



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA

TESIS

Caracterización de un residuo de origen minero y
optimización de los parámetros para la
recuperación máxima de manganeso por
lixiviación ácida

para obtener el grado de

Maestra en Ingeniería en Producción más Limpia

presentada por

Alina Jazmín Pérez Robert

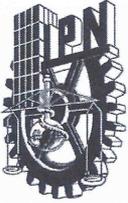
Ante el jurado

Dr. Gabriel Pineda Flores	Presidente
Dra. Violeta Yasmín Mena Cervantes	Secretaria
Dr. Manuel de Atocha Hernández Cortázar	Vocal
M. en C. Ignacio García Sánchez	Vocal
Dr. Jorge Pérez	Vocal



Septiembre, 2015

Acta de revisión



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México D. F. siendo las 10:00 horas del día 24 del mes de septiembre del 2015 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación del CMP+L para examinar la tesis titulada:

Caracterización de un residuo de origen minero y optimización de los parámetros para la recuperación máxima de manganeso por lixiviación ácida

Presentada por el alumno:

Pérez
Apellido paterno

Robert
Apellido materno

Alina Jazmín
Nombre(s)

Con registro:

B	1	3	1	0	8	7
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Ingeniería en Producción más Limpia

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

LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

Dr. Manuel de Atocha Hernández Cortázar

M. en C. Ignacio García Sánchez

Dr. Gabriel Pineda Flores

Dra. Violeta Yasmin Mena Cervantes

Dr. Jorge Pérez

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

Dr. Rogelio Sotelo Boyés



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO MEXICANO PARA LA PRODUCCIÓN MÁS LIMPIA



Carta de cesión de derechos



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la ciudad de México D.F; el día 30 del mes Junio del año 2015, la que suscribe Alina Jazmín Pérez Robert alumna del Programa de Maestría en Producción más Limpia con número de registro B131087, adscrito al Centro Mexicano para la Producción más Limpia , manifiesta que es autora intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del Dr. Manuel de Atocha Hernández Cortázar y el M en C, Ignacio García Sánchez, cede los derechos del trabajo intitulado **Caracterización de un residuo de origen minero y optimización de los parámetros para la recuperación máxima de manganeso por lixiviación ácida**, 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 del autor y directores del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección alinaperezrobert@gmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Alina Jazmín Pérez Robert

Agradecimientos

Agradezco profundamente el apoyo incondicional que me brindó mi familia, Alicia Robert, Miguel Pérez, Alondra Pérez e Inci Medina.

Agradezco a mis asesores de tesis al Dr. Manuel de Atocha Hernández Cortázar, al M. en C. Ignacio García Sánchez y al Dr. Jorge Pérez por sus enseñanzas y apoyo.

Mi agradecimiento para la Ing. María Teresa Zubillaga Álvarez y al Ing. Mario Sandoval Jiménez por sus comentarios que ayudaron a enriquecer este trabajo.

Gracias a la Ing. María de Lourdes Soto Guzmán por los análisis químicos realizados y su experiencia profesional que compartió conmigo.

Agradezco también a las autoridades del Centro Mexicano para la Producción más Limpia por permitirme usar la infraestructura física, y por el respaldo que se me brindó.

Finalmente, quiero agradecer a un grupo de personas que influyeron de manera importante y positiva en mí, desde el principio y durante la realización de este trabajo:

A la Dra. Esther López-Bayghen, a la Dra. Carla Angulo, a la Dra. Leticia Ramírez, a la Dra. Karla Toledo por el apoyo que me brindaron y las enseñanzas,

A mis compañeros de posgrado Artemisa Hernández, Alejandra Escalante, Carlos Vázquez, Estela Pérez gracias por su apreciable compañerismo,

A mis amigos Elisa Hernández, Natali Vital, Pamela Zárate, Quetzalcóatl Duarte, Araceli Mondragón y Nereida Montes por su amistad.

Resumen

En la búsqueda por recuperar el manganeso que se encuentra presente en un residuo de origen minero, se implementó un proceso hidrometalúrgico utilizando reactores por lotes. La lixiviación del manganeso (Mn), hierro (Fe) y magnesio (Mg) fueron estudiados en este trabajo. En una primera etapa, el residuo fue caracterizado por análisis químicos, microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X y por granulometría. El estudio de microscopía electrónica de barrido (MEB) mostró que el Mn, Fe y Mg estaban presentes en diferentes fases mineralógicas. El estudio de difracción de rayos X (DRX) indicó la presencia de compuestos orgánicos, pero estos no fueron identificados por no ser de importancia para este estudio; por otra parte, en la fase inorgánica se encontró que el Mn está formando complejos como la rodocrosita, hausmanita y óxido de manganeso sódico, mientras que el hierro está presente como magnetita. El estudio granulométrico exhibió que el 45 % del residuo tiene un tamaño de partícula menor a 37 μm . Además, el residuo contiene 26 % de Mn, 6 % Fe, 3 % Mg, y otros compuestos que se reportan en este estudio. Las lixivitaciones de Mn, Fe, y Mg se realizaron colocando una masa de residuo en distintas soluciones de ácido sulfúrico y se agitaron durante 2.5 h, que fue el tiempo para alcanzar el equilibrio.

A fin de optimizar el proceso de lixiviación, diferentes parámetros fueron estudiados, tal como la masa del residuo, la concentración de ácido sulfúrico, la temperatura y la relación solución ácida:masa del residuo.

La influencia de la masa de residuo fue estudiada con cantidades de 50 g y 100 g, y se encontró que las diferencias máximas en las eficiencias de lixiviación para el Mn, Fe, y Mg fueron 6.6 %, 2.6 %, y 0.9 % respectivamente. Con base a esto se decidió trabajar con 50 g de residuo, lo que redujo en un 50 % el consumo de reactivos y las emisiones de residuos.

Las concentraciones de ácido sulfúrico/t estudiadas fueron 650, 750 y 800 kg/t. La concentración óptima fue la de 750 kg de ácido sulfúrico/t de residuo, ya que se logró un 80 % de eficiencia lixiviación de Mn, esto a una temperatura de 80 °C y a una relación de solución lixivante:masa de residuo de 2.5:1

También se estudió la influencia de la temperatura desde 25 hasta 80 °C. Se encontró que el aumento en la temperatura influye directamente en la eficiencia de lixiviación de manganeso y hierro. A 80 °C, las máximas eficiencias de lixiviación para Mn y Fe fueron 78.1 % y 52 % respectivamente.

Además, la Influencia de la relación solución ácida:masa de residuo fue estudiada para valores de 2:1, 2.5:1 y 3:1. Se encontró que en el intervalo de 2 a 2.5 la eficiencia de lixiviación del Mn aumentó de 62.7 a 78.1 %. La eficiencia de lixiviación de Fe incrementó desde 1.5 % hasta 60.3 % y la eficiencia de lixiviación del Mg aumentó de 79 % a 103 %

Finalmente, a partir de los resultados se encontró que las condiciones óptimas de lixiviación de manganeso estarían alrededor de una relación de lixiviación 2.5:1, una temperatura de 80 °C y una concentración de 750 kg de H_2SO_4 /toneladas de residuo.

Abstract

In the aim to recover manganese from a process ore waste an hydrometallurgical batch process was implemented. The leaching of manganese (Mn), iron (Fe) and magnesium (Mg) were studied in this work. In a first stage, the waste was characterized by chemical analysis, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and particle size. The chemical analysis showed the waste composition. The scanning electron microscopy (SEM) study showed that Mn, Fe and Mg were present in different mineralogical phases. The X-ray diffraction (XRD) study indicated the presence of possible organic compounds, but they did not were indentified because they are not relevant to this study; however, in the inorganic phase could be observed the Mn forming complexes like the rhodochrosite, hausmannite, sodium manganese oxide, while the iron is present as magnetite. The granulometric study indicated that 44.5 % of the waste has 37 μm particle size. The waste contains 26 % Mn, 6 % Fe, 3 % Mg and other compounds that are reported in this study. The leaches of Mn, Fe and Mg were realized using different quantities of waste in solutions with sulfuric acid and shake them during 2.5 hours, that it was the time required to obtain the equilibrium.

In order to establish the optimal conditions of leaching, different parameters were studied, as the mass of waste, the concentration of sulfuric acid, the temperature and the ratio leaching solution:mass of the waste.

The mass of the waste influence was studied with quantities of 50 g and 100 g, and it was found that the maximum difference in the leaching efficiencies for Mn, Fe and Mg were 6.6 %, 2.6 % and 0.9 %, respectively. It was decided to work with 50 g of waste in order to reduce the reagent consumption by 50 %.

The concentrations of 650, 750 y 800 kg of sulfuric acid/t of waste were studied. The optimal concentration was 750 kg of sulfuric acid/t of waste obtaining 80 % of leaching efficiency, working at 80 °C and a ratio of leaching solution:mass of the waste of 2.5:1.

Temperature influence was studied as well, from 25 to 80 °C. It was found that the increase in the temperature directly influences the leaching efficiency of manganese and iron. The maximum efficiencies leaching of Mn and Fe were 78.1 % and 52 %, respectively, at 80 °C.

The influence of the ratio leaching solution:mass of the waste was studied for values of 2:1, 2.5:1 and 3:1. It was found that in the range of 2 to 2.5 the leaching efficiency of Mn increased from 62.7 to 78.1 %. The leaching efficiency of Fe increased from 1.5 % to 60.3 % and the leaching efficiency of Mg increased from 79 % to 103 %, in the range of 2 to 3, in both cases.

Finally, as conclusion, the optimal conditions of the optimum leaching would be around of a leaching ratio of 2.5:1 at 80°C and a concentration of 750 kg of H_2SO_4 /t of waste.

Contenido

Acta de revisión.....	1
Carta de cesión de derechos.....	2
Agradecimientos.....	3
Resumen.....	4
Abstract	5
Contenido.....	6
Introducción.....	8
Capítulo 1. Antecedentes	11
1.1 Historia del Manganese.....	12
1.2 Generalidades del manganese	12
1.2.1 Propiedades fisicoquímicas del manganese.....	12
1.2.2 Toxicidad del manganese.....	12
1.2.3 Minerales de manganese	15
1.2.4 Usos del manganese	15
1.3 Reservas de manganese	15
1.3.1 Fuentes primarias.....	16
1.3.2 Fuentes secundarias	17
1.4 Producción de manganese.....	17
1.4.1 Producción.....	17
1.4.2 Demanda.....	18
1.5 Obtención de manganese	18
1.6 Obtención de manganese por la empresa	21
1.6.1 Procesamiento del mineral de manganese.....	21
1.6.2 Residuo generado	22
1.7 Caracterización del residuo.....	23
1.7.1 Espectroscopia de Absorción Atómica	23
1.7.2 Espectroscopia de Emisión Óptica-Plasma Acoplado Inductivamente	23
1.7.3 Gravimetría	24
1.7.4 Volumetría	24
1.7.5 Granulometría.....	24
1.7.6 Microscopía Electrónica de Barrido	25

1.7.7	Difracción de Rayos X	25
Capítulo 2.	Materiales y Métodos	26
2.1	Material de laboratorio.....	27
2.2	Reactivos	27
2.3	Metodología	28
2.4	Homogenización del residuo	29
2.5	Métodos de análisis químicos	30
2.6	Métodos de análisis físicos	30
2.6.1	Microscopía Electrónica de Barrido	31
2.6.2	Difracción de Rayos X	31
2.6.3	Granulometría.....	31
2.7	Diseño de experimentos.....	31
2.8	Desarrollo experimental	35
Capítulo 3.	Resultados y Discusión	40
3.1	Caracterización del residuo.....	41
3.1.1	Análisis químicos	41
3.1.2	Granulometría.....	42
3.1.3	Microscopía de Electrónica de Barrido	43
3.1.4	Difracción de Rayos X	46
3.2	Lixiviación ácida	49
3.2.1	Influencia de la masa del residuo	49
3.2.2	Influencia de la filtración	51
3.2.3	Influencia de la concentración de ácido sulfúrico	54
3.2.4	Influencia de la temperatura	57
3.2.5	Influencia de la relación solución lixivante:masa del residuo	59
Conclusiones.....		66
Bibliografía		69
Figuras		76
Tablas		77

Introducción

Como parte de los procesos realizados dentro de la industria minera-metalúrgica se generan residuos generalmente tóxicos, que si no son tratados y dispuestos adecuadamente, pueden ser nocivos para el ambiente; sin embargo, algunos residuos son susceptibles de ser aprovechados pues muchos de estos residuos contienen componentes de interés para la misma industria.

Actualmente en México y el mundo, la implementación de estrategias de producción más limpia en el sector industrial han constituido un reto, pero estas medidas han sido incorporadas paulatinamente en los sectores productivos, lo que conlleva a que las empresas sigan generando grandes cantidades de residuos que ejercen presiones ambientales negativas. Para disminuir estas presiones ambientales, los investigadores buscan procesos más eficientes para darle un valor agregado a los residuos generados, y este fue el objetivo de este trabajo en donde se propuso recuperar el manganeso (Mn) que se encuentra presente en un residuo, cuyas características es un material particulado, mediante un proceso hidrometalúrgico. Este residuo se genera en la etapa de fabricación de nódulos de manganeso, una de las etapas en donde el mineral de manganeso es horneado a altas temperaturas y como resultado se producen óxidos de mineral a la salida de la chimenea en forma de polvos (residuos), los cuales son retenidos en un colector. El residuo que tiene actualmente la empresa asciende en total a 1,500,000 de toneladas y se encuentra dentro de las instalaciones de la minera a la intemperie. Esto es un problema para la empresa debido a que las lluvias podrían lixiviar los metales contenidos en el residuo y contaminar el suelo y mantos acuíferos.

La empresa minera que produce este residuo se dedica a la extracción de mineral de manganeso y producción de ferromanganeso. Un análisis químico realizado al residuo permitió identificar que contiene 26 % de manganeso, 6 % de fierro, 3 % de magnesio, y otros compuestos más que se encuentran en diferentes fases mineralógicas. El manganeso es un metal con alta demanda en la industria metalúrgica porque es usado para conferir dureza al acero. La recuperación de este metal le reportaría a la empresa un beneficio económico aproximado de \$21,375,000,000.00, además de beneficios sociales y ambientales.

Este documento se encuentra dividido principalmente en 3 capítulos. En el primer capítulo se presentan los antecedentes y comprende la historia del manganeso, sus generalidades, reservas, producción nacional y mundial de manganeso, el proceso de obtención del mismo, así como las características del residuo.

En el segundo capítulo se enlistan los materiales y métodos que fueron usados para realizar los experimentos, así como las técnicas de análisis químicos y físicos empleados para caracterizar el residuo; también se menciona el método seleccionado para recuperar el manganeso, así como las condiciones y desarrollo experimentales.

El tercer capítulo de este trabajo enumera los resultados experimentales obtenidos que sirvieron para evaluar la eficiencia de lixiviación del manganeso, hierro y magnesio. Las variables siguientes fueron estudiadas: masa de residuo, filtración, concentración de ácido sulfúrico/tonelada de residuo, temperatura y la relación de solución ácida:masa de residuo.

Finalmente se presentan las conclusiones en donde se señalan los aportes más importantes que se obtuvieron de este estudio.

Objetivo

El objetivo general de este trabajo fue caracterizar el residuo minero y seleccionar los parámetros óptimos que permitieran la máxima recuperación de manganeso presente en un residuo de origen minero utilizando un proceso de lixiviación ácida.

Los objetivos particulares para el desarrollo de este trabajo fueron:

- Analizar el residuo minero por la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica.
- Analizar el residuo minero por la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica-Plasma Acoplado Inductivamente.
- Analizar el residuo minero por la técnica de volumetría.
- Analizar el residuo por la técnica de gravimetría.
- Analizar el residuo minero por la técnica de granulometría.
- Analizar el residuo minero por la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido.
- Analizar el residuo minero por la técnica de Difracción de Rayos X.
- Estudiar la influencia de la masa del residuo en la disolución de manganeso.
- Estudiar la influencia de la filtración en la disolución de manganeso.
- Estudiar la influencia de la concentración de ácido sulfúrico en la disolución de manganeso.
- Estudiar la influencia de la temperatura en la disolución de manganeso.
- Estudiar la influencia de la relación solución ácida:masa de residuo en la disolución de manganeso.

- Proponer una función multivariable para determinar la influencia de las variables en la disolución de manganeso.

Justificación

Derivado del proceso de producción de ferromanganeso realizado por una empresa minero-metalúrgica ubicada en el estado de Hidalgo, México, se ha generado un subproducto con características de polvo fino color café oscuro con un alto contenido de manganeso; este residuo fue estimado recientemente en 1,500,000 toneladas. Los análisis químicos practicados al residuo mostraron que el porcentaje de manganeso presente en el residuo es de 26 % y, considerando la dimensión del residuo, la empresa consideró de interés la recuperación de este elemento. El manganeso es un insumo altamente demandado en la industria metalúrgica usado principalmente para conferir dureza al acero. El beneficio económico calculado por recuperar el manganeso es de aproximadamente \$ 21,375,000,000.00 pesos MX. Adicionalmente, la recuperación de manganeso a partir del residuo, representa beneficios ambientales y sociales, razones que llevaron a la empresa a determinar las condiciones óptimas que les permita lograr la máxima recuperación del elemento. El presente trabajo pretende dar respuesta a esta necesidad.



Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Historia del Manganeso

El uso del manganeso se remonta al período paleolítico superior, durante el cual, los hombres ya usaban el dióxido de manganeso como pigmento para realizar pinturas rupestres. Más tarde, en la antigua Grecia, se cree que los espartanos usaban manganeso en sus armas fabricadas de hierro. Se sabe que los egipcios y romanos lo ocupaban para decolorar el vidrio y también para darle color, proceso que sigue vigente. Carl Wilhelm Scheele elucidó el manganeso como elemento químico en 1771 y en 1774 Johan Gottlieb Gahn lo aisló [1].

Al inicio del siglo XIX comenzaron a realizarse pruebas de manganeso en aleaciones para producir acero. Más tarde en 1816 se comprobó que este elemento confería dureza al acero sin afectar su fragilidad. A partir de entonces comenzaron a fabricarse aleaciones con distintas proporciones entre hierro y manganeso, también conocidas como aleaciones de ferromanganeso [1].

1.2 Generalidades del manganeso

1.2.1 Propiedades fisicoquímicas del manganeso

El manganeso es un elemento químico de color grisáceo acerado en estado puro, se representa con el símbolo Mn en la tabla periódica y se ubica en el grupo 7 de metales de transición con un peso atómico de 25 uma. Este metal es un material refractario, oxidable con capacidad de disolución en agua y ácidos. Los números de oxidación más comunes del manganeso son 2^+ , 3^+ , 4^+ y 7^+ y sus isótopos más estables son ^{52}Mn , ^{53}Mn , ^{54}Mn y ^{55}Mn . El manganeso también es un nutriente esencial en las funciones biológicas de los seres humanos, este elemento juega un papel importante en el metabolismo del hierro y es requerido para las funciones cerebrales.

1.2.2 Toxicidad del manganeso

La exposición a niveles elevados de Mn en el cuerpo humano puede causar efectos tóxicos neurológicos, siendo la inhalación, la principal vía de intoxicación adquirida en lugares de trabajo. Dichos efectos causan síntomas como postración/fatigación, sialorrea, cefalea, trastornos del sueño, dolor muscular e hipertensión, coordinación reducida, alucinaciones, irritabilidad mental, cambios en la manera de andar y destacando la enfermedad de Parkinson inducido por Mn, también conocido como *manganismo*. Los principales oficios donde las personas se encuentran sobreexpuestas a polvos de manganeso son los desempeñados por soldadores, fundidores y trabajadores en las

fábricas de baterías secas. Por lo anterior, la Conferencia Gubernamental Americana de Industrias Higienistas de Estados Unidos ha fijado el umbral de valor límite de exposición a manganeso en 0.02 mg/m^3 con respecto a la fracción respiratoria [2].

Otra vía de intoxicación, menos común, es la ingesta de agua y alimentos contaminados con niveles bajos de concentración de Mn, cuyos efectos neurológicos causados por su ingesta crónica aún no son conocidos completamente [2].

En toxicología, existen indicadores generales de toxicidad aguda determinados para cada sustancia como la dosis letal media (DL_{50}) que se refiere a la dosis de una sustancia tóxica a la que se expone una población animal estudiada, por cualquier vía distinta a la inhalación, que causa la muerte al 50 % en un tiempo determinado. La DL_{50} se expresa en mg de sustancia/kg de peso animal. Otro indicador de toxicidad aguda es la concentración letal (CL_{50}) que se refiere a la concentración de una sustancia tóxica en el aire respirado durante un intervalo de tiempo que causa la muerte del 50 % de una población animal estudiada. La CL_{50} se expresa en mg de sustancia/ m^3 de aire. Y por último, los límites inmediatamente peligrosos para la vida o la salud (IDLH) son límites de exposición en el lugar de trabajo que fueron creados para proteger a los trabajadores cuando se encuentran expuestos a sustancias tóxicas durante su trabajo [3].

En la Tabla 1.1 se presentan los valores de DL_{50} y CL_{50} y límites IDLH para las sustancias involucradas en la realización de este trabajo [3].

Tabla 1.1 Dosis letal media y concentración letal media para compuestos de manganeso y ácido sulfúrico [3].

Especie química	Vía de administración	DL₅₀ (mg/kg)	CL₅₀ mg Mn/m³	Referencias
Mn (rata)	oral	9,000	6,300	[4]
MnC ₄ H ₆ O ₄ (rata)	oral	2,940	659	[4]
MnCl ₂ (ratón)	oral	1,715	528	[5]
Mn (humano)		La exposición crónica a 47 mg/m ³ en promedio causa envenenamiento por manganeso, mientras que no ocurrieron casos de este tipo a exposiciones menores a 30 mg/m ³		[6]
Mn (humano)		La exposición crónica a concentraciones promedio de 210 mg/m ³ han sido asociadas con neumonía.		[7]
Mn (humano)		Trabajadores expuestos crónicamente a polvo de manganeso a concentraciones promedio de 20 mg/m ³ mostraron signos de manganismo.		[8]
Mn (animales)		Límites IDLH= 500 mg Mn/m ³		[5]
H ₂ SO ₄ (rata)	oral	2,140	-*	[9]
H ₂ SO ₄ (conejiillo de Indias)	-	-	50 mg/m ³ (8 hrs)	[10]
H ₂ SO ₄ (rata)	-	-	510 mg/m ³ (2 hrs)	[11]
H ₂ SO ₄ (ratón)	-	-	320 mg/m ³ (2 hrs)	[11]
H ₂ SO ₄ (humano)		En exposición de 5-15 min, en algunos voluntarios se encontró una concentración 5 mg/m ³ bastante objetable, mientras que en otros las concentraciones fueron menores.		[10]
H ₂ SO ₄ (humano)		La DL oral ha sido reportada de 135 mg/kg [Nota: Una dosis oral de 135 mg/kg es equivalente a un trabajador expuesto a alrededor de 6,300 mg/m ³ durante 30 min, asumiendo una velocidad de respiración de 50 L/min y 100 % de absorción.]		[12]
H ₂ SO ₄ (humano)		Límites IDLH= 15 mg H ₂ SO ₄ /m ³		[10]

*(-) Sin datos.

1.2.3 Minerales de manganeso

Existen alrededor de 300 tipos de minerales que contienen manganeso en su composición pero solo el 4 % resulta de interés para la industria minera. En la Tabla 1.2 se presentan algunos minerales de interés para esta industria. Los minerales de manganeso denominados de alto grado, presentan un porcentaje mayor a 44 % de manganeso en su composición [13].

Tabla 1.2 Minerales de manganeso de interés industrial.

Nombre	Fórmula química
Pirolusita	MnO_2
Braunita	Mn_2O_3
Manganita	$Mn_2O_3 \cdot H_2O$
Hausmanita	Mn_3O_4
Rodocrosita	$MnCO_3$
Franklinita	$(Fe, Mn, Zn)O$
Psilomelana	BaO, K_2O, H_2O

1.2.4 Usos del manganeso

Desde la antigüedad hasta la actualidad los usos del manganeso han sido varios, a continuación se mencionan algunos. En el ámbito de la salud, se considera un oligoelemento necesario en la dieta de los seres vivos, pues participa como componente estructural de moléculas, como las enzimas superóxido dismutasa de manganeso (Mn-SOD), y la Mn-catalasa. En la industria química, tiene distintas aplicaciones. Este metal de transición participa como ingrediente en aditivos para motores de autos; el dióxido de manganeso se emplea como pigmento para fabricar pinturas, fabricación de pilas secas y sus derivados son usados para oxidar otros compuestos. Y en la industria metalúrgica, se emplea para producir aluminio resistente, en cierto grado, a la corrosión y principalmente se usa como agente endurecedor en las aleaciones para producir acero [1].

1.3 Reservas de manganeso

El manganeso es uno de los minerales presentes en mayor cantidad en la naturaleza. El manganeso se encuentra en el puesto número 12 en la lista de los elementos más abundantes en la corteza terrestre [1].

1.3.1 Fuentes primarias

▪ Mundo

Antiguamente, Ghana e India fueron los principales países proveedores de manganeso en el mundo, actualmente exportan cantidades limitadas de este mineral de medio grado o bajo grado. A principios del siglo XX la Comunidad de Estados Independientes (organización supranacional compuesta por 10 de las 15 repúblicas soviéticas: Armenia, Azerbaiyán, Bielorrusia, Kazajistán, Kirguistán, Moldavia, Rusia, Tayikistán, Uzbekistán) se mantuvo como el mayor proveedor de este elemento, actualmente tiene reservas de mineral de bajo grado destinadas para uso comercial, su exportación es limitada. China posee una gran cantidad de pequeños depósitos de mineral de manganeso distribuidos en su extensión territorial, sin embargo, el mineral de manganeso es de bajo grado[13].

Actualmente las principales fuentes de manganeso provienen de U.S.S.R. (Unión de Repúblicas Socialistas Soviéticas: Armenia, Azerbaiyán, Bielorrusia, Estonia, Georgia, Kazajistán, Kirguistán, Letonia, Lituania, Moldavia, Rusia, Tayikistán, Turkmenistán, Ucrania y Uzbekistán), Brasil, Sudáfrica, Australia, Gabón e India. Rusia y Sudáfrica producen cerca del 85 % de pirolusita en el mundo [13].

▪ México

Las minas de manganeso del distrito de Molango están localizadas al noreste del estado de Hidalgo. Estas minas son actualmente la mayor fuente de manganeso conocida en Norteamérica. El distrito ha sido estudiado por el U.S. Geological Survey en cooperación con la Compañía Minera Autlán y la University of Cincinnati [14].

▪ Océanos

Este metal también se encuentra en los fondos oceánicos en forma de nódulos o concreciones de ferro-manganeso que comúnmente contienen de 30 - 36 % de Mn. Dichos nódulos se han encontrado en ambos Océanos Atlántico y Pacífico, pero principalmente en el Océano Pacífico [15]. Estos nódulos se han encontrado en ambos Océanos Atlántico y Pacífico, pero principalmente en el Océano Pacífico. Aunque los intereses en los nódulos provenientes de las profundidades del océano son níquel, cobre y cobalto, las grandes cantidades de manganeso también pueden ser de futura importancia. Como resultado, muchos trabajos de investigación se han dedicado a la recuperación no solo de níquel, cobre y cobalto sino también manganeso [13].

1.3.2 Fuentes secundarias

Los materiales que contienen manganeso como las baterías y electrodos gastados, catalizadores usados, chatarra de acero, lodos residuales y escoria son fuentes secundarias de manganeso [13].

La separación y recuperación de manganeso a partir de soluciones es crucial para hacer el proceso económicamente viable. Los efluentes industriales que contienen una cantidad sustancial de manganeso son una fuente potencial de este elemento [13].

1.4 Producción de manganeso

La producción del manganeso es de gran importancia, pues es el cuarto metal más usado a nivel mundial, después del hierro, aluminio y cobre.

1.4.1 Producción

El mineral extraído en México se destina principalmente para uso interno y el sector minero-metalúrgico contribuye con el 4,9 % del PIB nacional. El Servicio Geológico Mexicano [16] es el organismo encargado del monitoreo de la producción minera en México. En la Tabla 1.3 se presentan las estadísticas de la producción la producción anual total del manganeso.

Tabla 1.3 Producción anual de manganeso en México [16].

Año	Volumen anual (toneladas)	Valor anual (millones de pesos mexicanos)
2004	135,893	180.87
2005	132,872	277.44
2006	124,417	195.58
2007	152,446	216.13
2008	169,908	1,007.00
2009	118,578	370.26
2010	174,761	730.54
2011	170,935	518.53
2012	188,294	537.79
2013	211,559	645.20

1.4.2 Demanda

La demanda de manganeso ha crecido rápidamente en el mundo, lo que ha incentivado al desarrollo de nuevos procesos para la recuperación eficiente de manganeso, sobre todo a partir de minerales de baja ley y otras fuentes secundarias [13]

La demanda creciente de productos que contienen manganeso, los minerales de bajo grado de manganeso (< 44 %), los nódulos de manganeso en el océano y las fuentes secundarias de manganeso, los cuales no pueden ser económicamente procesados por procesos convencionales de pirometalurgia o pre-pirotreatamientos, se vuelven fuentes importantes de manganeso [13]

El crecimiento rápido de la demanda de manganeso proviene de la industria metalúrgica, principalmente de la producción de aluminio y acero. También procesos como la producción de dióxido de manganeso electrolítico (EMD) y dióxido de manganeso químico (CMD) requieren de este elemento para la fabricación de baterías primarias y secundarias. En el año 2002, el uso de EMD en baterías alcalinas excedió las 230,000 toneladas/año con una velocidad anual de crecimiento de 9.6 % entre 1996 y 2002. Se espera que en el futuro el crecimiento del mercado de EMD exceda las velocidades actuales a causa del incremento en la demanda global de baterías usadas en el área de comunicaciones móviles. Un amplio rango de productos nuevos como baterías de teléfonos móviles desechables podrían crecer hasta 8 % al año [13].

Productos de consumo eléctricamente alimentados como cámaras, relojes y juegos sofisticados constituyen también un área de crecimiento robusto. Se espera un crecimiento extra en la demanda de EMD por el mercado de las baterías recargables como baterías de ion litio-manganeso para reemplazar las baterías de cobalto por ser más baratas y por ser una opción más ambientalmente amigable [13].

1.5 Obtención de manganeso

La obtención de manganeso proviene del procesamiento metalúrgico de fuentes primarias o de fuentes secundarias.

- **Fuentes primarias**

Las fuentes primarias se refieren a los minerales de manganeso, valorados por su contenido de manganeso en alto grado (> 44 %) y bajo grado (< 44 %), y a los nódulos sustraídos de las profundidades de los océanos, que además de contener entre 30 – 36 % de Mn contienen otros metales como níquel (Ni) y cobalto (Co).

▪ **Fuentes secundarias**

Estas fuentes provienen de desechos inorgánicos que contengan manganeso tales como baterías, dispositivos electrónicos, pedacería de ferroaleaciones viejas, etc.

Zhang y Cheng [13] revisaron una serie de procesos metalúrgicos para obtener manganeso a partir de distintas fuentes. A continuación se resumen en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4 Procesos de obtención de manganeso a partir de distintas fuentes [13].

Proceso	Fuente	Referencias
Manganeso piro-metalúrgico	Primaria, mineral de Mn grado metalúrgico	[17]
Manganeso piro-hidrometalúrgico	Primaria, mineral de Mn de bajo grado y nódulos de Mn marino que contengan Ni, Co y Cu y sus óxidos.	[18], [19], [20], [21], [22], [23], [24]
Lixiviación reductiva con solución Fe ²⁺	Primaria, mineral de Mn, limos de Mn	[25], [26], [27], [28]
Lixiviación reductiva con dióxido de azufre o soluciones de sulfito	Primaria, nódulos de Mn, minerales de óxido de Mn de bajo grado	[29], [30], [31]; [32], [33], [34], [35], [36], [37], [38], [39]; [40], [41], [42], [43], [44]
Lixiviación reductiva con reductores orgánicos	Primaria, mineral manganífero que contengan Mn tetravalente	[45], [46], [48], [49], [50], [51], [52], [53]
Lixiviación bio-reductiva	Primaria, mineral manganíferos	[42], [54], [55], [56],
Lixiviación electro-reductiva	Primaria, minerales Mn	[57]
Lixiviación simultánea de óxido de Mn (IV) y minerales de sulfuro	Primaria, óxido de Mn y minerales de sulfuro	[58], [59], [60], [61]; [62], [63], [64], [65]
Lixiviación con peróxido de oxígeno	Primaria, dióxido de Mn	[66]
Lixiviación con solución de ácido clorhídrico	Primaria, minerales Mn	[67]
Lixiviación con soluciones de dióxido de nitrógeno y ácido nítrico	Primaria, minerales Mn, plata (Ag)	[68], [69]

Tabla 1.5 (Continuación)

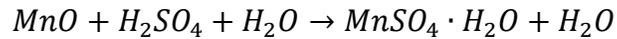
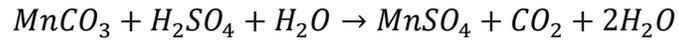
Proceso	Fuente	Referencias
Lixiviación ácida de carbonato de Mn (II) y minerales de silicato y escorias	Primaria, carbonato de Mn (II) y minerales de silicatos	[70], [71], [72], [73]
Lixiviación con dióxido de azufre	Primaria, nódulos de Mn con óxidos de Mn, Ni y Co	[74], [75], [76], [77], [78], [79], [80], [81], [82]
Lixiviación con FeSO ₄	Primaria, nodules de Mn	[83], [84], [85]
Lixiviación con dióxido de nitrógeno y ácido nítrico	Primaria, nódulos de Mn	[86],
Lixiviación con solución amoniacal con iones de Cu (I)	Primaria, nódulo de Mn	[87]
Tratamiento de heterogenita	Primaria, heterogenita con significantes cantidades de Mn	[88], [89], [90],
Tratamiento de residuos de baterías	Secundario, residuos de baterías	[91], [92], [93], [94]
Tratamiento de una matriz de lodos con Mn y escoria	Lodos de lixiviación con Mn y escoria	[95], [96], [97], [98]

Considerando los procesos anteriores, podrían ser aplicables al residuo estudiado aquellos que requieran como materia prima una fuente primaria de obtención de manganeso, específicamente minerales de Mn, óxidos de Mn, mineral manganífero y carbonato de Mn, los procesos se encuentran sombreados en la tabla anterior.

Sin embargo, debido a que no es el objetivo principal de este trabajo diseñar un nuevo proceso de obtención de Mn a partir de una fuente, se continuó con la implementación realizada en el CMP+L de un proceso de lixiviación ácida usando una solución de ácido sulfúrico como diluyente del manganeso presente en el residuo minero.

El proceso de lixiviación ácida para disolver manganeso a partir de carbonato de Mn ha sido estudiado por Arsent'ev et al., 1992, Das et al., 1978, 1979, Comba et al., 1991 y más recientemente por Chao et al., 2013. El trabajo realizado por Chao et al., 2013 es el más similar, de los anteriores, al presentado aquí, pues usa minerales de Mn de una mina ubicada en China y su método de lixiviación de Mn es mediante lixiviación ácida con ácido sulfúrico.

El residuo estudiado, debido a su origen mineral, podría contener carbonato de manganeso ó rodocrosita ($MnCO_3$), y óxidos de manganeso (MnO), por lo cual se esperan las siguientes reacciones durante el proceso de lixiviación ácida:



1.6 Obtención de manganeso por la empresa

El objeto de estudio de este trabajo fue un residuo rico en manganeso generado por una empresa minera mexicana. La empresa pertenece al giro minero-metalúrgico y tiene una Unidad Minera ubicada en Molango, Hidalgo, donde se localiza uno de los diez yacimientos de mineral de manganeso más grandes del mundo. De manera general, el mineral de manganeso es extraído de la mina (fuente primaria) y procesado por la unidad minera para proveer directamente a la industria del acero o para ser usado como materia prima en la producción de ferroaleaciones.

1.6.1 Procesamiento del mineral de manganeso

En la Figura 1.1 se pueden observar las seis etapas que comprende el procesamiento del mineral de manganeso en la Unidad Minera desde la extracción en la mina hasta la obtención del producto final. En la primera etapa, el mineral de manganeso es extraído directamente de la mina; en la segunda etapa, el mineral extraído es triturado mediante quebradoras para reducir el tamaño de partícula; en la tercera etapa, el mineral triturado pasa a un horno rotatorio para oxidar el mineral y al mismo tiempo formar nódulos de óxido de manganeso, los cuales son enfriados, en la cuarta etapa; los nódulos de manganeso son procesados para producir ferroaleaciones; en la quinta etapa, las ferroaleaciones son fundidas a altas temperaturas, y finalmente, en la sexta etapa, el producto fundido se somete a un proceso de refinación. Después esta etapa el producto es comercializado.

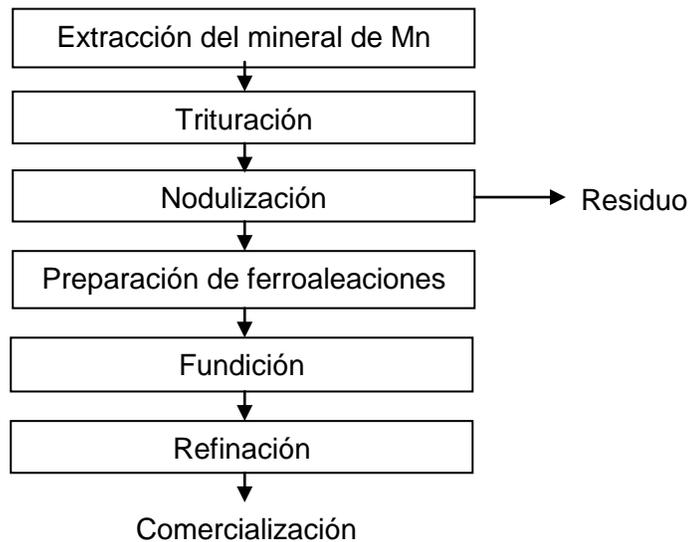


Figura 1.1 Procesamiento del mineral de manganeso por la empresa.

1.6.2 Residuo generado

En la etapa de nodulización, el mineral de manganeso previamente triturado pasa a un horno a altas temperaturas para producir nódulos de manganeso, y como subproducto se generan óxidos de mineral en forma de polvo, los cuales, son retenidos a la salida en un colector de polvos. La empresa actualmente cuenta con 1,500,000 toneladas de polvo de chimenea.

De acuerdo con análisis químicos realizados en este trabajo se sabe que el residuo contiene aproximadamente 26 % de manganeso, en el capítulo 3 de resultados se abordará con detalle. Este residuo es similar en su naturaleza fisicoquímica a un mineral de manganeso de bajo grado, lo cual hace factible su tratamiento hidrometalúrgico. La Figura 1.2 es una fotografía panorámica de las instalaciones de la unidad minera y mediante un trazado elíptico se muestra la ubicación del residuo mineral de manganeso.



Figura 1.2 Fotografía panorámica de las instalaciones de la Unidad Minera en el municipio de Molango, Hidalgo. El trazado elíptico muestra la localización del residuo

1.7 Caracterización del residuo

La caracterización del residuo se llevó a cabo mediante las técnicas de análisis químico por vía húmeda, granulometría, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X.

1.7.1 Espectroscopia de Absorción Atómica

La espectroscopia de absorción atómica (EAA) es una técnica química cuantitativa que permite determinar la concentración de metales presentes en una solución. Se basa en la Ley de Lambert-Beer. Consiste en promover los electrones de átomos a niveles más altos de orbitales por un instante mediante la absorción de una cierta cantidad de energía cuando la solución a analizar es asperjada sobre una llama. La cantidad de energía obedece a una transición de electrones de un elemento específico.

1.7.2 Espectroscopia de Emisión Óptica-Plasma Acoplado Inductivamente

Esta técnica, también conocida como ICP-OES permite cuantificar muchos elementos químicos a niveles de traza y ultratrazo a partir del análisis en muestras en solución acuosa.

La muestra se conduce por una bomba peristáltica a una cámara de nebulización para transformarla a aerosol por intervención del gas argón. Este aerosol se lleva a una zona de ionización, donde se crea un plasma a partir de un flujo de gas de argón en un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta 8000 K. Los iones al regresar a su estado fundamental emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. La radiación percibida pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. A continuación un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones relacionando ésta con la concentración de cada elemento en la muestra.

1.7.3 Gravimetría

La gravimetría se refiere a una técnica analítica cuantitativa empleada que determina la masa de un analito pesando la masa de un producto. Esta técnica es antigua pero actualmente se sigue usando por su confiabilidad en los resultados. En los métodos de precipitación, los analitos de la solución se separan mediante la formación de un compuesto insoluble. Y en los métodos de volatilización, los analitos se separan de la solución mediante destilación o sublimación. La determinación de la masa del analito se determina al finalizar cualquiera de estos métodos considerando el peso del producto inicial y midiendo la pérdida de peso de la muestra.

1.7.4 Volumetría

La volumetría es un método analítico cuantitativo basado en la medición de un volumen de reactivo necesario, de concentración conocida, que reacciona completamente con el analito.

1.7.5 Granulometría

La granulometría es un proceso de separación físico que sirve para separar una muestra sólida particulada en los distintos tamaños de partícula que la componen. Este proceso se lleva a cabo haciendo pasar la muestra a través de cribas o mallas que están en función de la apertura del poro nominal.

1.7.6 Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía electrónica de barrido (MEB) es una técnica cuantitativa y cualitativa que permite el análisis microestructural de objetos sólidos. Las interacciones que existen cuando el haz de electrones, emitido por el microscopio, incide sobre la muestra permiten conocer información sobre la composición de la muestra, topografía, cristalografía, potencial eléctrico, campo magnético local, entre otros.

1.7.7 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DR-X) es una técnica de laboratorio cualitativa que en la actualidad permite obtener imágenes fieles del aspecto externo e incluso del aspecto interno de estructura de la materia cristalina. Los rayos X interactúan con la materia a través de los electrones que la forman y que se están moviendo a velocidades mucho menores que la de la luz. Cuando la radiación electromagnética X alcanza un electrón cargado éste se convierte en fuente de radiación electromagnética secundaria dispersada, por lo que si se incide un haz de rayos X sobre un cristal, éste choca con los átomos haciendo que los electrones que se encuentren en su trayectoria vibren con una frecuencia idéntica a la de la radiación incidente y actúan como fuentes secundarias de nuevos frentes de onda de rayos X con la misma longitud de onda y frecuencia. Esta técnica provee de una extensa base de resultados estructurales a la química, biología y mineralogía.

Capítulo 2. Materiales y Métodos

En este apartado se presentan los materiales, equipos y reactivos usados para los ensayos de lixiviación ácida de manganeso usando una solución de ácido sulfúrico.

2.1 Material de laboratorio

En la Tabla 2.1 se enlista el material utilizado en la realización de este trabajo.

Tabla 2.1 Material, equipos e instrumentos de laboratorio utilizados.

Material	Matraces Kitasato
	Probetas de vidrio
	Soportes universales
	Embudo de filtración de porcelana
	Papel filtro de poro grueso
	Barras magnéticas
Equipos	Parrillas eléctricas
	Bomba de vacío
Instrumentos	Termómetros
	Cronómetro

2.2 Reactivos

Los reactivos empleados en la experimentación se enlistan en la siguiente tabla.

Tabla 2.2 Reactivos usados en los experimentos.

Sustancia	Marca
Agua corriente	Tomada del grifo
Agua destilada (H ₂ O)	MILLIPORE, resistividad promedio de 1.4 MΩcm a 23 °C ± 1 °C
Ácido sulfúrico concentrado (H ₂ SO ₄)	J. T. BAKER, grado reactivo, pureza 95.0-98.0 %, densidad 1.84

2.3 Metodología

En la Figura 2.1 se presenta el diagrama de bloques general de la metodología seguida en la realización de este trabajo.

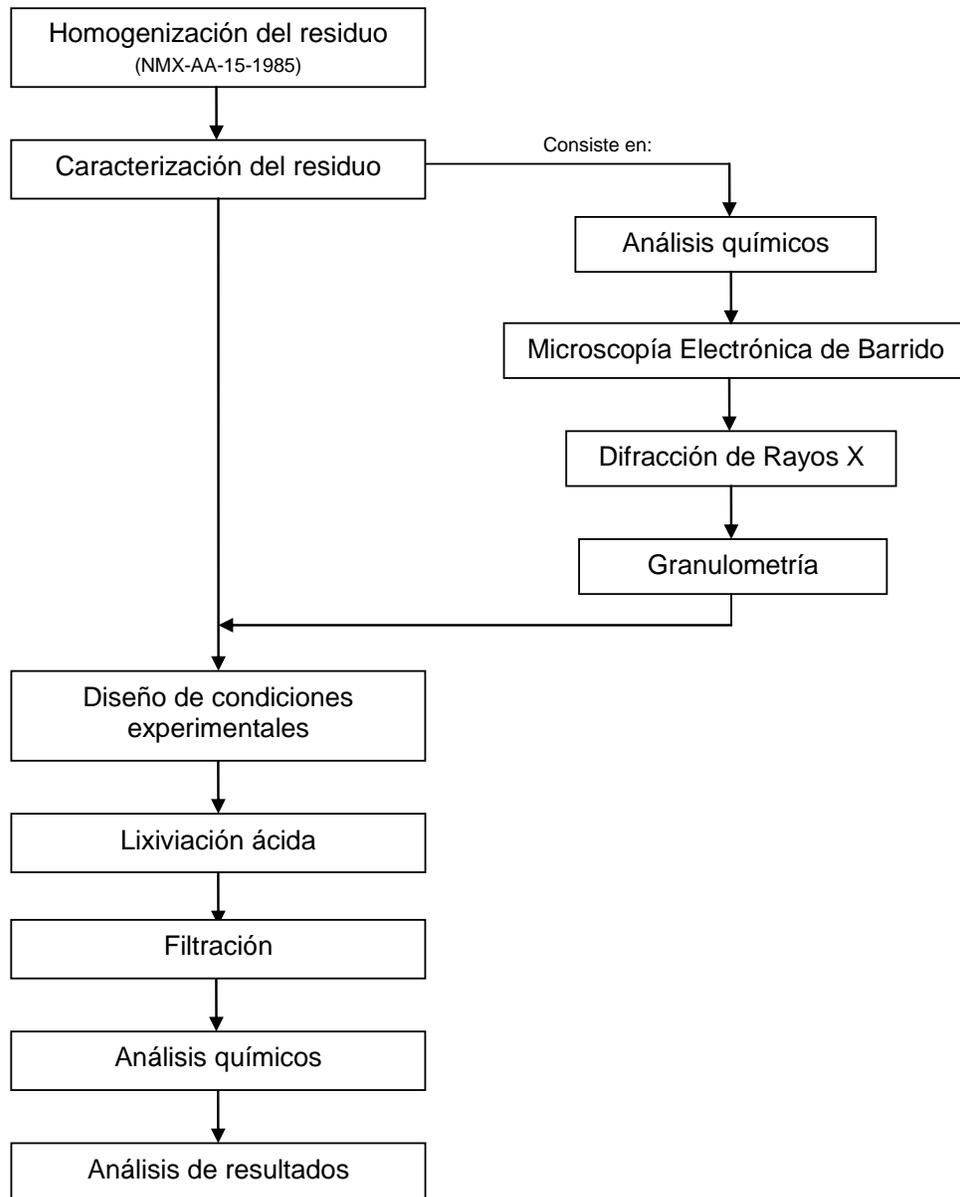


Figura 2.1 Diagrama de bloques de la metodología.

2.4 Homogenización del residuo

En la Figura 2.2 se muestra una imagen del residuo, un polvo fino color café oscuro, utilizado como materia prima para la realización de este trabajo.

La homogenización se realizó tomando una muestra de aproximadamente 100 kg del montículo original ubicado en la Unidad Minera en Molango, ésta muestra fue cuarteada conforme al método establecido en la Norma Oficial mexicana *NOM-AA-15-1985 Protección al Ambiente - Contaminación del Suelo – Residuos Sólidos Municipales - Muestreo - Método de Cuarteo*, cuyo objetivo es poder contar con muestras de tamaño menor representativas de la composición original homogénea del residuo para fines de manipulación a nivel laboratorio.



Figura 2.2 Muestra del residuo mineral de manganeso.

2.5 Métodos de análisis químicos

La composición química fue determinada por la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (AA) para determinar manganeso (Mn). También se ocupó la técnica de Espectroscopia de Emisión Óptica-Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) para determinar aluminio (Al), calcio (Ca), hierro (Fe), magnesio (Mg), potasio (K), sodio (Na), fósforo (P) y silicio (Si). Y finalmente se ocuparon las técnicas de Gravimetría para la determinación de azufre (S), y la técnica de Volumetría para la determinación de dióxido de manganeso (MnO₂).

Las mediciones se encontraron dentro del intervalo de los límites de detección especificados para cada equipo, y estos límites se muestran en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3 Límites de detección de elementos por las técnicas de ICP-OES y Espectroscopia de Absorción Atómica.

Técnica	Elemento	Límites de detección
ICP-OES Marca: Perkin-Elmer Modelo: The Analyst S-200	Al	0.1-1 ppb
	Ca	<0.1 ppb
	Fe	<0.1 ppb
	Mg	<0.1 ppb
	K	0.1-1 ppb
	Na	0.1-1 ppb
	P	1-10 ppb
	Si	1-10 ppb
Espectroscopia de Absorción Atómica Marca: Perkin-Elmer Modelo: Optima 2100 DV	Mn	1-10 ppb

2.6 Métodos de análisis físicos

Para la caracterización física de la muestra fueron requeridos los servicios de análisis por Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido realizados por el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN) del Instituto Politécnico Nacional. La técnica de granulometría se realizó en el laboratorio del Centro Mexicano para la Producción más Limpia (CMP+L).

2.6.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Se realizaron mediciones en geometría simétrica de los polvos (0-20) realizando el barrido de 3 a 100 grados con un tamaño de paso de 0.01 y una velocidad de 3 grados/min.

2.6.2 Difracción de Rayos X

Se utilizó un difractómetro RIGAKU modelo Miniflex 600 con un tubo de rayos X con radiación de Cu K $_{\alpha}$ ($\lambda= 1.54 \text{ \AA}$) con foco lineal, con 40 kV y 15 mA. En el haz incidente se colocó una rendija Soller con filtro de Níquel y rendija de 0.5 mm. En la óptica difractada se utilizó un detector DTEX ULTRA de alta velocidad para obtener los patrones de difracción de alta calidad en menos tiempo. El software para análisis de resultados fue X'Pert Powder.

2.6.3 Granulometría

En esta última técnica de caracterización del residuo se utilizaron mallas Tyler de acero inoxidable para separar la muestra de acuerdo al tamaño de poro. En la Tabla 2.4 se presentan los tamaños de poro de cada malla.

Tabla 2.4 Mallas tipo Tyler para separación de partículas por tamaño.

Malla	Apertura nominal (μm)
20	841
60	250
100	149
200	74
350	44
400	37

2.7 Diseño de experimentos

El diseño de experimentación se realizó con base en trabajos previos realizados en el CMP+L. El tiempo de contacto del residuo con la solución ácida de lixiviación se mantuvo fija en 2.5 horas, tiempo necesario para alcanzar el equilibrio termodinámico en el proceso, y se mantuvo una velocidad de agitación aproximada de 400 rpm. La Tabla 2.5 muestra las variables de estudio y los valores contemplados.

Tabla 2.5 Variables que fueron estudiadas

	Variable	Valores
x_1	Masa de residuo (g)	50, 100
x_2	Filtración	segundo, tercero
x_3	[H ₂ SO ₄ /residuo] (kg/t)	650 (65 %), 700 (70 %), 750 (75 %), 800 (80 %)
x_4	Temperatura (°C)	25 °C, 60 °C, 80 °C
x_5	Solución ácida (mL):residuo (g)	2:1, 2.5:1, 3:1

Con las variables anteriores se diseñaron 11 experimentos (Tabla 2.6), los cinco primeros experimentos (1a, 1b, 2a, 2b, 3a, 3b, 4a, 4b, 5a, 5b) aparecen dobles en la tabla, no porque se hayan llevado a cabo de manera repetida sino porque de cada experimento se realizaron dos filtrados; el segundo y tercero. El primer filtrado no se considera porque cumple la función de formar la “torta” sobre el propio filtro.

Las celdas coloreadas y enmarcadas en la Tabla 2.6 muestran el arreglo realizado para estudiar la influencia de las variables. Los experimentos que presentan un signo (*) indican que ya se realizaron una ocasión y no es necesario repetirlos, sin embargo los datos se requieren para evaluar la influencia de la variable.

Debido a que los primeros experimentos en llevarse a cabo fueron los correspondientes al estudio de la influencia de la masa, sus resultados permitieron modificar la tabla de diseño de experimentos estandarizando la masa de residuo a 50 g para experimentos posteriores. Esto permite un ahorro en el gasto de reactivos y la generación de desechos ácidos.

Tabla 2.6 Diseño de experimentos.

Experimento	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5
1a	50 g	segundo	75 %	80 °C	2.5:1
2a	100 g	segundo	75 %	80 °C	2.5:1
1a*	50 g	segundo	75 %	80 °C	2.5:1
1b	50 g	tercero	75 %	80 °C	2.5:1
2a*	100 g	segundo	75 %	80 °C	2.5:1
2b	100 g	tercero	75 %	80 °C	2.5:1
3a	50	segundo	65 %	25 °C	2.5:1
3b	50	tercero	65 %	25 °C	2.5:1
4a	50	segundo	75 %	25 °C	2.5:1
4b	50	tercero	75 %	25 °C	2.5:1
5a	50	segundo	80 %	25 °C	2.5:1
5b	50	tercer	80 %	25 °C	2.5:1
3a*	50	segundo	65 %	25 °C	2.5:1
6a	50	segundo	70 %	25 °C	2.5:1
4a*	50	segundo	75 %	25 °C	2.5:1
5a*	50	segundo	80 %	25 °C	2.5:1
7a	50	segundo	65 %	80 °C	2.5:1
1a*	50	segundo	75 %	80 °C	2.5:1
8a	50	segundo	80 %	80 °C	2.5:1
4a*	50	segundo	75 %	25 °C	2.5:1
9a	50	segundo	75 %	60 °C	2.5:1
1a*	50	segundo	75 %	80 °C	2.5:1
10a	50	segundo	75 %	80 °C	2:1
1a*	50	segundo	75 %	80 °C	2.5:1
11a	50	segundo	75 %	80 °C	3:1

(*) Datos que habrán de tomarse del experimento original para estudiar la influencia de una variable.

La Tabla 2.7 muestra las cantidades de los reactivos necesarios para la preparación de soluciones de lixiviación considerando los siguientes cálculos:

Volumen de solución ácida = (masa de residuo) * (relación solución ácida: masa de residuo)

$$\text{Volumen de solución ácida} = (50 \text{ g}) * (2.5)$$

Luego,

$$\text{Masa de H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{kg de H}_2\text{SO}_4}{1 \text{ t de residuo}} * \text{masa de residuo a lixiviar (g)}$$

$$\text{Masa de H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{kg de H}_2\text{SO}_4}{1000 \text{ kg de residuo}} * 50 \text{ g}$$

y,

$$\text{Volumen de H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{Masa de H}_2\text{SO}_4}{\text{densidad del H}_2\text{SO}_4}$$

$$\text{Volumen de H}_2\text{SO}_4 = \frac{\text{Masa de H}_2\text{SO}_4}{1.84 \text{ g/cm}^3}$$

Tabla 2.7 Preparación de soluciones de lixiviación para 50 g de residuo.

Concentración (kg/t residuo)	Relación solución ácida:masa de residuo (mL:g)	Masa de solución ácida (g)	Masa de H ₂ SO ₄ (g)	Masa de H ₂ O (mL)	Volumen de H ₂ SO ₄ (mL)	Volumen de H ₂ O (mL)
650	2:1	100.0	32.5	67.5	17.7	67.5
	2.5:1	125.0	32.5	92.5	17.7	92.5
	3:1	150.0	32.5	117.5	17.7	117.5
700	2:1	100.0	35.0	65.0	19.0	65.0
	2.5:1	125.0	35.0	90.0	19.0	90.0
	3:1	150.0	35.0	115.0	19.0	115.0
750	2:1	100.0	37.5	62.5	20.4	62.5
	2.5:1	125.0	37.5	87.5	20.4	87.5
	3:1	150.0	37.5	112.5	20.4	112.5
800	2:1	100.0	40.0	60.0	21.7	60
	2.5:1	125.0	40.0	85.0	21.7	85
	3:1	150.0	40.0	110.0	21.7	110

2.8 Desarrollo experimental

Una vez que el residuo ha sido cuarteado puede usarse en los experimentos de lixiviación ácida.

1. Lixiviación

El proceso de lixiviación consiste en el montaje dentro de una campana de extracción una parrilla eléctrica sobre la cual se coloca un baño maría y dentro un matraz Erlenmeyer de 500 mL de capacidad asegurado con ayuda de un soporte universal y unas pinzas, a continuación verter la solución ácida junto con un agitador magnético y colocar un tapón para evitar la evaporación ácida. Ajustar la agitación a 400 rpm aproximadamente y calentar a la temperatura de experimentación, monitorear la temperatura del proceso con un rango de ± 2 °C. Enseguida agregar la masa de residuo lentamente e iniciar el tiempo de contacto. Una vez transcurrido el tiempo de contacto retirar (Figura 2.3).

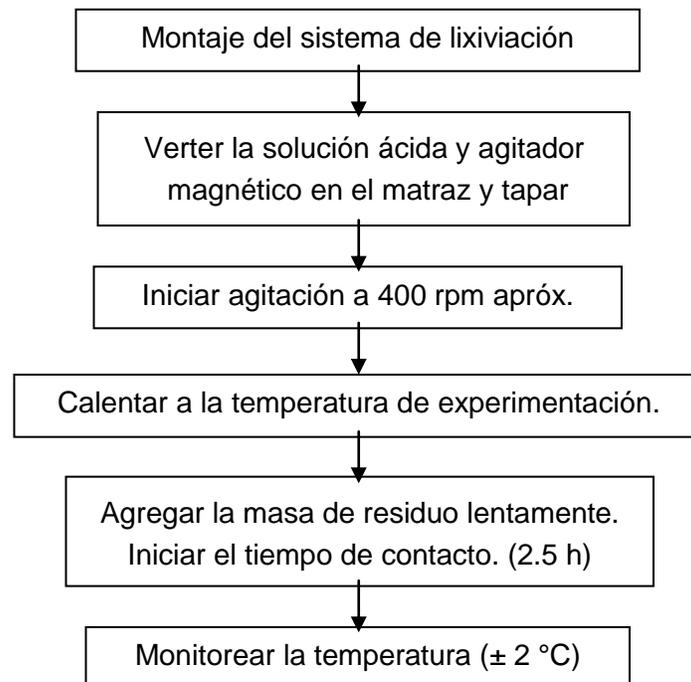


Figura 2.3 Diagrama de bloques del proceso de lixiviación ácida.

2. Filtración

El montaje del sistema de filtración consiste en acoplar un filtro de porcelana de aproximadamente 10 cm de diámetro a un matraz Kitasato de 500 mL de capacidad. En la boquilla del matraz se acopla una manguera conectada a una bomba de vacío. Y por último se coloca una hoja de papel filtro sobre el filtro y se humedece con unas gotas de agua destilada.

Al terminar el tiempo de contacto del residuo con la solución ácida se forma un lodo de lixiviación, dicho lodo debe filtrarse en tres ocasiones consecutivas. La primera filtración sirve para formar la “torta” y aumentar la eficiencia de separación de los sólidos a través del medio filtrante. Es posible que el primer filtrado ó también llamado licor contenga sólidos finos, por lo que, una vez que haya pasado el volumen total del licor a través del filtro debe recuperarse en el matraz Kitasato acoplado originalmente al sistema de filtración. A continuación debe cambiarse el matraz por uno de iguales características limpio y acoplarlo al sistema, el primer licor debe ser vertido sobre el filtro, que contiene la “torta” y recuperar en su totalidad el segundo licor en el matraz acoplado. Después verter en un frasco de vidrio limpio rotulado la mitad del volumen del segundo licor, tapar y reservar. Cambiar de nuevo el matraz por uno limpio y acoplarlo al sistema de filtración y finalmente, filtrar por tercera ocasión el resto del volumen del segundo licor. Almacenar el tercer licor en un frasco limpio rotulado. Enviar los licores a análisis químicos y después realizar el análisis de resultados. Dejar secar la torta y guardar. (Figura 2.4).

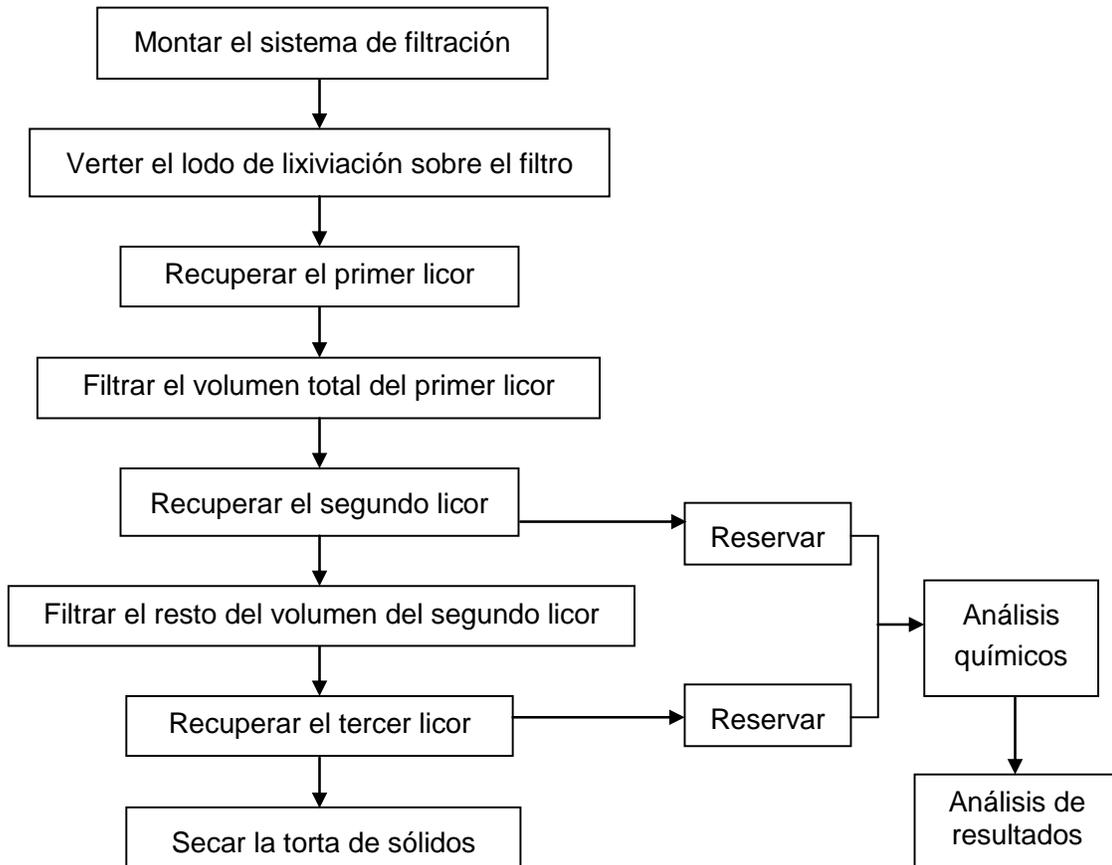


Figura 2.4 Diagrama de bloques del proceso de filtración.

3. Análisis químicos

Como última etapa del desarrollo experimental los licores de lixiviación deben ser analizados químicamente por Absorción Atómica e ICPOES para determinar la presencia de sus componentes. En este trabajo se determinó la presencia de manganeso y adicionalmente hierro y magnesio. Con ello se pretende comparar los perfiles de lixiviación de los tres metales de importancia en la producción de ferroaleaciones.

4. Análisis de resultados

De cada experimento se obtuvo una torta de sólidos y filtrado o licor de lixiviación. A continuación se muestran los cálculos para analizar cada uno. Estos cálculos se aplicaron a todos los resultados de los experimentos de lixiviación para los componentes Mn, Fe y Mg.

Análisis de la torta

La torta únicamente fue separada del filtro y puesta a secar a temperatura ambiente a la intemperie. Una vez seca se almacenó.

La efectividad del proceso de lixiviación se comprobó con cálculo del porcentaje de eficiencia de lixiviación de cada componente (Mn, Fe, Mg) como se muestra a continuación:

El cálculo del componente (X) residual en la torta de filtración se consideró la masa del componente al inicio en el residuo y la masa del componente al final en el licor de lixiviación. La fórmula empleada para calcular el contenido en masa del componente en el residuo al inicio fue, Ecuación 2.1

Ecuación 2.1

$$\text{g de } X_{\text{inicial}} \text{ en el licor} = (50 \text{ g de residuo}) * (\text{fracción másica de X en el residuo})$$

Dado que el análisis químico reportó la presencia de los componentes en unidades de g/L se calculó la masa en gramos de la siguiente manera, Ecuación 2.2:

Ecuación 2.2

$$\text{g de } X_{\text{final}} \text{ en el licor} = \frac{\text{g de X}}{1000 \text{ mL}} * \frac{\text{volumen de solución ácida (mL)}}{1}$$

con los resultados anteriores se puede calcular la masa residual del componente con la Ecuación 2.3:

Ecuación 2.3

$$\text{g de } X_{\text{residual}} \text{ en la torta} = (\text{g de } X_{\text{inicial}} \text{ en el residuo}) - (\text{g de } X_{\text{final}} \text{ en el licor})$$

y, finalmente la Ecuación 2.4 muestra la forma de calcular el porcentaje del componente residual en la torta de filtración:

Ecuación 2.4

$$\% \text{ de X en la torta} = \frac{\text{g de X}_{\text{residual}} \text{ en el licor}}{\text{g de X}_{\text{inicial}} \text{ en el residuo}} * 100 \%$$

Análisis del licor de lixiviación

La fórmula empleada para el cálculo de la eficiencia de lixiviación fue, Ecuación 2.5:

Ecuación 2.5

$$\% \text{ Eficiencia de Lixiviación (EF) de X} = \frac{\text{g de X}_{\text{final}} \text{ en el licor}}{\text{g del componente}_{\text{inicial}} \text{ en el residuo}} * 100 \%$$

Capítulo 3. Resultados y Discusión

3.1 Caracterización del residuo

3.1.1 Análisis químicos

Para realizar este análisis, el residuo fue previamente cuarteado de acuerdo con la *NOM-AA-15-1985*. En la Tabla 3.1 se muestran los porcentajes de los principales componentes del residuo y el método de determinación usado.

Se observa que los componentes Mn, CaO, SiO₂, Fe, Al₂O₃, MnO₂ y Mg están presentes en una cantidad mayor al 3 % en el residuo. En color gris se resaltan los elementos Mn, Fe, Mg determinados de manera total, al encontrarse de manera libre, es decir, que no forman parte de otros complejos, son susceptibles de ser recuperados con mayor facilidad mediante lixiviación ácida. La suma de la fracción másica no es igual 1.0 debido a que solo se consideraron ciertos componentes del residuo.

Tabla 3.1 Composición química del residuo determinada por análisis químicos de laboratorio.

Componentes	Método	Composición (%)	Fracción másica
Mn _{Total}	Espectroscopia de Absorción Atómica	26.16	0.2616
CaO	ICP-OES	7.44	0.0744
SiO ₂	ICP-OES	5.78	0.0578
Fe _{Total}	ICP-OES	5.72	0.0572
Al ₂ O ₃	ICP-OES	4.14	0.0414
MnO ₂	Volumetría	3.43	0.0343
Mg _{Total}	ICP-OES	3.25	0.0325
S _{Total}	Gravimetría	1.89	0.0189
NaO ₂	ICP-OES	0.16	0.0016
K ₂ O	ICP-OES	0.65	0.0065
K _{Total}	ICP-OES	0.54	0.0054
Na _{Total}	ICP-OES	0.12	0.0012
P _{Total}	ICP-OES	0.05	0.0005
Σ	-	59.33	0.5933

3.1.2 Granulometría

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** presenta el análisis de granulometría del residuo. La muestra de residuo cribada fue de 366 g y las mallas usadas fueron tipo Tyler de acero inoxidable.

Se observa que el 44.7 % del residuo presenta un tamaño de partícula menor a 37 μm , este resultado permite suponer que, si fuera reducido el tamaño de partícula de todo el residuo por medios mecánicos, el manganeso que pudiera estar encriptado en partículas y fragmentos de rocas de mayor tamaño quedaría expuesto, lo cual facilitaría su extracción por métodos químicos. Sin embargo, esta opción resultaría económicamente no viable debido al alto gasto energético requerido.

Tabla 3.2 Distribución del tamaño de partícula en función del número de malla.

Malla	Apertura nominal (μm)	% Peso
20	841	8.86
60	250	3.98
100	149	1.95
200	74	16.79
350	44	18.89
400	37	4.83
-400	< 37	44.70
Σ	-	100.00

Continuando con el análisis granulométrico del residuo, la Tabla 3.3 muestra los resultados de los análisis químicos realizados para los distintos tamaños de partícula.

Estos resultados muestran que la distribución de Mn es equitativa para los tamaños de partículas superiores a 400 mallas con un valor promedio de 30.4 %. En el caso del Fe, la distribución varía mínimamente, su valor promedio es 6 %. Con respecto al Mg, la distribución muestra ligeras variaciones con un promedio de 2 %. La distribución del resto de los compuestos también es ligeramente heterogénea. La distribución variada puede deberse a la naturaleza mineral del residuo.

Tabla 3.3 Composición química del residuo en función del tamaño de partícula. Los valores están dados en % peso.

Malla	Mn (%)	Fe (%)	Mg (%)	Ag (%)	MnO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	SiO ₂ (%)
+ 20	31.95	6.37	4.32	0.0004	14.40	3.21	7.02	9.90
+ 60	31.41	6.07	4.04	0.0005	14.06	3.25	7.22	11.14
+ 100	30.22	5.39	2.78	0.0002	5.70	3.63	7.16	11.61
+ 200	31.53	5.42	2.51	0.0012	10.19	3.44	9.44	14.54
+ 325	32.64	6.08	3.01	0.0006	11.32	3.51	7.19	17.14
+ 400	32.14	6.19	3.17	0.0005	9.77	3.36	6.79	14.17
- 400	22.89	6.13	2.45	0.0003	5.80	6.46	6.65	21.47

(+)Se refiere al residuo que se quedó sobre la malla.

(-) Se refiere al residuo que atravesó la malla.

Con base en estudios realizados en el CMP+L en los que se reportan eficiencias de lixiviación ácida de Mn de 80 % usando el residuo en bruto, es decir, que incluye todos los tamaños de partícula y, considerando los resultados de la Tabla 3.3, se justifica el hecho de evitar trabajar con el residuo a tamaños de partícula menores a 400 mallas. Esto debido a que si se lixiviaran 100 g de residuo a dichos tamaños de partícula (< 400 mallas) se recuperarían 18.31 g de Mn, asumiendo una eficiencia de lixiviación del 80 %. Sin embargo, si se lixiviera la misma cantidad de residuo en bruto, cuyo porcentaje de Mn es de 26.16 % de acuerdo al análisis químico, y considerando una eficiencia de lixiviación de 80 % se lograría una recuperación de 20.93 g de Mn, es decir que sólo habría una diferencia de 2.62 % más que lo ideal.

3.1.3 Microscopía de Electrónica de Barrido

La Figura 3.1 presenta el análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) del residuo. Las micrografías muestran distintas composiciones mineralógicas ó fases coloreadas.

Los resultados muestran a) la micrografía monocromática del residuo en bruto en la que se aprecian los distintos tamaños de partícula presentes, b) el esquema de fases del residuo en bruto, en la cual se observan distintas composiciones elementales y c) la micrografía monocromática del residuo en bruto mostrando, además, en color morado la presencia de manganeso en el residuo.

Los elementos identificados en el residuo analizados por la técnica de MEB fueron sodio (Na), magnesio (Mg), aluminio (Al), silicio (Si), molibdeno (Mo), potasio (K), calcio (Ca), manganeso (Mn) y hierro (Fe).

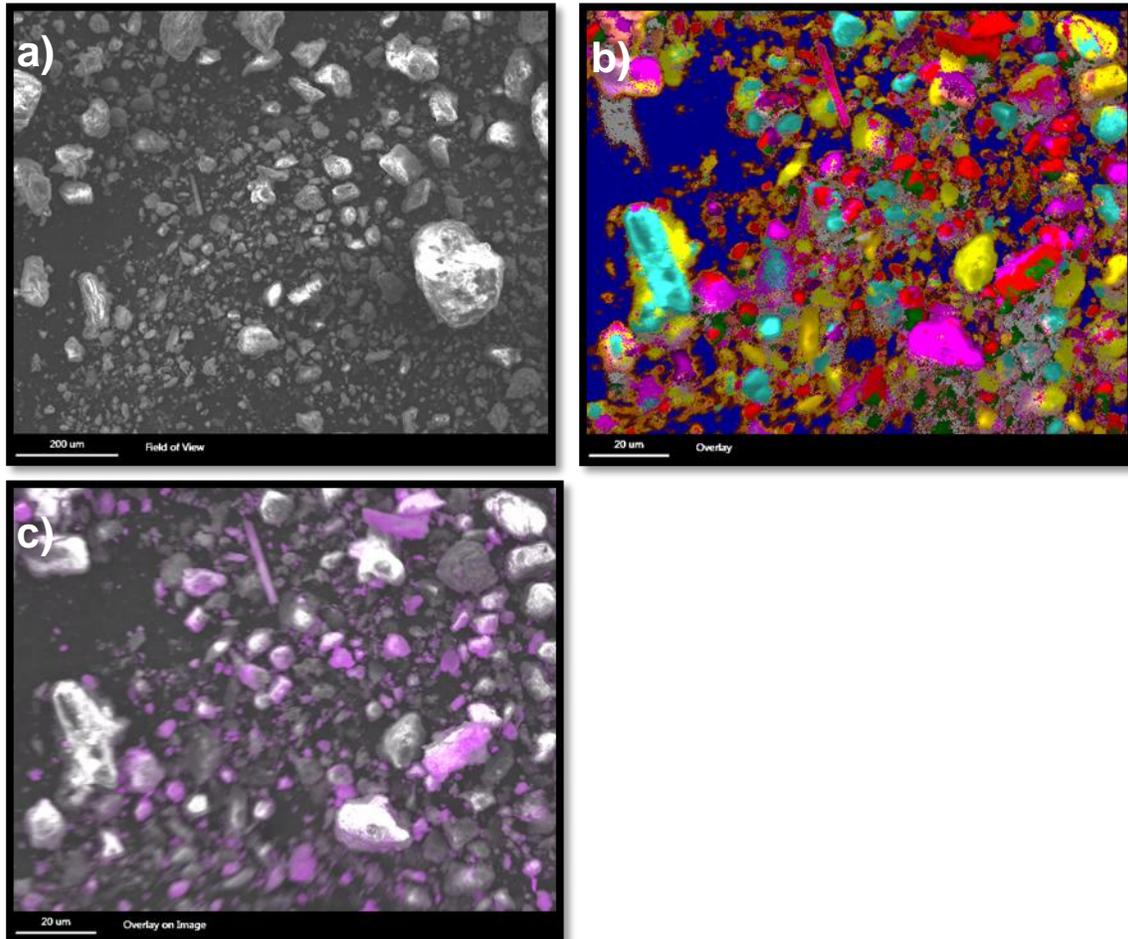


Figura 3.1 Micrografías del residuo en bruto. (a) esquema monocromático. (b) esquema de fases mineralógicas, cada color indica una composición elemental distinta. (c) esquema monocromático que muestra en color magenta la presencia de manganeso.

La Figura 3.2 presenta el espectrograma del residuo en bruto derivado de la técnica de MEB.

El espectrograma está dado en unidades de kiloelectronvoltios (keV) contra la intensidad o número de fotones detectados de cada átomo de cada elemento. Cada uno de los picos está relacionado con la presencia de elementos en el residuo, y en la punta se identifica el nombre del elemento y el nivel energético en el que se encontró. La intensidad detectada es proporcional a la concentración de cada elemento en la muestra, la técnica es semicuantitativa.

Estos resultados evidencian la presencia de Mn que se asocia con los picos que se encuentran entre 6.0 y 6.5 keV. Los picos característicos para el hierro se encuentran entre 0.8 y 6.5 keV. También pueden identificarse otros elementos que no son de interés en este estudio.

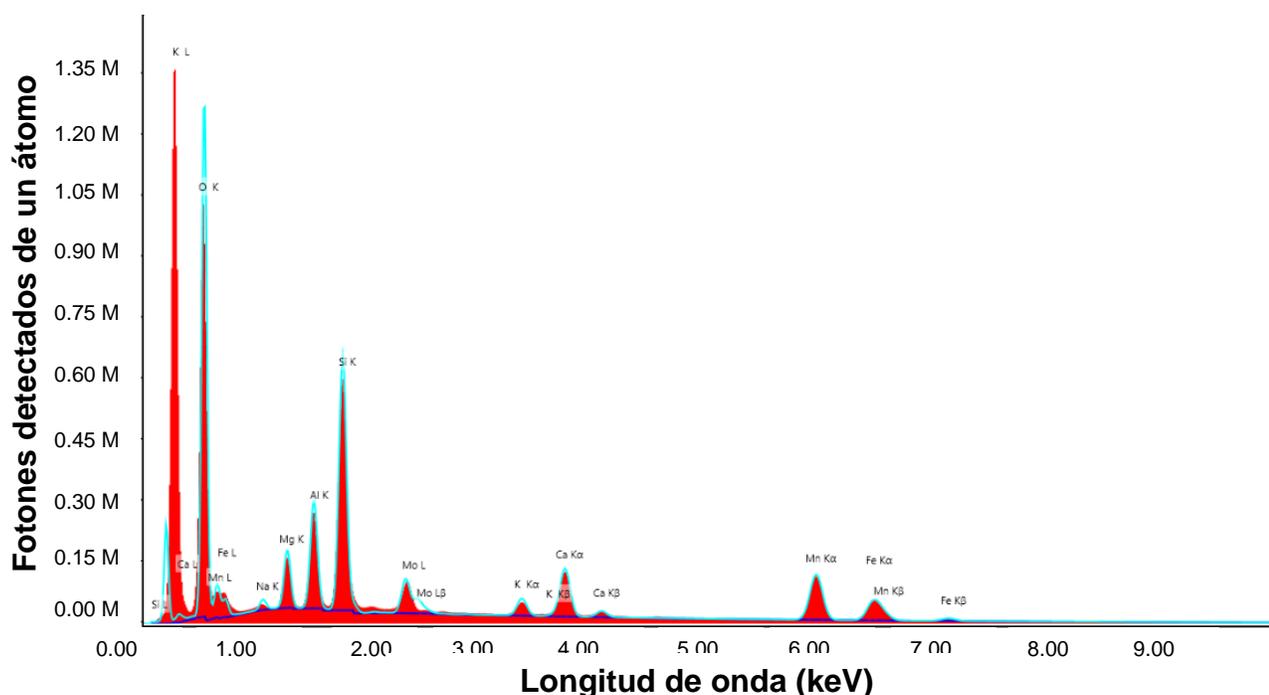


Figura 3.2 Espectrograma del residuo en bruto derivado del análisis por la técnica de MEB.

3.1.4 Difracción de Rayos X

La

Figura 3.3 muestra el difractograma del residuo en bruto por la técnica de DR-X.

El análisis de MEB del residuo sirvió como base para el análisis de DR-X. En el difractograma se detectaron distintas intensidades correspondientes a componentes orgánicos e inorgánicos en el residuo. Del lado izquierdo se puede distinguir una pendiente positiva, trazada con una línea recta de color negro en el intervalo de 0 a 30 con respecto al ángulo 2θ que indica la presencia de compuestos orgánicos, los cuales no son de interés para este trabajo. Enseguida se observa un intervalo “estable” que presenta picos continuos de distintas intensidades, estos picos advierten la presencia de compuestos inorgánicos de interés, y es en esta región en donde se encuentran los compuestos que contienen manganeso. Cabe mencionar que esta técnica no permite identificar con certeza los compuestos orgánicos presentes en este residuo.

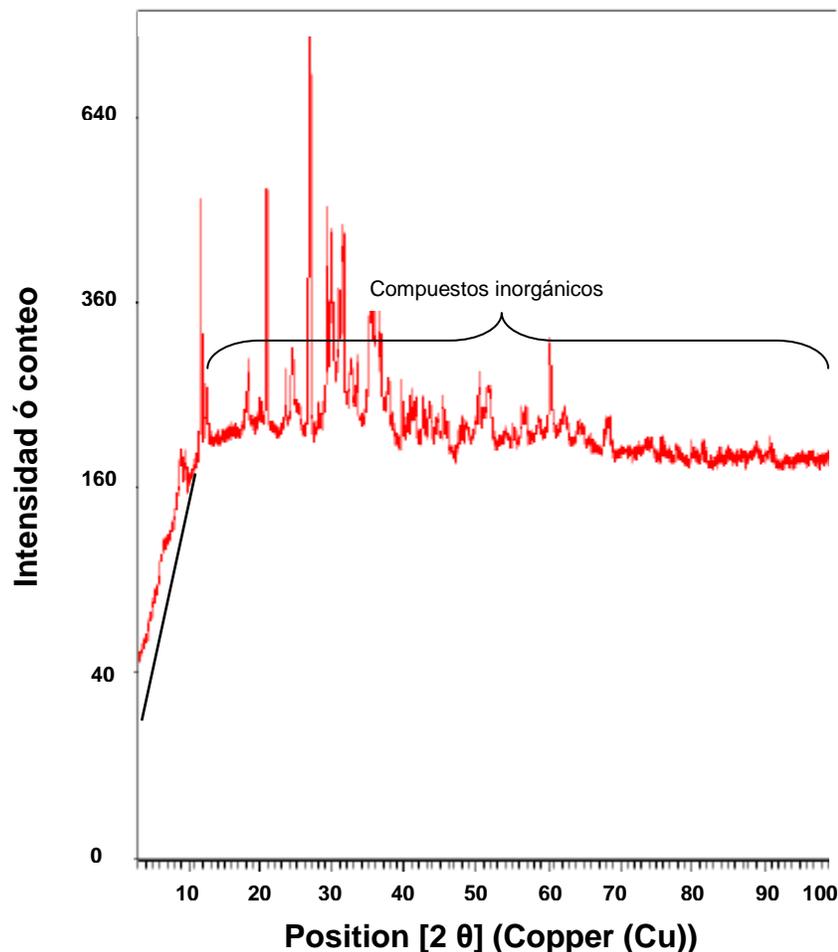


Figura 3.3 Difractograma de Rayos X del residuo.

En la región que corresponde a los compuestos inorgánicos se detectó la posible presencia de Rodocrosita $\text{Mn}(\text{CO}_3)$, Hausmanita u Óxido de Manganeso Mn_3O_4 , Magnetita Fe_3O_4 , Óxido de Manganeso Sódico $\text{Na}_{0.91}\text{MnO}_2$, Óxido de Silicón SiO_2 , Tetrahidroxi-p-Benzoquinona Dihidratada ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Borato de Zinc ($\text{Zn}_4\text{B}_6\text{O}_{13}$) y Molibdeno-Calcio-Aluminio $\text{Al}_{20}\text{CaMo}_2$. Estos difractogramas se presentan en la Figura 3.4.

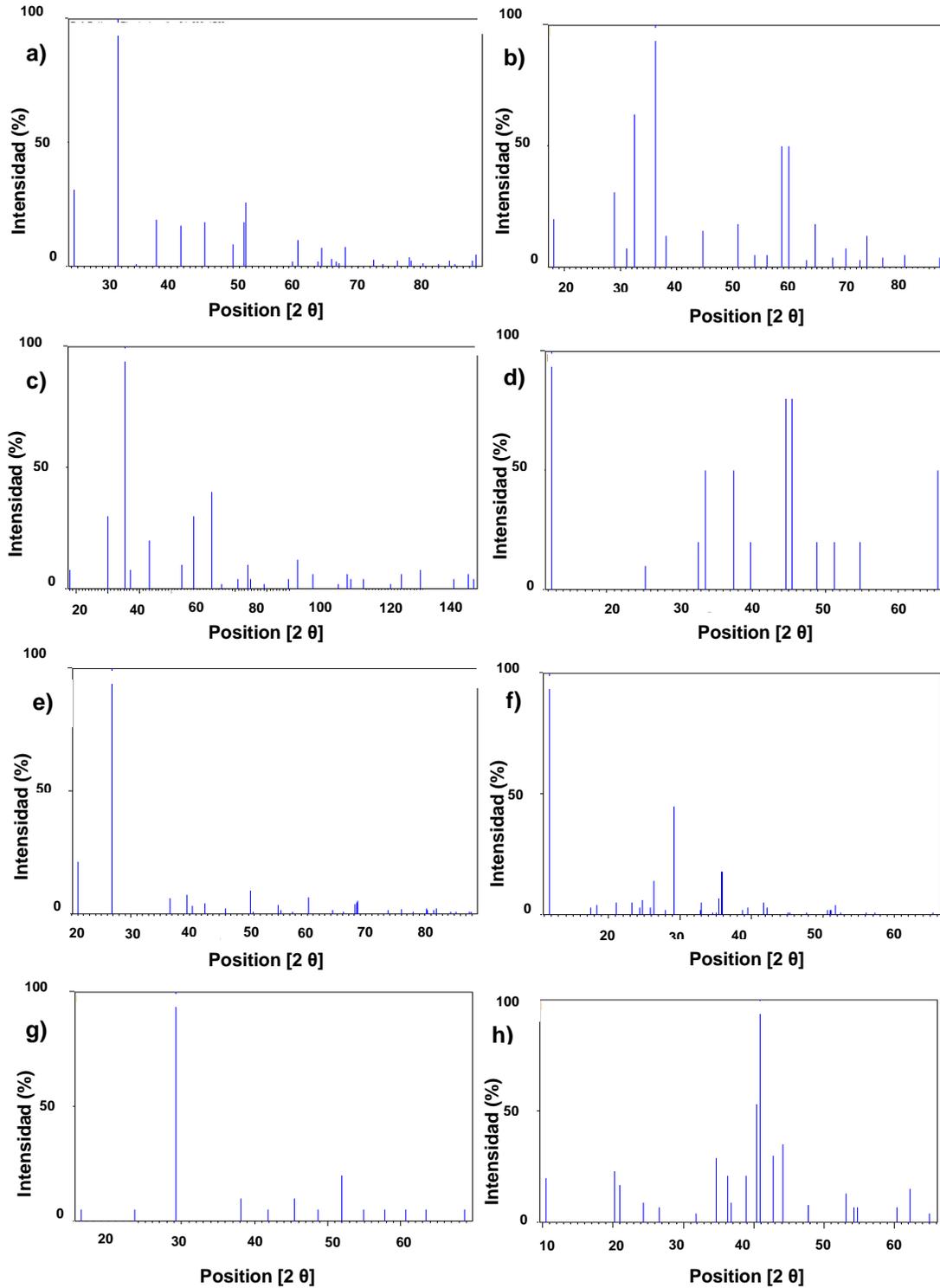


Figura 3.4 Compuestos inorgánicos presentes en el residuo: a) Rodocrosita $Mn(CO_3)$, b) Hausmanita u Óxido de Manganese Mn_3O_4 , c) Magnetita Fe_3O_4 , d) Óxido de Manganese Sódico $Na_{0.91}MnO_2$, e) Óxido de Silicón SiO_2 , f) Tetrahidroxi-p-Benzoquinona Dihidratada $C_6H_4O_6 \cdot 2H_2O$, g) Borato de Zinc $Zn_4B_6O_{13}$ y h) Molibdeno-Calcio-Aluminio $Al_{20}CaMo_2$.

3.2 Lixiviación ácida

De cada experimento se obtuvo una torta de sólidos y un licor de lixiviación. La Figura 3.5 muestra una fotografía de los licores de lixiviación ácida correspondientes a los experimentos 4a, 4b, 5a y 5b, cuyas condiciones pueden revisarse en la tabla de diseño de experimentos presentada en el capítulo 2.



Figura 3.5 De izquierda a derecha, licores de lixiviación ácida 4a, 4b, 5a y 5b.

3.2.1 Influencia de la masa del residuo

El siguiente estudio se realizó usando masas de 50 g y 100 g. Las condiciones fijas fueron segunda filtración, temperatura de 80 °C, concentración de 750 kg de H₂SO₄/t de residuo, relación solución ácida/masa de residuo de 2.5:1 y tiempo de contacto de 2.5 h. La **Tabla 3.4** muestra los resultados de lixiviación ácida usando distintas masas de residuo.

Tabla 3.4 Resultados de lixiviación ácida usando distintas masas de residuo.

Masa de residuo (g)	Mn (g/L)	Fe (g/L)	Mg (g/L)	Volumen de solución ácida (mL)	Mn (% E)*	Fe (% E)	Mg (% E)
50	94,11	14,45	9,83	107,90	78,11	51,97	70,71
100	102,03	15,15	9,95	215,80	84,68	54,49	71,57

*(% E)= porcentaje de Eficiencia de Lixiviación

Los resultados que se presentan en la Figura 3.6 muestran que en el proceso de lixiviación ácida la masa de residuo usado influye en 6.5 % para el Mn y, por el contrario, la influencia es mínima para los casos de Fe y Mg, los cuales presentaron diferencias de 2.5 % y 0.86 %, respectivamente.

Sin embargo, a partir de que la diferencia obtenida para el caso de Mn es menor al 10 %, se seleccionó como parámetro de lixiviación 50 g de residuo. De esta manera el uso de reactivos y los desechos ácidos generados a nivel laboratorio se reducen al doble.

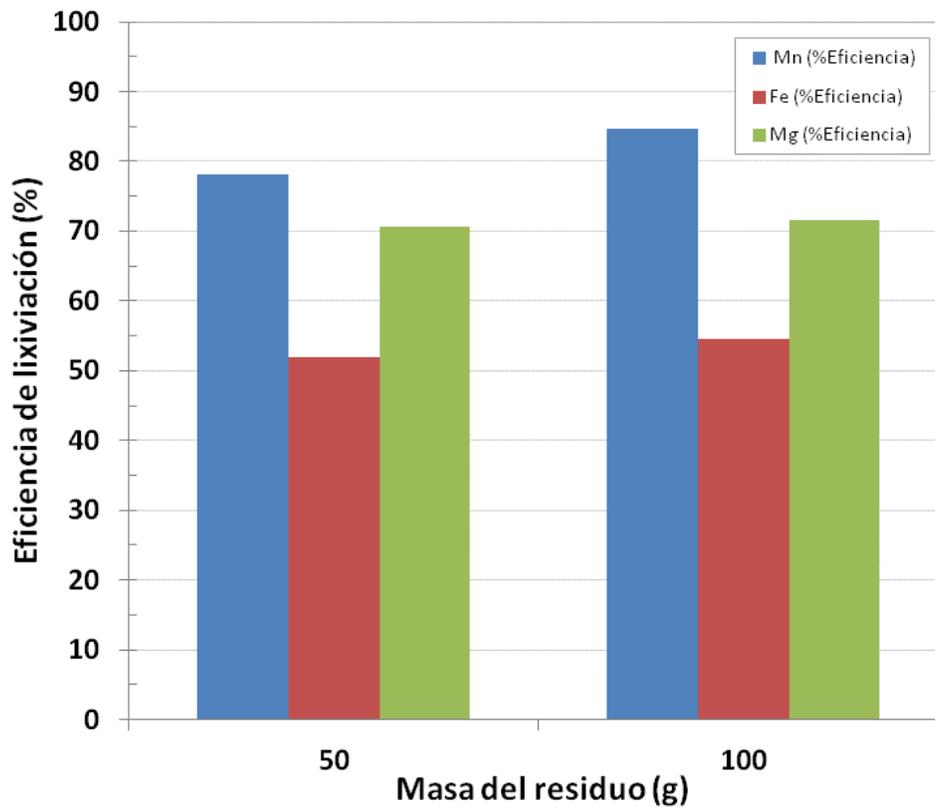


Figura 3.6 Influencia de la masa de residuo sobre la eficiencia de lixiviación del Mn, Fe y Mg. Condiciones experimentales: 50 g y 100 g de residuo, segundo filtrado, temperatura 80 °C, concentración 750 kg de H₂SO₄/t de residuo, relación solución ácida/masa de residuo 2.5:1, tiempo de contacto 2.5 h.

3.2.2 Influencia de la filtración

La influencia de la filtración sobre la eficiencia de lixiviación de los componentes se determinó en base al número de filtraciones de cada experimento. El diseño de experimentos consideró tres filtraciones, porque el residuo contenía el 45 % de polvo fino con tamaño de partícula menor a 37 μm lo que provocaba que estas partículas no se retuvieran en la primera filtración sino hasta la segunda, y para estudiar la influencia se consideró una tercera filtración.

Los experimentos fueron realizados en las siguientes condiciones experimentales: 50 g y 100 g y, además, consideró los resultados de las segundas y terceras filtraciones. Las condiciones fijas fueron temperatura de 80 °C, concentración de 750 kg de H_2SO_4 /t de residuo, relación solución ácida/masa de residuo de 2.5:1 y tiempo de contacto de 2.5 h.

La Tabla 3.5 muestra los resultados de lixiviación ácida usando distintas masas de residuo y distintos filtrados. En ella se observa que de manera general para los tres elementos la eficiencia disminuye en el tercer filtrado. La diferencia en la eficiencia de lixiviación de Mn, entre el segundo y tercer filtrado usando una masa de residuo de 50 g, fue de 1.94 %, y para una masa de 100 g, 4.13 %. Para el Fe, la diferencia en la eficiencia de lixiviación tratándose de una masa de 50 g fue de 1.33 % y, para una masa de residuo de 100 g, 3.88 %. Por último, para el Mg, la diferencia en la eficiencia de lixiviación tratándose de una masa de residuo de 50 g fue de 0.93 % y para una masa de residuo de 100 g, 1.72 %.

Tabla 3.5 Resultados de lixiviación ácida usando distintos filtrados y masas de residuo.

Filtrado	Masa de residuo (g)	Mn (g/L)	Fe (g/L)	Mg (g/L)	Volumen de solución ácida (mL)	Mn (% E)*	Fe (% E)	Mg (% E)
segundo	50	94.11	14.45	9.83	107.90	78.11	51.97	70.71
tercero	50	91.73	14.08	9.70	107.90	76.14	50.64	69.78
segundo	100	102.03	15.15	9.95	215.80	84.68	54.49	71.57
tercero	100	97.05	14.07	9.71	215.80	80.55	50.61	69.85

*(% E)= porcentaje de Eficiencia de Lixiviación

En la **Figura 3.7** se puede observar que tanto la masa de residuo como la filtración no son variables que influyan de manera significativa en la eficiencia de lixiviación ácida de los componentes. Por otro lado, las altas eficiencias de lixiviación del Mn, Fe y Mg pudieron verse favorecidas a causa de la temperatura de operación del proceso de 80 °C.

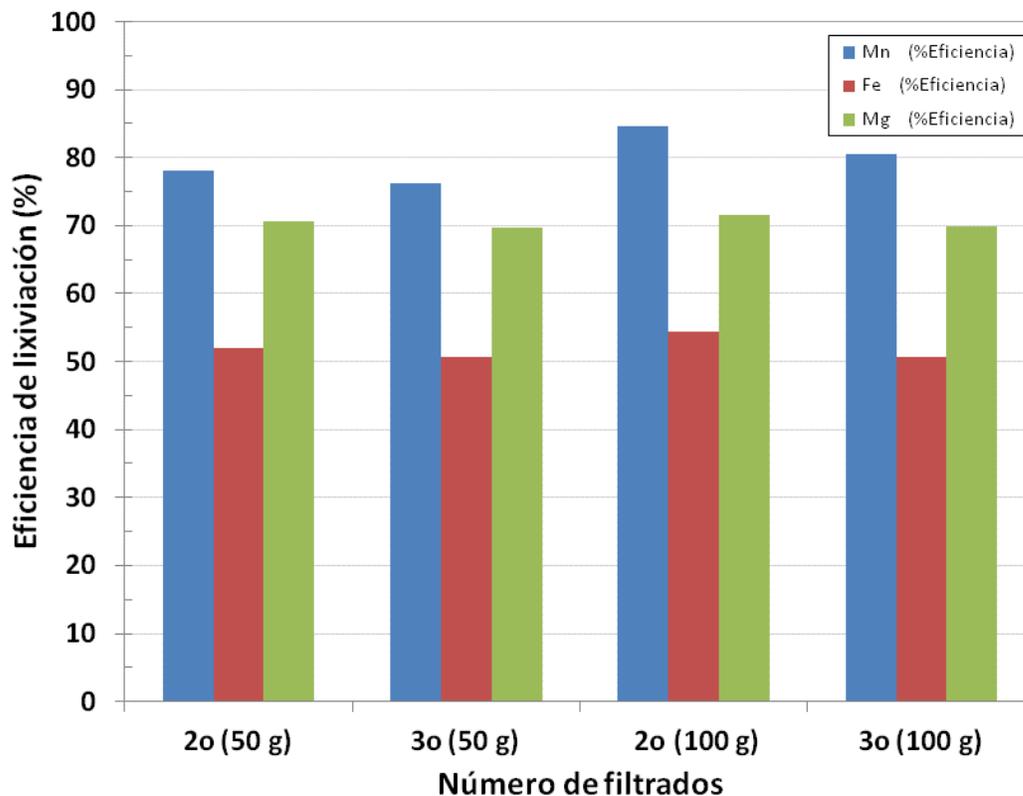


Figura 3.7 Influencia de la filtración sobre la lixiviación del Mn, Fe y Mg. Condiciones experimentales: segunda y tercera filtración, masa de residuo 50 y 100 g, temperatura 80 °C, concentración 750 kg de H₂SO₄/t de residuo, relación solución ácida/masa del residuo 2.5:1, tiempo de contacto 2.5 h.

El siguiente estudio consideró la variación de el número de filtraciones y, además, la variación de la concentración de kg ácido sulfúrico/tonelada de residuo. En esta ocasión la temperatura fue de 25 °C. Las variables fijas fueron masa de residuo de 50 g, relación de solución ácida:masa de residuo de 2.5:1 y un tiempo de contacto de 2.5 h.

La **Tabla 3.6** muestra los resultados de lixiviación ácida de los componentes Mn, Fe y Mg. En ella se puede observar a simple vista que la eficiencia de lixiviación del Mg es superior al Mn y al Fe en todos los casos.

Tabla 3.6 Resultados de lixiviación ácida usando distintos filtrados y diferentes concentraciones de ácido sulfúrico

Filtrado	kg H ₂ SO ₄ /t residuo	Mn (g/L)	Fe (g/L)	Mg (g/L)	Volumen de solución ácida (mL)	Mn (% E)*	Fe (% E)	Mg (% E)
segundo	650	42.46	1.33	6.40	110.20	35.99	4.89	47.02
tercero	650	42.10	1.20	6.05	110.20	35.69	4.41	44.45
segundo	750	54.93	3.63	7.61	107.90	45.59	13.06	54.74
tercero	750	56.06	3.54	7.21	107.90	46.53	12.73	51.86
segundo	800	61.50	4.35	7.56	106.70	50.48	15.47	53.78
tercero	800	62.36	4.30	7.76	106.70	51.18	15.29	55.20

*(% E)= porcentaje de Eficiencia de Lixiviación

La Figura 3.8 presenta la eficiencia de lixiviación contra el número de filtrados para diferentes concentraciones de ácido sulfúrico. Se observa que para el Mn, las diferencias en las eficiencias de lixiviación entre el segundo y tercer filtrado son despreciables, pues son menores a 1 % para las 3 concentraciones. El caso del Fe es similar al del Mn. Y, en el caso de Mg, las diferencias entre el segundo y tercer filtrado corresponden a 2.57 %, 2.88 % y 1.42 % con respecto a las concentraciones 650, 750 y 800 kg H₂SO₄/tonelada de residuo.

Por otro lado, la tendencia de los resultados muestra un incremento en la eficiencia de lixiviación con respecto al incremento en la concentración de ácido sulfúrico. La temperatura de 25 °C también tuvo un efecto sobre los resultados, pues en comparación con el experimento anterior a 80 °C, a una concentración de 750 kg de H₂SO₄/tonelada de residuo, las eficiencias de lixiviación sufrieron una disminución de 32 % para Mn y 29 % para Mg entre el segundo y tercer filtrado, y en el caso de Fe, una disminución de 39 % y 39 %.

Los análisis anteriores dan certidumbre de que el número de filtraciones no influye de manera significativa en la eficiencia de lixiviación de los componentes, pues las variaciones entre un segundo proceso de filtración y un tercer proceso de filtración son menores al 10 %. De manera que en este análisis se selecciona el parámetro segundo

filtrado y se descarta el tercer filtrado. Adicionalmente, ésta medida representa un ahorro en tiempo de experimentación.

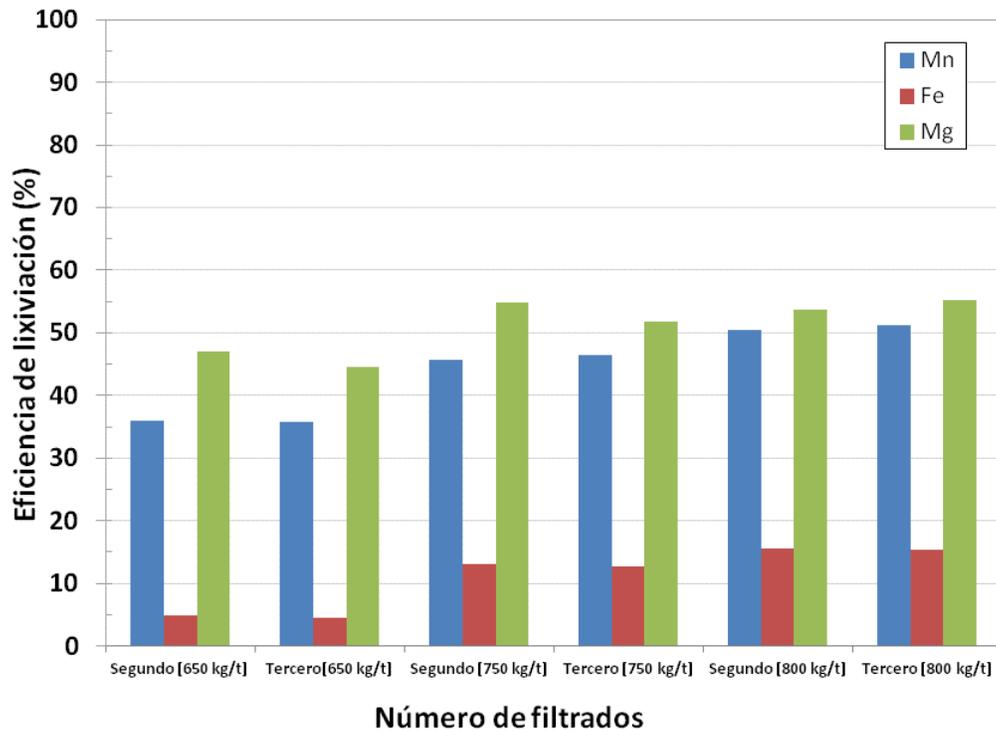


Figura 3.8 Influencia de la filtración sobre la lixiviación del Mn, Fe y Mg. Condiciones experimentales: segunda y tercera filtración, masa de residuo 50 g, temperatura 25 °C, concentraciones de 650, 750 y 800 kg de H₂SO₄/t de residuo, relación solución ácida/masa de residuo 2.5:1, tiempo de contacto 2.5 h.

3.2.3 Influencia de la concentración de ácido sulfúrico

Para este análisis se compararon dos series de experimentos. La primera serie manejó valores de concentración de ácido sulfúrico de 650, 700, 750 y 800 kg de H₂SO₄/t de residuo a una temperatura de proceso de 25 °C. La segunda serie manejó valores de concentración de ácido sulfúrico de 650, 750 y 800 kg de H₂SO₄/t de residuo a una temperatura de proceso de 80 °C. Las condiciones fijas de experimentación fueron masa de residuo de 50 g, relación solución ácida/masa de residuo 2.5:1 y tiempo de contacto 2.5 h. La **Tabla 3.7** muestra los resultados obtenidos.

Tabla 3.7 Resultados de lixiviación ácida usando distintas concentraciones y temperaturas.

kg H ₂ SO ₄ /t residuo	Temp. (°C)	Mn (g/L)	Fe (g/L)	Mg (g/L)	Volumen de solución ácida (mL)	Mn (% E)*	Fe (% E)	Mg (% E)
650	25	42.46	1.33	6.40	110.20	35.99	4.89	47.02
700	25	50.55	2.89	7.02	109	42.38	10.50	51.01
750	25	54.93	3.63	7.61	107.90	45.59	13.06	54.74
800	25	61.50	4.35	7.56	106.70	50.48	15.47	53.78
650	80	59.83	0.001	8.45	110.20	50.72	0.004	62.08
750	80	94.11	14.45	9.83	107.90	78.11	51.97	70.71
800	80	74.88	0.09	10.65	106.70	61.46	0.32	75.76

*(% E)= porcentaje de Eficiencia de Lixiviación

La Figura 3.9 compara las dos series descritas anteriormente. Para los experimentos realizados a una temperatura de 25 °C, las eficiencias de lixiviación de los tres componentes se comportan de manera lineal, es decir, que aumenta con respecto al aumento en la concentración de ácido sulfúrico obteniendo valores de R² de 0.9842 para el Mn, 0.9517 para el Fe y 0.8017 para el Mg. Este comportamiento lineal puede deberse a que las cantidades de minerales que se lixivian son bajas, lo que conlleva a un modelo lineal de disolución entre la eficiencia y la concentración de ácido sulfúrico.

La serie de experimentos realizados a una temperatura de 80 °C mostró un comportamiento lineal sólo para el Mg con una R² de 0.9984, lo cual indica un aumento directamente proporcional con respecto al aumento en la concentración de ácido sulfúrico. Para el caso de Mn y del Mg las eficiencias de lixiviación máximas fueron 78.11 % y 51.97 %, respectivamente a una concentración de 750 kg de H₂SO₄/t de residuo siendo

La diferencia entre las eficiencias de lixiviación a 25 °C y 80 °C para una concentración de 650 kg de H₂SO₄/t de residuo fueron 14.73 % para Mn, 4.88 % para Fe y 15.06 % para Mg. En el caso de una concentración de 750 kg de H₂SO₄/t de residuo, 35.52 % para Mn, 38.91 % para Fe y 15.97 para Mg. Y para el caso de 800 kg de H₂SO₄/t de residuo, 10.98 % Mn, 15.15 para Fe y 21.98 para Mg.

En la Figura 3.9 puede observarse que la mayor eficiencia de lixiviación del compuesto de interés en este trabajo Mn se obtuvo a la concentración de 750 kg de H_2SO_4 /t de residuo; en donde se alcanzó a recuperar el 78.11 % del manganeso que está presente en el residuo a 80 °C. Y además, estas condiciones favorecen la lixiviación de Fe en especial, mientras que el Mg aumenta gradual.

Para concentraciones de ácido sulfúrico mayores a 750 kg/t, la eficiencia de lixiviación disminuye. Esto puede deberse a que, conforme aumenta la concentración del ácido, la solución se vuelve viscosa (se observa un líquido aceitoso) y esto provoca que la fluidez en la interface sólido-líquido sea menor, lo que conlleva a que la velocidad de regeneración del fluido sea lenta alrededor del sólido, y el gradiente de concentración sea menor, provocando así que la lixiviación de los minerales disminuya. Xie, et al. en 2013 [102] obtuvieron resultados parecidos durante el estudio de lixiviación de polvos de fundición de manganeso.

Debido a la máxima eficiencia de recuperación de Mn que se tiene a la concentración de 750 kg de H_2SO_4 /t de residuo, decidimos trabajar en estas condiciones ácidas a una temperatura de 80 °C.

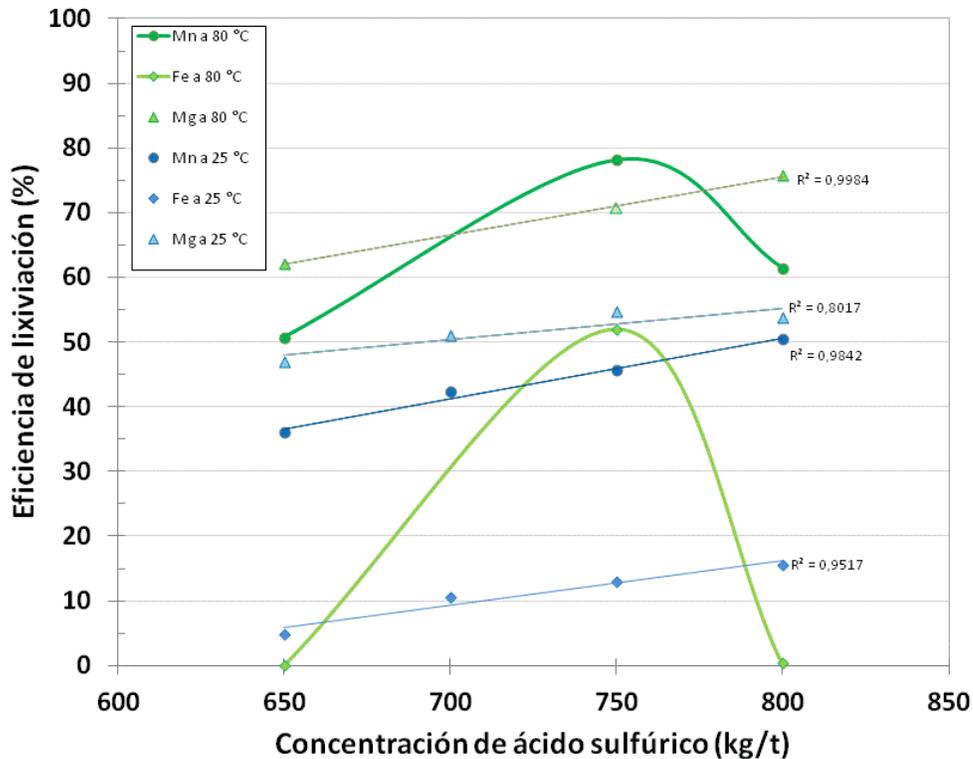


Figura 3.9 Influencia de la concentración de ácido sulfúrico sobre la lixiviación de los elementos. Condiciones experimentales: cantidad de residuo 50 g, temperaturas 25 °C y 80 °C, concentraciones 650, 700, 750 y 800 kg de H₂SO₄/t de residuo, relación solución ácida/masa del residuo 2.5:1, tiempo de contacto 2.5 h.

3.2.4 Influencia de la temperatura

Para evaluar la influencia de la temperatura sobre la eficiencia de lixiviación de los elementos Mn, Fe y Mg se realizaron experimentos a temperaturas de 25 °C, 60 °C y 80 °C. Los experimentos se realizaron manteniendo constante la masa de residuo de 50 g, la concentración de ácido sulfúrico a 750 kg de H₂SO₄/t de residuo, la relación solución ácida/masa de residuo 2.5:1, y un tiempo de contacto 2.5 h. La **Tabla 3.8** muestra los resultados obtenidos de las lixiviaciones ácidas.

Tabla 3.8 Resultados de lixiviación ácida variando las temperaturas de proceso.

Temperatura (°C)	Mn (g/L)	Fe (g/L)	Mg (g/L)	Volumen de solución ácida (mL)	Mn (% E)*	Fe (% E)	Mg (% E)
25	54.93	3.63	7.61	107.90	45.59	13.06	54.74
60	68.08	0.04	10.40	107.90	56.51	0.15	74.81
80	94.11	14.45	9.83	107.90	78.11	51.97	70.71

*(% E)= porcentaje de Eficiencia de Lixiviación

La Figura 3.10 muestra las eficiencias de lixiviación de Mn, Fe y Mg a temperaturas de 25 °C, 60 °C y 80 °C. Como se observa, la lixiviación del Mn aumenta conforme al incremento de la temperatura desde 25 °C hasta 80 °C, obteniendo eficiencias que van desde un 45.59 % hasta 78.11 %. Estos resultados son acordes con trabajos realizados en la recuperación de manganeso a partir de minerales de baja ley o de residuos, en donde han logrado recuperaciones hasta del 98.4% bajo condiciones reductoras conforme al aumento de la temperatura [99]. En lo que respecta a la lixiviación del Fe, la curva de eficiencia de lixiviación presenta un pico negativo intermedio de 0.15 % a una temperatura de 60 °C que enseguida aumenta hasta 51.97 % a 80 °C, mientras que la lixiviación del Mg muestra una tendencia en aumento en los dos primeros puntos, 25 °C y 60 °C, para disminuir en 4.1 % a una temperatura de 80 °C.

El caso de la lixiviación del Fe es controlado por una disolución no reductiva a las temperaturas estudiadas, en donde los iones H_3O^+ reaccionan con los sitios más reactivos de los óxidos de hierro [100].

Este estudio se seleccionó el parámetro de 80 °C para trabajar debido a que el Mn presenta su mayor porcentaje de eficiencia de lixiviación.

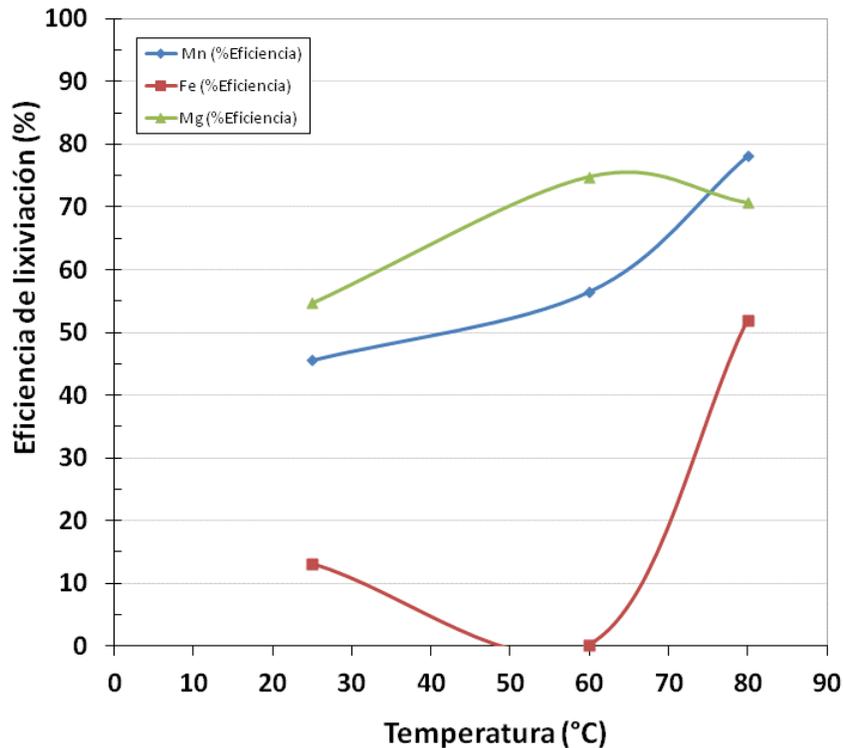


Figura 3.10 Influencia de la temperatura sobre la eficiencia de lixiviación de los elementos. Condiciones experimentales: masa de residuo 50 g, temperaturas: 25 °C, 60 °C y 80 °C, segunda filtración, concentración de 750 kg de H₂SO₄/t de residuo, relación solución ácida:masa del residuo 2.5:1, tiempo de contacto 2.5 h.

3.2.5 Influencia de la relación solución lixiviante:masa del residuo

La influencia de la relación solución lixiviante:masa del residuo sobre la eficiencia de lixiviación de los elementos Mn, Fe y Mg se estudiaron a valores de 2:1, 2.5:1 y 3:1. Los experimentos se realizaron manteniendo constante la masa de residuo de 50 g, la concentración de ácido sulfúrico a 750 kg de H₂SO₄/t de residuo, temperatura de 80 °C y un tiempo de contacto 2.5 h. La **Tabla 3.9** muestra los resultados de lixiviación ácida con respecto a la variación de la relación líquido:sólido de solución ácida:masa de residuo.

Tabla 3.9 Resultados de lixiviación ácida variando la relación líquido:sólido.

Relación solución ácida:masa de residuo	Mn (g/L)	Fe (g/L)	Mg (g/L)	Volumen de solución ácida (mL)	Mn (% E)*	Fe (% E)	Mg (% E)
2:1	98.39	0.52	14.30	82.90	62.74	1.45	79.03
2.5:1	94.11	14.45	9.83	107.90	78.11	51.97	70.71
3:1	72.83	13.62	11.62	132.90	74.45	60.34	102.95

*(% E)= porcentaje de Eficiencia de Lixiviación

En la Figura 3.11 se muestra el comportamiento de las eficiencias de lixiviación de los elementos Mn, Fe y Mg usando distintas relaciones de solución ácida:masa de residuo. En el intervalo de la relación solución ácida:masa de residuo 2:1 a 2.5:1 la eficiencia de lixiviación del Mn aumentó de 62.74 a 78.11 %; sin embargo, la eficiencia de lixiviación disminuye ligeramente en 3.66 % para una relación de 3:1. Esta disminución puede ser atribuida a que en la preparación original de solución ácida de lixiviación, la concentración de ácido sulfúrico disminuye conforme aumenta el volumen de agua con respecto al aumento en la relación, es decir que, una solución ácida con relación 2:1 está más concentrada que una solución ácida con una relación de 3:1, donde el volumen de agua diluyente es mayor, de acuerdo con la tabla de preparación presentada en el capítulo 2. Por lo tanto, la concentración de iones H_3O^+ disminuye y esto reduce la capacidad lixivante de la solución de Mn.

Para el caso de Fe, la tendencia de la eficiencia de lixiviación va en aumento acelerado con respecto al aumento en la relación de solución ácida:masa de residuo entre la relación 2:1 y 2.5:1 presentando una diferencia de 50.522 %, para después presentar un ligero incremento de 8.37 % en la relación 3:1. Esta disolución pudo verse favorecida debido a que a esta temperatura la pérdida de agua de la solución es importante, lo que provoca un aumento del pH de la solución lixivante. Estos resultados son parecidos a los que se reportan en la literatura [101], [102], [36]. En lo que respecta a la eficiencia de lixiviación del Mg, la relación intermedia 2.5:1 presenta un descenso de 8.32 % para enseguida lograr un aumento en la relación 3:1 de 32.24 %. Por lo que ésta última relación favorece la máxima eficiencia de lixiviación de Mg.

Los resultados anteriores muestran que las condiciones óptimas de lixiviación de Mn estarían alrededor de una relación de lixiviación 2.5:1 a una temperatura de 80 °C.

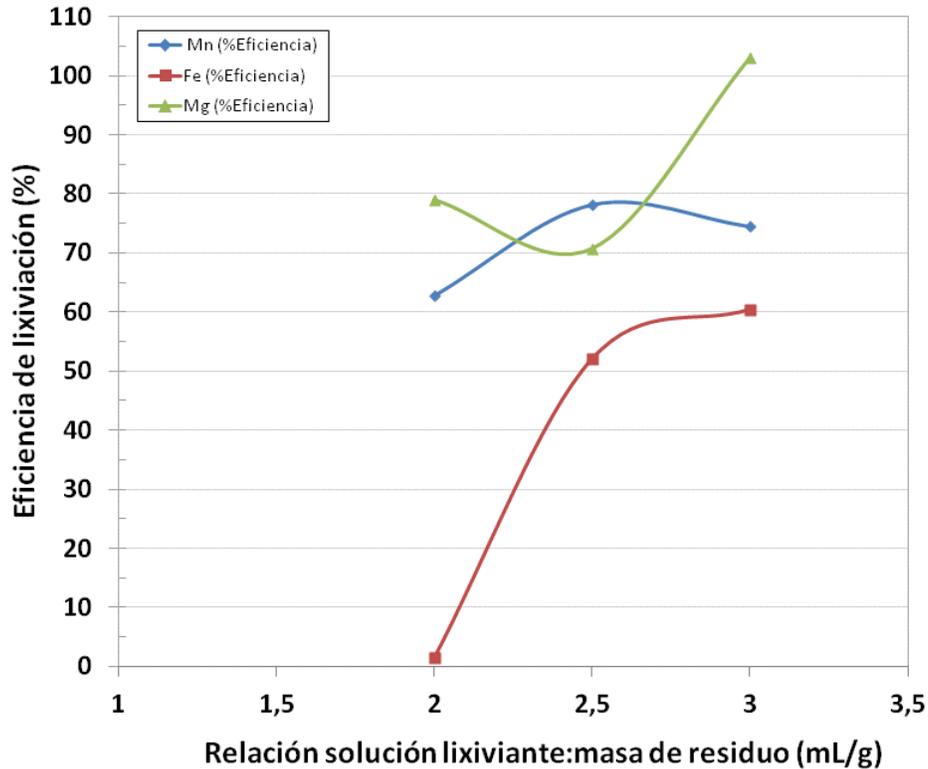


Figura 3.11 Influencia de la relación solución ácida:masa del residuo sobre la eficiencia de lixiviación de los elementos. Condiciones experimentales: relaciones de solución liácida:masa del residuo 2:1, 2.5:1 y 3:1, masa de residuo 50 g, temperatura de 80 °C, concentración de 750 kg de H₂SO₄/t de residuo, tiempo de contacto 2.5 h.

Modelo matemático

Con los resultados presentados se puede proponer una función multivariable,

Ecuación 3.1

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5)$$

Ésta función se adapta a un Modelo de Regresión Lineal Múltiple (MRLM),

Ecuación 3.2

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \dots + \beta_kx_k + 1$$

Donde, Y es la función o variable dependiente, x_i son variables independientes y β_i los coeficientes ó parámetros que miden la influencia de las variables independientes sobre la variable dependiente.

De acuerdo al número de variables consideradas en este trabajo, la Ecuación 3.2 sería,

Ecuación 3.3

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_4x_4 + \beta_5x_5 + 1$$

sustituyendo las variables estudiadas en este trabajo la Ecuación 3.3 se reescribiría,

Ecuación 3.4

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \text{masa de residuo} + \beta_2 \text{filtración} + \beta_3 \text{concentración} \\ + \beta_4 \text{temperatura} + \beta_5 \text{relación} + 1$$

La Ecuación 3.4 permite calcular la eficiencia de lixiviación ácida de manganeso a partir del residuo minero estudiado en este trabajo.

Para resolver el (MRLM), se utilizará una matriz de condiciones experimentales y su ahora conocido valor de eficiencia de lixiviación correspondiente a cada experimento realizado. La **Tabla 3.10** muestra los valores requeridos para resolver el modelo de regresión lineal múltiple.

Tabla 3.10 Matriz de resultados para el cálculo de MRLM.

Experimento	Masa de residuo (g)	Filtración	Concentración (H ₂ SO ₄ /t de residuo)	Temperatura (°C)	Relación solución ácida:masa de residuo	Eficiencia
	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	Y
1a	50	2	75	80	2,5	0,7811
2a	100	2	75	80	2,5	0,8468
1a*	50	2	75	80	2,5	0,7811
1b	50	3	75	80	2,5	0,7614
2a*	100	2	75	80	2,5	0,8468
2b	100	3	75	80	2,5	0,8055
3a	50	2	65	25	2,5	0,3599
3b	50	3	65	25	2,5	0,3569
4a	50	2	75	25	2,5	0,4559
4b	50	3	75	25	2,5	0,4653
5a	50	2	80	25	2,5	0,5048
5b	50	3	80	25	2,5	0,5118
3a*	50	2	65	25	2,5	0,3599
6a	50	3	70	25	2,5	0,4238
4a*	50	2	75	25	2,5	0,4559
5a*	50	3	80	25	2,5	0,5048
7a	50	2	65	80	2,5	0,5072
1a*	50	2	75	80	2,5	0,7811
8a	50	2	80	80	2,5	0,6146
4a*	50	2	75	25	2,5	0,4559
9a	50	2	75	60	2,5	0,5651
1a*	50	2	75	80	2,5	0,7811
10a	50	2	75	80	2,0	0,6274
1a*	50	2	75	80	2,5	0,7811
11a	50	2	75	80	3,0	0,7445

El modelo fue resuelto en el programa Excel del software Microsoft Office obteniéndose los siguientes resultados, Tabla 3.11, Tabla 3.12:

Tabla 3.11 Estadísticas de la regresión lineal múltiple.

Estadísticas de la regresión	
Coeficiente de correlación múltiple	0,95292536
Coeficiente de determinación R ²	0,90806674
R ² ajustado	0,88387378

Tabla 3.12 Coeficientes de las variables.

	Coeficientes
Intercepción	-0,86573933
Variable X 1	0,00226509
Variable X 2	0,00907494
Variable X 3	0,01035247
Variable X 4	0,00477379
Variable X 5	0,1171

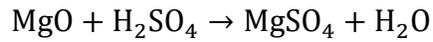
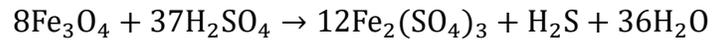
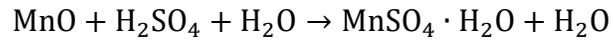
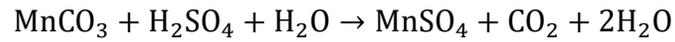
Finalmente, se sustituyen los coeficientes de las variables en la Ecuación 3.5

Ecuación 3.5

$$Y_{Mn} = -0.865 + 0.002x_1 + 0.009x_2 + 0.010x_3 + 0.004x_4 + 0.117x_5 + 1$$

La Ecuación 3.5 indica los coeficientes de la influencia que tienen las variable sobre la función Y. Dicha ecuación corresponde a una función lineal con un valor de R² de 0,90806674 y un coeficiente de correlación múltiple de 0,95292536, la intercepción de la función sobre el eje de las ordenadas tiene un coeficiente de -0,86573933 y, con respecto a los coeficientes de las variables, se obtuvo que la variable más influyente sobre el proceso de lixiviación ácida de manganeso corresponde a la variable x_5 o *relación de solución ácida:masa de residuo* con un coeficiente de 0,1171, lo que la convierte en la variable crítica del proceso.

Durante el proceso de lixiviación ácida de Mn, Fe y Mg se podría esperar que ocurrieran las siguientes reacciones químicas considerando las fases mineralógicas que fueron encontradas y los reactivos utilizados.



Conclusiones

En este trabajo se realizó la caracterización física y química de un residuo de origen minero, el cual sería empleado como materia prima en el proceso de lixiviación ácida de manganeso. El objetivo de este estudio fue identificar los parámetros óptimos que condujeran a la máxima recuperación de manganeso.

Los análisis químicos practicados al residuo se realizaron por las técnicas de Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), Espectroscopia de Emisión Óptica-Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES), volumetría y gravimetría, y los análisis físicos por las técnicas de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de Rayos X (DR-X).

Los resultados del análisis químicos mostraron que el residuo contiene por lo menos 13 componentes, entre los que sobresale el manganeso con una composición de 26.2 %, hierro 5.7 % y el magnesio 3.3 %. Los elementos restantes no fueron analizados durante el proceso por no ser de interés para este estudio.

El análisis de microscopia electrónica de barrido mostró que el Mn, Fe y Mg están presentes en diferentes fases mineralógicas. El análisis de DR-X mostró la presencia de posibles compuestos orgánicos, pero estos no fueron identificados por no ser de importancia para este estudio; sin embargo, en la fase inorgánica pudo observarse que el Mn se encuentra formando complejos como la rodocrosita, hausmanita y óxido de manganeso sódico, mientras que el hierro está presente como magnetita. Además, se realizó una caracterización granulométrica, y se determinó que el 44.5 % del residuo presenta un tamaño de partícula menor a 37 μm , lo cual dificulta el proceso de filtración. El resto está distribuido en tamaños de partícula mayores. A partir de la caracterización del residuo y estudios previos realizados en el CMP+L, se seleccionó trabajar con el residuo heterogéneo, pues reducir el tamaño implicaría un alto consumo de energía cuando este proceso se lleve a escala industrial.

Se estudió la influencia de las variables masa del residuo, filtración, concentración de ácido sulfúrico, temperatura y la relación solución ácida/masa de residuo para seleccionar los valores óptimos de disolución de manganeso.

La influencia de la masa de residuo fue estudiada con cantidades de 50 g y 100 g, donde se encontró que, las diferencias entre las eficiencias de lixiviación de los componentes fueron 6.6 % para Mn, 2.6 % para Fe y 0.9 % para Mg. Al no presentar diferencias mayores a 10 %, se seleccionó trabajar con una masa de 50 g de residuo en los experimentos, lo cual redujo en 50 % el consumo de reactivos y por ende la emisión de desechos.

La Influencia de la filtración mostró que las diferencias en las eficiencias de lixiviación entre el segundo y tercer filtrado de los experimentos fueron menores a 3 %, por lo que las soluciones fueron recolectadas después del segundo filtrado, reduciéndose el tiempo de filtración.

Con respecto a la concentración de ácido sulfúrico, se estudiaron cuatro concentraciones 650, 700, 750 y 800 kg de H_2SO_4 /t de residuo. Se encontró que a una temperatura de 25 °C las eficiencias de lixiviación se comportan de manera lineal para estas concentraciones; sin embargo, a una temperatura de 80 °C, solo la eficiencia de lixiviación del Mg muestra un comportamiento lineal. El Mn y el Fe presentaron un pico considerable de 78.1 % y 51.9 %, respectivamente, a una concentración de 750 kg de H_2SO_4 /t de residuo y 80 °C.

Además, se encontró que la eficiencia de lixiviación disminuyó hasta el 60 % al aumentar la concentración de ácido sulfúrico a 800 kg/t, esto fue debido a que la viscosidad de la solución aumentó, provocando que la velocidad de regeneración del fluido fuera lenta alrededor del sólido, lo que provocó que el gradiente de concentración fuera menor en la interfase sólido-líquido.

También se estudió la influencia de temperatura, variándola desde 25 hasta 80 °C. Se encontró que el aumento en la temperatura favorece la eficiencia de lixiviación del manganeso y hierro. La máxima lixiviación de Mn y Fe fue de 78.1 % y 52 % respectivamente a 80 °C.

Por otra parte, la Influencia de la relación solución ácida/masa de residuo fue estudiada para valores de 2:1, 2.5:1 y 3:1. Se encontró que, en el intervalo de solución ácida:masa de residuo de 2:1 a 2.5:1, la eficiencia de lixiviación del Mn aumentó de 62.7 a 78.1 %; sin embargo, la eficiencia de lixiviación disminuye a 3.7 % para relaciones mayores a 2.5:1. En lo que respecta a la eficiencia de lixiviación del Fe, se incrementa desde 1.45 % hasta 60.3 % conforme aumenta la relación líquido:sólido desde 2:1 a 3:1.

También se propuso una función multivariable que adoptó el Modelo de Regresión Múltiple, el cual permite conocer los coeficientes de las variables independientes que influyen sobre la eficiencia de lixiviación de un componente, en este caso, el manganeso.

Finalmente, a partir de los resultados podemos inferir que las condiciones óptimas de lixiviación de Mn serían a una concentración de 750 kg de H_2SO_4 /t de residuo, una temperatura de 80 °C y una relación de lixiviación 2.5:1.

Recomendaciones

A partir del trabajo desarrollado y la experiencia que se tuvo en el laboratorio, yo recomendaría lo siguiente:

- Usar equipo de protección personal (bata cerrada, zapato cerrado, guantes, lentes de seguridad y mascarilla ó equipo de protección respiratoria) durante toda experimentación y especialmente cuando se manejen soluciones ácidas.
- Realizar toda experimentación dentro de la campana de extracción. Procurar un ambiente ventilado en el laboratorio.
- Recolectar los desechos líquidos y sólidos generados en los experimentos y depositarlos en contenedores especialmente asignados para desechos ácidos en el laboratorio.
- Consultar la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuo para la disposición de los residuos.
- Consultar la Norma Oficial Mexicana *NOM-055-SEMARNAT-2003* que establece los requisitos que deben reunir los sitios que se destinarán para un confinamiento controlado de residuos peligrosos previamente estabilizados.
- Consultar la Norma Oficial Mexicana *NOM-052-SEMARNAT-2005* que establece las características, el procedimiento de identificación, clasificación y los listados de los residuos peligrosos.
- Consultar la Norma Oficial Mexicana *NOM-157-SEMARNAT-2009* que establece los elementos y procedimientos para instrumentar planes de manejo de residuos mineros.
- Consultar la Norma Oficial Mexicana *NOM-159-SEMARNAT-2011* que establece los requisitos de protección ambiental de los sistemas de lixiviación de cobre.

Perspectivas

Este trabajo abarca hasta la disolución del manganeso en una solución ácida a nivel laboratorio, bajo condiciones de equilibrio. Recomendaríamos que se realicen estudios cinéticos para que con esta información se diseñe el reactor.

Bibliografía

- [1] Instituto Internacional del Manganeso. <http://www.manganese.org> Consulta: 19/12/2013.
- [2] Michalke Bernhard and Fernsebner Katharina (2014). New insights into manganese toxicity and speciation. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, **28**, pp 106-116.
- [3] Centros para el Control y Prevención de Enfermedades (CDC) y el Instituto Nacional de Seguridad y Salud Ocupacional de Estados Unidos (NIOSH). <http://www.cdc.gov/niosh/> Consulta: 27/08/2015
- [4] Marhold JV (1977). Personal communication. *VUOS*, pp 539-18.
- [5] Gupta PK, Murthy RC, Chandra SV [1981]. Toxicity of endosulfan and manganese chloride: cumulative toxicity rating. *Toxicol Lett* **7**, pp 221-227.
- [6] Flinn RH, Neal PA, Reinhart WH, Dallavalle JM, Fulton WB, Dooley AE (1940). Chronic manganese poisoning in an ore-crushing mill. *Public Health Bulletin*, **247**, pp 1-77.
- [7] Lloyd-Davies TA (1946). Manganese pneumonitis. *Br J Ind Med*, **3**, pp 111-135.
- [8] Smyth LT, Ruhf RC, Whitman NE, Dugan T [1973]. Clinical manganese and exposure to manganese in the production and processing of ferromanganese alloy. *J Occup Med*, **15**, pp 101.
- [9] Smyth HF Jr, Carpenter CP, Weil CS, Pozzani UC, Striegel JA, Nycum JS (1969). Range-finding toxicity data: list VII. *Am Ind Hyg Assoc J*, **30**, pp 470-476.
- [10] Amdur MO, Schulz RZ, Drinker P (1952). Toxicity of sulfuric acid mist to guinea pigs. *AMA Arch Ind Hyg Occup Med*, **5**, pp 318-329.
- [11] Izmerov NF, Sanotsky IV, Sidorov KK (1982). Toxicometric parameters of industrial oxalic chemicals under single exposure. *Moscow, Russia: Centre of International Projects, GKNT*, pp 107.
- [12] Arena JM (1970). Poisoning, toxicology, symptoms, treatments. *2nd ed. Springfield, IL: C.C. Thomas*, pp 73.
- [13] Zhang Wensheng, Cheng Chu Yong (2007). Manganese metallurgy review. Part I: Leaching of ores/secondary materials and recovery of electrolytic/ chemical manganese dioxide. *Hydrometallurgy*, **89**, pp 137-159.
- [14] Okita, Patrick M. (1992). Manganese Carbonate Mineralization in the Molango District, Mexico. *Economic Geology*, **87**, pp 1345-1366.
- [15] Calvert, J.B. (2004). Fecha de acceso: 20/7/2015. Chromium and Manganese. <http://www.du.edu/~jcalvert/phys/chromang.htm>
- [16] Servicio Geológico Mexicano. <http://portalweb.sgm.gob.mx> Consulta: 04/03/2014
- [17] Yucel, O., Ari, M.E., (2001). Carbothermic smelting of Tavas manganese ore. Turkey, *High Temperature Materials and Processes*, **20**, pp 345-351.

- [18] Cooper, H.S., Schaefer, J.C., Schmidt, E.C., (1959). Recovery of manganese from metallurgical by-products by chlorination. US.
- [19] Rokukawa, N., (1990). Recovery of nickel, cobalt, and copper from ocean manganese nodules with mixed solution of ammonium carbonate and ammonium sulfite. *Shigen to Sozai*, **4**, pp 205–209.
- [20] Freitas, L.R., Amaral, J.C., Mendonca, C.F., (1993). Sulfation of carajas manganese ore with gaseous SO₂. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy Section C - *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **102**, pp130–131.
- [21] Kohga, T., Imamura, M., Takahashi, J., Tanaka, N., Nishizawa, T., (1995). Recovering iron, manganese, copper, cobalt, and high-purity nickel from sea nodules. *JOM (USA)* **47**, pp 40–43.
- [22] Abbas, H., Askar, M.A., Abd-Elaziz, E.M., (1999). Recycling of zinc–carbon spent batteries: I. Production of manganese and zinc assulfates. *Egyptian Journal of Chemistry*, **42**, pp 361–373.
- [23] Kasimov, A.M., Slotvinskii-Sidak, N.P., Mailyan, N.A., Potapov, V.I., (1990). Roasting and leaching of manganese-containing slag. SU Patent No. 1581762.
- [24] Paixao, J.M.M., Amaral, J.C., Memoria, L.E., Freitas, L.R., (1995). Sulfation of Carajas manganese ore. *Hydrometallurgy*, **39**, pp 215–222.
- [25] Brantley, F.E., Rampacek, C., (1968). Manganese and iron recovery from leach solutions. US Patent No. 3397130.
- [26] Das, S.C., Sahoo, P.K., Rao, P.K., (1982). Extraction of manganese from low-grade manganese ores by ferrous sulfate leaching. *Hydrometallurgy*, **8**, pp 35–47.
- [27] Vu, H., Jandova, J., Lisa, K., Vranka, F., (2005). Leaching of manganese deep ocean nodules in FeSO₄–H₂SO₄–H₂O solutions. *Hydrometallurgy*, **77**, pp 147–153.
- [28] Dundua, R., Agniashvili, G., (1999). Manganese recovery from residual slimes in the electrochemical manufacture of manganese dioxide. *Izvestiya Akademii Nauk Gruzii, Seriya Khimicheskaya*, **25**, pp 151–154.
- [29] Petrie, L.M., (1995). Molecular interpretation for SO₂ dissolution kinetics of pyrolusite, manganite and hematite, *Applied Geochemistry*, **10**, pp 253–267.
- [30] Das, P.K., Anand, S., Das, R.P., (1998). Studies on reduction of manganese dioxide by (NH₄)₂SO₃ in ammoniacal medium. *Hydrometallurgy*, **50**, pp 39–49.
- [31] Ward, C., Cheng, C.Y., Urbani, M.D., (2004). Manganese - from waste to high-tech material. *Publications of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, pp. 241–246. 2/2004.
- [32] Ward, C.B., (2005). Acidic leaching of manganese from lean oxide ores with extraction stage for purity. WO Patent No. 2005012582.
- [33] Ravitz, S.F., Wyman, W.F., Back, A.E., Tame, K.E., (1946). Thedithionate process for recovery of manganese from low-grade ores. *American Institute of Mining Metallurgical Engineers Metals Technology*, **13**, pp 10.

- [34] Maslenitskii, N.N., Mil'ner, R.S., Belikov, V.V., (1969). Laboratory study of dithionate treatment of three samples of low-grade manganese slimes. *Obogashchenie Rud* (Sankt-Peterburg, Russian Federation), **14**, pp 45.
- [35] Grimanelis, D., Neousyngouna, P., Vazarlis, H., (1992). Leaching of a rich Greek manganese ore by aqueous-solutions of sulfur-dioxide. *Hydrometallurgy*, **31**, pp 139–146.
- [36] Naik Pradyumna, K., Sukla L.B., Das S.C. (2000). Aqueous SO₂ leaching studies on Nishikhal manganese ore through factorial experiment. *Hydrometallurgy*, **54**, pp 217-228.
- [37] Naik, P.K., Das, S.C., Sukla, L.B., (2002). Extraction of manganese from low-grade Nishikhal ore using pyritiferous lignite in acidic medium. *Minerals & Metallurgical Processing*, **19**, pp 110–112.
- [38] Naik, P.K., Nathsarma, K.C., Das, S.C., Misra, V.N., (2003). Leaching of low-grade Joda manganese ore with sulfur dioxide in aqueous medium. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, **112**, pp 131-134.
- [39] Svetsitskii, A.T., Nosenkov, A.N., Trunev, S.V., Dmitrevskii, B.A., Treushchenko, N.N., Yur'eva, V.I., Ivanova, N.Y., (2003). Acidic redox leaching of lean manganese ores, slimes, and dust from ferroalloy furnaces. **RU Patent No. 2213155**.
- [40] Partenov, D., Stefanova, V., Avramov, A., Chimbulev, M., (2004). Kinetics of leaching of polymetallic concretions in an aqueous solution of SO₂. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Tsvetnaya Metallurgiya*, **1**, pp 15–19.
- [41] Pahlman, J.E., Rhoades, C.A., Chamberlain, P.G., (1987). Dual leaching method for recovering silver and manganese from domestic manganiferous silver deposits. *U.S. Bureau of Mines Report of Investigations*, Twin Cities, US.
- [42] Abbruzzese, C., Duarte, M.Y., Paponetti, B., Toro, L., (1990). Biological and chemical processing of low-grade manganese ores. *Minerals Engineering*, **3**, pp 307–318.
- [43] Pahlman, J.E., Khalafalla, S.E., (1988). Leaching of domestic manganese ores with dissolved sulfur dioxide. *U.S. Bureau of Mines Report of Investigations*, Twin Cities, US.
- [44] Abbruzzese, C., (1987). Aqueous SO₂ processing of manganese ores. In: Davies, G.A. (Ed.), *Separation Processes in Hydrometallurgy*, Society of Chemical Industry. *Ellis Horwood Limited*, London, pp. 77–87.
- [45] Sanigok, U., Bayramoglu, M., (1988). Bench-scale manganese sulfate production from low-grade pyrolusite ores. Part III. *Chimica Acta Turcica*, **16**, pp 9–20.
- [46] Veglio, F., Toro, L., (1994). Reductive leaching of a concentrate manganese-dioxide ore in acid-solution —stoichiometry and preliminary kinetic-analysis. *International Journal of Mineral Processing*, **40**, pp, 257–272.
- [47] Ali, E.A., Shahin, M.A., Ahmed, M.S., Ibrahim, I.A., (2002). Leaching of low-grade Sinai manganese ore using lactose as a reductant. *Egyptian Journal of Chemistry* **45** (2), 359–374.

- [48] Ismail, A.A., Ali, E.A., Ibrahim, Ibrahim, A., Ahmed, M.S., (2004). A comparative study on acid leaching of low grade manganese ore using some industrial wastes as reductants. *Canadian Journal of Chemical Engineering* **82** (6), pp 1296–1300.
- [49] Arsent'ev, V.A., Yavorskaya, G.M., Kovaleva, O.V., (1991). Manganese recovery from oxide ores by leaching with acid. SU Patent No. 1624038.
- [50] Sahoo R.N., Naik P.K., Das S.C.(2001). Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution. *Hydrometallurgy*, **62**, pp 157-163.
- [51] Rodriguez M., Rivarola J., Ruiz M.D., (2004). The effects of carboxylic acid addition on hydrofluoric acid autoclave leaching of a ferrocolumbite. *Hydrometallurgy*, **74** (1–2), pp 39–46.
- [52] Yavorskaya G.M., Arsentev V.A., Kucher V.L., Kovaleva O.V., (1992). Redox leaching of manganese from oxide feed materials. SU Patent No. 1733492.
- [53] Furlani G., Pagnanelli F., Toro L., (2006). Reductive acid leaching of manganese dioxide with glucose: Identification of oxidation derivatives of glucose. *Hydrometallurgy*, **81** (3–4), 234–240.
- [54] Veglio F., Beolchini F., Gasbarro A., Toro L., Ubaldini S., Abbruzzese C., (1997). Batch and semi-continuous tests in the bioleaching of manganiferous minerals by heterotrophic mixed microorganisms. *International Journal of Mineral Processing*, **50** (4), pp 255–273
- [55] Acharya C., Kar R.N., Sukla L.B., (2003). Studies on reaction mechanism of bioleaching of manganese ore. *Minerals Engineering*, **16** (10), pp 1027–1030.
- [56] Acharya C., Kar R.N., Sukla L.B., (2001). Microbial extraction of manganese from low grade manganese ore. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **54** (3), pp 99–103.
- [57] Elsherief A.E. (2000). A study of the electroleaching of manganese ore. *Hydrometallurgy*, **55**, pp 311-326.
- [58] Kholmogorov A.G., Patrushev, V.V., Pashkov, G.L., Kononov, Y.S., Mikhlina, E.V., (1998). Reductive leaching of manganese and sulfide concentrates in sulfuric acid solutions. *Zhurnal Prikladnoi Khimii* (Sankt-Peterburg), **71** (11), pp 1890–1892.
- [59] Li, J., (2000). Effects of several factors on simultaneous leaching of zinc sulfide ore concentrates and manganese ores. *Guizhou Gongye Daxue Xuebao, Ziran Kexueban*, **29** (3), pp 10–14.
- [60] Yaozhong, L., (2004). Laboratory study: simultaneous leaching silverbearing low-grade manganese ore and sphalerite concentrate. *Minerals Engineering*, **17** (9–10), pp 1053–1056.
- [61] Thomas, G., Whalley, B.J.P., (1958). The leaching of manganese from pyrolusite ore by pyrite. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, **36**, pp 37–43.
- [62] Gaprindashvili, V.N., Bagaturiya, L.V., Bardavelidze, M.V., Tsveniashvili, V.S., Dzhanimanov, T.B., Gogichadze, L.D., (1993). Leaching of oxidized manganese ores in mixtures with pyrite. SU Patent No. 1792995.

- [63] Omarov, N.S., Beisembaev, B.B., (1996). Use of pyrite flotation concentrate as a reducing agent for manganese leaching from oxidized ores. *Kompleksnoe Ispol'Zovanie Mineral'Nogo Syr'Ya*, **6**, pp 82–85.
- [64] Lu, H., Zou, X., (2001). A comprehensive utilization process for black manganese-silver ores by pyrite reducing method. *Rare Metals* (Beijing, China), **20** (3), pp 142–146.
- [65] Naik, P.K., Das, S.C., Sukla, L.B., (2002). Extraction of manganese from low-grade Nishikhal ore using pyritiferous lignite in acidic medium. *Minerals & Metallurgical Processing*, **19** (2), pp 110–112.
- [66] Jiang, T., Yang, Y.B., Huang, Z.C., Qiu, G.Z., (2003). Simultaneous leaching of manganese and silver from manganese-silver ores at room temperature. *Hydrometallurgy*, **69** (1–3), pp 177–186.
- [67] Abdrashitov, Y.M., Dmitriev, Y.K., Zakharova, N.V., Lakeev, S.N., Lapin, V.V., Loginov, O.N., Pavlov, A.I., Silishchev, N.N., Sorokin, I.A., Shapovalov, V.D., (2001). Acidic leaching for Mn recovery from manganese ores with oxide product precipitation. RU Patent No. 2176679.
- [68] Dean, R.S., Fox, A.L., Beck, A.E., (1942). Nitrogen dioxide process for recovery of manganese from ores. *U.S. Bureau of Mines Report of Investigations*, vol. 3626. 30 pp.
- [69] Drinkard, Jr., W.F., Woerner, H.J., (1997). Leaching of metallurgical dust wastes nitric acid for recovery of metal values. WO Patent No. 9716230.
- [70] Arsent'ev, V.A., Kiselev, K.A., Ryl'kov, S.A., Sokolova, V.P., (1992). Experimental processing of Vorkutinsk manganese ores by hydrometallurgical methods. *Obogashchenie Rud* (Sankt-Peterburg, Russian Federation) **6**, pp 17–18.
- [71] Das, S.C., Sahoo, P.K., Rao, P.K., Jena, P.K., (1978). Recovery of manganese value from ferromanganese slag through acid leaching. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, **31** (4), pp 265–267.
- [72] Das, S.C., Sahoo, P.K., Rao, P.K., (1979). Technical note on recovery of manganese from low manganese content ferromanganese slag. *Proceedings - Australasian Institute of Mining and Metallurgy*, **272**, pp 25–27.
- [73] Comba, P., Lei, K.P.V., Carnahan, T.G., (1991). Calcium fluoride enhanced hydrochloric acid leaching of a manganese-bearing silicate ore. *U.S. Bureau of Mines Report of Investigations*.
- [74] Acharya, R., Ghosh, M.K., Anand, S., Das, R.P., (1999). Leaching of metals from Indian Ocean nodules in SO₂-H₂O-H₂SO₄-(NH₄)₂SO₄ medium. *Hydrometallurgy*, **53** (2), pp 169–175.
- [75] Pahlman, J.E., Khalafalla, S.E., (1988). Leaching of domestic manganese ores with dissolved sulfur dioxide. *U.S. Bureau of Mines Report of Investigations*, Twin Cities, US.
- [76] Kanungo, S.B., Das, R.P., (1988). Extraction of metals from manganese nodules of the Indian ocean by leaching in aqueous solution of sulfur dioxide. *Hydrometallurgy*, **20**, pp 135–146.

- [77] Demirbas, A., (1999). Non-isothermal leaching kinetics of braunite in water saturated with sulfur dioxide. *Resources Conservation and Recycling*, **26** (1), pp 35–42.
- [78] Popov, S.A., Klushin, V.N., Rodionov, A.I., Makotkin, A.V., Maskova, T.O., (1981). Study of equilibrium characteristics of a sulfur dioxide-air- aqueous suspension of manganese dioxide-based industrial byproduct system. *Trudy Instituta - Moskovskii Khimiko-Tekhnologicheskii Institut Imeni D. I. Mendeleeva*, **119**, pp 24–27.
- [79] Kawahara, M., Mitsuo, T., Katayama, K.I., (1991). Leaching of manganese nodules using sulfur dioxide as a reductant. *Journal of the Mining and Materials Processing Institute of Japan*, **107** (12), pp 871–876.
- [80] Li, X., Zhou, Q., Yang, J., Jiang, X., (1997). Reduction leaching of ocean poly metallic nodules with dilute hydrochloric acid solution. *Kuangye Gongcheng*, **17** (2), pp 50–52.
- [81] Rokukawa, N., (1990). Recovery of nickel, cobalt, and copper from ocean manganese nodules with mixed solution of ammonium carbonate and ammonium sulfite. *Shigen to Sozai*, **106** (4), pp 205–209.
- [82] Mittal, N.K., Sen, P.K., (2003). India's first medium scale demonstration plant for treating poly-metallic nodules. *Minerals Engineering*, **16** (9), pp 865–868.
- [83] Kane, W.S., Cardwell, P.H., (1976). Two-stage selective leaching of metal values from ocean floor nodules. US Patent No. 3930974.
- [84] Anand, S., Das, S.C., Das, R.P., Jena, P.K., (1988). Leaching of manganese nodule in ammoniacal medium using ferrous sulfate as the reductant. *Metallurgical Transactions, B* **19B**, pp 331–335.
- [85] Vu, H., Jandova, J., Lisa, K., Vranka, F., (2005). Leaching of manganese deep ocean nodules in FeSO₄-H₂SO₄-H₂O solutions. *Hydrometallurgy*, **77**, pp 147–153.
- [86] Welsh, J.Y., (1978). Recovering manganese dioxide crystals from manganese nitrate solutions. RO Patent No. 63988.
- [87] Szabo, L.J., (1976). Recovery of metal values from manganese deep sea nodules using ammoniacal cuprous leach solutions. US Patent No. 3983017.
- [88] Dry, M.J., Irio, G., Jacobs, D.F., Cole, P.M., Feather, A.M., Sole, K.C., Engelbrecht, J., Matchett, K.C., Cilliers, P.J., O'Kane, P.T., Dreisinger, D.B., (1998). Cu/Co tailings treatment project, Democratic Republic of Congo. *Proceedings of ALTA Nickel/ Cobalt Pressure Leaching and Hydrometallurgy Forum. ALTA Metallurgical Services*, Melbourne, Australia. 36 pp.
- [89] Sole, K.C., Feather, A.M., Cole, P.M., (2005). Solvent extraction in southern Africa: an update of some recent hydrometallurgical developments. *Hydrometallurgy*, **78** (1–2), pp 52–78.
- [90] Das, R.P., (2006). Processing of African Heterogenite at Rubamin Limited, India. Paper presented at *Mineral Processing*, Cape Town, 3–4 August. South African Institute of Mining and Metallurgy.

- [91] Lindermann, W., Dombrowsky, C., Sewing, D., Muller, M., Engel, S., Joppien, R., (1994). The BATENUS process for recycling battery waste. In: Harris, B., Krause, E. (Eds.), *Proceedings of Impurity Control and Disposal in Hydrometallurgical Processes- 24th Annual Hydrometallurgical Meeting, CIM, Canadian Inst. Mining, Metallurgy and Petroleum*, pp. 197–204.
- [92] Bartolozzi, M., Braccini, G., Marconi, P.F., Bonvini, S., (1994). Recovery of zinc and manganese from spent batteries. *Journal of Power Sources*, **48** (3), pp 389–392.
- [93] Shibata, J., Baba, Y., (1995). Development of recovery process of valuable metals from waste lithium battery. *Minerals, Metals and Materials Society/AIME (USA)* 257–261.
- [94] Ptitsyn, A.N., Galkova, L.I., Ledvii, V.V., Dobyshev, B.V., Skopov, S.V., (2001) Electrochemical manufacture of manganese dioxide from leaching of lean Mn-carbonate ores. RU Patent No. 2172791.
- [95] Kukula, M., Sikora, B., (1977). Hydrometallurgical recovery of manganese from slags. II. Purification of solution and electrolysis. *Rudy i Metale Niezelazne*, **22** (8), pp 411–417.
- [96] Yoon, B.H., Kim, D.R., (1986). Recovery of manganese from electrolytic zinc anodic slime and from scrap dry cells. *Kumsok Pyomyon Choli*, **19** (1), pp 13–19.
- [97] Pesic, B., Storhok, V.C., Binsfield, M.C., (1996). Process for recovery of Zn and Mn from Bunker Hill Water Treatment Plant sludge: Part I — leaching and solution purification. In: Ramachandran, V., Nesbitt, C.C. (Eds.), *Proceedings of the 2nd International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimisation of Wastes, Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 699–710.
- [98] Binsfield, M.C., Pesic, B., Storhok, V.C., (1996). Recovery of zinc and manganese from Bunker Hill Water Treatment Plant sludge: part II — electrowinning process development. In: Ramachandran, V., Nesbitt, C.C. (Eds.), *Proceedings of the 2nd International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimisation of Wastes, Minerals, Metals & Materials Society*, pp. 719–729.
- [99] Su Haifeng, Wen Yanxuan, Wang Fan, Sun Yingyun, Tong Zhangfa (2008). Reductive leaching of manganese from low-grade manganese ore in H₂SO₄ using cane molasses as reductant. *Hydrometallurgy*, **93**, pp 136-139.
- [100] Blesa M.A., Morando P.J., Regazzoni A.E. (1994). Chemical dissolution of metal oxides. CRC Press, Inc., pp 269-308.
- [101] Liu Youcai, Lin Qingquan, Li lifeng, Fu Jiangang, Zhu Zhongsi, Wang Chongqing, Qiang Dong (2014). Study on hydrometallurgical process and kinetics of manganese extraction from low-grade manganese carbonate ores. *International Journal of Mining Science and Technology*, **24**, pp 567-571.
- [102] Xie Hongyan, Wang Jikun, Lu Hui, Bao Chongjun (2013). Pressure leaching technique for manganese smelter dust. *Hydrometallurgy*, **134-135**, pp 96-101.

Figuras

Figura 1.1 Procesamiento del mineral de manganeso por la empresa.	22
Figura 1.2 Fotografía panorámica de las instalaciones de la Unidad Minera en el municipio de Molango, Hidalgo. El trazado elíptico muestra la localización del residuo.....	23
Figura 2.1 Diagrama de bloques de la metodología.....	28
Figura 2.2 Muestra del residuo mineral de manganeso.....	29
Figura 2.3 Diagrama de bloques del proceso de lixiviación ácida.....	35
Figura 2.4 Diagrama de bloques del proceso de filtración.....	37
Figura 3.1 Micrografías del residuo en bruto. (a) esquema monocromático. (b) esquema de fases mineralógicas, cada color indica una composición elemental distinta. (c) esquema monocromático que muestra en color magenta la presencia de manganeso.....	44
Figura 3.2 Espectrograma del residuo en bruto derivado del análisis por la técnica de MEB. 45	
Figura 3.3 Difractograma de Rayos X del residuo.	46
Figura 3.4 Compuestos inorgánicos presentes en el residuo: a) Rodocrosita $Mn(CO_3)$, b) Hausmanita u Óxido de Manganeso Mn_3O_4 , c) Magnetita Fe_3O_4 , d) Óxido de Manganeso Sódico $Na_{0.91}MnO_2$, e) Óxido de Silicón SiO_2 , f) Tetrahidroxi-p-Benzoquinona Dihidratada $C_6H_4O_6 \cdot 2H_2O$, g) Borato de Zinc $Zn_4B_6O_{13}$ y h) Molibdeno-Calcio-Aluminio $Al_{20}CaMo_2$	48
Figura 3.5 De izquierda a derecha, licores de lixiviación ácida 4a, 4b, 5a y 5b.	49
Figura 3.6 Influencia de la masa de residuo sobre la eficiencia de lixiviación del Mn, Fe y Mg. Condiciones experimentales: 50 g y 100 g de residuo, segundo filtrado, temperatura 80 °C, concentración 750 kg de H_2SO_4 /t de residuo, relación solución ácida/masa de residuo 2.5:1, tiempo de contacto 2.5 h.	50
Figura 3.7 Influencia de la filtración sobre la lixiviación del Mn, Fe y Mg. Condiciones experimentales: segunda y tercera filtración, masa de residuo 50 y 100 g, temperatura 80 °C, concentración 750 kg de H_2SO_4 /t de residuo, relación solución ácida/masa del residuo 2.5:1, tiempo de contacto 2.5 h.	52
Figura 3.8 Influencia de la filtración sobre la lixiviación del Mn, Fe y Mg. Condiciones experimentales: segunda y tercera filtración, masa de residuo 50 g, temperatura 25 °C, concentraciones de 650, 750 y 800 kg de H_2SO_4 /t de residuo, relación solución ácida/masa de residuo 2.5:1, tiempo de contacto 2.5 h.	54
Figura 3.9 Influencia de la concentración de ácido sulfúrico sobre la lixiviación de los elementos. Condiciones experimentales: cantidad de residuo 50 g, temperaturas 25 °C y 80 °C, concentraciones 650, 700, 750 y 800 kg de H_2SO_4 /t de residuo, relación solución ácida/masa del residuo 2.5:1, tiempo de contacto 2.5 h.	57
Figura 3.10 Influencia de la temperatura sobre la eficiencia de lixiviación de los elementos. Condiciones experimentales: masa de residuo 50 g, temperaturas: 25 °C, 60 °C y 80 °C,	

segunda filtración, concentración de 750 kg de H_2SO_4 /t de residuo, relación solución ácida:masa del residuo 2.5:1, tiempo de contacto 2.5 h. 59

Figura 3.11 Influencia de la relación solución ácida:masa del residuo sobre la eficiencia de lixiviación de los elementos. Condiciones experimentales: relaciones de solución liácida:masa del residuo 2:1, 2.5:1 y 3:1, masa de residuo 50 g, temperatura de 80 °C, concentración de 750 kg de H_2SO_4 /t de residuo, tiempo de contacto 2.5 h. 61

Tablas

Tabla 1.1 Dosis letal media y concentración letal media para compuestos de manganeso y ácido sulfúrico [3].....	14
Tabla 1.2 Minerales de manganeso de interés industrial.....	15
Tabla 1.3 Producción anual de manganeso en México [16].	17
Tabla 1.4 Procesos de obtención de manganeso a partir de distintas fuentes [13].	19
Tabla 1.4 (Continuación).....	20
Tabla 2.1 Material, equipos e instrumentos de laboratorio utilizados.	27
Tabla 2.2 Reactivos usados en los experimentos.	27
Tabla 2.3 Límites de detección de elementos por las técnicas de ICP-OES y Espectroscopia de Absorción Atómica.....	30
Tabla 2.4 Mallas tipo Tyler para separación de partículas por tamaño.	31
Tabla 2.5 Variables de experimentación.	32
Tabla 2.6 Diseño de experimentos.	33
Tabla 2.7 Preparación de soluciones de lixiviación para 50 g de residuo.	34
Tabla 3.1 Composición química del residuo determinada por análisis químicos de laboratorio.	41
Tabla 3.2 Distribución del tamaño de partícula en función del número de malla.	42
Tabla 3.3 Composición química del residuo en función del tamaño de partícula. Los valores están dados en % peso.....	43
Tabla 3.4 Resultados de lixiviación ácida usando distintas masas de residuo.....	49
Tabla 3.5 Resultados de lixiviación ácida usando distintos filtrados y masas de residuo.....	51
Tabla 3.6 Resultados de lixiviación ácida usando distintos filtrados y diferentes concentraciones de ácido sulfúrico	53
Tabla 3.7 Resultados de lixiviación ácida usando distintas concentraciones y temperaturas.	55
Tabla 3.8 Resultados de lixiviación ácida variando las temperaturas de proceso.....	58
Tabla 3.9 Resultados de lixiviación ácida variando la relación líquido:sólido.....	60



Tabla 3.10 Matriz de resultados para el cálculo de MRLM.	63
Tabla 3.11 Estadísticas de la regresión lineal múltiple.	64
Tabla 3.12 Coeficientes de las variables.	64