



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS**

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y MATERIALES**

**“Desarrollo de un proceso pirometalúrgico para mejorar las
propiedades electroquímicas en concentrados de MnO_2 ”**

T E S I S

**PARA OBTENER EL GRADO DE
M. EN C. EN INGENIERÍA METALÚRGICA**

P R E S E N T A

IQ Yolanda Escobar Martínez

D I R E C T O R E S

**Dr. José Antonio Romero Serrano
Dr. Aurelio Hernández Ramírez**



Ciudad de México

Enero 2017



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP 14 BIS

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 12:00 horas del día 19 del mes de Diciembre del 2016 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:

“Desarrollo de un proceso pirometalúrgico para mejorar las propiedades electroquímicas en concentrados de MnO₂”

Presentada por el alumno:

ESCOBAR
Apellido paterno

MARTÍNEZ
Apellido materno

YOLANDA
Nombre(s)

Con registro:

A	1	5	1	0	3	6
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALÚRGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de Tesis


 DR. JOSÉ ANTONIO ROMERO SERRANO


 DR. AURELIO HERNÁNDEZ RAMÍREZ
(EXTERNO)



 DR. MIGUEL PÉREZ LABRA


 DRA. ELSA MIRIAM ARCE ESTRADA


 DR. ALEJANDRO CRUZ RAMÍREZ




 DR. HÉCTOR JAVIER DORANTES ROSALES

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO
 ESCUELA SUPERIOR DE
 INGENIERÍA QUÍMICA E
 INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
 COMISIÓN DE ESTUDIOS
 DE POSGRADO E
 INVESTIGACIÓN

 DR. ELÍAS RANGEL SALINAS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 12 del mes de Diciembre del año 2016, la que suscribe Ing. Yolanda Escobar Martínez alumna del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro A151036, adscrita a Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, manifiesta que es la autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de los Dres. José Antonio Romero Serrano y Aurelio Hernández Ramírez y cede los derechos del trabajo titulado Desarrollo de un proceso pirometalúrgico para mejorar las propiedades electroquímicas en concentrados de MnO₂, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso de la autora y/o directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección Yolanda_escobarm@outlook.es. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Ing. Yolanda Escobar Martínez

Agradecimientos

Al programa Institucional de Formación de Investigadores y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por dar el apoyo y estímulo para que se desarrolle la investigación en nuestro país.

A todos y cada uno de mis profesores y profesoras que con su experiencia y formación me proporcionaron nuevos conocimientos.

A mi asesor el Dr. Antonio Romero Serrano por su apoyo, orientación, su manera de trabajar y su paciencia han sido fundamentales para concluir este proyecto

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber puesto en mi camino a aquellas personas que han sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio.

A mis padres por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica, como de la vida, por su incondicional apoyo perfectamente mantenido a través del tiempo

A mi pareja y amor de mi vida Jason Beale, quien me inspira a ser mejor cada día

A la familia Saldaña Escobar por su apoyo incondicional, por quererme y apoyarme siempre, los quiero mucho.

CONTENIDO

Índice de figuras	ii
Índice de tablas	iv
Resumen	v
Abstract	vi
I Introducción	1
II Consideraciones teóricas	4
2.1 Generalidades del manganeso	4
2.2 Óxidos minerales	5
2.3 Aplicación y producción de dióxido de manganeso	9
2.4 Comportamiento electroquímico y de la estructura del mineral	14
2.5 Voltametría cíclica	15
2.6 Estado del arte	17
III Metodología Experimental	23
3.1 Equipo empleado para el desarrollo experimental	24
3.2 Caracterización por DRX	25
3.3 Caracterización por análisis químico	26
3.4 Caracterización termogravimétrica	26
3.5 Caracterización electroquímica	27
3.6 Preparación de muestras para el proceso pirometalúrgico	28
3.7 Proceso pirometalúrgico y lavado ácido	30
IV Resultados y discusión	31
4.1 Análisis químico de la muestra N-65 original producido por minera Autlán	31
4.2 Resultados de DRX del concentrado del MnO ₂	32
4.3 Análisis químico del concentrado de MnO ₂	36
4.4 Análisis termogravimétrico del concentrado de MnO ₂	37
4.5 Evaluación electroquímica	45
V Análisis Termodinámico	54
5.1 Programa de computo FACTSage	54
5.2 Resultados del programa FACTSage Equilib	54
VI Conclusiones	58
VII Referencias bibliográficas	60

INDICE DE FIGURAS

Figura No.	Descripción	Pág.
1	Estructura de la pirolusita	7
2	Estructura de ramsdellita	7
3	Estructura de nsutita	8
4	Señal de excitación potencial-tiempo en un experimento de voltametría cíclica	15
5	Voltagrama cíclico de un proceso redox reversible $O + ne^- = R$	16
6	Análisis termogravimétrico del sulfato de amonio puro $[(NH_4HSO_4)]$	18
7	Análisis de difracción del producto de dióxido de manganeso	19
8	Diagrama general de bloques de la secuencia experimental	23
9	Diagrama de bloques con el equipo que se utiliza para cada etapa del desarrollo experimental	24
10	Difractómetro BRUKER modelo FOCUS 8	25
11	Calorímetro diferencial de barrido, Mettler-Toledo, TGA-DSC-1	27
12	Potenciostato-Galvanostato EG&G Modelo 237A	27
13	(a) Fotografía MnO_2 molido en mortero de porcelana (b) balanza analítica (c) recipientes clasificados de cada una de las muestras	28
14	Horno tubular marca LINDBERG/BLUE	30
15	Patrón de difracción de la muestra N-65 original	32
16	Difractograma de las muestras número 1, 2 y 3	33
17	Difractograma de las muestras número 4, 5 y 6	34
18	Difractograma de las muestras número 7, 8 y 9	35
19	Termograma de la muestra N-65 original	38
20	Termograma de pirolusita	39
21	Termograma de las muestra número 1, 2 y 3	40
22	Termograma de las muestra número 4, 5 y 6	42
23	Termograma de las muestra número 7, 8 y 9	43
24	Voltagrama de N-65 original en 9 M KOH	46
25	Comparación entre muestra N-65 original y muestra 1	48
26	Comparación entre muestra N-65 original y muestra 2	48
27	Comparación entre muestra N-65 original y muestra 3	49

28	Comparación entre muestra N-65 original y muestra 4	49
29	Comparación entre muestra N-65 original y muestra 5	50
30	Comparación entre muestra N-65 original y muestra 6	50
31	Comparación entre muestra N-65 original y muestra 7	51
32	Comparación entre muestra N-65 original y muestra 8	51
33	Comparación entre muestra N-65 original y muestra 9	52
34	Efecto de la masa de MnCO_3 sobre las especies en equilibrio a 400°C	55
35	Efecto de la masa de NaNO_3 sobre la estabilidad de MnO_2 y Mn_2O_3	56
36	Efecto de la temperatura sobre la estabilidad de MnO_2 y Mn_2O_3	57

INDICE DE TABLAS

Tabla No.	Descripción	pág.
1	Composición química de las muestras	29
2	Características de los reactivos empleados en la experimentación	29
3	a) Análisis químico, b) análisis físico del concentrado de MnO ₂ (N-65) producidos por minera Autlán	31
4	Análisis químico de la muestra N-65 original	36
5	Análisis químico de Na remanente	37
6	Efectos de la pérdida de masa de la muestra N-65 original.	39
7	Efectos de la pérdida de masa de las muestras número 1,2 y 3	41
8	Efectos de la pérdida de masa de las muestras número 4,5 y 6	42
9	Efectos de la pérdida de masa de las muestras número 7,8 y 9	44
10	Datos voltamétricos de muestra número 1 a 9 en 9 M KOH	47

Resumen

En el presente proyecto de investigación se desarrolló un proceso pirometalúrgico que permitió modificar las fases polimórficas del MnO_2 en los concentrados de dióxido de manganeso provenientes de Minera Autlán-Unidad Nonoalco, con el fin de mejorar sus propiedades electroquímicas.

De manera específica se realizó el estudio experimental de un proceso pirometalúrgico, empleando concentrados de dióxido de manganeso junto con un reactivo oxidante (NaNO_3) y un fundente (NaOH) a una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$. En este estudio se varió la proporción molar Na:Mn, posteriormente se realizó un lavado con una solución ácida (HCl) para disminuir el contenido de sodio.

El producto obtenido del proceso pirometalúrgico y del lavado ácido se caracterizó mediante las técnicas de análisis químicos, difracción de rayos X, termogravimetría. Asimismo, se empleó la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica con el fin de comparar las propiedades del material, antes y después del proceso propuesto para su uso como cátodo activo en pilas secas.

La difracción de rayos X reveló la fase polimórfica $\gamma\text{-MnO}_2$ en las muestras tratadas con 1.2 mol de NaOH y 0, 0.4, 0.8 mol de NaNO_3 , en el estudio termogravimétrico se mostró disminución de peso debido a la pérdida de agua estructural asociada con $\gamma\text{-MnO}_2$. La voltametría cíclica en 9 M KOH mostró generación de especies de Mn(II) en un rango de potencial de -400 a -600 mV y densidades de corriente mayores en muestras con 1.2 mol de NaOH y 0, 0.4, 0.8 mol de NaNO_3 con respecto a la muestra N-65 original (MnO_2).

Los resultados obtenidos demuestran que la fase $\gamma\text{-MnO}_2$ presenta mejores propiedades electroquímicas en comparación a la fase $\beta\text{-MnO}_2$ ya que posee defectos químicos y estructurales los cuales son los responsables de dichas propiedades.

ABSTRACT

In the present research project, a physico-chemical method was carried out to modify the polymorphic phases of MnO_2 in concentrates of manganese dioxide from Minera Autlán-Nonoalco, in order to increase their electrochemical properties.

Specifically a pyrometallurgical process was carried out using manganese dioxide concentrate together with an oxidizing reagent (NaNO_3) and a flux agent (NaOH) at 400°C . In this study the molar ratio $\text{Na}:\text{Mn}$ was varied, and subsequently washed with an acid solution (HCl) was conducted to diminish the sodium content.

The products obtained of the pyrometallurgical process were washed with an acid solution and characterized by chemical analysis techniques, X-ray diffraction and calorimetry. The electrochemical technique volt-ampere-metric cyclic was carried out to compare the properties of the material, before and after the proposed pyrometallurgical process for use as an active cathode in dry cell batteries.

X-ray diffraction revealed the polymorphic phase $\gamma\text{-MnO}_2$ in samples treated with 1.2 mole NaOH and 0, 0.4, 0.8 mole NaNO_3 . The thermogravimetric study showed weight loss due to loss of structural water associated with $\gamma\text{-MnO}_2$. The cyclic voltammetry in 9 M KOH showed the presence of Mn (II) species in the potential range -400 to -600 mV and higher current densities in samples with 1.2 mol of NaOH and 0, 0.4, 0.8 mol of NaNO_3 with respect to the original N-65 sample (MnO_2).

The results show that the $\gamma\text{-MnO}_2$ phase presents better electrochemical properties in comparison to the $\beta\text{-MnO}_2$ phase as it has chemical and structural defects which are responsible for these properties.

I Introducción

Existen más de 30 minerales de óxido o hidróxido de manganeso. El éxito para determinar las propiedades químicas y termodinámicas de los minerales oxidados de manganeso depende del entendimiento de su estructura cristalina. Existen tres minerales polimórficos de MnO_2 : la pirolusita es la forma más estable y abundante, los otros son la ramsdelita y la nsutita. La estructura de la pirolusita es suficientemente compacta que evita que se introduzcan otras especies químicas. [1]

En la estructura de la ramsdelita los octaedros se unen en cadenas dobles, cada una de las cuales consisten de dos cadenas simples adyacentes; los huecos en esta estructura permiten la presencia de agua, sodio y calcio.

La nsutita ($\gamma\text{-MnO}_2$) es un importante material catódico en las pilas secas. Aunque se clasifica como un mineral, en realidad es una combinación de las estructuras de la pirolusita y la ramsdelita. Los análisis de TEM han demostrado la presencia de huecos mayores a los obtenidos en pirolusita y la ramsdelita así como numerosos defectos cristalinos. Estas complejidades en la estructura afectan las propiedades eléctricas del material.

En la literatura se encuentran reportados diferentes métodos para realizar tratamientos térmicos y químicos a los minerales de óxido de manganeso con el fin de obtener materiales con mejores propiedades electroquímicas, apropiadas para uso en baterías secas [2].

Uno de los métodos consiste en hacer reaccionar un material oxidado de manganeso con un compuesto de sodio a elevada temperatura seguido de un tratamiento con una solución ácida [3]. En este método reacciona NaOH o Na_2CO_3 con mineral de óxido de manganeso a una temperatura entre 200°C y 600°C , en una proporción molar $\text{Na}:\text{Mn}$ que varía de 0.3:1 a casi 4:1. Enseguida se enfría el material y se trata con una solución ácida (HNO_3 o HCl) en una concentración suficiente para disminuir el contenido de sodio a un intervalo de 0.1 a 2.0 % en peso.

Este método se ha empleado con minerales de manganeso tales como pirolusita, ramsdellita, nsutita, holandita, psilomelano, manganita y hausmanita, manganosita

y rodocrosita. El producto obtenido mostró una mayor actividad electroquímica de acuerdo a la técnica reportada por Kozawa y Powers ^[4].

Otro de los métodos reportados en la literatura para incrementar el contenido de MnO_2 de un mineral de dióxido de manganeso con impurezas de carbonato es realizarle un tratamiento con una solución ácida (HNO_3 o HCl) para descomponer el carbonato y eliminar el CO_2 ^[5].

La Compañía Minera Autlán, S.A.B. de C.V. es una empresa mexicana que se dedica a la producción y comercialización de mineral de manganeso y abastece a las industrias de acero, baterías, cerámica y fertilizantes.

La demanda de estos materiales no sólo tiene un importante crecimiento anual en el medio local sino también a nivel mundial. Estos productos podrían competir con mayor éxito si mediante la innovación tecnológica se les da un valor agregado.

Debido a la expansión de la tecnología basada en semiconductores, la necesidad de una fuente de alimentación portátil aumentó significativamente y esto dio un gran incentivo para la investigación y la mejora de las propiedades de los dióxidos de manganeso en aplicaciones de baterías. Es por ello que el presente trabajo se enfoca al estudio de las mejoras en las propiedades electroquímicas de los concentrados de MnO_2 a través de la modificación en la cantidad de las fases polimórficas de MnO_2 contenidas en el mineral concentrado.

Objetivo general

Determinar las condiciones de un proceso pirometalúrgico, empleando concentrado de dióxido de manganeso y los reactivos NaOH y NaNO₃, con el fin de incrementar el contenido de γ -MnO₂ y mejorar sus propiedades electroquímicas.

Objetivos particulares

- Realizar una revisión bibliográfica sobre los procesos para incrementar el contenido de MnO₂ en los concentrados de dióxido de manganeso que se producen en México y de los métodos para modificar las fases alotrópicas del MnO₂.
- Análisis termodinámico del proceso que se desea efectuar entre el concentrado de dióxido de manganeso, el NaOH y NaNO₃ a elevada temperatura.
- Realizar las pruebas a alta temperatura empleando el concentrado de MnO₂, NaNO₃ y NaOH
- Caracterizar el concentrado de dióxido de manganeso mediante las técnicas de análisis químicos vía húmeda, difracción de Rayos X y termogravimetría.
- Evaluar la actividad electroquímica de las muestras de dióxido de manganeso, antes y después del proceso pirometalúrgico mediante la técnica de voltametría cíclica.

II Consideraciones teóricas

2.1 Generalidades del manganeso

El manganeso se encuentra en la Tabla Periódica en el Grupo VII, período 4. Se encuentran compuestos con estados de oxidación desde +1 hasta +7, siendo los estados más comunes: +2, +4 y +7.

Química del manganeso divalente, d5. El estado divalente es el más importante y en líneas generales es el más estable. En solución acuosa, neutra o ácida, existe como el ion hexaacuoso $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, de color rosa muy pálido, que es bastante resistente a la oxidación. Sin embargo, en medio básico se forma el hidróxido $(\text{Mn}(\text{OH})_2)$ y éste se oxida con mucha facilidad aún en el aire.

El óxido de Manganeso (II) es un polvo entre verde grisáceo y verde oscuro. Tiene la estructura de la sal de roca y es insoluble en agua. Forma una extensa serie de sales con casi todos los aniones corrientes, la mayoría son solubles en agua y cristalizan en el agua como hidratos.

El acetilacetonato de manganeso (II) es probablemente un oligómero, pero no se posee información estructural definida al respecto. Reacciona rápidamente con el agua y otros donadores, formando especies octaédricas tal como $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [6].

Química del manganeso (III), d4. El producto final de la oxidación del Mn o del MnO entre los 470 a 600 °C es Mn_2O_3 . Este último se descompone a 1000°C dando el Mn_3O_4 (*hausmannita*) de color negro que es un espinel, $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$. El Manganeso (III) está presente en otros tipos de óxidos mixtos que incluyen los sistemas alcalinos LiMnO_2 , NaMnO_2 y $\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$, este último contiene iones discretos $\text{Mn}_2\text{O}_6^{6-}$.

El ion Mn^{3+} tiene un papel central en las reacciones complejas REDOX de los estados de oxidación superiores del manganeso en soluciones acuosas y se oxida lentamente en agua [6].

Química del manganeso (IV), d3. El compuesto más importante es el óxido MnO_2 , es un sólido que varía del gris al negro y está presente en minerales como la pirolusita, nsutita, holandita siendo por lo general no estequiométrico. Cuando se prepara por la acción del oxígeno sobre el manganeso a una temperatura alta, posee la estructura del rutilo que se puede observar también en muchos otros óxidos del tipo MnO_2 .

El MnO_2 se obtiene en forma hidratada por reducción del KMnO_4 acuoso en solución básica. Es inerte a la mayoría de los ácidos, excepto cuando se calienta, pero no se disuelve para dar Mn^{4+} ; en cambio funciona como un agente oxidante. El Mn^{4+} está presente en algunos óxidos mixtos [6].

2.2 Óxidos minerales

La mineralogía del manganeso es complicada debido al gran número de óxidos e hidróxidos formados, en los que habitualmente se produce la sustitución de Mn^{2+} y Mn^{3+} por Mn^{4+} . Cuando el número de oxidación de una cantidad suficiente de iones ha sido cambiado, la estructura se transforma en inestable apareciendo una nueva fase. Las sustituciones producen cambios en la longitud media del enlace Mn-O, con el subsiguiente cambio en el tamaño de la celda unitaria, y vienen acompañadas por la substitución de algunos O^{2-} por OH^- para obtener la neutralidad de carga. [7]

Dada la importante variabilidad tanto en el número de oxidación del manganeso como en el contenido en cationes, resulta difícil presentar una fórmula de composición para cada mineral. La mayoría de ellos son compuestos no estequiométricos y, dentro del total, cada elemento puede variar dentro de ciertos límites.

El mineral más común es la pirolusita (MnO_2). Siendo otros minerales de interés: hausmannita (Mn_3O_4), birnesita ($\text{Mn}_7\text{O}_{13.5}\text{H}_2\text{O}$), bixbyita (Mn_2O_3), criptomelano ($\text{KMn}_8\text{O}_{16}$), groutita ($\text{MnO}(\text{OH})$), manganosita (MnO), todorokita ($(\text{Mn}^{2+},\text{Ca})\text{Mn}_5\text{O}_{11.4}\text{H}_2\text{O}$), rodocrosita (MnCO_3).

El octaedro MnO_6 es la estructura básica de la mayoría de estos óxidos. Estos pueden estar unidos entre sí compartiendo vértices y/o aristas que dan lugar a una

gran variedad de estructuras, las cuales pueden ser en cadenas, túneles y laminares. A continuación se describen algunos de estos minerales.

Hausmannita (Mn_3O_4). Este óxido presenta una estructura de espinel distorsionado, $[Mn^{2+}(Mn_2^{3+})O_4]$, donde los cationes Mn^{2+} ocupan sitios tetraédricos y los cationes Mn^{3+} sitios octaédricos. Hay 32 oxígenos y 24 cationes en la celda unitaria de la estructura de espinel con los octaedros Mn^{3+} distorsionados. A altas temperaturas cambia a la forma de espinel cúbico [8].

α - Mn_2O_3 . Este óxido presenta una estructura cristalina semejante al mineral bixbyita $[(Mn,Fe)_2O_3]$. Los átomos de manganeso se encuentran en dos diferentes sitios octaédricos, posee cuatro enlaces Mn-O cortos, y dos más largos. La distorsión es consecuencia probablemente del efecto Jahn Teller provocado por el alto spin d^4 del Mn^{3+} .

Pirolusita (β - MnO_2). En la naturaleza se encuentran varios óxidos de manganeso, pero, como fuente de manganeso metálico, la pirolusita es la más importante de todos. Generalmente se sintetiza a partir de la descomposición térmica de $Mn(NO_3)_2$ a $180^\circ C$ durante 48 horas [9].

La pirolusita es la fase polimórfica del MnO_2 más estable termodinámicamente y más abundante. Posee una red tetragonal, tipo rutilo, formada por cadenas infinitas de octaedros de MnO_6 unidos por los vértices. En la pirolusita un octaedro de una capa se une por los vértices a octaedros de otras capas, generando túneles de dimensión 1x1 demasiados pequeños como para acomodar otras especies químicas como se observa en la figura 1, por lo que los análisis químicos demuestran que la composición es muy cercana a MnO_2 [10].

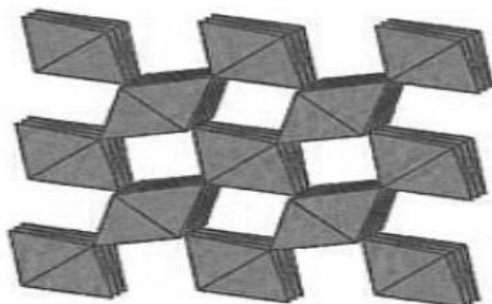


Figura 1. Estructura de la pirolusita ^[1].

Ramsdelita (R-MnO₂). En este óxido, los octaedros se hallan unidos de a dos por los lados y estos unidos a otros dos octaedros por el vértice como se ilustra en la figura 2. Los túneles generalmente se encuentran vacíos pero en algunas ocasiones pueden contener pequeñas cantidades de moléculas de H₂O. La ramsdelita es un mineral relativamente raro, que naturalmente se encuentra asociado o impurificado con pirolusita ^[11]. Puede ser preparado a partir de la hidrólisis ácida a 90°C de los espineles LiMn₂O₄ y Li₂Mn₄O₉.

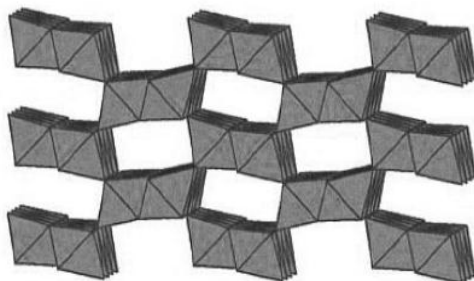


Figura 2. Estructura de la ramsdelita. ^[1]

Nsutita (γ-MnO₂). Es ampliamente utilizada industrialmente como contraelectrodo de pilas de Wolf ^[12]. Según McLean y colaboradores ^[13], en la figura 3 se observan los defectos químicos y estructurales los cuales son los responsables de las propiedades electroquímicas de la inserción de H⁺ y el aumento de la energía del nivel de Fermi. La teoría electrónica Volkenshtein ^[14] indica que la actividad catalítica es una función de las propiedades electrónicas de los sólidos, por lo que la fase γ-MnO₂ podría ser un excelente catalizador.

De esta manera, Lahousse y colaboradores [15] y Peluso y colaboradores [16] demostraron que el γ -MnO₂ y el óxido Mn⁺³/ γ -MnO₂, respectivamente, son muy adecuados para la eliminación catalítica de compuestos orgánicos volátiles (COVs). De Wolf [12], basándose en estudios de difracción de rayos X de diferentes óxidos de manganeso, propuso que la nsutita está formada por una matriz de ramsdellita donde hay distribuidas estadísticamente unidades de pirolusita. Chabre y Pannetier [17] reportaron alrededor de 14 modificaciones de γ -MnO₂. Este sólido está caracterizado por tres tipos de defectos estructurales:

- Desorden de De Wolf, que es la cantidad de unidades de pirolusita distribuidas en la matriz de ramsdellita;
- “Micro twinning”, resulta de desplazamientos atómicos producidos por la aplicación de fuerzas mecánicas de corte, o de tratamientos térmicos seguidos de deformación. Ocurre en un plano cristalográfico definido y en una dirección específica que depende de la estructura cristalina [18].
- Defectos puntuales como vacancias de Mn⁴⁺, cationes Mn³⁺ reemplazando especies Mn⁴⁺ y OH⁻ a aniones O²⁻.

Ellos demostraron que los dos primeros son responsables de su estructura poco cristalina y de las propiedades electroquímicas de γ -MnO₂.

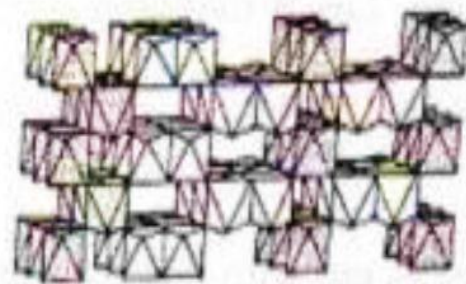


Figura 3. Estructura de la nsutita [1].

Grupo de holanditas. Holanditas (α -MnO₂) y criptomelanos pertenecen a este grupo de óxidos de estructuras con túneles; presentan una composición general A_x(Mn⁴⁺, Mn³⁺)₈(O,OH)₁₆ donde A puede ser Ba²⁺ (holandita) o K⁺ (criptomelano) [19].

La ausencia de los cationes grandes, a menudo conduce a la formación de otras formas de MnO_2 , como nsutita en lugar de holandita ^[20].

Estos óxidos son comúnmente denominados tamices moleculares octaédricos u OMS-2 (en su denominación anglosajona), debido a que presentan una estructura formada por dobles cadenas de octaedros de MnO_6 unidas por los vértices formando túneles de [2x2], con un tamaño de $4.6 \times 4.6 \text{ \AA}$ ^[21].

Todorokita. Posee una estructura tipo túnel [3x3] construida por triples cadenas de octaedros MnO_6 unidos por los vértices. Dentro de estos túneles se encuentran cationes como Na^+ , Ca^{2+} y K^+ y moléculas de agua ^[22].

Espinel ($\lambda\text{-MnO}_2$). Presenta un empaquetamiento cúbico compacto de aniones oxígeno donde el Mn(IV) ocupa sitios octaédricos ^[23]. Este óxido se obtiene a partir del espinel LiMn_2O_4 por extracción de Li^+ .

2.3 Aplicación y producción de dióxido de manganeso

Los dióxidos de manganeso sintéticos se encuentran en aplicaciones diferentes en campos de producción. Desde un punto de vista comercial, la mayoría de los dióxidos de manganeso importantes son aquellos que son electroquímicamente activos y por lo tanto se utiliza en pilas secas. Otro uso comercial es en la fabricación de manganeso de alta pureza, óxidos como ferritas y termistores para la industria electrónica. Los dióxidos de manganeso también se han utilizado cada vez más como catalizadores, especialmente como ayuda para disminuir la contaminación del aire (eliminación de compuestos orgánicos volátiles, la destrucción de la capa de ozono). Los dióxidos de manganeso sintéticos se pueden preparar para diferentes usos específicos, ya sea por procedimientos químicos (dióxido de manganeso químico, CMD) o por métodos electroquímicos (dióxido de manganeso electrolítico, EMD) a partir de sales de Mn o soluciones (líquidos de lixiviación) o productos naturales activados térmicamente de minerales.

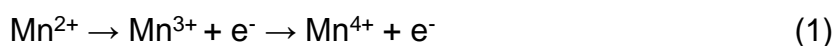
El dióxido de manganeso químico para pilas secas puede ser producido por calentamiento de MnCO_3 (con aire a $320 \text{ }^\circ\text{C}$), obteniendo un mayor óxido de

manganeso (composición aproximada $\text{MnO}_{1.85}$) y completar la oxidación por tratamiento con NaClO_3 en presencia de ácido sulfúrico (proceso Sedema). Otros métodos para la preparación de dióxido de manganeso implican la oxidación de sales Mn (II) mediante el uso de diferentes oxidantes tales como KMnO_4 , NaHCO_3 y O_3 [24].

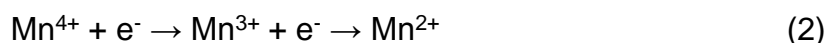
El dióxido de manganeso electrolítico puede ser producido por soluciones purificadas de sulfato de manganeso, acidificado por H_2SO_4 y sometido a la electrólisis en 90-98 °C. De esta manera se deposita MnO_2 (14-20 días) como un revestimiento sólido en el ánodo con rendimientos que van de 70 a >90%. Hoy en día esta tecnología es generalmente empleada para el dióxido de manganeso sintético usado en la fabricación de pilas secas y materiales electrónicos, tales como ferritas. Sin embargo, la necesidad de equipos de producción y simples procesos que requieren mucho tiempo de baja energía y procesos lentos nuevamente dirige la atención hacia la optimización de otros procesos químicos [25] que tomen en cuenta el aumento constante del costo del petróleo y que la producción de pilas alcalinas primarias requiere hasta 10 veces el consumo de energía de la producción de energía esperada [24]. La optimización de las condiciones de operación en la producción de dióxido de manganeso electrolítico debe estar estrictamente relacionada con la caracterización del producto porque incluso ligeros cambios en las condiciones de proceso dan lugar a un material con diferentes propiedades electroquímicas. Este aspecto está estrictamente en relación con la complejidad de los mecanismos de descarga en la celda seca de baterías y también a la rica variedad de fases polimórficas de MnO_2 .

Debido a que los óxidos de manganeso son baratos y no tóxicos, presentan considerable interés científico para su utilización en catálisis heterogénea, remediación de residuos peligrosos y tecnología de pilas recargables [26]. Sus propiedades catalíticas son atribuidas a la capacidad del manganeso para formar óxidos con variados estados de oxidación (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , Mn_5O_8 , MnO), y a su capacidad de almacenamiento de oxígeno en la red cristalina. Debido a la

inestabilidad de su enlace con el oxígeno, el manganeso es capaz de actuar tanto como agente reductor



O como agente oxidante



Actuando en ambos casos como un componente activo en el sistema REDOX. [27]

Los óxidos de manganeso resultaron ser catalizadores muy activos para la combustión de algunos compuestos orgánicos. [28] Distintos autores [28-30] han detallado ejemplos sobre la actividad catalítica de los diferentes óxidos de manganeso, contemplando reacciones de eliminación de contaminantes tales como: Compuestos orgánicos volátiles (COVs), óxidos de nitrógeno (NO_x), y Monóxidos de carbono (CO).

Los COVs junto con los NO_x constituyen los principales contaminantes del aire. La eliminación mediante oxidación catalítica es una buena alternativa cuando deben tratarse grandes volúmenes con bajas concentraciones de COVs. Los óxidos de manganeso, han demostrado buen desempeño catalítico en reacciones de oxidación y tienen la ventaja adicional de poseer menor costo y mayor resistencia térmica. [29]

Los óxidos de manganeso tales como β-MnO₂, Mn₂O₃ son utilizados en distintas reacciones de oxidación parcial de alcoholes como butanol, ciclohexanol, alcohol bencílico y fenoles a sus respectivas cetonas y quinonas, [30] reacciones de deshidrogenación oxidativa como etilbenceno a estireno, propano a propileno y 1-buteno a 1-3-butadieno [31].

Entre los óxidos de manganeso, birnesita y criptomelano han demostrado tener alta actividad catalítica para diferentes reacciones, tales como reducción catalítica selectiva de NO_x con NH₃, descomposición de ozono [32] o combustión catalítica de compuestos orgánicos volátiles [33].

También se ha estudiado la actividad de birnesita y criptomelano para la combustión catalizada de hollín en mezclas de gases NO_x/O₂ [34] y en comparación con otros óxidos de manganeso puros disponibles comercialmente (MnO, MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄). Los dos primeros resultaron ser más activos que los óxidos comerciales. Los catalizadores de manganeso con valencia mixta, donde átomos de manganeso con diferentes estados de oxidación residen en la misma red, tales como Mn₃O₄ (Mn²⁺Mn₂³⁺O₄) y Mn₅O₈ (Mn₂²⁺Mn₄⁴⁺O₈), mostraron ser tan o más activos en reacciones de combustión que los óxidos con átomos de manganeso con una única valencia (MnO₂ ó Mn₂O₃).

De acuerdo con Zener [35] la presencia en redes sólidas de iones íntimamente acoplados de un metal en particular (en este caso Mn), en diferentes estados de oxidación, facilita las interacciones de intercambio de electrones d-d, que controlan la disponibilidad de electrones (paramagnetismo) en el material. La exposición de tales pares de iones en la superficie ha sido considerada por algunos autores [36] para generar un ambiente de movilidad electrónica necesario para obtener una actividad REDOX en la superficie del catalizador. El fuerte paramagnetismo de MnO_x se atribuye al dominio de la fase α-Mn₂O₃ (Mn³⁺, 3d⁴) [37].

Parida y colaboradores [38] estudiaron la eliminación de CO utilizando catalizadores formados por distintas fases de dióxido de manganeso (β-MnO₂, α-MnO₂, γ-MnO₂), concluyeron que la actividad estaba relacionada con la presencia del par Mn³⁺-Mn⁴⁺, encontrando un orden de actividad decreciente γ > α > β. Peluso y colaboradores [16] sintetizaron catalizadores mixtos MnO_x que mostraron una actividad mayor en la combustión de etanol que el catalizador de Mn₂O₃ puro y lo atribuyeron a la presencia del par Mn³⁺-Mn⁴⁺. De acuerdo a lo investigado por Stobbe y colaboradores [39] y Shaheen y Selim [40] los sólidos estequiométricos Mn₂O₃ y

β -MnO₂ poseen una estructura cristalina definida, dando lugar a una actividad catalítica más baja.

Según Bielanski y Haber^[41] los óxidos de manganeso, se caracterizan por presentar una alta concentración de centros donadores de electrones, debido a que especies ricas en electrones (O⁻ y O²⁻) son formadas durante la adsorción de oxígeno. Es sabido que las especies O⁻, son las que proveen una oxidación completa, razón por la cual estos óxidos son elegidos como catalizadores de combustión^[42].

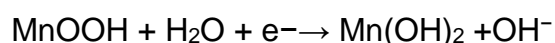
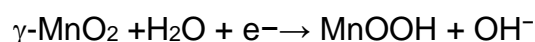
El manganeso bajo la forma de Mn₂O₃, presenta una mayor capacidad de adsorción de oxígeno por ser un semiconductor tipo-p, lo cual conduce a un aumento en la capacidad catalítica respecto a semiconductores tipo-n o aislantes^[43]. Por otro lado, Mc Lean y colaboradores^[13] han demostrado que los defectos estructurales y químicos son responsables de las propiedades electroquímicas por la inserción de H⁺ y aumento de la energía del nivel de Fermi.

Otras propiedades catalíticas de los óxidos de manganeso son del tipo estructural, ya que además de generar sólidos con iones de manganeso con más de un estado de oxidación, generan estructuras sólidas amorfas o poco cristalinas, las cuales poseen vacancias que favorecen las reacciones de combustión. Se ha observado que catalizadores cristalinos y con una menor área superficial específica, presentan una actividad catalítica más baja que catalizadores menos cristalinos y con superficie específica más alta^[44]. Este conjunto de propiedades fisicoquímicas, fueron observadas por Van de Kleut^[45]. Este autor señaló que la actividad de los óxidos de manganeso puede depender de la fuerza de enlace de los átomos de oxígeno en las capas superficiales de las muestras. Esto ha sido relacionado con que la fuerza de enlace de oxígeno es menor para los óxidos de manganeso que son termodinámicamente menos estables (γ -MnO₂ y γ -Mn₂O₃). Los óxidos termodinámicamente más estables (α -Mn₂O₃ y α -Mn₃O₄) presentan una estructura cristalina con menos defectos debido a que cristalográficamente tienen una estructura ordenada.

El manganeso bajo la forma de óxido es un excelente catalizador principalmente para reacciones de combustión. La presencia de otro elemento en los sistemas catalíticos de manganeso, generalmente potencia sus propiedades catalíticas, lo cual es atribuido principalmente a efectos cooperativos entre manganeso y el otro elemento y/o cambios estructurales [27].

2.4 Comportamiento electroquímico y de la estructura del mineral

El mecanismo de descarga de MnO_2 en electrolitos alcalinos implica la inserción de un electrón desde el circuito externo para reducir Mn^{4+} a Mn^{3+} . Para conservar la neutralidad de cargas, los protones formados por la descomposición de agua en el interfaz sólido / electrolito también se insertan en la estructura. Los electrones y los protones se difunden bajo el gradiente entre la superficie y el interior del material a través de los túneles de la matriz cristalográfica, saltando entre los sitios adyacentes (iones de oxígeno para los protones e iones Mn^{4+} para electrones). Esta primera reducción homogénea de electrones continúa hasta que todos Mn^{4+} se consumen, y luego los iones Mn^{3+} (MnOOH) se reducen en disolución heterogénea a $[\text{Mn}(\text{OH})_6]^{3-}$, la reducción heterogénea menos soluble $[\text{Mn}(\text{OH})_6]^{4-}$, y la precipitación final del $\text{Mn}(\text{OH})_2$ [46, 47]:



De acuerdo a este mecanismo, la actividad electroquímica de dióxido de manganeso está especialmente relacionada a la estructura cristalina, la pureza química y, en particular, a la movilidad catiónica en la estructura misma. Las fases polimórficas de MnO_2 se diferencian en la distribución de iones de Mn en los intersticios de una red más o menos compactada de átomos de oxígeno.

El comportamiento electroquímico de $\gamma\text{-MnO}_2$ es también relacionada con la estructura del mineral mediante la introducción de dos defectos estructurales en la fase ramsdellita idealizada. El primero se basa en el modelo de trastorno De Wolff y se relaciona con el porcentaje de la cantidad pirolusita (P_r). El segundo defecto es

“microtwinning” (Tw), defectos de embalaje que no modifica la sub red de oxígeno y corresponde a un simple cambio en la distribución de Mn^{4+} /vacancias dentro de los huecos octaédricos de la red aniónica [48]. Estos autores indican posibles relaciones entre “microtwinning” y vacancias Mn^{4+} : “microtwinning” genera nuevos entornos para los átomos de manganeso ubicados en el plano de maclas. Esta arreglo con distancias más cortas Mn^{4+} - Mn^{4+} se espera que sea menos estable que en la geometría regular es un sitio probable para defectos catiónicos.

2.5 Voltametría cíclica

La voltametría cíclica permite adquirir información cualitativa de las reacciones electroquímicas, como lo es la termodinámica de los procesos redox, la cinética de las reacciones por transferencia de electrones y el conjunto de los procesos por reacciones químicas y adsorción. La voltametría cíclica es a menudo el primer experimento realizado en un estudio electroanalítico. En particular, ofrece una ubicación rápida de los potenciales redox de las especies electroactivas, así como una evaluación del efecto del medio en dichos procesos. Esta técnica consiste en aplicar un barrido lineal de potencial en un electrodo de trabajo usando un potencial en forma triangular (figura 4). Durante el barrido de potencial se realizan mediciones de la corriente generada de acuerdo al potencial aplicado. Un ejemplo del gráfico resultante de corriente contra potencial, denominado voltagrama cíclico se observa en la figura 5.

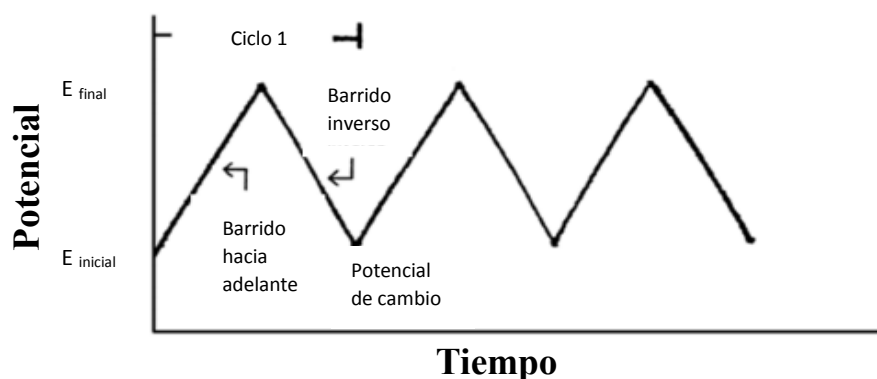


Figura 4. Señal de excitación potencial-tiempo en un experimento de voltametría cíclica [49].

La figura 5 muestra la respuesta esperada de un par redox reversible durante un ciclo simple de barrido de potencial. Se asume que sólo la forma reducida R está presente inicialmente. Entonces, un barrido de potencial positivo es seleccionado para la primera mitad de ciclo, empezando desde un valor donde no ocurre la oxidación. Así como el potencial aplicado enfoca el E^0 característico para el proceso redox, la corriente anódica empieza a incrementar, hasta que un pico es alcanzado. Después de cruzar la región de potencial en el cual el proceso de oxidación se lleva a cabo (al menos $90/n$ mV más allá del pico), la dirección del barrido de potencial es invertido. Durante el barrido inverso, las moléculas O (generadas en la mitad del ciclo anódico, y acumuladas cerca de la superficie) son reducidas a R y un pico catódico es el resultado. Los picos característicos de un voltograma cíclico son ocasionados por la formación de una capa de difusión cerca de la superficie del electrodo.

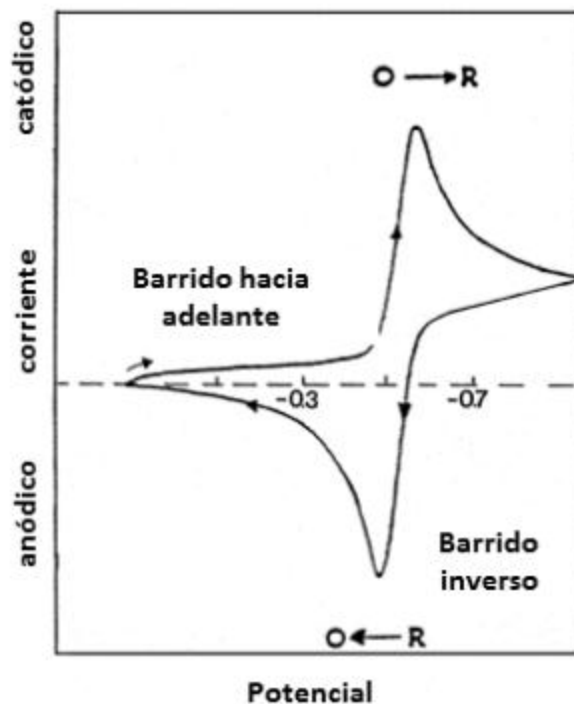


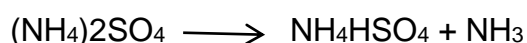
Figura 5. Voltograma cíclico de un proceso redox reversible $O + ne^- = R$ ^[49]

2.6 Estado del arte

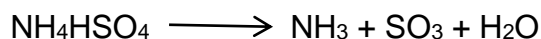
Tawil y colaboradores ^[50] reportaron que mientras las pirolusitas y minerales de manganeso de alto grado se agotan en muchas áreas, los minerales de una fuente de medio y bajo grado todavía están disponibles en la naturaleza. La demanda de alto manganeso, recursos de bajo contenido de hierro para la producción de dióxido de manganeso grado batería y otros químicos del manganeso requieren una mejora en técnicas extractivas existentes para explotar los minerales de manganeso de calidad inferior.

Los procedimientos químicos generalmente son empleados cuando los métodos físicos no son técnica ni económicamente viables. Los procedimientos químicos aplicados a minerales de manganeso de baja calidad incluyen el ciclo de ácido nítrico de Nossen, tratamientos de ácido clorhídrico y tratamientos con ácido sulfúrico. La tostación por sulfatación ha sido aplicada satisfactoriamente en minerales de manganeso y otros materiales no ferrosos por muchos investigadores. La técnica adoptada consiste en la calcinación del mineral con sulfato de amonio, seguido por lixiviación para extraer el sulfato de manganeso soluble. La solución de sulfato de manganeso puro fue convertido en el correspondiente carbonato, nitrato y finalmente en dióxido de manganeso.

Para determinar los productos de descomposición que ocurren en diversas etapas del calentamiento, una muestra pura de sulfato de amonio se calentó a 500 °C ^[50] y luego se analizó por técnicas termogravimétricas. La figura 6 muestra el análisis termogravimétrico del sulfato de amonio donde se manifiesta en dos pasos. El primer paso se extiende desde los 280 a 340° C, con una pérdida de peso correspondiente a la conversión de la sal de sulfato en bisulfato, de acuerdo a la siguiente reacción:



El segundo paso varía entre 340 y 420 ° C donde la completa descomposición de la sal se lleva a cabo de acuerdo a la siguiente reacción:



Estos dos pasos de descomposición van acompañados por picos endotérmicos como se detecta en las curvas del análisis térmico diferencial.

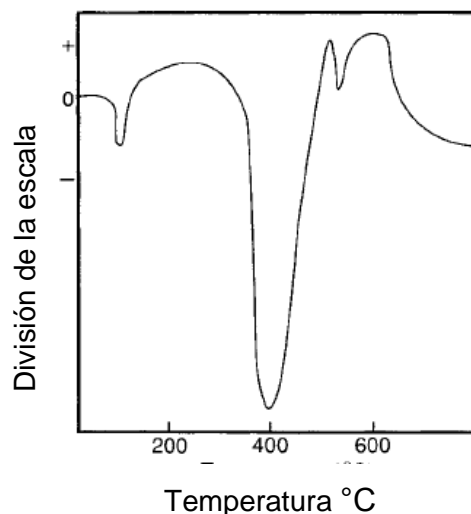


Figura 6. Análisis termogravimétrico del sulfato de amonio puro $[(\text{NH}_4\text{HSO}_4)]$ ^[50]

Dióxido de manganeso: patente US 4277360 A ^[51]. En esta patente se plantea la hipótesis de una composición homogénea de dióxido de manganeso que tiene a escala microscópica dominios de $\alpha\text{-MnO}_2$ y $\delta\text{-MnO}_2$, se fabrica haciendo reaccionar un material oxidado de manganeso con un compuesto de sodio a elevada temperatura seguido de un tratamiento con una solución ácida. En este método reacciona NaOH o Na_2CO_3 con mineral de óxido de manganeso a una temperatura entre 200°C y 600°C, en una proporción molar Na:Mn que varía de 0.3:1 a casi 4:1. Enseguida se enfría el material y se trata con una solución ácida (HNO_3 o HCl) en una concentración suficiente para disminuir el contenido de sodio a un intervalo de 0.1 a 2.0 % en peso.

Se encontró que el producto final era adecuado para su uso como un material de cátodo en la batería.

Zhao Jing y colaboradores ^[52]. En esta investigación se realiza la preparación de dióxido de manganeso químico a partir de rodocrosita de baja ley mediante lixiviación con ácido sulfúrico, purificación, cristalización, descomposición de

MnCO₃ y refinamiento de MnO₂. El producto fue caracterizado por difracción de rayos X. Los resultados mostraron que la proporción de extracción, purificación, cristalización y refinación alcanzó el 96.8%, 93.9%, 97.7% y 85.4%, respectivamente.

El MnO₂ refinado puede ser usado como MnO₂ químico. En la figura 7 se muestra el patrón de difracción de rayos X. La aparición de cinco o seis picos podría sugerir que el producto tiene una estructura cristalina subdesarrollada. El pico 110 en la figura se asigna a β-MnO₂ con el sistema tetragonal con parámetros (a=0.442 nm, c=0.287 nm. JCPDS No.39-0375) y otros picos a γ-MnO₂ con simetría hexagonal con celda unitaria de (a= 0.280 nm, c = 0.445 nm. JCPDS No.30-0820). Esta técnica indicó que la estructura del producto fue γ-MnO₂.

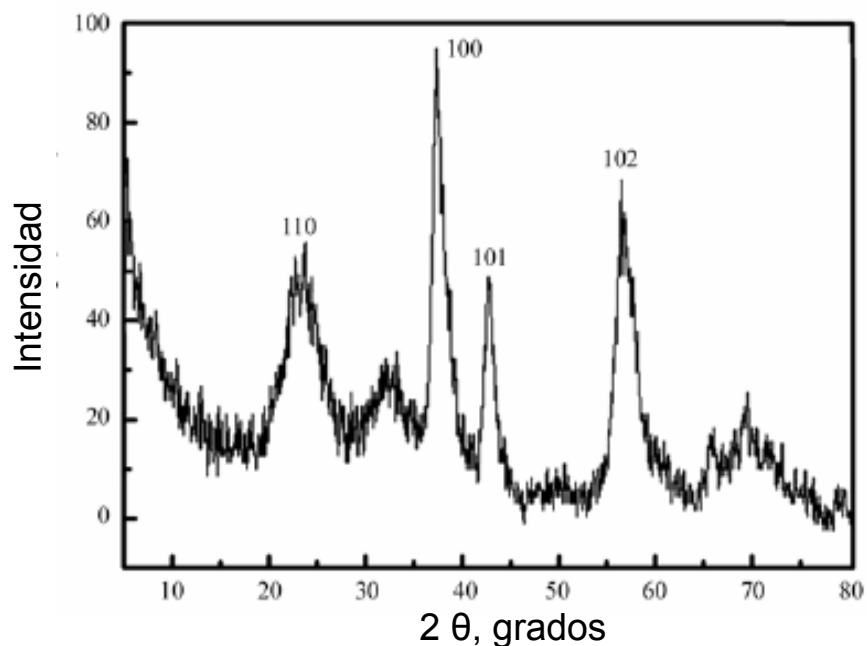


Figura 7. Análisis de difracción del producto de dióxido de manganeso [52]

Zhang y colaboradores [53]. Describen los procesos metalúrgicos para la producción de manganeso de diversos recursos, centrándose especialmente en lixiviación hidrometalúrgica directa y procesos de recuperación para identificar las posibles fuentes de manganeso y los productos que pueden ser producidos económicamente.

Los minerales de manganeso de alta ley (>40%) se procesan típicamente en formas de aleación metálica adecuados por procesos pirometalúrgicos. Los minerales de manganeso de bajo grado (<40%) son convencionalmente procesados por pirometalurgia reductora seguidos de un procesamiento hidrometalúrgico para la producción de dióxido de manganeso químico (CMD), manganeso electrolítico (EM) o dióxido de manganeso electrolítico (EMD).

Varios procesos directos de lixiviación reductora se han estudiado y desarrollado para el procesamiento de minerales de baja ley del manganeso, incluyendo la lixiviación con hierro ferroso, dióxido de azufre, cobre cuproso, peróxido de hidrógeno, ácido nitroso, y reductores orgánicos. Se concluye que la recuperación de manganeso a partir del proceso de laterita de níquel ofrece recursos de bajo costo de manganeso. En la segunda parte de esta investigación toman en cuenta la aplicación de diversos reactivos de extracción por solventes y métodos de precipitación para el tratamiento de aguas residuales de manganeso.

Malankar y colaboradores ^[54]. Reportaron que el mineral de manganeso sintetizado fue sometido a estudios fisicoquímicos, difracción de rayos X, espectroscopia infrarroja, análisis termogravimétrico, microscopia electrónica y análisis químicos utilizados para determinar el cambio químico estructural presente en las muestras. La actividad electroquímica fue realizada en medio alcalino y evaluaron mediante el registro de carga-descarga de perfil en corriente constante. El perfil de carga-descarga en 9 M KOH lo realizaron por voltametría cíclica. En las muestras se encontraron γ -MnO₂ con alto grado de defecto "microtwinning". Estos resultados fueron similares a los de Huajun ^[55] y Hyung-sol. ^[56] Los estudios termogravimétrico mostraron pérdida de peso debido a la eliminación de agua estructural.

Chen y colaboradores ^[57]. El objetivo de estos autores es la presentación de un método hidrotermal sencillo para sintetizar dióxidos del manganeso bajo distintas condiciones y emplearlos como fotocatalizadores en la degradación del naranja de metilo.

Todos los productos químicos eran de grado analítico y fueron directamente usados sin ningún tratamiento. Se llevó a cabo una serie de experimentos paralelos mediante la alteración de los parámetros de la reacción tales como temperatura, concentración de reactivos y tiempo de reacción. En resumen, el proceso de síntesis es de la siguiente forma: $\text{MnSO}_4\text{H}_2\text{O}$ (1.5 mmol) y KMnO_4 (1 mmol) se mezclaron con 15 mL de agua desionizada, seguido por la adición de dodecil bencenosulfonato sódico (SDB) (0.05 g) para formar una solución de color rojo oscuro opaco, y luego se transfiere a un autoclave de revestimiento de teflón de 23 mL. La autoclave fue sellada y calentada entre 160 y 180 °C de 2 a 12 horas. Los productos resultantes se recolectaron, se lavaron varias veces con agua destilada y etanol para eliminar los posibles residuos, centrifugados y del secado al vacío a 60 ° C durante 4 horas [57].

En conclusión, un mono cristal de MnO_2 y micro esferas huecas $\gamma\text{-MnO}_2$ fueron sintetizadas directamente por un método surfactante. Las formas del MnO_2 puede ser sintetizadas por las condiciones de reacción seleccionadas y las fases cristalinas fueron confirmadas por XRD y TEM. Este método puede ser fácilmente ajustado para sintetizar MnO_2 con diferentes fases cristalinas en gran escala. Se cree que este método de síntesis hidrotérmal surfactante tiene aplicaciones potenciales para la preparación de otros óxidos metálicos con microestructura y nanoestructura.

Sorensen y colaboradores [58]. Estudiaron las composiciones de fase de minerales de manganeso y el proceso de calcinación en atmósferas con gases diferentes. Los minerales de manganeso tenían diferencias significativas en composición química y mineralogía. Las fases de equilibrio en los minerales a temperaturas de 800 °C, 1000 °C y 1200 °C en atmósferas de gas diferentes fueron examinadas utilizando el software de FACTSage. El proceso de calcinación de los minerales de manganeso en el aire, se redujo a MnO_2 , Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , mientras que durante la calcinación en un ambiente de reducción fueron reducidos a MnO y los óxidos de hierro a hierro metálico.

Desai y colaboradores ^[59]. Reportaron que las propiedades como conductividad eléctrica, susceptibilidad magnética, contenido de agua y temperatura de descomposición térmica influyen en la actividad de dióxido de manganeso. Asimismo indican que la espectroscopía de infrarrojo se considera como un instrumento analítico conveniente para caracterizar las diversas fases de cristal de los dióxidos. En este estudio reportaron los potenciales del sistema (MnO_2). MnOOH durante la reducción electroquímica con el fin de comprender las características de la descarga observada.

Pagnanelli y colaboradores ^[60]. Estudiaron la preparación de MnO_2 por métodos químicos para posibles aplicaciones en pilas secas de dióxido de manganeso químico (CMD) en lugar de dióxido de manganeso electrolítico (EMD). Realizaron tres procedimientos de preparación: la precipitación-oxidación por el aire más la activación ácida, la precipitación-oxidación por H_2O_2 más activación ácida, la precipitación-oxidación por KClO_3 .

Las comparaciones entre tres preparaciones diferentes indicaron que en las condiciones investigadas de preparación de dos pasos dan mayores rendimientos de sólido activado en comparación con la preparación de un solo paso. Las condiciones preliminares optimizadas indicaron rendimientos finales de (80-86%).

III Metodología experimental

La figura 8 muestra el diagrama general de bloques de la metodología experimental. Como se observa en la figura, el proceso comienza con la caracterización del concentrado de dióxido de manganeso a partir de las técnicas de difracción de rayos X, termogravimetría, análisis químico y voltamperometría cíclica. Posteriormente se realiza el tratamiento pirometalúrgico de la muestra de MnO_2 con NaOH y NaNO_3 en distintas relaciones molares NaOH/MnO_2 , $\text{NaNO}_3/\text{MnO}_2$. Este tratamiento se realiza en un crisol de níquel y son sometidos a un proceso pirometalúrgico en horno tubular de alúmina con una atmósfera de argón. Las muestras se calientan hasta 400°C y se mantienen así durante cuatro horas con el fin de optimizar el proceso y su completa homogeneización. Después del proceso pirometalúrgico, las muestras son enfriadas a temperatura ambiente. Una vez enfriadas las muestras se tratan con una solución ácida de HCl y se preparan para la caracterización mediante difracción de rayos X, termogravimetría, análisis químico y voltamperometría cíclica.

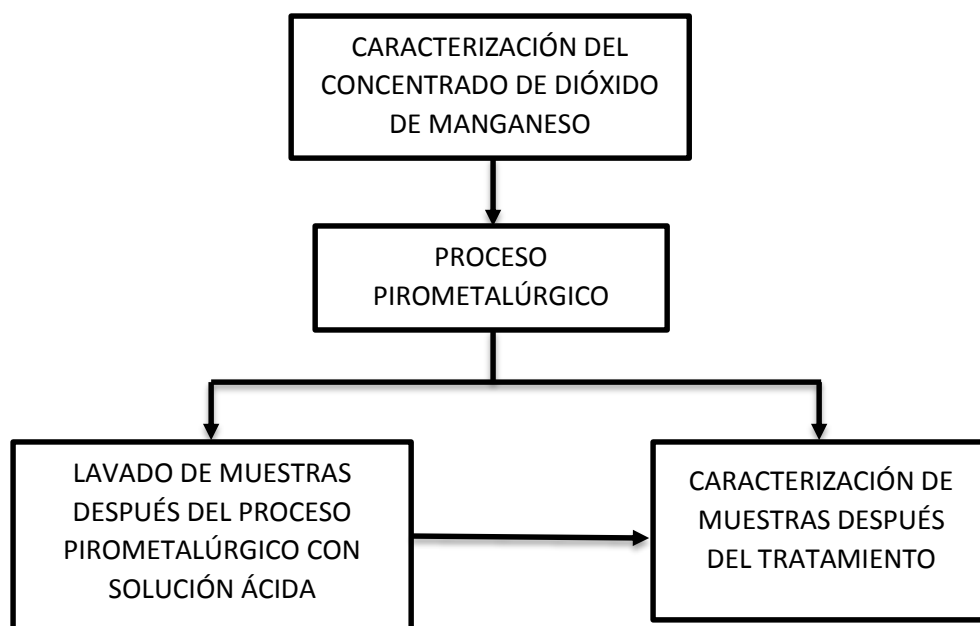


Figura 8. Diagrama general de bloques de la metodología experimental.

3.1 Equipo empleado para la metodología experimental

En la figura 9 se indican los equipos que se utilizaron en cada una de las etapas que integran la metodología experimental. En la etapa de caracterización del concentrado del dióxido de manganeso mediante difracción de Rayos X (DRX) se utilizó el difractómetro BRUKER Modelo D8 FOCUS. Para la caracterización termogravimétrica se empleó el calorímetro diferencial de barrido marca Mettler Toledo TGA-DSC-1. En la determinación de la composición química se utilizaron instrumentos de volumetría analítica y absorción atómica. En la etapa del tratamiento a alta temperatura se empleó un horno tubular marca LINDBERG/BUE el cual se calentó hasta 400 °C. El equipo empleado para la evaluación electroquímica, fue un Potenciostato/Galvanostato (EG&E PRINCETON APPLIED RESEARCH-273A) conectado a una computadora para el control y adquisición de datos mediante el software PowerSuite versión 2.5.

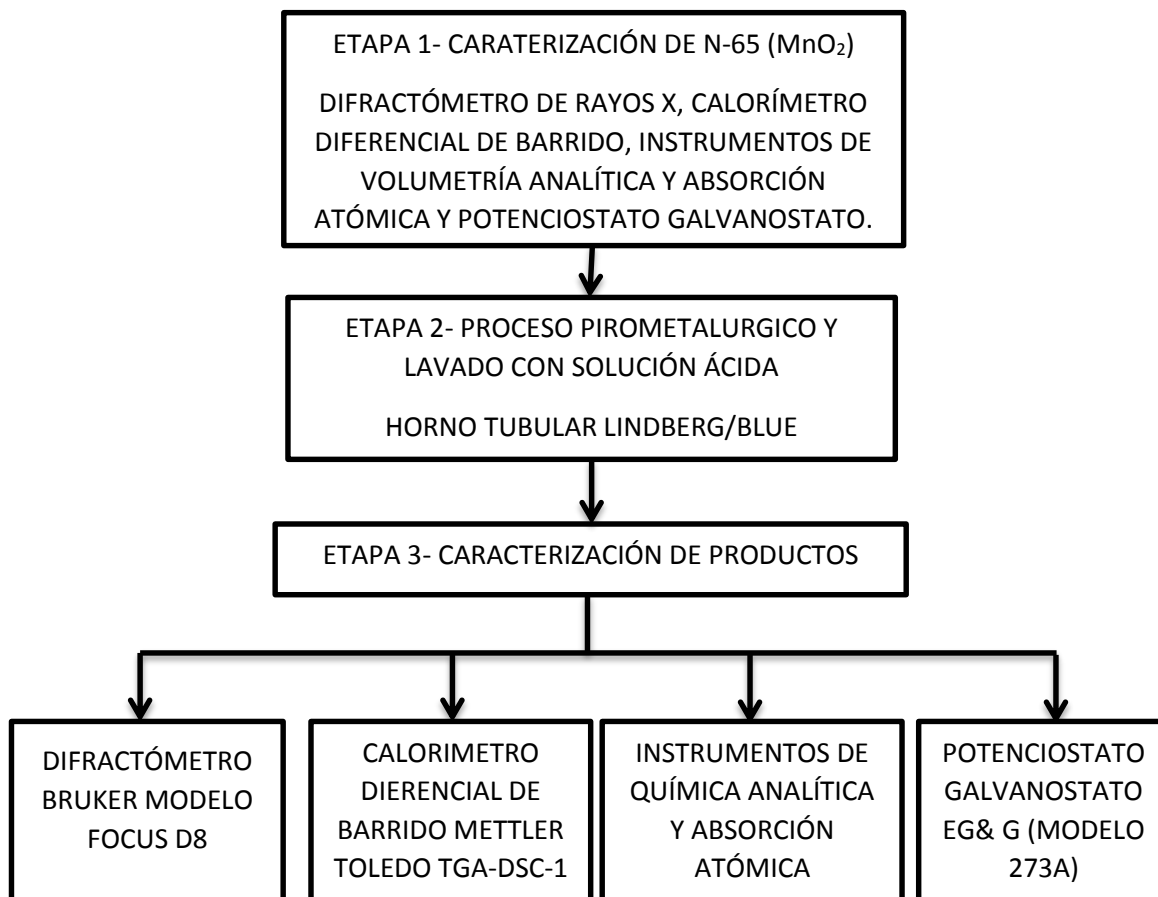


Figura 9. Diagrama de bloques con el equipo que se utiliza para la metodología experimental.

3.2 Caracterización por DRX

Para la caracterización por DRX se pulveriza el concentrado de dióxido de manganeso hasta un tamaño de $74\mu\text{m}$. La molienda de MnO_2 se realizó en un mortero de agata, una parte de la muestra pulverizada se colocó en el porta muestras y se introduce en el difractómetro para su análisis. Para tal efecto se emplea un difractómetro de Rayos X utilizando una radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), como el que se muestra en la figura 10. El barrido se llevó a cabo de 20° a 100° , velocidad de $2^\circ/\text{min}$. La identificación de las fases presentes se realizó empleando software “EVA”.

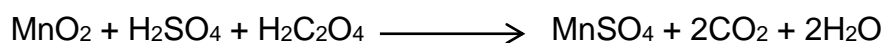


Figura 10. Difractómetro BRUKER modelo FOCUS 8

3.3 Caracterización por análisis químico

El análisis químico para determinar la concentración de MnO_2 de la muestra N-65 original se realizó por vía húmeda la cual consistió en pesar 0.5 g de muestra que se colocan en un matraz Erlenmeyer de 500 mL y se agregan 60 mL de ácido oxálico 0.1 N y 20 mL de H_2SO_4 relación 1 a 4; se calentó suavemente hasta que desaparecieron todas las partes oscuras durante tres horas. Posteriormente se filtró con H_2O caliente. El proceso de titulación se realizó en caliente a 80°C utilizando solución valorada de permanganato de potasio (0.1 N).

La reacción que tiene lugar es la siguiente:



$$1 \text{ mL de KMnO}_4 \text{ 0.1 N} = 0.0043465 \text{ MnO}_2$$

El blanco se prepara usando 60 mL de ácido oxálico 0.1 N y 20 mL de H_2SO_4 relación 1 a 4 en matraz de 500 mL Erlenmeyer con un poco de agua. También se calentó a 80°C y se titula con permanganato de potasio 0.1 N hasta observar el vire rosa.

3.4 Caracterización termogravimétrica

Los análisis térmicos brindan datos importantes de los materiales, tales como alteraciones físicas o químicas que ocurren con el cambio de temperatura. Estos eventos se clasifican en endotérmicos (absorción de calor) y exotérmicos (liberación de calor). Otros eventos se pueden presentar como la pérdida de peso, debida a la liberación de agua en forma de vapor. La muestra N-65 original de dióxido de manganeso se utiliza para analizarla por termogravimetría, empleando el calorímetro diferencial de barrido (figura 11), colocando una pequeña cantidad de muestra en el porta muestra (crisol de alúmina) en el intervalo de temperatura de 30 a 1600°C , con un aumento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.



Figura 11. Calorímetro diferencial de barrido, METTLER-TOLEDO, TGA-DSC-1.

3.5 Caracterización electroquímica

La actividad electroquímica de la muestra N-65 original (MnO_2) y de las muestras después del lavado ácido fueron evaluadas mediante la técnica de voltametría cíclica. La celda electroquímica se activó con 50 mL de electrolito (9 M KOH) y tres electrodos, uno de referencia (Hg/HgO), un contraelectrodo (alambre de platino) y el electrodo de trabajo que consistió en una mezcla de 0.5 g de MnO_2 humedecido con 0.25 mL de aglutinante de aceite de silicona con 0.3 mL de electrolito (KOH). La mezcla se presionó en un recipiente cilíndrico (80 mm x 7 mm) con una barrilla de cobre en la parte inferior para el contacto eléctrico.

Los barridos se llevaron a cabo entre 400 y -900 mV a 2mV/s ^[54] y los datos fueron adquiridos por el equipo "Potenciostato-galvanostato (figura 12) usando la opción del software PowerSuite de voltametría cíclica.



Figura 12. Potenciostato-Galvanostato EG&G Modelo 273A

3.6 Preparación de muestras para el proceso pirometalúrgico

En la figura 13 se ilustra la secuencia de preparación de las muestras, la cual consistió en mezclar y homogeneizar 20 g de MnO_2 con un tamaño menor de 74 μm , NaOH y NaNO_3 con diferentes concentraciones molares dando como resultado nueve muestras preparadas como se presentan en la tabla 1. Para la molienda de MnO_2 se utiliza un mortero de ágata como el mostrado en la figura 13.a. En la figura 13.b se muestra la balanza para el pesaje de cada uno de los reactivos; en la figura 13.c se muestra la clasificación de cada una de las muestras de acuerdo a su composición química.

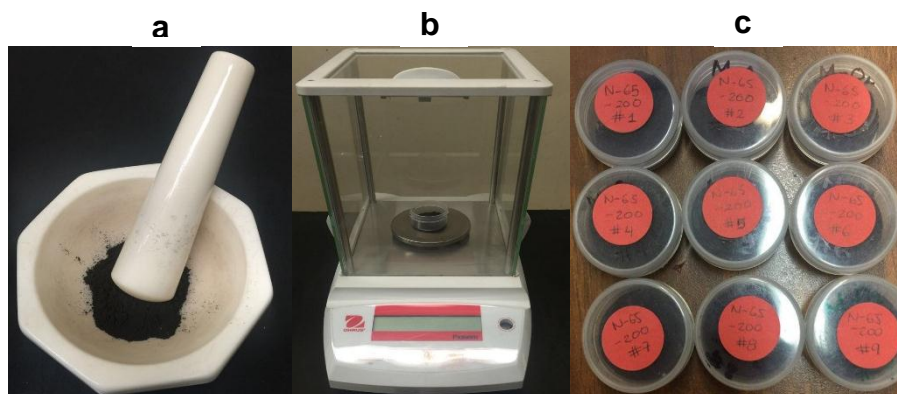


Figura 13. (a) Fotografía MnO_2 molido en mortero de porcelana. (b) balanza analítica. (c) recipientes clasificados de cada una de las muestras

La tabla 1 muestra el diseño de las relaciones molares con base al análisis termodinámico que se emplearon con el fin de realizar el tratamiento pirometalúrgico. Los parámetros variables son: NaOH/MnO_2 y $\text{NaNO}_3/\text{MnO}_2$. El parámetro constante es: contenido de $\text{MnO}_2=20\text{g}$.

Tabla 1. Composición química de las muestras

Muestra	NaOH M*	NaNO₃ M*	MnO₂ g
1	0.4	0	20
2	0.4	0.4	20
3	0.4	0.8	20
4	0.8	0	20
5	0.8	0.4	20
6	0.8	0.8	20
7	1.2	0	20
8	1.2	0.4	20
9	1.2	0.8	20

M* = Concentración molar

En la tabla 2 se muestran las características de los reactivos que se utilizan para la preparación de las muestras.

Tabla 2. Características de los reactivos empleados en la experimentación

Reactivos analíticos	Marca	Grado de pureza
Hidroxido de Sodio (NaOH)	J.T. BAKER	99.3% CAS 1310-73-2
Nitrato de Sodio (NaNO ₃)	J.T. BAKER	99.8% CAS 7631-99-4

3.7 Proceso pirometalúrgico y lavado ácido

Una vez que se prepararon las muestras compuestas por MnO_2 , NaOH y NaNO_3 , de acuerdo a las composiciones de la tabla 1, se preparó el horno de tubo (figura 14), introduciendo un crisol de níquel (el cual va a contener la muestra), se calienta el horno hasta 400°C y manteniendo esta temperatura constante durante cuatro horas. Transcurrido este tiempo se disminuyó la temperatura gradualmente y se dejó enfriar en su totalidad sin retirar la muestra del horno. La muestra totalmente fría se retiró del horno y del crisol. Posteriormente se pulverizó a un tamaño menor a $74\ \mu\text{m}$ y se lavó con una solución de 60% de HCl y 40% agua, se realizó el secado a temperatura ambiente durante 24 horas y se dividió en porciones para su caracterización. El análisis de DRX emplea una cantidad aproximadamente de 8 g y para la caracterización termogravimétrica se utiliza 7.5 mg. La parte restante de la muestra se utilizó para la caracterización química y la evaluación electroquímica.



Figura 14. Horno tubular marca LINDBERG/BLUE

IV Resultados y discusión

4.1 Análisis químico de la muestra N-65 original producido por minera Autlán

En la tabla 3 se presentan los resultados obtenidos por el análisis químico tabla 3 (a) y análisis físico tabla 3 (b) para la muestra N-65 (65% MnO₂).

Se puede notar que el concentrado presenta efectivamente 65% MnO₂ como mínimo además de impurezas de Al₂O₃ y SiO₂. Por otro lado, también se observa que el mayor porcentaje de la muestra se encuentra con un tamaño menor a 74 μm lo cual presenta una distribución en el tamaño de partícula. Estos valores son proporcionados por la empresa minera Autlán.

Tabla 3. a) Análisis químico. (b) Análisis físico del concentrado de MnO₂ (N-65) producidos por minera Autlán

a)	b)
Contenido (%)	Análisis Físico
Mn, 44.00 % Min.	Tamaño de partícula
Al₂O₃, 3.50% Máx.	(Malla Tyler EUA)
MnO₂, 65.00% Min.	Tamaño, Peso
SiO₂, 7.00% Máx.	Malla +150, 0%
	Malla +200, 5% Máx.
	Malla -200, 95% Min.
	Humedad
	3.0% Máx.

4.2 Resultados de DRX del concentrado de MnO₂

La figura 15 presenta el patrón de DRX correspondiente a la muestra N-65 original (concentrado de dióxido de manganeso); se puede observar la presencia de SiO₂, de acuerdo a la indexación mediante la carta reportada en el JCPDS 01-085-0695 (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Así mismo, también se observa de acuerdo con las intensidades relativas la fase β -MnO₂ (Pirolusita) de acuerdo a la carta JCPDS no. 01-072-1982, $a = 0.981500$ nm y $c = 0.284700$ nm.

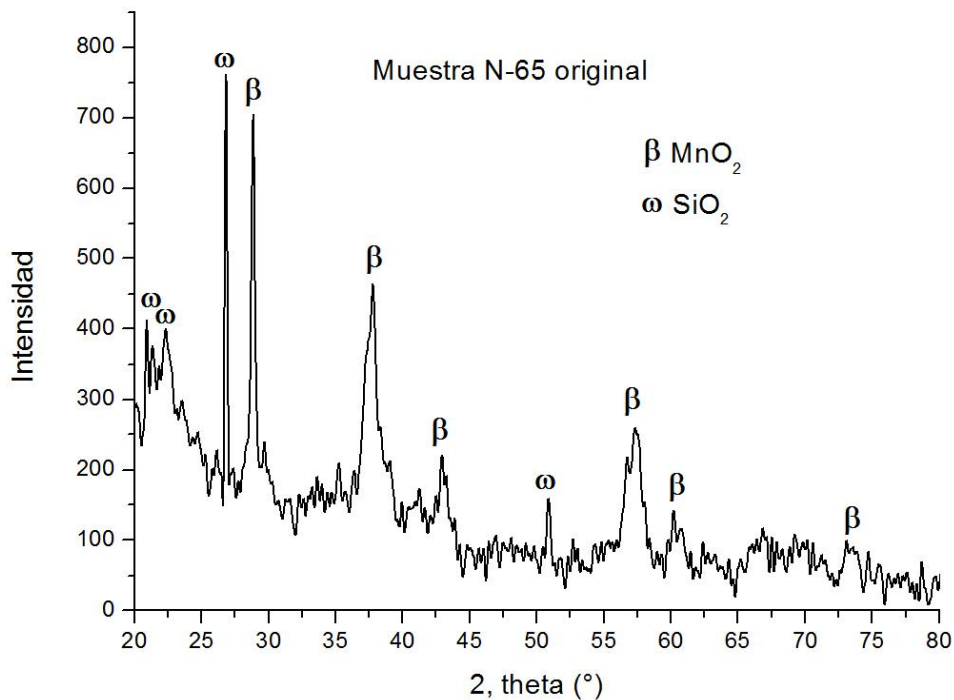


Figura 15. Patrón de difracción de la muestra N-65 original

Los resultados permiten observar que la muestra N-65 sin el proceso pirometalúrgico, presenta un patrón de difracción caracterizado por líneas definidas, que caracterizan la presencia de pirolusita (β -MnO₂) como la fase principal y como fase acompañante se detecta la fase SiO₂ como cuarzo. Estos resultados son similares con los patrones obtenidos por Malankar y colaboradores [54], Guo Huajum y colaboradores [55].

4.2.1 Resultados de DRX de las muestras lavadas con solución ácida

4.2.2 Resultados de DRX de las muestras 1, 2 y 3

El patrón de DRX en la figura 16 correspondiente a las muestras 1 (0.4NaOH, 0NaNO₃), 2 (0.4NaOH, 0.4NaNO₃) y 3 (0.4NaOH, 0.8NaNO₃) indica la formación de α -MnO₂ en las primeras tres muestras en comparación con la muestra N-65 original de acuerdo a la carta reportada en el JCPDS 00-044-014, $a=0.978470\text{nm}$ y $c=0.286300$ y la presencia de la fase Mn₅O₈ en la muestra número 1 y 2. A partir de este patrón se pudo ver que los productos de α -MnO₂ obtenidos son de alta pureza y buena cristalinidad ya que los resultados son muy similares a los reportados por chen y colaboradores [57].

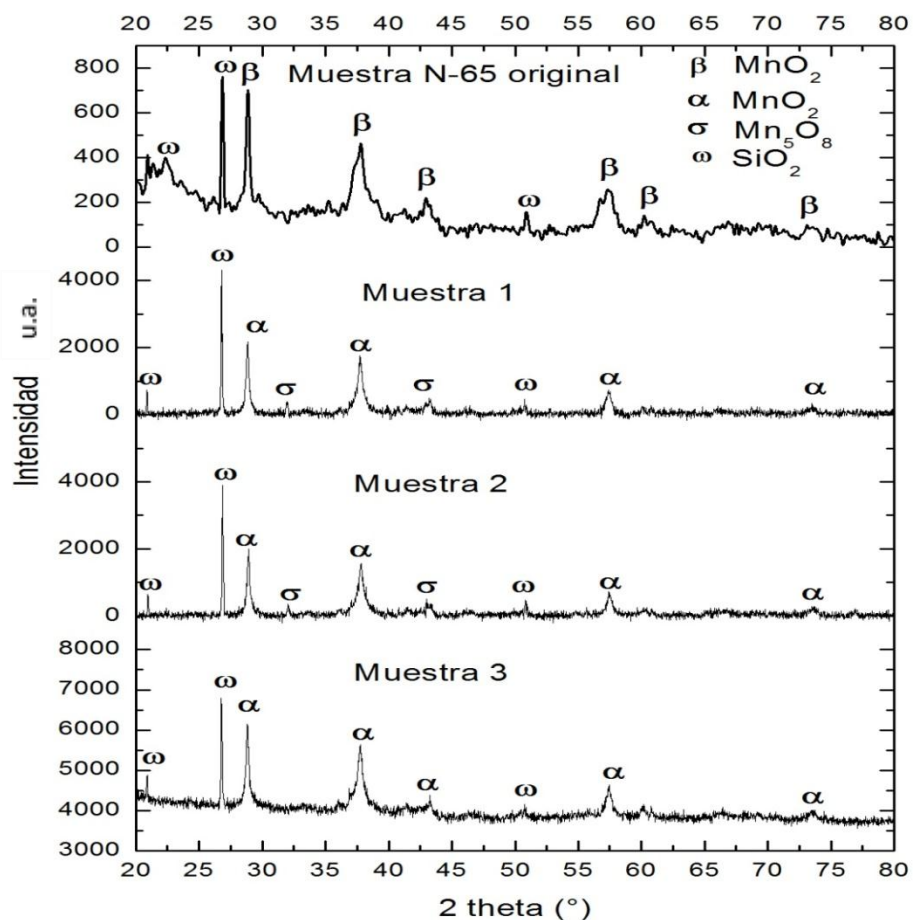


Figura 16. Difractogramas de las muestras número 1, 2 y 3

4.2.3 Resultados de DRX de las muestras 4, 5 y 6

La figura 17 presenta los patrones de DRX de las muestras número 4 (0.8NaOH, 0NaNO₃), 5 (0.8NaOH, 0.4NaNO₃) y 6 (0.8NaNO₃, 0.8NaNO₃). Los difractogramas parecen ser muy similares, sin embargo se pudo observar que en las muestras 4 y 5 prevalece la fase α -MnO₂ mientras que en la muestra número 6 se observa la formación de γ -MnO₂ de acuerdo a la carta reportada en el JCPDS 00-014-0644, a=0.636000 nm y c=0.409000 nm. A partir de este patrón se pudo observar el efecto de NaOH cambiando su estructura ya que al reaccionar con el MnO₂ forma permanganato de sodio que puede ser visto como la eliminación de los soportes de túneles en la pirolusita (β -MnO₂), la estructura es así abierta y muestra en primer lugar características de α -MnO₂. La reacción procede con concentraciones más altas de NaOH, por lo tanto, la aproximación a una estructura de capa aumenta y hay una tendencia a la n-espacios característicos a γ -MnO₂ [51].

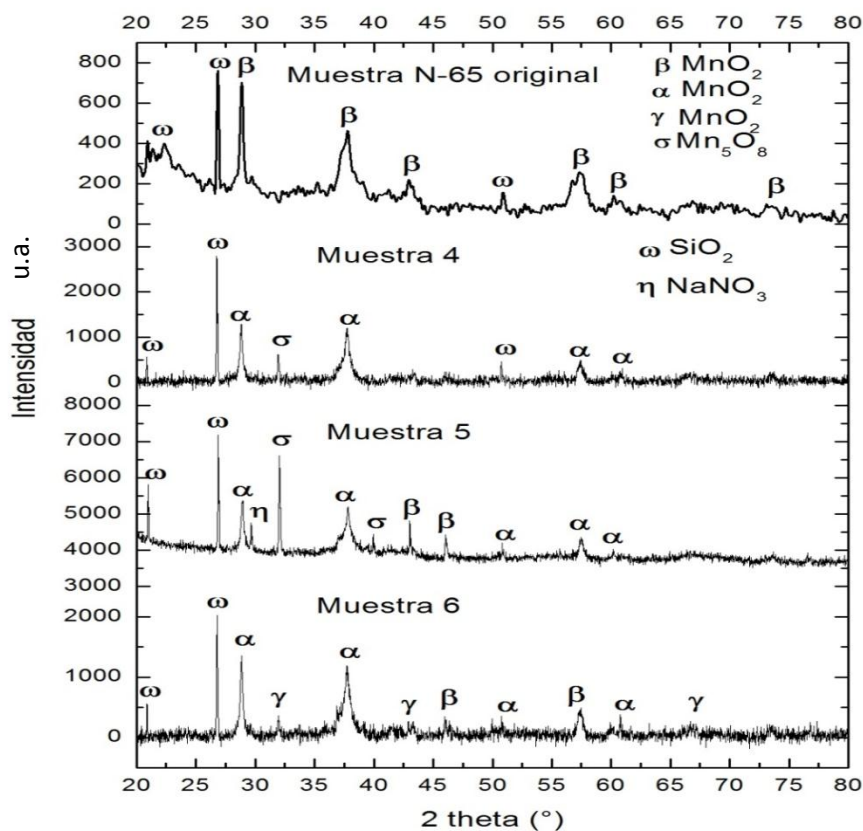


Figura 17. Difractogramas de las muestras número 4, 5 y 6

4.2.4 Resultados de DRX de las muestras 7,8 y 9

La figura 18 presenta el patrón de DRX de las muestras número 7 (1.2NaOH, 0NaNO₃), 8 (1.2NaOH, 0.4NaNO₃) y 9 (1.2NaOH, 0.8NaNO₃) en la cual se puede observar la formación de γ -MnO₂; los picos se encuentran más amplios en comparación de los difractogramas de las figuras 16 y 17 lo que implica menor cristalinidad y por esta razón, indica que las muestras contienen defectos estructurales los cuales son responsables de las propiedades electroquímicas. Los resultados muestran que la cristalinidad de γ -MnO₂ no es tan buena como α -MnO₂, y por lo tanto, pueden ser comparados con los resultados similares reportados por Chen y colaboradores [57].

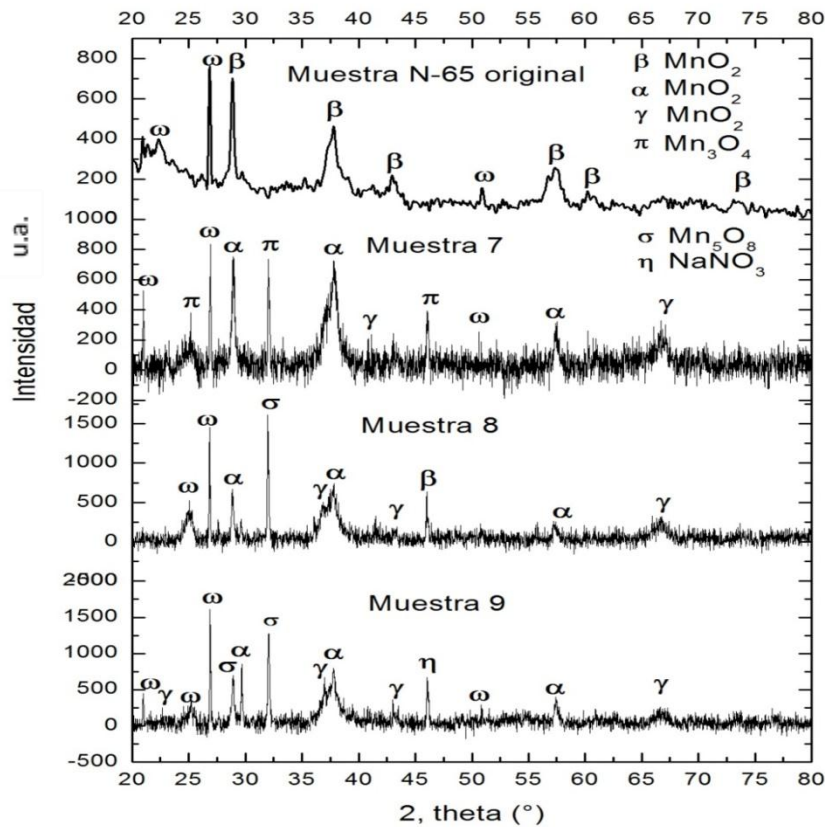


Figura 18. Difractogramas de las muestras número 7, 8, 9

En la figura 18 se puede observar patrones de difracción de mala calidad típico de γ -MnO₂ con picos amplios y difusos. De Woflt [12] propuso un modelo estructural para explicar los patrones de γ -MnO₂ en base a la estructura de pirolusita y ramsdelita.

Él describió al γ -MnO₂ como un crecimiento aleatorio de bloques de pirolusita en una matriz de ramsdelita. Utilizando el parámetro P_r, es decir, de Wolff, explicó con éxito la ampliación de picos.

Cabe mencionar que la ausencia de los cationes grandes, a menudo conduce a la formación de otras formas de MnO₂, como nsutita γ -MnO₂ en lugar de holanditas α -MnO₂ [28].

4.3 Análisis químico del concentrado de MnO₂

El análisis químico de la muestra N-65 original, realizado por vía húmeda, se presenta en la Tabla 4. Es un concentrado óxido iónico de manganeso. Las especies más importantes que lo constituyen son MnO₂ y CaO y en menores proporciones Fe y SiO₂. De acuerdo a estos resultados y los resultados producidos por minera Autlán no hay variación significativa en la concentración de MnO₂, sin embargo en la muestra N-65 original se obtiene un 13% por pérdida de calcinación lo que se atribuye a la presencia de MnCO₃, lo cual se corrobora con la técnica de caracterización termogravimétrica (TG) figura 19.

Tabla 4. Análisis químico de la muestra N-65 original

Mn	MnO ₂	CaO	Fe	*PXC	SiO
82.63%	65.11%	1.40%	6.60%	13.0%	6.5%

*Pérdida por calcinación

4.3.1 Análisis químico de muestras lavadas con solución ácida

La tabla 5 muestra los resultados del análisis químico de Na remanente en las muestras después del lavado ácido. Se puede observar que se tiene un máximo de 3.44% en la muestra 9 y un mínimo de 1.07% en la muestra 3. Este rango está dentro de lo permitido según Geoff W y colaboradores [50].

Tabla 5. Análisis químico de Na remanente

Muestra	% de Na
1	2.60
2	1.30
3	1.070
4	1.175
5	2.0
6	1.62
7	2.60
8	3.15
9	3.44

4.4 Análisis termogravimétrico del concentrado de MnO₂

4.4.1 Resultados del análisis termogravimétrico de la muestra N-65

El análisis termogravimétrico de la muestra N-65 original, realizado con el calorímetro diferencial de barrido, se presenta en la figura 19 en la cual se observa que la muestra sufre pérdida de masa gradual. A baja temperatura (90-300°C), la muestra experimenta su primera transformación lo cual se debe a la pérdida de agua (2.44%), de 380-750°C ocurre otra pérdida de masa de 7.59% a causa de la liberación de CO₂, y a 880 °C ocurre pérdida de masa de 1.49% asociada a la reducción de Mn₂O₃ a Mn₃O₄ [61].

Estos resultados confirman que la muestra N-65 contiene MnCO₃ facilitando su identificación mediante su correlación con la pérdida de calcinación en el análisis químico.

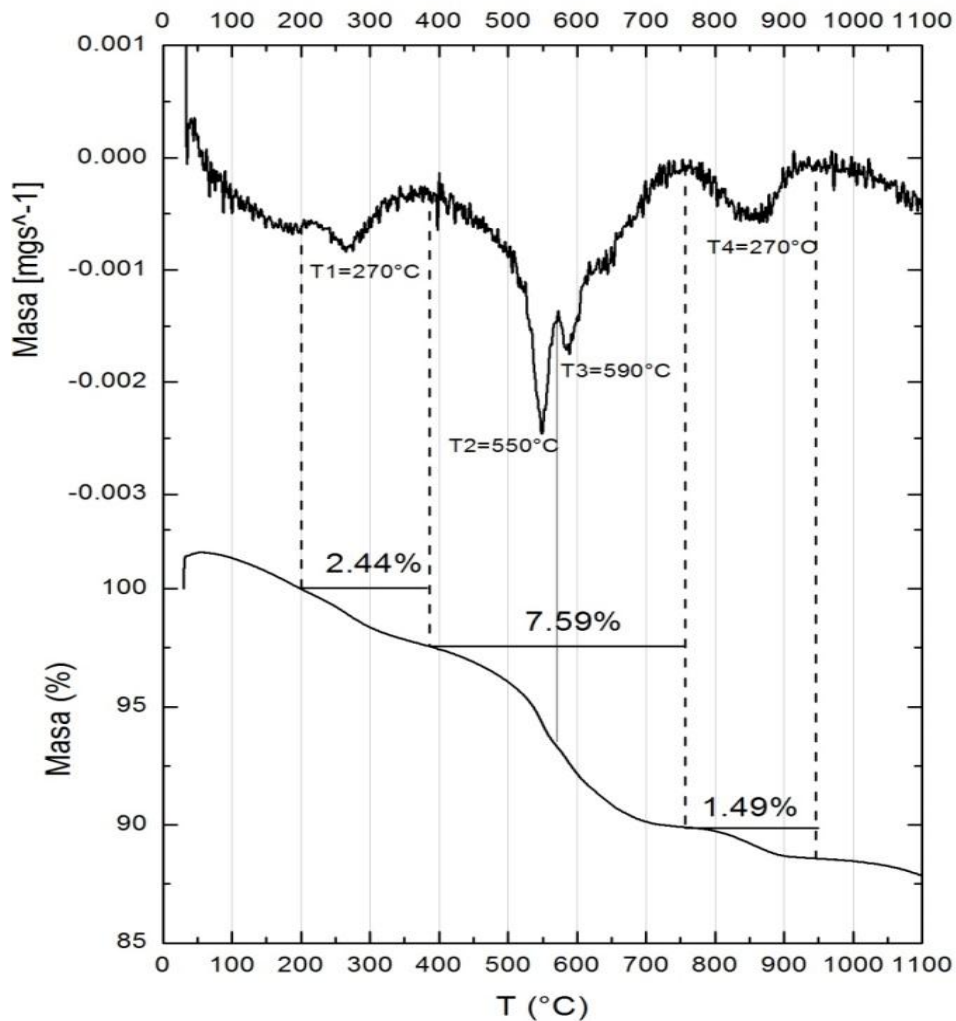


Figura 19. Termograma de la muestra N-65 original.

Los resultados obtenidos fueron similares a los reportados por Mária Földvári ^[61], donde la reacción endotérmica (1) de Mn^{4+} a Mn^{3+} toma lugar entre 625 a 725°C y la reducción endotérmica (2) de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 se encuentra en el intervalo de 950 a 1050°C (figura 20)

,

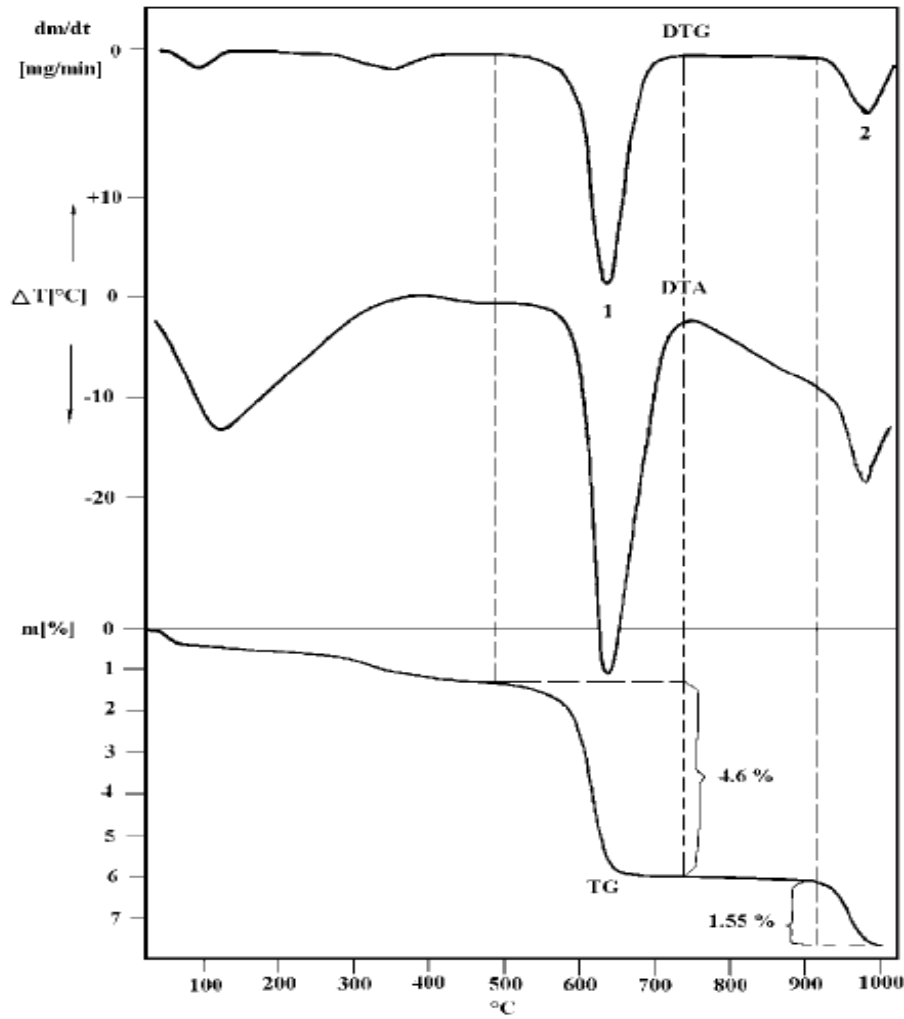


Figura 20. Termograma de pirolusita ^[61]

En la tabla 6 se incluyen las temperaturas y pérdidas de masa de los efectos de TG de la figura 19.

Tabla 6. Efectos de la pérdida de masa de la muestra N-65 original

Temperatura °C	Pérdida de masa (%)	Transformación
T1=270	2.79	Pérdida de agua
T2=550	4.14	$MnCO_3 = MnO + CO_2$
T3=590	3.45	$2MnO = Mn_2O_3$
T4=880	1.49	$Mn_2O_3 = Mn_3O_4$

4.4.2 Resultados del análisis termogravimétrico de muestras lavadas con solución ácida

4.4.3 Análisis termogravimétrico de las muestras 1, 2 y 3

La figura 21 compara los termogramas de las muestras 1, 2 y 3 con la muestra N-65 original, donde se observa que las muestras uno, dos y tres sólo experimentan una transformación entre 850 a 1050°C la cual se puede asociar a la reducción de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 [62,63]. Las temperaturas y transformaciones de la figura 21 se muestran en la tabla 7.

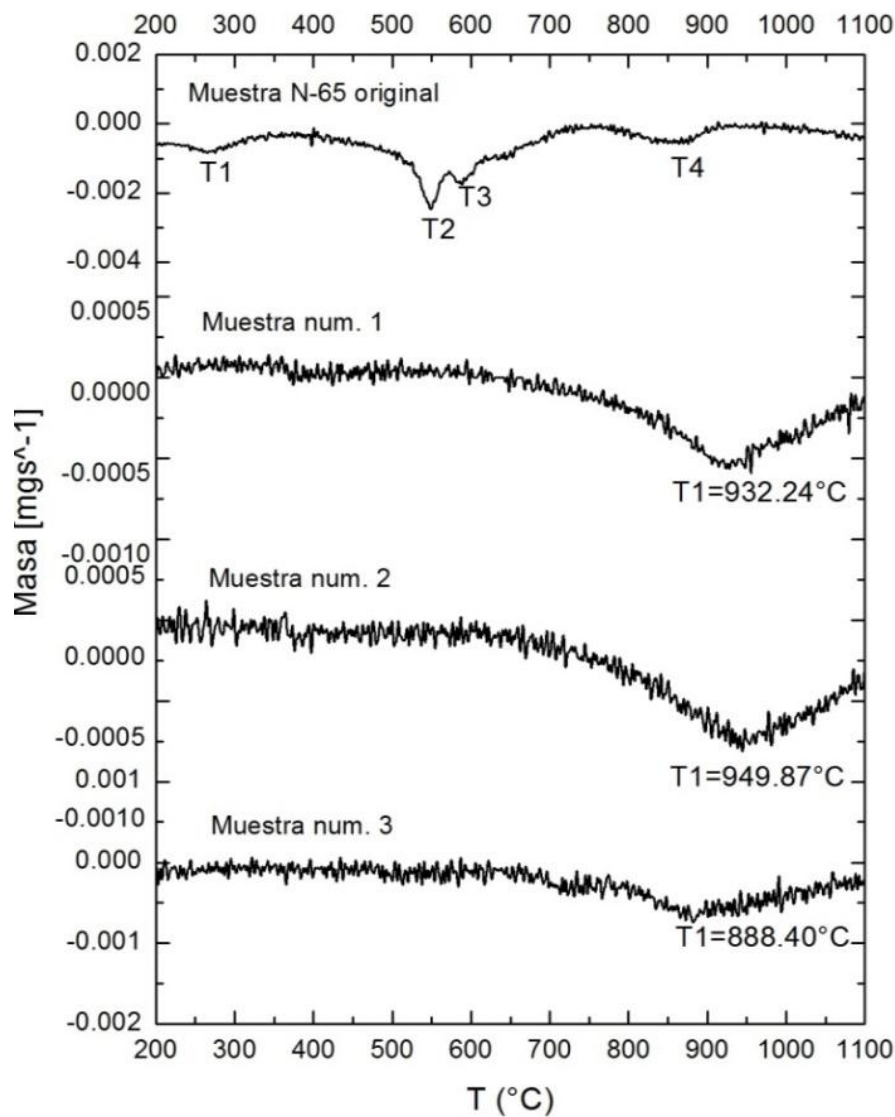


Figura 21. Termograma de las muestras número 1, 2 y 3.

Tabla 7. Efectos de la pérdida de masa de las muestras 1, 2 y 3

Muestra	Temperatura	Transformación
1	T1=932.24°C	Mn ₂ O ₃ = Mn ₃ O ₄
2	T1=949.87°C	Mn ₂ O ₃ =Mn ₃ O ₄
3	T1=888.40°C	Mn ₂ O ₃ = Mn ₃ O ₄

Los resultados de las muestras 1,2 y 3 en comparación a la muestra N-65, presentan el efecto de los reactivos NaOH y NaNO₃ sobre la descomposición de MnCO₃, ayudando a que el MnO₂ incremente su concentración mediante su descomposición, es por eso, que en las muestras 1, 2 y 3 no se presenta la descomposición de MnCO₃.

4.4.4 Análisis termogravimétrico de las muestras 4, 5 y 6

La figura 22 presenta el termograma de las muestras número 4, 5 y 6. La muestra número 4 presenta la primera transformación a 487.75 °C que se vincula a la transformación de MnO₂ a Mn₂O₃ y Mn₅O₈ [64] la segunda transformación está dada a una temperatura de 920.73 °C y está asociada a una reducción de Mn₂O₃ a Mn₃O₄. Las muestras número 5 y 6 presentan la misma transformación de reducción a 920.73 y 949.87 °C respectivamente [63]. En la tabla 8 se incluyen las temperaturas y transformaciones de la muestra número 4, 5 y 6.

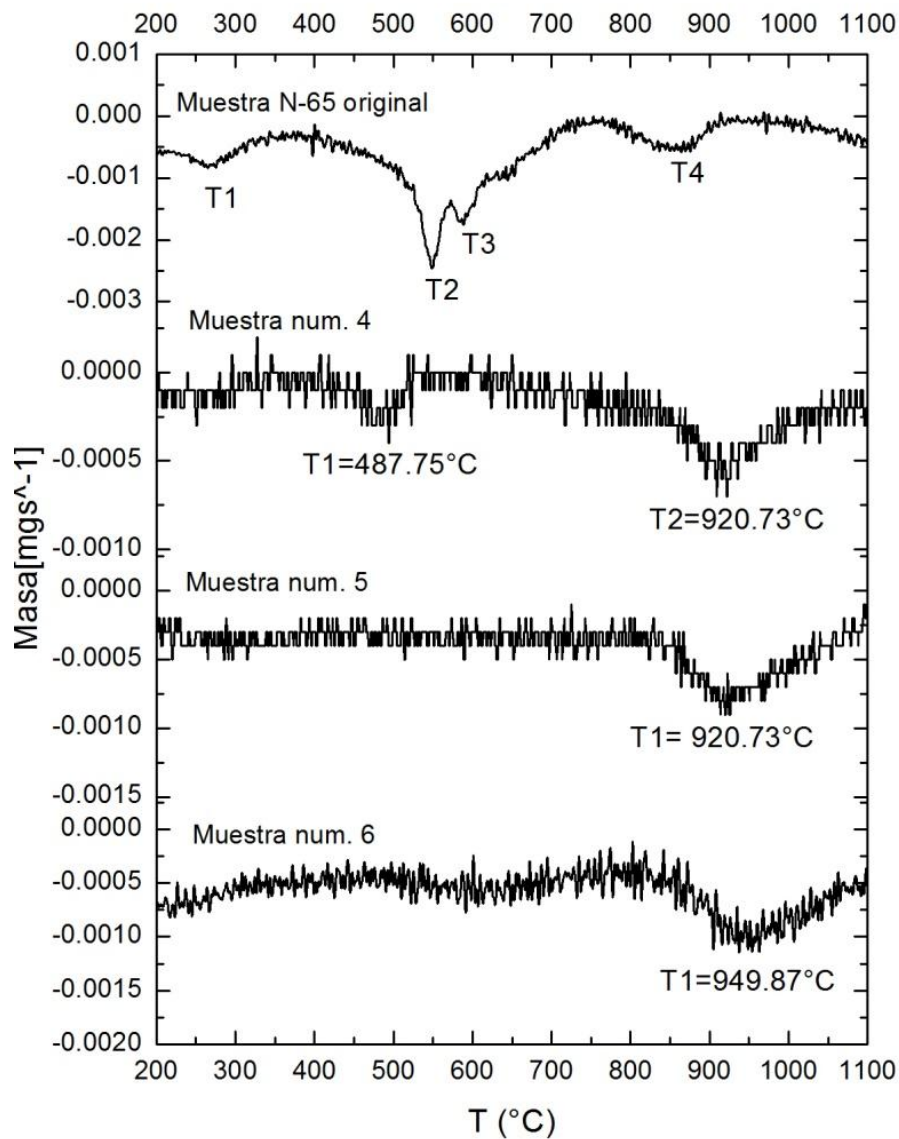


Figura 22. Termograma de las muestras 4, 5, 6

Tabla 8. Efectos de la pérdida de masa de las muestras 4, 5 y 6

Muestra	Temperatura	Transformación
4	T1=487.75°C	$MnO_2 = Mn_5O_8 + Mn_2O_3 + O_2$
	T2=920.73°C	$Mn_2O_3 = Mn_3O_4$
5	T1=920.73°C	$Mn_2O_3 = Mn_3O_4$
6	T1=949.87°C	$Mn_2O_3 = Mn_3O_4$

4.4.5 Análisis termogravimétrico de las muestras 7, 8 y 9

La figura 23 presenta los termogramas de las muestras número 7, 8 y 9, en donde se observa que estas muestras sufren una pérdida de agua estructural a 216 °C y 360°C. Estas muestras presentan una reducción de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 a 955.78, 939.45 °C y 968.57 °C, respectivamente. En las muestras 8 y 9 se observa una reducción de MnO_2 a Mn_2O_3 y Mn_5O_8 a una temperatura de 632.78 °C y 645.85 °C, respectivamente [62,63]. Los efectos de pérdida de masa a diferentes temperaturas se muestran en la tabla 9.

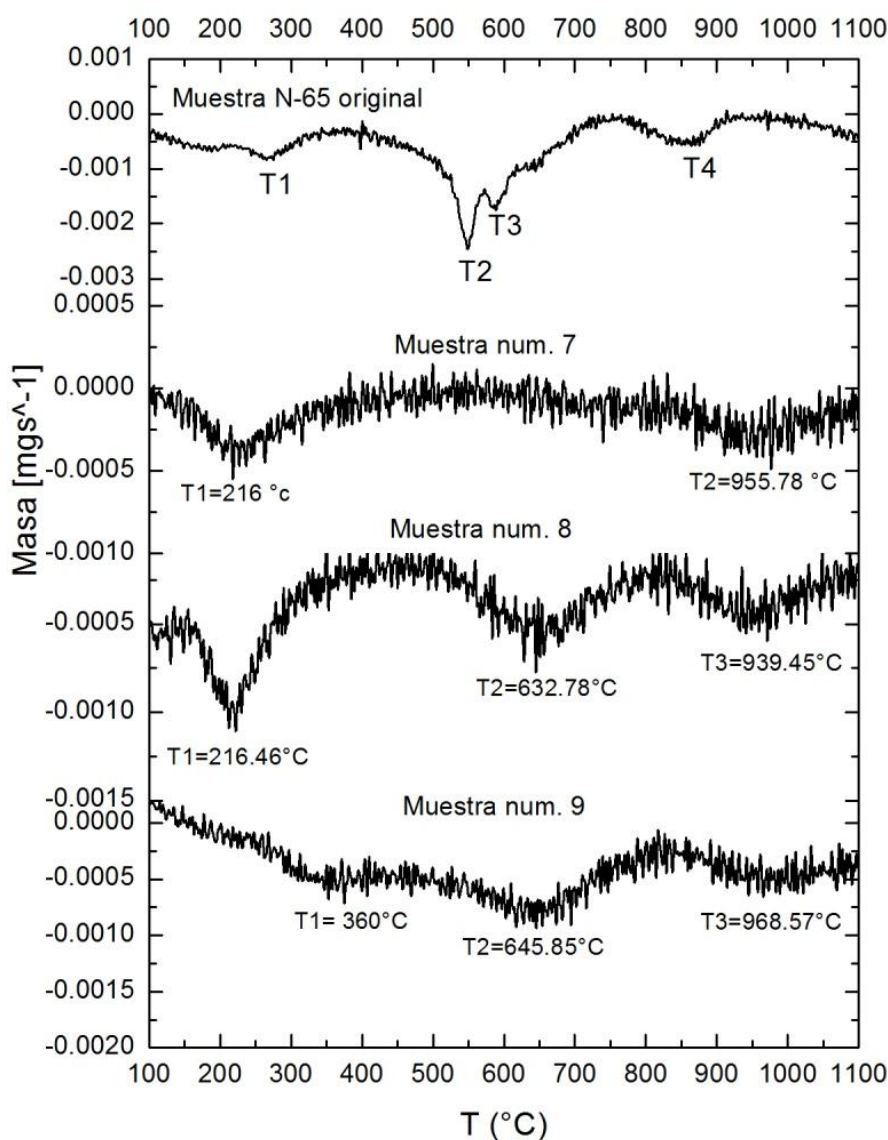


Figura 23. Termograma de las muestras 7, 8 y 9.

Tabla 9. Efectos de la pérdida de masa de las muestras 7, 8 y 9

Muestra	Temperatura	Transformación
7	T1=216°C	Pérdida de agua
	T2=955.78°C	$Mn_2O_3 = Mn_3O_4$
8	T1=216.46°C	Pérdida de agua
	T2=632.78°C	$MnO_2 = Mn_5O_8 + Mn_2O_3 + O_2$
	T3=939.45°C	$Mn_2O_3 = Mn_3O_4$
9	T1=360°C	Pérdida de agua
	T2=645.85°C	$MnO_2 = Mn_5O_8 + Mn_2O_3 + O_2$
	T2=968.57°C	$Mn_2O_3 = Mn_3O_4$

Los resultados presentan la eliminación de agua estructural asociada con γ - MnO_2 . [65,66] Hay diferentes tipos de agua asociada al γ - MnO_2 . El tipo I corresponde al agua molecular que se elimina por debajo de 110 °C. El tipo II, se compone de agua disociada y microporos fuertemente unidos, se elimina por debajo de 270°C. El tipo III se presenta en grupos hidroxilos en el interior de la red y es eliminada por debajo de 400 °C. Toda el agua estructural presente en forma de iones OH se asocia con vacantes de Mn^{4+} o Mn^{3+} en la red de MnO_2 . La eliminación de esta agua estructural mientras se calienta provoca la saturación de las vacantes catiónicas y la oxidación de Mn^{3+} a Mn^{4+} . Por lo tanto, los cationes de Mn saltan a las posiciones vacías de la red y los protones asociados con vacancias se difunden en la superficie del cristal, donde se combinan con el exceso de O^{2-} para formar agua, que posteriormente se evapora. [67]

Cuando se calienta el dióxido de manganeso ocurre la siguiente secuencia de reacción, MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - MnO , hay un acuerdo general [68] que la transformación de MnO_2 a Mn_2O_3 se produce entre unos 450 a 550°C y que de Mn_2O_3 a Mn_3O_4 aproximadamente entre 850 a 1050 °C. Hay desacuerdo, sin embargo, sobre la temperatura de transformación de Mn_3O_4 a MnO .

Las temperaturas de transformación MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 obtenidas en este trabajo están en el mismo intervalo citado por otros autores. [68-71]

Un ligero cambio en la temperatura se puede atribuir a las variaciones experimentales como tamaño de partículas, tamaño de cristal y porosidad, etc. [72]

4.5 Evaluación electroquímica

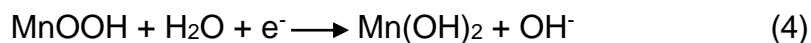
4.5.1 Voltametría cíclica del N-65 original (MnO₂)

La figura 24 muestra el voltamperograma de la muestra N-65 original en el intervalo de potencial entre 400 y -900 mV, el cual fue obtenido en una solución de KOH 9M y una $\nu = 2\text{mVs}^{-1}$. Se observa que la reducción del MnO₂ se lleva a cabo en dos etapas, en la región entre 200 a -300 mV se lleva a cabo la primera reacción de reducción donde el MnO₂ se transforma a MnOOH, es decir pasa de Mn(IV) a Mn(III), de acuerdo a la siguiente reacción:



Esta fase es considerada como la reducción de la fase homogénea [73,74]. A medida que transcurre la descarga la concentración de Mn³⁺ y OH⁻ aumenta gradualmente y finalmente el MnO₂ es convertido a MnOOH. Ambos protones y electrones se mueven libremente dentro de la red de MnO₂ durante la reducción electroquímica. Como resultado de la formación de MnOOH, el potencial disminuye [75]. El MnO₂ se convierte a MnOOH sin cambiar su estructura básica, la eficiencia del dióxido de manganeso en las baterías en el mercado hoy en día se encuentra dentro de esta etapa de descarga [76].

Posteriormente, en el intervalo entre -300 y -900 mV se lleva a cabo la segunda etapa de reducción, se observa un pico bien definido a $E_p = 650$ mV que corresponde a la reducción del MnOOH a Mn(OH)₂, pasando de Mn(III) a Mn(II), a través de un mecanismo de disolución-precipitación según la reacción



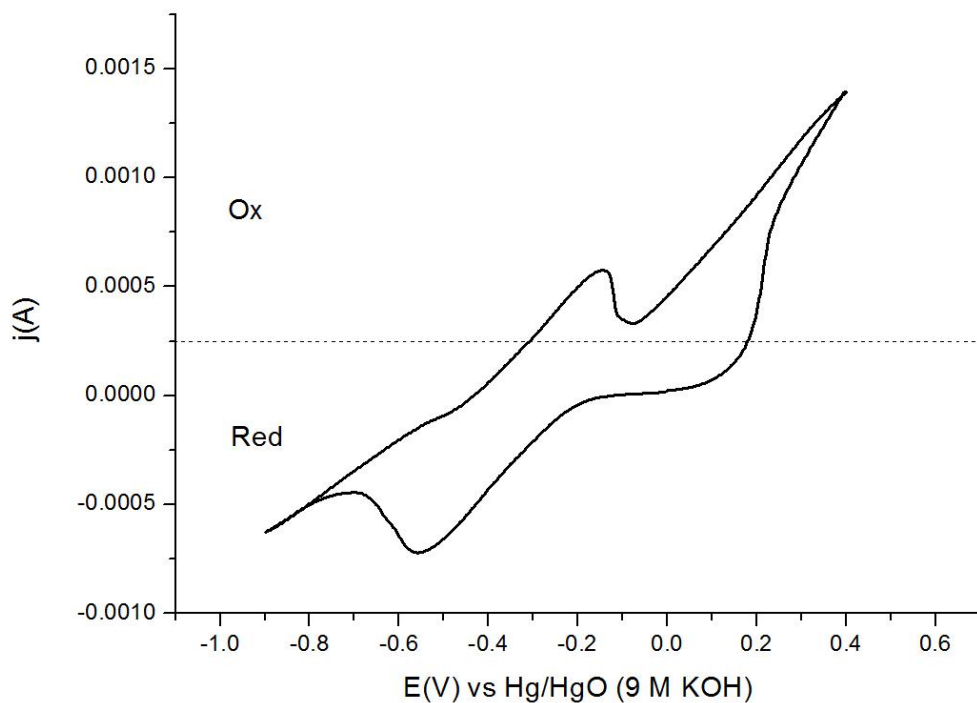


Figura 24. Voltagrama de N-65 original en 9 M KOH

La etapa consta de tres pasos consecutivos: i) disolución en el electrolito de MnOOH (Mn^{3+}) en forma de iones complejos tales como $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^-$, ii) reducción de $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^-$ a $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$ y iii) precipitación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ a partir de solución saturada de $[\text{Mn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Al proceso completo se le llama reducción de la fase heterogénea [77].

Al invertir el barrido de potencial a -900 mV se observan dos procesos de oxidación uno en el intervalo de -450 a -100 mV correspondiente a la generación de especies de Mn(III) [78-81], en tanto que la corriente generada a potenciales más positivos ha sido atribuida a la formación de $\delta\text{-MnO}_2$ [79,80]

4.5.2 Evaluación electroquímica de muestras lavadas con solución ácida

En las figuras 25 a 33 se muestran los voltamperogramas de las muestras lavadas con solución ácida (muestra número 1 a 9). Es evidente que el primer pico asociado a la reducción del Mn(IV) a Mn(III) no ocurre en estas muestras y sólo se observa el pico asociado a la reducción de Mn(III) a Mn(II) el cual se desplaza a menores potenciales tal y como se observa en la tabla 10.

Tabla 10. Datos voltamétricos de muestra número 1 a 9 en 9 M KOH

Muestra	Reducción Mn(III) a Mn(II) (mV)
1	-466
2	-433
3	-488
4	-518
5	-481
6	-440
7	-593
8	-511
9	-512

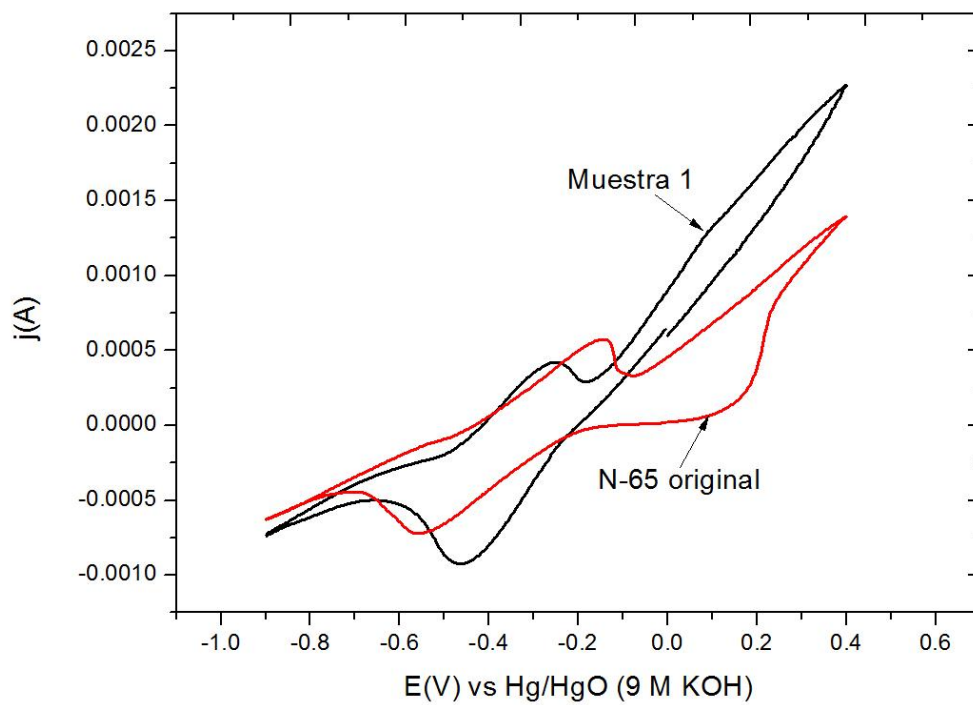


Figura 25. Comparación entre muestra N-65 original y muestra 1

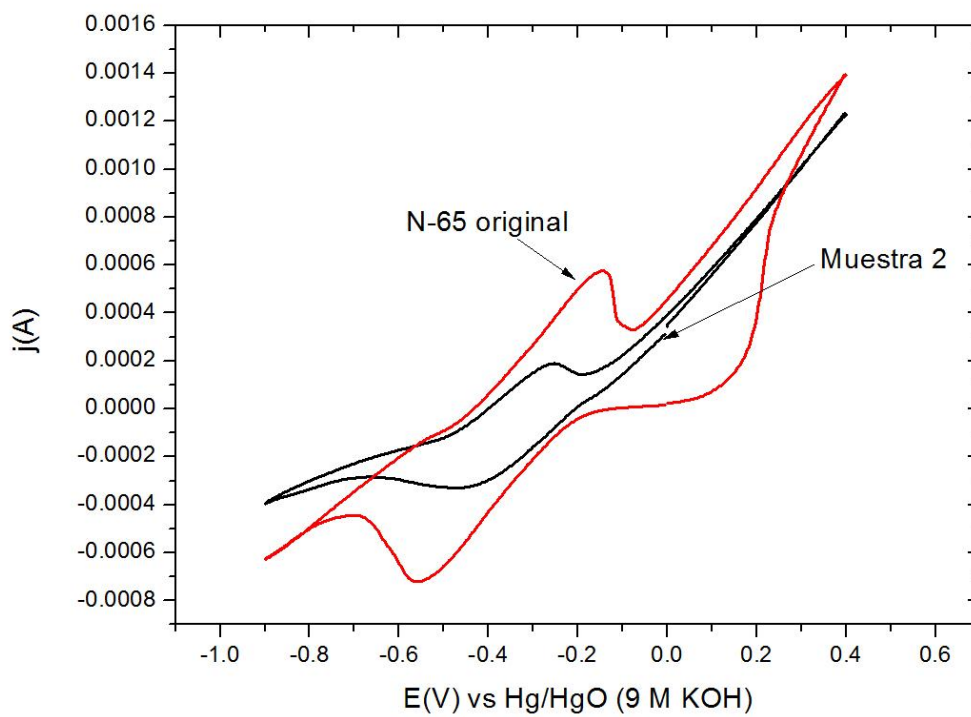


Figura 26. Comparación entre muestra N-65 original y muestra 2

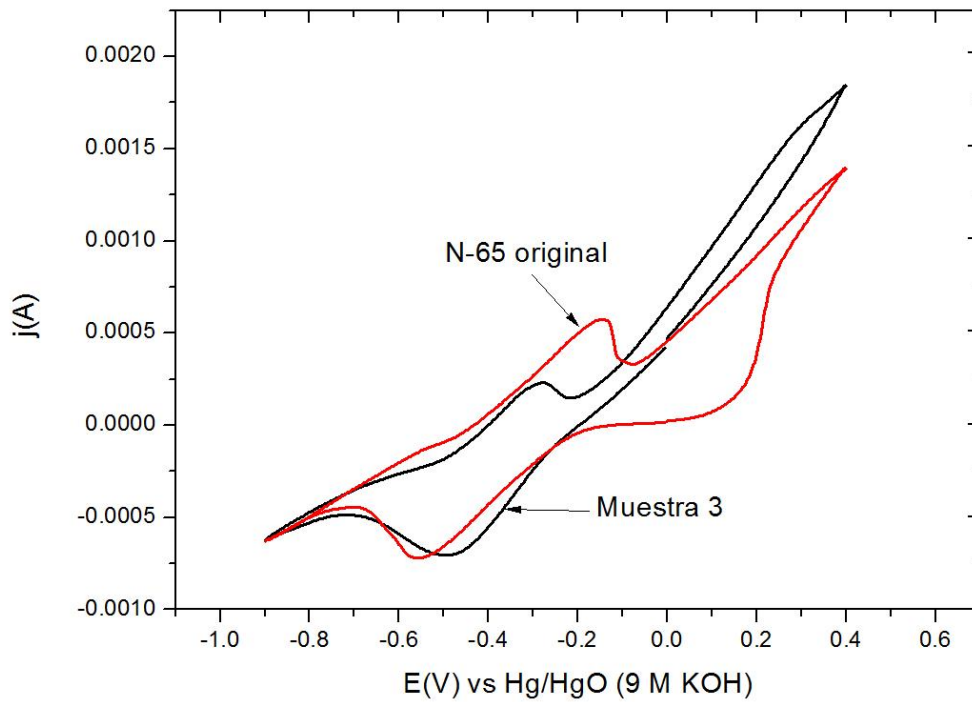


Figura 27. Comparación entre muestra N-65 original y muestra 3

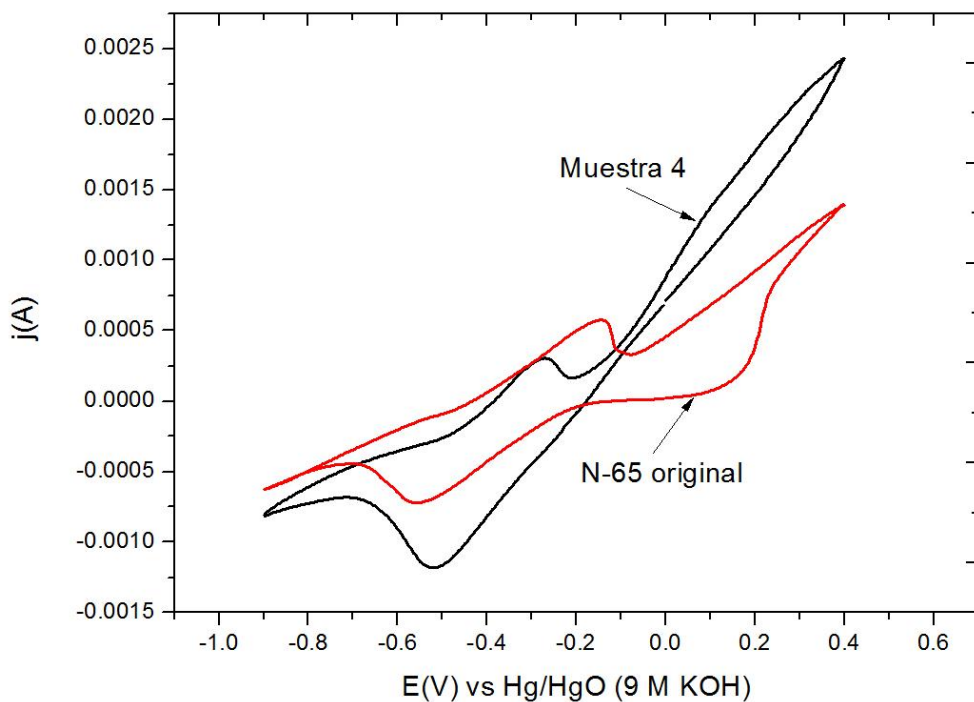


Figura 28. Comparación entre muestra N-65 original y muestra 4

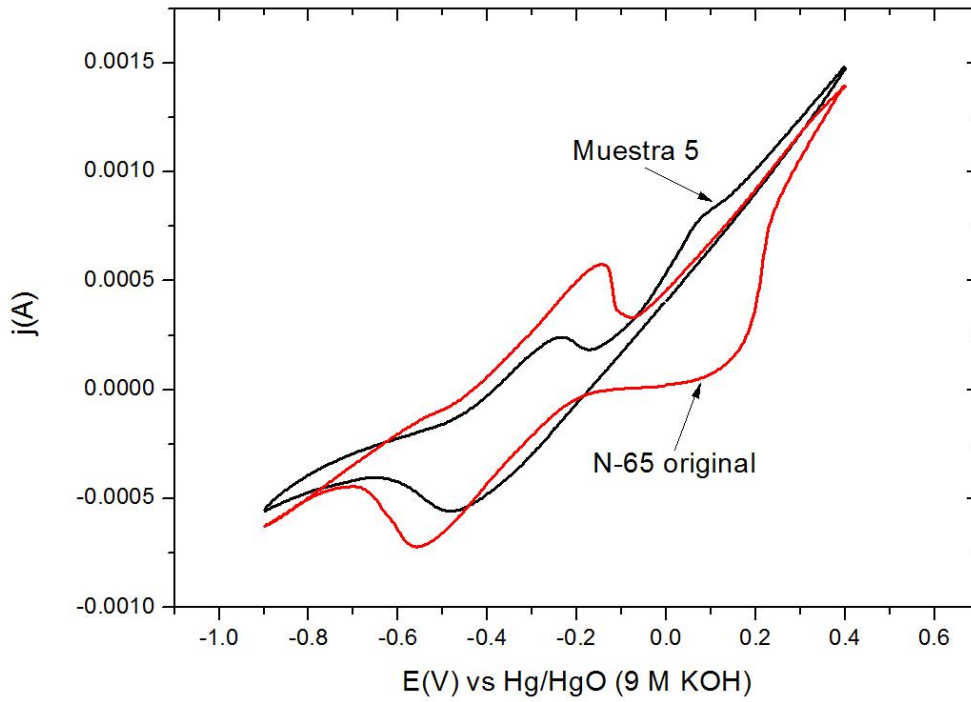


Figura 29. Comparación entre muestra N-65 original y muestra 5

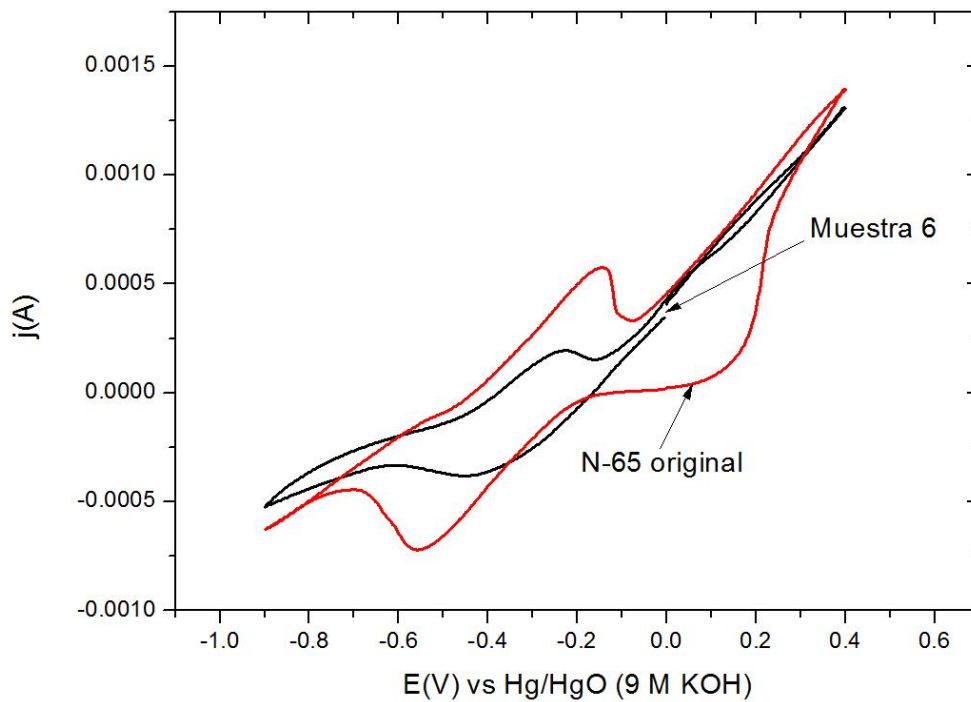


Figura 30. Comparación entre muestra N-65 original y muestra 6

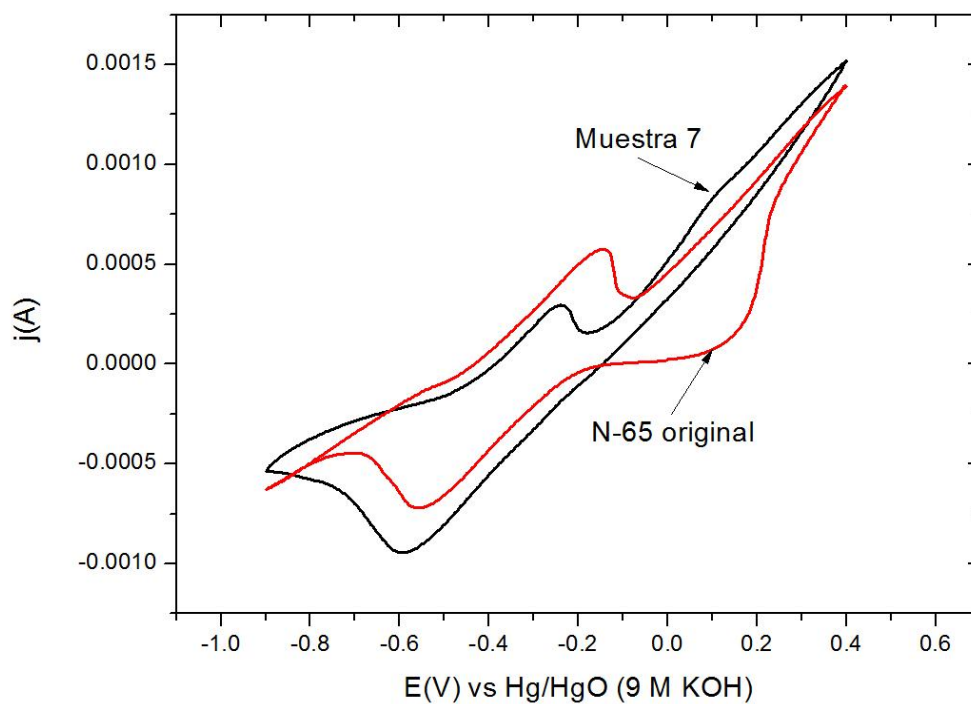


Figura 31. Comparación entre muestra N-65 original y muestra 7

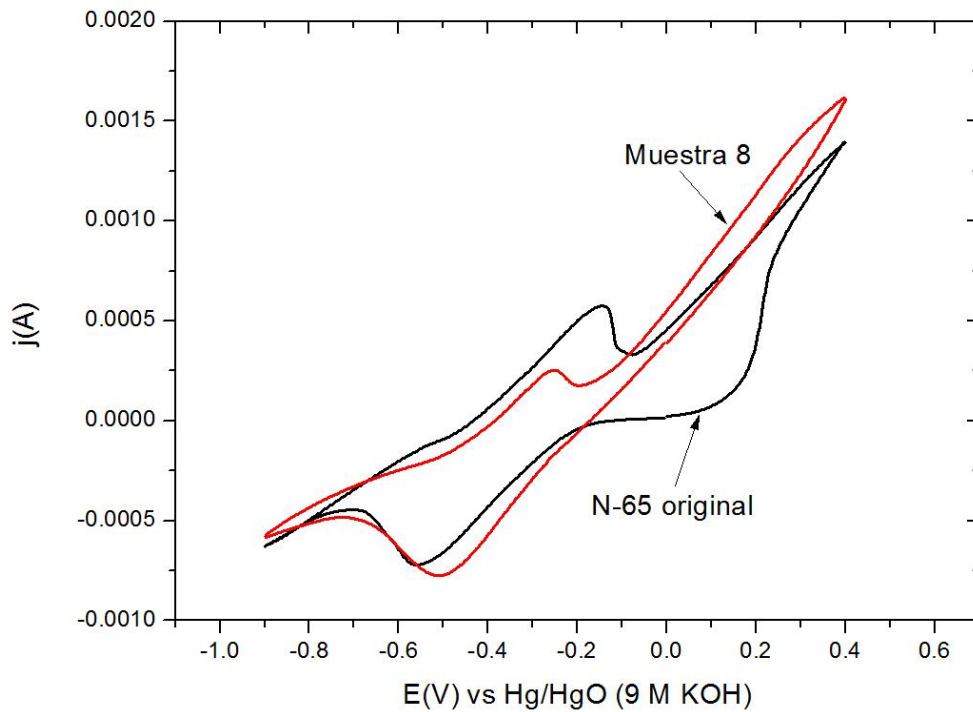


Figura 32. Comparación entre muestra N-65 original y muestra 8

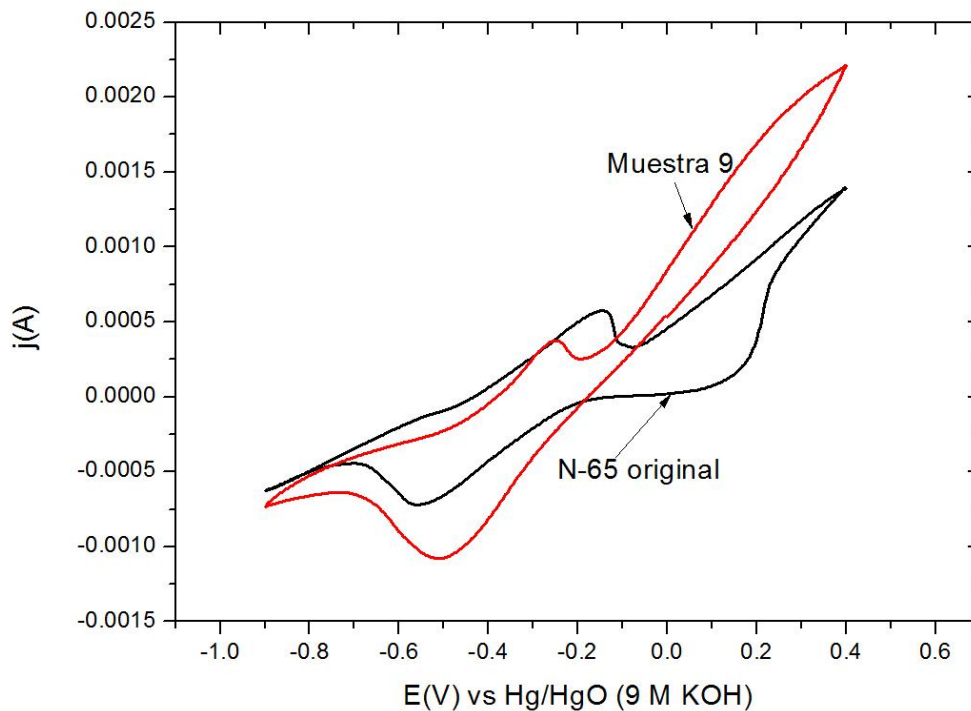


Figura 33. Comparación entre muestra N-65 original y muestra 9

En la figura 25 se presenta una comparación entre N-65 original (MnO_2) y muestra 1. Se puede observar que los niveles de corriente aumentan significativamente, lo cual es atribuible al aumentar la concentración de OH^- .

En la figura 26 se muestra el voltograma de la muestra 2. Donde se observa una menor densidad de corriente con respecto a la muestra N-65 original. En la muestra 3, el nivel de corriente aumenta con respecto a la muestra 2. En la muestra 4, se observa un aumento de corriente significativo al aumentar la concentración de NaOH. Mientras que en la muestra 5, el nivel de corriente disminuye ligeramente. Los niveles de corriente de las muestras 7, 8 y 9, son significativamente mayores que la correspondiente a la muestra N-65 original.

Los resultados anteriores permiten observar el efecto de la concentración de NaOH. Al aumentar la concentración significativamente de NaOH el nivel de corriente aumenta, favoreciendo la conducción de transferencia de electrones en todo el material por lo que se obtiene mayor campo eléctrico y por lo tanto, una mejor conductividad. Lo cual permite predecir que un aumento en la concentración de OH⁻ tiene un efecto positivo (mayores valores de corriente) sobre el desempeño de la reacción de reducción de MnO₂ en las condiciones estudiadas.

V Análisis termodinámico

5.1 Programa de cómputo FACTSage

El software y las bases de datos termodinámicos del paquete FACTSage ^[82] permiten realizar cálculos complejos y determinar así el equilibrio de fases, en amplios intervalos de temperatura y composición. Se accede automáticamente a las bases de datos del software y los resultados de los cálculos se pueden representar en forma práctica, y en función de las variables del proceso.

El paquete de cómputo FACTSage es empleado como auxiliar en la tesis para determinar el efecto de algunos parámetros sobre la formación de MnO_2 .

1. Efecto de la cantidad del NaNO_3
2. Efecto de la cantidad de MnCO_3
3. Efecto de la temperatura

5.2 Resultados del programa FACTSage Equilib

La figura 34 presenta el efecto de los reactivos NaOH y NaNO_3 sobre la descomposición de MnCO_3 . En esta figura se observa que ambos reactivos NaOH y NaNO_3 ayudan a que el MnO_2 incremente su concentración mediante la descomposición de MnCO_3 .

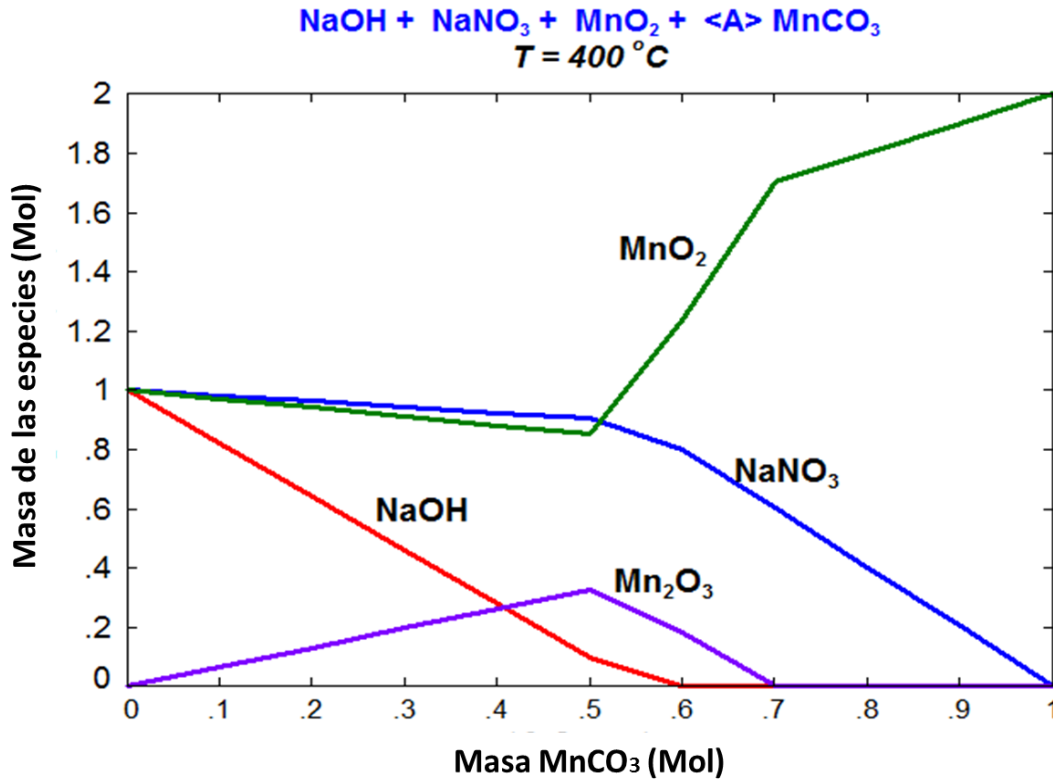


Figura 34. Efecto de la masa de MnCO₃ sobre las especies en equilibrio a 400 °C.

En la figura 35 se muestra el efecto de la cantidad de NaNO₃ como agente oxidante sobre la estabilidad termodinámica de MnO₂ y Mn₂O₃. Puede observarse que si no se adiciona NaNO₃ al sistema el MnO₂ se reduce a Mn₂O₃. Por el contrario, el incremento de NaNO₃ en el proceso favorece la formación de MnO₂ y disminuye la cantidad de Mn₂O₃.

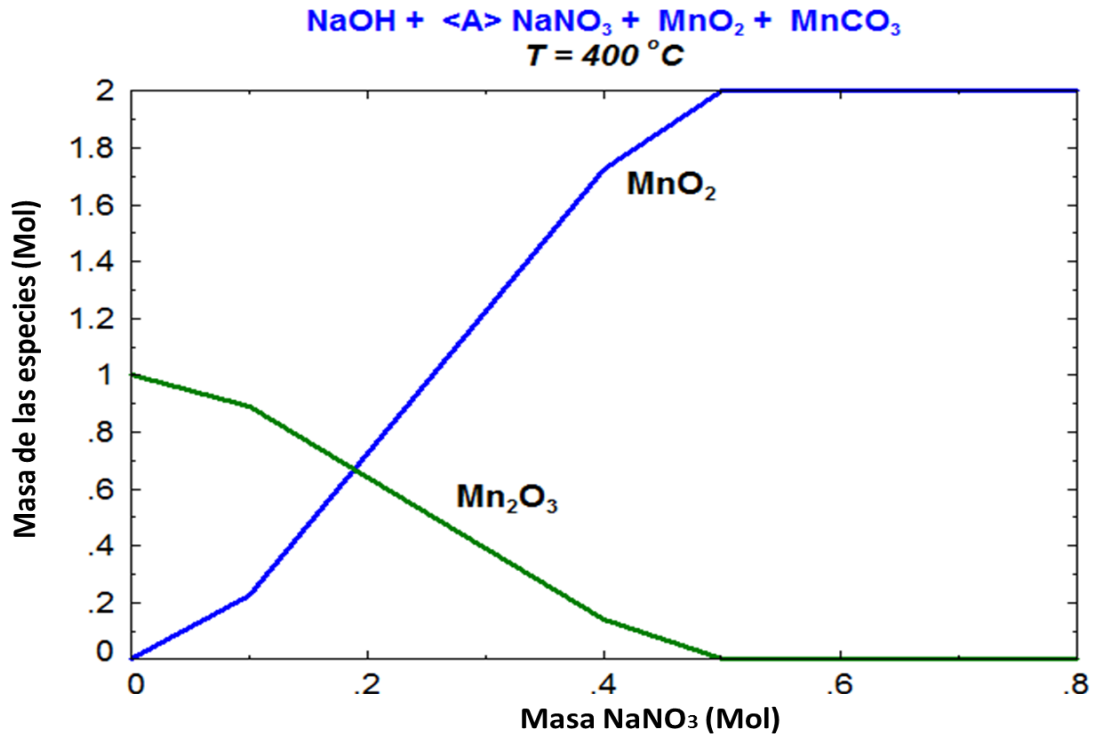


Figura 35. Efecto de la masa de NaNO₃ sobre sobre la estabilidad de MnO₂ y Mn₂O₃

La figura 36 presenta el efecto de la temperatura sobre la estabilidad de los óxidos MnO₂ y Mn₂O₃, manteniendo constantemente las cantidades de NaOH y NaNO₃. Se observa en esta figura que a una temperatura menor de 400 °C todo el manganeso da lugar a MnO₂, pero al incrementar la temperatura el Mn₂O₃ aumenta y el MnO₂ disminuye hasta desaparecer por arriba de 450 °C.

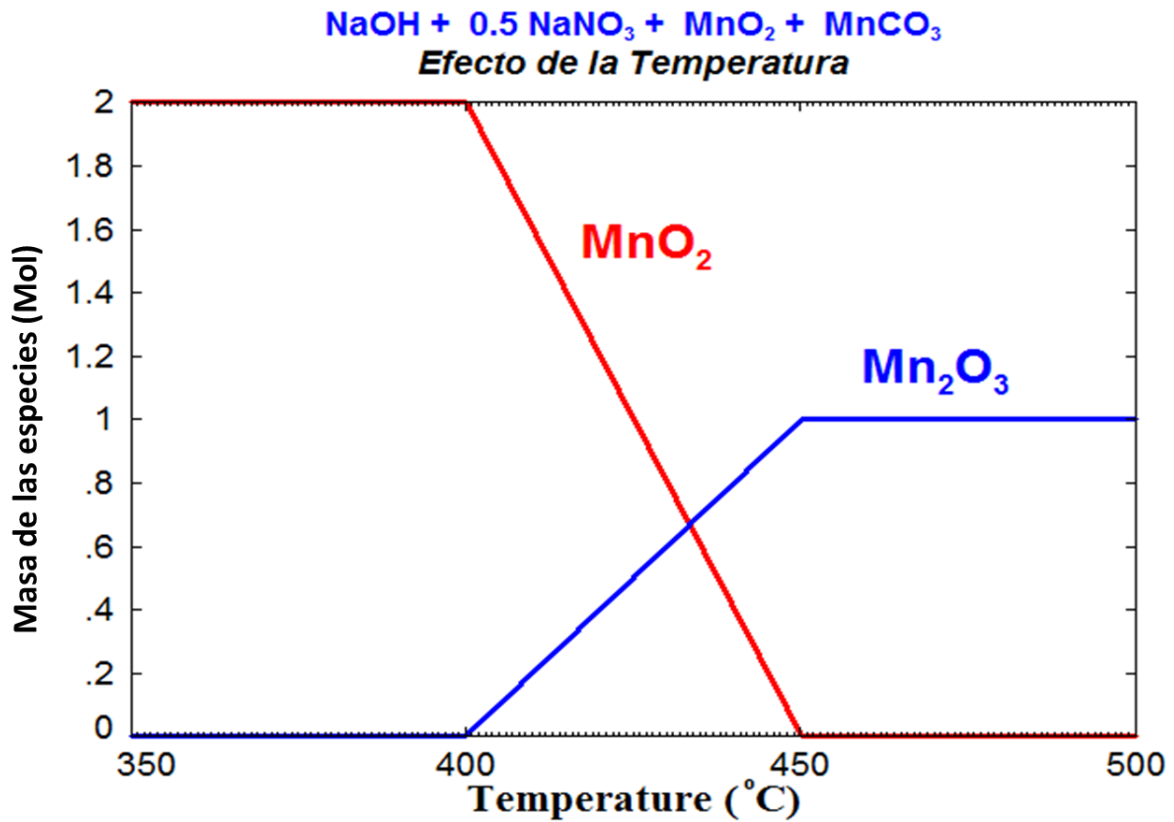


Figura 36. Efecto de la temperatura sobre la estabilidad de MnO₂ y Mn₂O₃.

La efectividad de los reactivos NaOH y NaNO₃ en el proceso pirometalúrgico se puede establecer a través de las gráficas construidas mediante el programa FACTSage. Es importante mencionar que el programa FACTSage predice la formación de MnO₂ pero no revela la fase polimórfica de MnO₂ que prevalece en el sistema.

VI Conclusiones

En este trabajo se prepararon muestras a base de MnO_2 y se analizó el efecto que tiene el NaOH y NaNO_3 en un proceso pirometalúrgico, mediante técnicas de caracterización. Las conclusiones obtenidas son las siguientes:

1. La caracterización del concentrado de MnO_2 (N-65 original) de Minera Autlán muestra que la estructura polimórfica de MnO_2 corresponde a pirolusita ($\beta\text{-MnO}_2$) y que el concentrado de mineral de manganeso contiene un 13% de MnCO_3 .
2. Los resultados de DRX indican que las muestras preparadas con NaOH sólo producen una estructura polimórfica $\alpha\text{-MnO}_2$; sin embargo al incluir el compuesto de NaNO_3 se obtuvo la fase polimórfica nsutita $\gamma\text{-MnO}_2$.
3. El estudio termogravimétrico corroboró la formación de $\gamma\text{-MnO}_2$ en las muestras siete, ocho y nueve y la pérdida de agua estructural en el intervalo de 110 a 360 °C característica de la fase $\gamma\text{-MnO}_2$.
4. El análisis termodinámico mostró que los compuestos NaOH y NaNO_3 ayudan a que en el sistema el MnO_2 no se reduzca a Mn_2O_3 a una temperatura menor de 400 °C.
5. El NaOH especialmente ayuda a cambiar la estructura del N-65 original, eliminando soportes de túneles en la estructura $\beta\text{-MnO}_2$ detectada en la muestra N-65 original por difracción de rayos X.

6. Con la técnica de voltametría cíclica se detectó en la muestra N-65 original presencia de especies de Mn(III) y Mn(II), en las muestras después del proceso pirometalúrgico solo se observó la presencia de especies de Mn(II) en el rango de potencial de -450 a -650 mV.
7. Los resultados permiten concluir que al aumentar la concentración de NaOH y NaNO₃ mejoran las propiedades electroquímicas del concentrado de MnO₂.

VII Referencias bibliográficas

- [1] J. E. Post. "Manganese oxide minerals: Crystal Structures and economic and environmental significance". Proc. Natl. Acad. Sci. "Geology, Mineralogy, and Human Nelfare". USA Vol. 96, pp. 3447-3454. (1999).
- [2] O. Ghobane, J.-L. Pascal, B. B. Fraisse, F. Favier. "Structural in Situ Study of the Thermal Behavior of Manganese Dioxide Materials: Toward Selected Electrode Materials for Supercapacitors". ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 2, pp 3493-3505, (2010).
- [3] Union Caribe Corporation. Manganese dioxide. Patent: US 4277360 A. (1981).
- [4] A. Kozawa and R.A. Powers. Electrochem. Tech., Vol. 5, 535-542, (1967).
- [5] Z. Foroglou. Method for increasing the MnO₂ content of natural manganese dioxide ore. Patent: US 4089928A, (1978).
- [6] Cotton, A., Wikinson, G. *Química Inorgánica Avanzada*. México : Limusa, (1998).
- [7] McKenzie, R. M. The manganese oxides and hydroxides. [ed.] J. B. Dixon y S. B. Weed. *Minerals in soil environments*, pág. 181-193 (1977).
- [8] Ezhil Raj, A.M., Victoria, S.G., Jothy, V.B., Ravidhas, C., Wollschläger, J., Suendorf, M., Neumann, M., Jayachandran, M., Sanjeeviraja, C. Applied Surface Science, Vol. 256, pág. 2920 (2010).
- [9] Fernandez, J., Desai, B., Dalal, K. J. Power Sources , Vol. 15, pág. 209 (1985).
- [10] Bour, W. Acta Crystallogr. B, Vol. 32, pág. 2200 (1976).
- [11] Byström, A. Acta Chem. Scand., Vol. 3, pág. 163 (1949).
- [12]. De Wolf, P. M. Acta Crystallogr., Vol. 12, pág. 341 (1959).
- [13]. McLean, L., Poinsignon, Ch., Amarilla, J., Le Cars, F., Strobel, P. J.Mater. Chem, Vol. 5, pág. 1183 (1995).

- [14]. Volkenshtein, F. *The Electronic Theory of Catalysis on Semiconductors*. New York : Pergamon, (1963).
- [15]. Lahousse, C., Bernier, A., Gaigneaux, E., Ruiz, P., Grange, P., Delmon, B. Third World Congress on Oxidation Catal. pág. 777 (1997).
- [16]. Peluso, A., Sambeth, J., Thomas, H. *React. Kinet. Catal. Lett.* , Vol. 80, pág. 241(2003).
- [17]. Chabre, Y., Pannetier, J. *Prog. Solid State Chem.*, Vol. 23, pág. 1 (1995).
- [18]. Callister, W. D. *Materials Science and Engineering - An Introduction*. 7ma. Ed., Wiley. pág. 95. (2007).
- [19]. Balmer, R. B. *Chimia*, Vol. 35, pág. 53 (1981).
- [20] Dai, J., Li, F. Y., Siow, K. S., Gao, Z. *Electrochimica Acta* , Vol. 45, pág. 2211 (2000).
- [21]. Post, J., Von Dreele, R., Buseck, P. *Crystallogr. B* , pág. 1056 (1982).
- [22]. Post, J. E., Bish, D. L. *Am. Miner.*, Vol. 74, pág. 913 (1989).
- [23]. Thackeray, M., Rossouw, M., Gummow, R., Liles, D., Pearce, K., De Kock, A., David, W., Hull, S. *Electrochim. Acta*, Vol. 38, pág. 1259 (1993).
- [24]. S.W. Donnes G. A. Lawrence, A. J. Swinkels, *Mater. Res. Bull.* 30 859-869. (1995).
- [25]. K. K. Sen Gupta, B. A. Bilkiins, *Carbohydr. Res.* 315 pág. 50-75. (1999).
- [26]. Brock, S., Duan, N., Tian, Z., Giraldo, O., Zhou, H., Suib, S. *Chem. Mater.*, Vol. 10, pág. 2619 (1998).
- [27]. Barbero, B. P., Morales, M. M., Garreto, T., Sun Kou, M. R., Picasso, G., Cadús, L. E. *Eliminación de emisiones atmosféricas de COVs por catálisis y adsorción*. 6, pág. 37 (2008).
- [28]. Germain, J.E., Perez, R. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, pág. 4683 (1972).
- [29]. Trawczynski, J., Bielak, B., Mista, W. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 55, pág. 277 (2005).
- [30]. Kanungo, S., Parida, S. *Electrochimica Acta* , Vol. 26 (8), pág. 1147 (1981).

- [31]. Krishnan, V., Suib, S. *Journal of Catalysis*, Vol. 184, pág. 305 (1999).
- [32]. Dhandapani, B., Oyama, S.T. *Chem. Lett.* , pág. 413 (1995).
- [33]. Barrio, I., Legorburu, I., Montes, M., Domínguez, M. I., Centeno, M. A., Odriozola, A. *Catal. Lett.*, Vol. 101, pág. 151 (2005).
- [34]. Atribak, I., Bueno-López, A., Garcia-Garcia, A., Navarro, P., Frias, D., Montes, M. *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 3, pág. 267 (2010).
- [35]. Zener, C. *Phys. Rev.*, Vol. 81, pág. 440 (1951).
- [36]. Ellison, A., Oubridge, J.O.V., Sing, K.S.W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Vol. 166, pág. 1004 (1970).
- [37]. Selwood, P.W. *Adv. Catal.*, Vol. 3, pág. 27 (1951).
- [38]. Parida, K. M., Kanungo, S. B. *Termochem. Acta*, Vol. 64, pág. 131 (1983).
- [39]. Stobbe, E., de Boer, B, Geus, J. *Catal. Today*, Vol. 47, pág. 161 (1999).
- [40]. Shaheen, W., Selim, M. *Thermochim. Acta*, Vol. 332, pág. 117 (1998).
- [41]. Bielanski, A., Haber, J. *Catal. Rev.* , Vol. 19 (1), pág. 1 (1979).
- [42]. Libre, J.M., Barboux, Y., Grzybowska, B., Bonnelle, J.P. *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vols. 20 (3-4), pág. 323 (1971).
- [43]. Buciuman, F. C., Patcas, F., Hahn, T.,. *Chem. Eng. Proc.* , Vol. 38, pág. 563 (1999).
- [44]. Lamaita, L., Peluso, A., Sambeth, J., Thomas, H. *Appl. Catal. B: Environmental*, Vol. 61, pág. 114 (2005).
- [45]. Van de Kleut, D. *Ph. D. Thesis*. Utrecht University (1994).
- [46]. A.P. Malloy, G. J. Browning, S. W. Donne, J. *Colloid Interf. Sci* 285, pág. 623-664 (2005).
- [47]. D. Qu, *Electrochim, Acta* 49 pág. 657-665 (2004).
- [48]. Boullay, P., Hervieu, M., Raveau, B. *J. Solid State Chem.*, Vol. 132, pág. 239 (1997).

- [49]. Juan Miguel Montiel León. Desarrollo de un método de análisis voltamperométrico para la cuantificación de acetaminofén empleando electrodos modificados con polipirrol pag. 9 (2013).
- [50]. S.Z. El Tawil, K.A. El Barawy and A.S. Saba. “High-Grade Manganese Dioxide from low-Grade Ores” (1989).
- [51]. Geoffrey W. Mellors, Glennw, Strongsville Manganese dioxide patent: 4277360 (1981).
- [52]. Zhao Jing, XU Longjun, and XIE Chao “Preparation of chemical manganese dioxide from low-grade rhodochrosite ore, (2013).
- [53]. Wensheng Zhang, Chu yong Cheng Manganese metallurgy review. Part 1: Leaching of ores/chemical manganese dioxide. (2007).
- [54] H. Malankar. S.S. Umare. K. Singh. M. Sharma. “Chemical composition and discharge characteristics of γ -MnO₂ prepared using manganese ore, (2009).
- [55] Guo Huajun, Li Xinhai, Wang Zhixing, Peng Wenjie, Gao Xuan, and Li Huifeng. “Preparation of manganese oxide with high density by decomposition of MnCO₃ and its application to synthesis of LiMn₂O₄ [J]. Journal of power sources. 189, 95-100, (2009).
- [56] Hyung-Sun Kima, Hyun-Joong Kima, Won-I1 Choa, Byung-Won Choa, and Jeh-Beck Jub. “Discharge characteristics of chemically prepared MnO₂ and electrolytic MnO₂ in non-aqueous electrolytes [J]. Journal of Power Sources. 112, 660-664, (2002).
- [57] Youcun Chen. Zhongyu Duan, Yulin Min. Synthesis, Characterization and catalytic property of manganese dioxide with different structures (2011).
- [58] Bjørn Sorensen, Sean Gaal, Eli Ringdalen, Merete Tangstad, Ring Konovov, Oleg Ostrovski. Phase compositions of manganese ores and their change in the process of calcination, (2010).
- [59] Buqui D. Desai, Julio B. Fernandes and V. N. Kamat Dalal. Manganese dioxide- a review of a battery chemical part 11. Solid state and electrochemical properties of manganese dioxide, (1985).

- [60]. F. Pagnanelli, C. Sambenedetto, G. Furlani, F. Veglio. "Preparation and characterization of chemical manganese dioxide: Effect of the operating conditions, (2007).
- [61]. María Földvári. Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice pág. 60 (2011).
- [62]. Sharp JH, Tinsley DM. J Therm Anal 3:43 (1971).
- [63]. Fernandes JB, Desai BD, Dalal VNK. J Power Sources 6:1 (1985).
- [64]. Liu B, Thomas PS, Ray AS, Williams RP. J Therm Anal Calorim 76:115 (2004).
- [65]. Ruetschi P, Grovanoli R. J Electrochem Soc 35:2663 (1988).
- [66]. Lee JA, Newnham CE, Stone FS, Tye FL. L Colloid Interface Sci 45:289 (1973).
- [67]. Rvetschi. Electrochem Soc 131:2737 (1984).
- [68]. R. C. Mackenzie and G. Berggren, Differential Thermal Analysis, Vol. 1, Ch. 9, Academic Press, 1970
- [69]. S. Pavlovlitch, Compt. Rend., 200 (1935)
- [70]. H. F. Mcmurdie and E. Golovato, J. Res. Nat. Bur. Std., 41 145(1958).
- [71]. E. Ya. Rode, Trans. 1st Conf. on Thermal Analysis, Kazan, 1955.
- [72]. Gonzalez C, Gutierrez JI, Gonzales-Velasco JR, Cid A, Arranz A, Arranz JF. J Therm Anal Calorim 52: 985 (1998).
- [73]. Abbas H, Abou-El-Sherbini KS, Askar M, Hashern AM. J Mar Sci Technol 17:351(2001).
- [74]. Scott AB. J Electrochem Soc 107:941. doi:10.1149/1.2427575 (1960).
- [75]. Kozawa A, Powers RA. J Electrochem Soc 113:570 (1966).
- [76]. Vogel AI. A textbook of quantitative Inorganic analysis, 5 th edn. Addison Wesley Longmans, London, P 336 (1989).

- [77]. Kozawa A, Kordesh K (eds). Batteries Vol 1 manganese dioxide, Marcel Dekker, Inc. New York, 389 pp. (1974)
- [78]. Fiedler DA J Solid State Chem 2:315 (1998).
- [79]. Mc Breen. J Electrochim Acta 20:221. doi:10.1016/0013-4686(75)85028-6 (1975).
- [80]. Fiedler DA, Besenhard JO, Fooker MH. J Power Sources 69:157. doi:10.1016/50378.7753(97)02513-5 (1997).
- [81]. Ghaemi M, Gholami A, Moghaddam RB. Electrochim Acta 53:3250. doi: 1016/j.electacta.2007.10.015.
- [82]. W. T Thomsom C.W. Bale, A.D. Pelton. Fact Sage-Facility for the Analysis of Chemical Thermodynamics, User's manual (2010).