al_1 \cdot Al_2 \dots Al_n}{M_{Al_1} \cdot M_{Al_2} \dots M_{Al_n} \cdot 10000}$$

Donde:

g/L_x = gramos sobre litro de un elemento en solución (gL^{-1})

Ab = Absorbancia (g^{-1})

Al_n = Alícuota "n" (mL)

M_{Al_n} = Muestra de la alícuota "n" (mL)

10000 = Constante

Anexo 3. Lixiviación reductiva de los minerales de manganeso por SO₂

Resumen de los estudios típicos sobre la lixiviación de minerales de manganeso con SO₂ o sales de sulfito.

Alimentación	Reactivos	Condiciones	Resultados	Referencia
Minerales MnO₂	SO ₂ (aq.)	Estudio químico de lixiviación	Sulfato/la relación ditionato depende del pH. Eh y temp.	Petrie 1995 Das et al 1998
Mineral rico de Mn (>40% Mn)	SO ₂ (aq.)	Presión Atm. y temperatura	>95% de Mn en 10 min.	Grimanelis et al. 1992
Mineral pobre de Mn (<40%)	Ditionato	Cal para la neutralización	>60% de Mn reunido	Ravitz et al. 1946
	SO ₂ (aq.)	Presión Atm. y temperatura	Velocidad de lixiviación rápida. Recuperación de 95% Mn	Naik et al. 2000; 2003
	SO ₂ (aq.)	<60°C. Eh para adicionar SO ₂	Minimizar ditionato a 1 g/L	Ward et al. 2004; Ward 2005
Lodos pobre de Mn	Ditionato	-	Recuperación de 90% de Mn	Maslenistkii et al. 1969
Concentraciones Fe-Mn	(NH ₄) ₂ SO ₃ -bisulfito-H ₂ SO ₄	pH 3.5-5.5 30-70°C	Recuperación del 96% Mn	Svetsitskii et al. 2003
	SO ₂ (aq.)	estudio cinético	E= 16,6 kJ/mol SO ₂ control de difusión primer orden [SO ₂]	Partenov et al. 2004
Mineral pobre de Manganeso (percolación)	SO ₂ (aq.)	Tamaño 1.3-2.5cm 1.5%-saturación [SO ₂]15-20 días	Recuperación depende de [SO ₂] y pH >90% de recuperación de Mn	Abbruzzese 1987 Pahlman y khalafalla 1988 Abbruzzese 1990

Anexo 4. Las condiciones y los principales resultados de lixiviación por reductores orgánicos

Lixiviación reductiva por reductores orgánicos

Reductor	Mineral	Condiciones	Resultados	Referencias
Glucosa	Nódulos de Mn	2.5 M NH ₃ , 0.37 M NH ₄ Cl, 0.2g glucosa/g de nódulo, 85°C, 4hr	(%) Cu 100, Ni 90, Co 60	Das et al. 1986
Aserrín (C₆H₁₀O₅)_n	Mineral pobre de Mn	H ₂ SO ₄ Aq.	90-95% Mn (99.6% puro)	Sanigok and Bayramoglu 1998
Sacarosa (C₁₂H₂₄O₁₁)	Pirolusita	50-90°C 20g/L de sacarosa H ₂ SO ₄ : mineral 0.98, sacarosa: mineral =0.1	Recuperación de 94-95% de Mn	Veglio and Toro 1994a; 1994b
Lactosa (C₁₂H₂₂O₁₁)	Mineral pobre de Mn	100 mallas, 2 h., 90°C H ₂ SO ₄ /MnO ₂ = 1.8 lactosa/mineral Mn =0.75	Recuperación de 90-92% de Mn	Ali et al. 2002
	Mineral Mn-Ag	Dos etapas de lixiviación con H ₂ SO ₄ y tiourea	97% Mn 98% Ag y Au	Ziyadanogullari and Buyuksahin 1995
Glicerina	Mineral de Mn	H ₂ SO ₄ Aq. Glicerina/MnO ₂ =(1-1.25)	Incrementa la recuperación de Mn	Arsent`ev al. 1991
Trietanolamina y tiosulfato	MnO ₂	H ₂ SO ₄ :Mn <2.6 tiosulfato/MnO ₂ = (0.25-0.28)	Máxima recuperación de Mn	Yavorskaya et al. 1992
Acido oxálico (OX)	Mineral pobre de Mn	30.6g/L OX, 0.5 M H ₂ SO ₄ 85°C, 105 min.	98.4% de Mn recuperado	Sahoo et al. 2001
Acido carboxílico (15%) HF(9%)	Ferro columbita	Ácidos HF ⁺ tartárico (TR), cítrico, fórmico, oxálico (OX)	TR incrementa %Fe y OX Mn disminuye %Mn	Rodríguez et al. 2004