

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE INGENIERÍA GEOLÓGICA, MINERA Y METALÚRGICA



TESIS

“DISMINUCIÓN DEL PLOMO DE LOS RESIDUOS ANÓDICOS DE MnO_2 GENERADOS EN LA ELECTRÓLISIS DEL ZINC MEDIANTE PROCESOS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA Y LIXIVIACIÓN”

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA METALÚRGICA

PRESENTADO POR:
MIGUEL JAIME MARTINEZ CORONEL

ASESOR
Dra. Ing. ORFELINDA AVALO CORTEZ

LIMA – PERÚ
2023

DEDICATORIA

El trabajo está dedicado a Dios, mi familia, maestros y amigos que me ayudaron y motivaron a poder empezar y concluir

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por darme las fuerzas cuando más las necesito y a los profesores que me apoyaron para culminar el presente trabajo, en especial a:

- La Dra. Ing. Orfelinda Avalo Cortez por su constante guía y asesoramiento,
- Al Dr. Clemente Luyo del Laboratorio de Ciencias de la UNI por su apoyo en las caracterizaciones microestructurales por Microscopia Electrónica de Barrido y Difracción de Rayos X,
- Al Lic. Atilio Mendoza Apolaya por su apoyo en las pruebas por Absorción Atómica de las muestras acuosas,
- A la Empresa NEXA RESOURCES S.A.C. y al Dr. Ing. Edelink Tinoco Falero por su apoyo en el desarrollo del Proyecto de Investigación,
- Al Dr. Alberto Landauro por las recomendaciones finales para la finalización del presente trabajo.
- Y a mis profesores de Posgrado de la FIGMM-UNI por su apoyo y enseñanzas.

ÍNDICE

DEDICATORIA	II
AGRADECIMIENTOS	III
INDICE	IV
INDICE DE FIGURAS	VI
INDICE DE TABLAS	X
RESUMEN	XI
ABSTRACT	XII
INTRODUCCIÓN	13
CAPÍTULO I: GENERALIDADES	16
1.1 Revisión de antecedentes.	16
1.1.1 Estructuras cristalinas de los óxidos de manganeso.	16
1.1.2 El Dióxido de manganeso presente en la electrodeposición del Zinc.	21
1.1.3 Recuperación del MnO ₂ contenido en los residuos anódicos.	23
1.1.4 Remoción de plomo presente en los residuos anódicos.	25
1.1.5 Lixiviación de los residuos anódicos de MnO ₂ con contenidos de plomo y revisión de agentes lixiviantes.	30
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO Y MARCO CONCEPTUAL	40
2.1 Residuos anódicos en la electrólisis de Zinc.	40
2.2 Proceso de tostación del sulfato de plomo.	44
2.3 Descomposición térmica de óxidos de manganeso.	46
2.4 Proceso de lixiviación de residuos anódicos	49
2.5 Técnicas de caracterización microestructural	55
2.6 Conceptos relacionados al tema de estudio.	62
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN	65
3.1 Caracterización por Difracción de Rayos X del residuo anódico de MnO ₂ con contenido de plomo.	66
3.2 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS del residuo anódico de MnO _{2-α} con contenido de Pb.	69
3.3 Pruebas Experimentales de descomposición térmica del MnO _{2-α} presentes en los residuos anódicos a diferentes temperaturas.	71
3.4 Caracterización por Difracción de Rayos X del residuo de MnO _{2-α} con contenido de Pb, luego de la descomposición térmica a diferentes temperaturas.	75

3.5	Pruebas Experimentales de Lixiviación en planchas de calentamiento con agitador magnético.	76
3.6	Pruebas Experimentales de Lixiviación en Baño de Ultrasonido y en Planchas de Agitación Magnética.	78
3.7	Pruebas Experimentales para la precipitación del Pb de las soluciones lixiviadas.	82
	CAPÍTULO IV: RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN	87
4.1	Análisis de los difactogramas por Difracción de Rayos X del residuo de $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ con contenido de Pb, luego de la descomposición térmica a diferentes temperaturas.	87
4.2	Análisis de las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido y EDS del residuo anódico de $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ con contenido de Pb, luego de la descomposición térmica a diferentes temperaturas.	90
4.3	Análisis de las pruebas experimentales de lixiviación inicial en planchas de calentamiento con agitador magnético.	94
4.4	Análisis de los resultados obtenidos por Absorción Atómica de las soluciones lixiviadas y de las soluciones finales obtenidas de la precipitación del Plomo.	95
4.5	Análisis de las micrografías por Microscopía Electrónica de Barrido y EDS del residuo sólido obtenido luego de la lixiviación de residuos anódicos con tratamiento previo a 900°C .	99
4.6	Análisis de las micrografías por Microscopía Electrónica de Barrido y EDS del PbO obtenido por precipitación con NaOH y calcinado a 600°C por 1 hora.	101
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	104
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	106
	ANEXOS	111
	ANEXO A: MATRIZ DE CONSISTENCIA	112
	ANEXO B: VARIOS	113
	ANEXO C: CURRICULUM VITAE	114

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura N°1.1	Imágenes SEM de los diversos materiales nanoestructurados de MnO ₂ y representaciones poliédricas de las variedades de estructuras	17
Figura N°1.2	Representación de la variación de estructuras de cadena y túnel (m x n) de dióxido de manganeso. (a) pirolusita (1 × 1), (b) ramsdellita (1 × 2), (c) hollandita (2 × 2), (d) birnessita (1 × 8), (e) romanequita (2 × 3) y (f) espinela (1 × 1).	19
Figura N°1.3	Imágenes MET de muestras (a) α-MnO ₂ , (b) β-MnO ₂ y (c) γ-MnO ₂ e imágenes MEB de muestras (d) α-MnO ₂ , (e) β-MnO ₂ y (f) γ-MnO ₂ .	20
Figura N°1.4	Patrones de DRX de muestras de MnO ₂ alfa, beta y gamma.	20
Figura N°1.5	Dióxido de manganeso en ánodos y corto generado por contacto.	22
Figura N°1.6	Efectos del pretratamiento de tostado a alta temperatura sobre la lixiviación de plomo.	26
Figura N°1.7	DRX del lodo anódico de manganeso electrolítico tostado a alta temperatura de 1123K	28
Figura N°1.8	Residuos de lixiviación en condiciones convencionales(a) y ultrasónicas (b)	29
Figura N°1.9	Distribución de especies de plomo en función de pH.	37
Figura N°1.10	Solubilidad de los hidróxidos metálicos en función del pH	38
Figura N°2.1	Diagrama de obtención del Zn metálico	42
Figura N°2.2	Diagrama de Kellogg a temperaturas de 400°C,600°C y 750°C Pb-S-O	45
Figura N°2.3	Clasificación de métodos de lixiviación	50
Figura N°2.4	Características básicas de un experimento DRX	56
Figura N°2.5	Esquema de trayectoria de los rayos de un Microscopio electrónico de barrido.	58
Figura N°2.6	Sistema de formación de imágenes. Microscopio electrónico de barrido.	59

Figura N°2.7	El sistema de lentes en un SEM	61
Figura N°3.1	Difactograma de Difracción de Rayos-X del residuo MnO ₂	66
Figura N°3.2	Análisis comparativo del difractograma DRX del residuo anódico y del difractograma patrón del MnO ₂ - α	67
Figura N°3.3	Determinación del tamaño de cristalino del MnO ₂ alfa presente en el residuo anódico, usando el Software PowderCell 2.4.	68
Figura N°3.4	Análisis de fases de Pb del Difractograma de Difracción de Rayos-X del residuo MnO ₂	68
Figura N°3.5	Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico a diferentes magnificaciones 500X, 30Kx, 60Kx y 100Kx.	69
Figura N°3.6	Determinación de los diámetros de las nanovarillas del residuo anódico empleando el Software Imagen.	70
Figura N°3.7	Resultados del Análisis Elemental por EDS del residuo anódico	71
Figura N°3.8	Pulverizador cerámico y muestra de residuo anódico pulverizada	72
Figura N°3.9	Tamizador Ro-Tap y Malla 200 Tyler	72
Figura N°3.10	Pesaje de las muestras de residuos anódicos en balanza analítica	73
Figura N°3.11	Pruebas de Descomposición Térmica en Horno Mufla a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C.	73
Figura N°3.12	Pérdida de peso (g) de la muestra después del proceso de descomposición térmica	74
Figura N°3.13	Difractogramas obtenidos después de las pruebas de descomposición térmica de los residuos anódicos a 4 diferentes temperaturas: 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C.	76
Figura N°3.14	Pruebas de lixiviación empleando acetato de amonio para la muestra A y muestra B	77
Figura N°3.15	Filtrado después de las pruebas de lixiviación para obtener el residuo y la solución lixiviada de la muestra A y muestra B	78
Figura N°3.16	Lixiviación de los residuos de MnO ₂ a 300°C y 500°C	79
Figura N°3.17	Lixiviación de los residuos de MnO ₂ a 300°C y 500°C mediante la agitación magnética a 500RPM	79
Figura N°3.18	Muestras calcinadas a 300°C, 500°C y 900°C para lixiviar en baño de ultrasonido.	80

Figura N°3.19	Lixiviación de los residuos de MnO_2 calcinadas a 300, 500 y 900°C en Baño de Ultrasonido.	80
Figura N°3.20	Secuencia experimental para los procesos de lixiviación y filtración de los residuos anódicos calcinados a 300°C, 500°C y 900°C.	81
Figura N°3.21	Centrifugado de las 5 muestras lixiviadas y su envío a análisis por Absorción Atómica.	81
Figura N°3.22	Procedimiento para precipitar el plomo como $Pb(OH)_2$ de las soluciones lixiviadas empleando solución de NaOH.	82
Figura N°3.23	Procedimiento para precipitar el plomo como $Pb(OH)_2$ de las soluciones lixiviadas empleando solución de NaOH a muestras de 300 y 500°C.	83
Figura N°3.24	Secuencia de la precipitación del plomo con NaOH de las soluciones lixiviadas en baño de ultrasonido y plancha de agitación magnética.	83
Figura N°3.25	Volúmenes de NaOH en función del Ph empleados para la formación de $Pb(OH)_2$ para muestra lixiviada con agitación (AG) y con ultrasonido (US).	86
Figura N°4.1	Análisis del difractograma sometido a descomposición térmica a 700°C dando MnO_2 1.6%, Mn_2O_3 91.3%. $PbSO_4$ 4.9%, PbO 0.8%, PbO_2 alfa 1.4%	88
Figura N°4.2	Análisis del difractograma sometido a descomposición térmica a 700°C dando como resultado cantidades de MnO_2 en 2.2%, Mn_2O_3 en 93.3% y 4.6% de Mn_3O_4 .	88
Figura N°4.3	Análisis del difractograma sometido a descomposición térmica a 800°C. Los resultados indican MnO_2 en 0%, 9.5% de Mn_2O_3 y 90.5% de Mn_3O_4	89
Figura N°4.4	Análisis del difractograma sometido a descomposición térmica a 900°C. Los resultados indican MnO_2 en 0%, 90.6% de Mn_2O_3 y 9.4% de Mn_3O_4	90
Figura N°4.5	Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico sometido a descomposición térmica a 700°C y magnificaciones de 1kX, 20kX, 50kX y 100kX.	91

Figura N°4.6	Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico sometido a descomposición térmica a 800°C y magnificaciones de 1kX, 20kX, 50kX y 100kX.	92
Figura N°4.7	Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico sometido a descomposición térmica a 900°C y magnificaciones de 2.5kX, 20kX, 50kX y 100kX.	93
Figura N°4.8	Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico sometido a descomposición térmica a 1000°C y magnificaciones de 2.5kX, 5kX, 10kX y 20kX.	94
Figura N°4.9	Gráfico Comparativo de las cantidades de Pb y Mn presentes en las soluciones lixiviadas en Plancha con Agitación Magnética y en Baño de Ultrasonido utilizando residuos anódicos con tratamiento previo a 300, 500 y 900°C.	97
Figura N°4.10	Gráfico Comparativo del LMP del Pb con las cantidades de Pb y Mn presentes en los Residuos líquidos finales luego de la precipitación del Pb con NaOH de las soluciones lixiviadas en Plancha con Agitación Magnética y en Baño de Ultrasonido utilizando residuos anódicos con tratamiento previo de calcinación a 300, 500 y 900°C.	99
Figura N°4.11	Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico a diferentes magnificaciones 1.5Kx, 20Kx, 30Kx y 60Kx	100
Figura N°4.12	Resultados del Análisis Elemental por EDS del residuo anódico a 900°C y lixiviado a 500RPM y por un tiempo de 100min.	101
Figura N°4.13	Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico a diferentes magnificaciones 1.5Kx, 5Kx, 10Kx, 20Kx, 30Kx y 60Kx.	102
Figura N°4.14	Resultados del Análisis Elemental por EDS del residuo anódicos procesado a 900°C y lixiviado a 500RPM y por un tiempo de 100min.	103

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla N°1.1 Área superficial, volumen y diámetro de poro	21
Tabla N°2.1 Algunos minerales importantes de manganeso	46
Tabla N°2.2 Diagrama de agentes lixiviantes	52
Tabla N°3.1 Variación de los pesos de las muestras después de las pruebas de tostación de los residuos anódicos de MnO ₂	74
Tabla N°3.2 Variación del pH por la adición de NaOH en la solución lixiviada del residuo anódico tostado a 300°C y 500°C. (Lixiviación con agitación 60min)	84
Tabla N°3.3 Variación del pH por la adición de NaOH en la solución lixiviada del residuo anódico tostado a 300°C y 500°C. (Lixiviación con ultrasonido 60min)	85
Tabla N°3.4 Variación del pH por la adición de NaOH en la solución lixiviada del residuo anódico tostado a 900°C. (Lixiviación con ultrasonido 60min)	86
Tabla N°4.1 Resultados reportados por el Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM y por Absorción Atómica de las soluciones lixiviadas en Plancha de calentamiento con agitación magnética.	95
Tabla N°4.2 Resultados reportados por el Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM y por Absorción Atómica de las soluciones lixiviadas con acetato de amonio en Plancha con agitación magnética y en Baño de Ultrasonido.	96
Tabla N°4.3 Resultados reportados por el Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM y por Absorción Atómica de los residuos líquidos finales luego de la precipitación de Pb de las soluciones lixiviadas.	98

RESUMEN

Una de las fuentes de dióxido de manganeso MnO_2 en los procesos metalúrgicos son los residuos generados del proceso de electrólisis en la obtención del Zn catódico, estos iones de manganeso contenidos en la solución pura de zinc se depositan bajo cierto potencial en el ánodo que es una aleación de Pb (99.25%) y Ag (0.75%). El MnO_2 se adhiere a la superficie de los ánodos formando una especie de costras las cuales pueden generar problemas a la hora de volver a usarse, para remediar lo mencionado, se realizan ciclos de lavado del ánodo mediante cepillado y planchado, lo que origina gran cantidad de residuos de MnO_2 con contenidos de Pb en las secciones de limpieza. En el presente estudio se planteó una alternativa para disminuir el contenido de Pb presente en los residuos anódicos de MnO_2 . De acuerdo con la caracterización por Difracción de Rayos-X, se estableció que la mayoría del Pb se encontraba en los residuos anódicos como PbSO_4 . En el caso del $\alpha\text{-MnO}_2$, por descomposición térmica cambió de $\alpha\text{-MnO}_2$ a Mn_2O_3 y finalmente a Mn_3O_4 aumentando su tamaño de cristalito de 14.82 nm a 256.9 nm. Mediante el análisis por MEB de los residuos anódicos antes y después de los tratamientos de descomposición térmica se observó diversos cambios en morfología y tamaños de partícula en cada muestra, pasando de nanométrico a micrométrico. Finalmente se realizó pruebas de lixiviación empleando acetato de amonio que es recomendable para lixiviar el PbSO_4 a temperatura ambiente, pues aumenta la remoción del Pb y disminuye la cantidad de Mn en la solución lixiviada. Se logró disminuir de 4.84 % Pb en el residuo anódico inicial a 1.89 % Pb en el residuo lixiviado, es decir un total de 61% de disminución de Plomo en el residuo anódico.

ABSTRACT

One of the sources of manganese dioxide MnO_2 in metallurgical processes is the waste generated by the electrolysis process in obtaining the Zn cathode, these manganese ions contained in the pure zinc solution are deposited under a certain potential at the anode which It is an alloy of Pb (99.25%) and Ag (0.75%). The MnO_2 adheres to the surface of the anodes forming a kind of crust that can cause problems in reuse, to remedy the above, the anode washing cycles are carried out by brushing and ironing, which causes a large amount of waste. MnO_2 with Pb content in the cleaning sections. In the present study, an alternative was proposed to reduce the content of Pb present in the anode residues of MnO_2 . According to the characterization by X-ray Diffraction, it was established that most of the Pb was found in the anode residues as PbSO_4 . In the case of $\alpha\text{-MnO}_2$, by thermal decomposition it changed from $\alpha\text{-MnO}_2$ to Mn_2O_3 and finally to Mn_3O_4 its crystallite size increased from 14.82 nm to 256.9 nm. Through the SEM analysis of the anodic residues before and after the thermal decomposition treatments, various changes occur in the morphology and particle size in each sample, going from nanometric to micrometric. Finally, leaching tests were carried out with ammonium acetate, which is recommended to leach PbSO_4 at room temperature, since it increases the removal of Pb and decreases the amount of Mn in the leached solution. It was possible to decrease from 4.84% of Pb in the initial anode residue to 1.89% of Pb in the leach residue, that is, a total decrease of 61% of lead in the anode residue.

INTRODUCCIÓN

La obtención de Mn a través de fuentes secundarias como residuos anódicos o residuos de baterías entre otras, es una problemática a la cual el hombre viene enfrentándose debido a las limitaciones de obtención desde origen natural. En la electrólisis del Zinc, una reacción secundaria en el ánodo es la oxidación del manganeso disuelto para formar dióxido de manganeso MnO_2 . El MnO_2 se precipita y asienta en el fondo de la celda y periódicamente debe ser removido por el sistema de limpieza de celdas. El MnO_2 también se enchapa en el ánodo e impide la corrosión de la aleación de plomo, minimizando así la contaminación del Zn electrodepositado con plomo. La capa de MnO_2 en el ánodo debe removerse periódicamente para evitar el contacto físico con la plancha de cátodo adyacente. El contacto físico entre las planchas de ánodos y cátodos causa la contaminación del Zn electrodepositado con plomo y también provee una ruta para el cortocircuito eléctrico, el cual reduce la eficiencia de corriente.

Según lo detallado, es evidente que el MnO_2 en forma de lodos anódicos tenga contenidos de plomo. Recuperar este manganeso es muy importante debido a que es materia prima industrial, se utilizan en la metalurgia, industria química, electrónica e industrias de protección del medio ambiente entre otras aplicaciones. Debido a sus propiedades fisicoquímicas, puede usarse también en temas ambientales. Existen diversos estudios relacionados con la recuperación del MnO_2 y sus variantes que nos han servido de guía para el tratamiento realizado. La hidrometalurgia es el método más utilizado en la extracción de metales no ferrosos a partir de minerales más complejos y de baja ley en comparación con la pirometalurgia y es el procedimiento que se ha seguido en este trabajo de tesis. Para poder encontrar las condiciones adecuadas y

lograr una mayor disminución del contenido de plomo en los residuos anódicos de MnO_2 , se realizará una detallada caracterización microestructural por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los análisis de resultados nos permitirán conocer el análisis químico cualitativo y cuantitativo de los compuestos presentes en los residuos anódicos, su tamaño de cristalito, tamaño de partícula y la morfología de las muestras. Lo que se debe tomar en cuenta es que si las partículas de la muestra tienen tamaño nanométrico esto perjudicaría el proceso de remoción del plomo presente en el residuo anódico, pues el MnO_2 estaría actuando como un nanoadsorbente y estarían predominando las fuerzas de atracción, lo que impide una remoción eficiente del plomo presente en el residuo anódico. De ser así, lo que se debe lograr es que el tamaño de las partículas pase de un tamaño nanométrico a un tamaño micrométrico para que la lixiviación sea eficiente y no predominen las fuerzas de atracción presentes en los nanomateriales. Una de las aplicaciones de los residuos anódicos de dióxido de manganeso de tamaño nanométrico es para remediación ambiental, en la que el MnO_2 actúa como nanoadsorbente. Por lo mencionado, en el presente estudio, se plantea establecer un procedimiento para el tratamiento de los residuos anódicos de dióxido de manganeso, en donde se quiere disminuir el contenido de plomo, aplicando técnicas de caracterización microestructural de las muestras sólidas, análisis químico de soluciones y procesos metalúrgicos como descomposición térmica, lixiviación y precipitación.

Objetivos del estudio

Objetivo General: Determinar el proceso hidrometalúrgico para lograr la disminución del plomo de los residuos anódicos de MnO_2 generados en la electrólisis del zinc mediante procesos de descomposición térmica y lixiviación

Objetivos específicos:

- Realizar la Caracterización Microestructural del residuo anódico por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Hacer las pruebas experimentales de descomposición térmica del $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ presentes en los residuos anódicos a diferentes temperaturas.
- Realizar la caracterización por DRX, MEB y EDS del residuo anódico de $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ con contenido de Pb, luego de la descomposición térmica.
- Realizar las pruebas experimentales de lixiviación en planchas de calentamiento con agitación magnética y en baño de ultrasonido.
- Hacer pruebas experimentales de precipitación de Pb de las soluciones lixiviadas.
- Realizar la caracterización mediante Absorción Atómica de las soluciones lixiviadas y de las soluciones finales obtenidas de la precipitación del Plomo.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

1.1 Revisión de antecedentes.

1.1.1 Estructuras cristalinas de los óxidos de manganeso.

Husnain, S. M. et al (2020) estudiaron al MnO_2 y sus varias formas cristalográficas como túneles o capas, y mostraron que pueden albergar a contaminantes, este polimorfismo se origina en los diferentes enlaces de su bloque de construcción.

Julien, C. M., & Mauger, A. (2017) mencionaron que otras de las características de las estructuras de MnO_2 es su capacidad para constituirse en diferentes morfologías como nanopartículas, nanoláminas, nanoflores, nanocables, nanotubos, erizos/orquídeas, estructuras mesoporosas y ramificadas.

Dong, Y., Li et al (2020) establecieron que las propiedades fisicoquímicas del MnO_2 son función de la dimensionalidad, las fases cristalográficas, la morfología y el tamaño de las partículas. En la Figura N°1.1 se puede observar: a) MnO_6 octaedro, b) $\alpha\text{-MnO}_2$ de tipo criptomelano, c) $\beta\text{-MnO}_2$ de tipo pirolusita y d) $\gamma\text{-MnO}_2$ de tipo pirolusita. Por las características mencionadas,

estos túneles pueden estar ocupados por grandes cationes (Ba^{2+} , K^+ , Pb^{2+} , Ca^{2+} , Na^+) o moléculas de agua, particularmente en túneles grandes como los presentes en α - MnO_2 , mientras que los túneles pequeños pueden ofrecer sitios para iones pequeños como H^+ o Li^+ , por ejemplo, en β - MnO_2 siendo la más estable. El dióxido de manganeso se puede clasificar según el número de unidades de MnO_2 y el número de cadenas octaédricas entre dos capas basales para formar un túnel (T_m, n). El grupo (T_1, n) incluye dos formas puras químicamente: la pirolusita β - MnO_2 ($T_{1,1}$) y la ramsdellita $R\text{-MnO}_2$ ($T_{1,2}$). El grupo (T_m, ∞) incluye las capas filomanganatos como birnessita, busserita y rancieita.

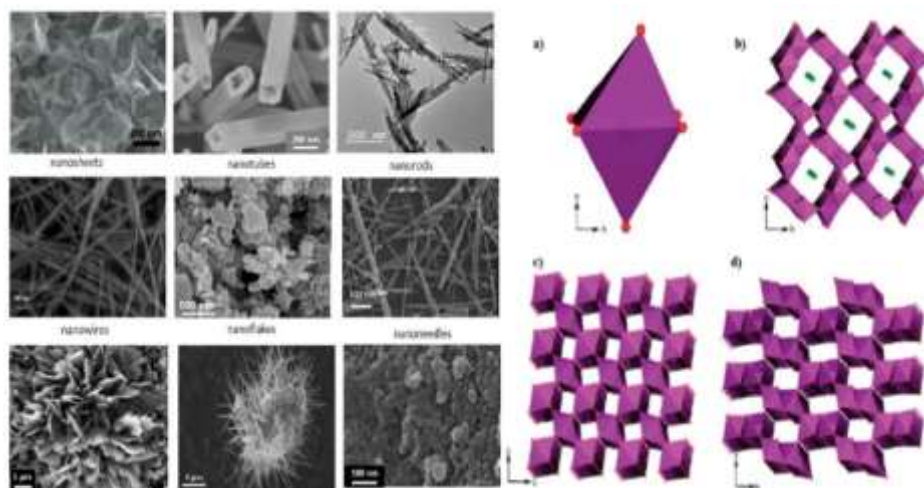


Figura N°1.1 Imágenes SEM de los diversos materiales nanoestructurados de MnO_2 y representaciones poliédricas de las variedades de estructuras.

(Fuente: Dong, Y., Li et al (2020))

Julien, C., Massot, M., & Poinignon, C. (2004) presentaron una gráfica, tal como se muestra en la Figura N° 1.2. se observa la estructura de cadena y túnel (T_m, n): (a) pirolusita ($T_{1,1}$), (b) ramsdellita ($T_{1,2}$), (c) hollandita ($T_{2,2}$), (d) birnessita ($T_{1,\infty}$), (e) romanequita ($T_{2,3}$) y (f) espinela ($T_{1,1}$). La forma más estable de MnO_2 es la del mineral pirolusita o β - MnO_2 debido a que tiene la

estructura tetragonal de rutilo. Esta contiene cadenas simples que corren a lo largo del eje *c*, compartiendo solo esquinas con cadenas adyacentes. Todos los octaedros son equivalentes pero distorsionados con un promedio de Mn–O 1,86 Å de distancia. Sin embargo, la distancia de puente entre Mn–O dentro de una cadena es más corta que la distancia apical Mn – O dentro de los planos basales. Estas características estructurales, y la alta superficie (~200 m²/g), los lugares vacantes, las altas capacidades oxidantes y la carga superficial negativa en amplio rango de pH, hacen que los óxidos de manganeso sean reactivos para la adsorción y transformación redox de metales.

Xu, H., Qu, Z. et al (2015) presentaron una gráfica mostrada en la Figura N° 1.3., donde se observa las morfologías por MET de muestras de MnO₂ en sus diferentes fases: (a) α-MnO₂, (b) β-MnO₂ y (c) γ-MnO₂, e imágenes MEB de las muestras (d) α-MnO₂, (e) β-MnO₂ y (f) γ-MnO₂. Se puede observar en la imagen (a) α-MnO₂ que las partículas son nanoestructuras en formas de barras con diámetros de 25 a 50nm, en la imagen (b) β-MnO₂ se observa nanoestructuras en forma de varillas con diámetros entre 30 a 100nm y en la imagen (c) γ-MnO₂ aparecen como estructuras fusiformes cuyas morfologías no fueron tan uniformes como las muestras (a) y (b). Las tres muestras cristalográficas de MnO₂ tenían morfologías unidimensionales (1D). En el caso de las imágenes MEB (d) α-MnO₂ y (e) β-MnO₂ son muy parecidas a las estructuras mostradas en (a) α-MnO₂ y (b) β-MnO₂ respectivamente, es decir barras y varillas nanoestructuradas mientras que en el caso de la muestra (f) γ-MnO₂ no muestra una estructura ni diámetro uniforme, tal como se observa en las imágenes de MET.

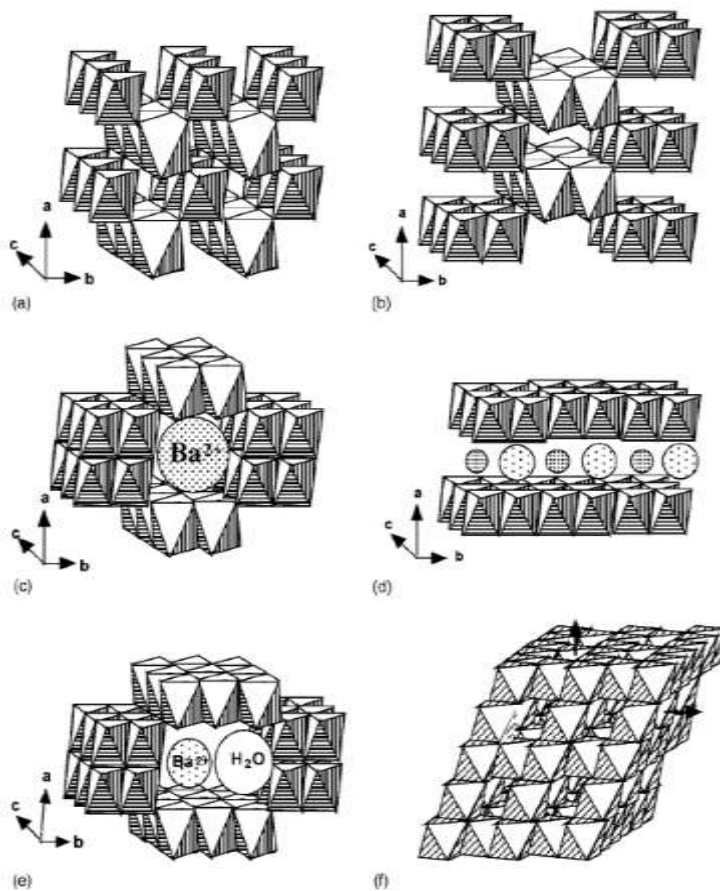


Figura N°1.2. Representación de la variación de estructuras de cadena y túnel ($m \times n$) de MnO_2 . (a) pirolusita (1×1), (b) ramsdellita (1×2), (c) hollandita (2×2), (d) birnessita (1×8), (e) romanequita (2×3) y (f) espinela (1×1).

(Fuente: Julien, C (2004))

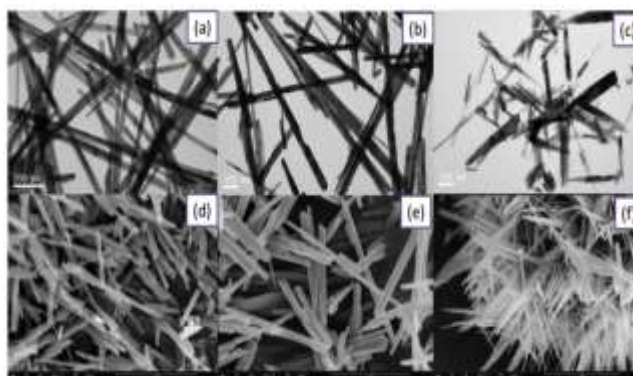


Figura N°1.3. Imágenes MET de muestras (a) α - MnO_2 , (b) β - MnO_2 y (c) γ - MnO_2 imágenes MEB de muestras (d) α - MnO_2 , (e) β - MnO_2 y (f) γ - MnO_2 .

(Fuente: Xu, (2015))

En la Figura N°1. 5. se puede notar la diferencia de los picos en cada muestra. Los picos mas intensos de los patrones DRX para las muestras α -MnO₂ y β -MnO₂ mostraron una buena cristalinidad resultante del tratamiento térmico a temperaturas más altas en comparación con el γ -MnO₂ que no tiene buena cristalinidad.

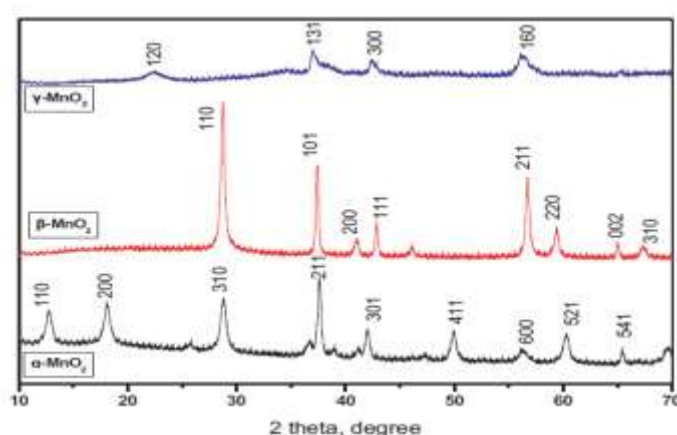


Figura N°1.4. Patrones de DRX de muestras de MnO₂ alfa, beta y gamma.

(Fuente: Xu (2015))

En la Tabla N°1.1. se observa los valores comparativos de las áreas superficiales, BET, los volúmenes de poros y los diámetros de poros de las muestras de MnO₂ alfa, beta y gamma.

Tabla N°1.1 Área superficial, volumen y diámetro de poro.

Muestras	Área superficial BET (m ² /g)	Volumen de poros (m ³ /g)	Diámetro de poro (nm)
α -MnO ₂	31.013	0.066	3.693
β -MnO ₂	6.458	0.019	2.665
γ -MnO ₂	35.124	0.202	3.675

(Fuente: Xu, H. (2015))

Şeşen, F. E. (2017) realizó estudios en los que el dióxido de manganeso original con estructura $\gamma\text{-MnO}_2$ (celda unitaria ortorrómbica) se convertía progresivamente en $\beta\text{-MnO}_2$ (celda unitaria tetragonal) a temperaturas elevadas, la celda unitaria ortorrómbica $\gamma\text{-MnO}_2$ se contraía a lo largo de los ejes *a* y *b*, mientras que a lo largo del eje *c* se observó una expansión solo a las temperaturas más altas de tratamiento térmico. Estos cambios se producen como resultado de la difusión de iones de manganeso que conduce a la formación de un material más denso y sin defectos.

1.1.2 El Dióxido de manganeso presente en la electrodeposición del Zinc.

Zhang, W., & Cheng, C. (2007) establecieron que los iones de manganeso se encuentran normalmente de diversas formas en la electrólisis, como impurezas en el electrolito de electrodeposición de zinc, con el mineral de zinc y puede introducirse también en el electrolito durante el proceso de lixiviación mediante la adición de dióxido de manganeso o permanganato de potasio para oxidar las impurezas de hierro.

Mohammadi, M. (2016) planteó que los iones de manganeso se oxidan en los ánodos durante el proceso de electrodeposición, lo que resulta en la formación de una capa de MnO_2 en el ánodo, así como partículas de MnO_2 en el electrolito, tal como se puede observar en la Figura N°1. 5. [9] [10]



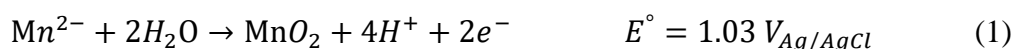
Figura N°1.5. Dióxido de manganeso en ánodos y corto generado.

(Fuente: Elaboración propia)

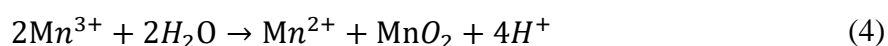
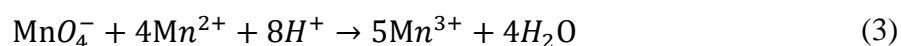
Young, C. A. (2008) estableció que la capa de MnO_2 depositada sobre el ánodo puede mejorar el comportamiento de corrosión del ánodo y disminuir la contaminación por plomo en el producto de zinc.

Ivanov, I., & Stefanov, Y. (2002) establecieron que los efectos de los iones $Mn(II)$ y sus productos de oxidación no siempre son positivos, si hay una alta concentración de iones de manganeso en el electrolito de electrodeposición causaría problemas en el proceso de electrodeposición, como la caída de la eficiencia de corriente y el aumento del potencial de la celda. Si el depósito de la capa de MnO_2 en los ánodos se vuelve demasiado grueso, causa un cortocircuito eléctrico entre el ánodo y el cátodo, lo que daría como resultado un producto de zinc de baja calidad y daños en el ánodo. Por ello la concentración óptima de iones de manganeso en solución desde el punto de vista de la corrosión es de aproximadamente 1-3 g/L y dependiendo de su concentración, el proceso puede verse afectado por el manganeso y sus productos de oxidación.

Zhang, Q. B., & Hua, Y. (2009) y **MacKinnon, D. J., & Brannen, J. M. (1991)** plantearon la reacción general para la electrodeposición de MnO_2 en electrolitos con Mn que viene dada por la reacción de la reacción (1).



Nijjer, S., Thonstad, J., & Haarberg, G. M. (2000) establecieron otro mecanismo para la electrodeposición de MnO_2 que es mediante la formación de permanganato a potenciales anódicos altos según la reacción (2) en la cual la reacción química del permanganato con Mn (II) da como resultado iones Mn (III), reacción (3), y la desproporción de los iones Mn (III) puede producir una deposición de MnO_2 , como se muestra en la reacción (4).



1.1.3 Recuperación del MnO_2 contenido en los residuos anódicos.

Se sabe que es factible recuperar el MnO_2 proveniente de los residuos anódicos, sin embargo, tenemos el detalle de los contenidos altos tanto de Pb como de otros elementos contaminantes que afectan la calidad del MnO_2 .

Zhang, Y., Wang, J., Liu, B. et al (2019), realizaron un proceso de tostación en una atmósfera de SO_2 seguido de un proceso de lixiviación ácida y así se buscó la separación entre el Mn y Pb. Durante el proceso de tostado, el manganeso y los óxidos de plomo se sulfataron a $MnSO_4$ y $PbSO_4$ mediante

SO₂, luego se pudieron separar en el siguiente proceso de lixiviación con ácido debido a sus diferentes solubilidades en solución ácida. Para la recuperación del contenido de manganeso del lodo anódico, se desarrolló un proceso que comprendió un tratamiento carbotérmico con aceite de baja densidad (LDO) seguido de lixiviación con ácido sulfúrico. Se sabe que el tratamiento carbotérmico del mineral de pirolusita utilizando carbón como agente reductor ayuda a mejorar la lixiviabilidad del contenido de manganeso en H₂SO₄. Un detalle importante en esta prueba por parte de **Chandra, N., S.S., & Pal, D. (2011)** es que ellos evaluaron el efecto de la temperatura en el tratamiento térmico. Los resultados mostraron que el contenido recuperado en la lixiviación aumenta con el aumento en la temperatura de tratamiento hasta 650 °C donde después se vuelve constante.

Huang, L. Q., et al. (2014) analizaron la composición química y la fase por fluorescencia de rayos X (FRX) de una muestra que presentó principalmente Mn, Pb, Ca, Fe, Cr, K, Se y otros elementos, con un contenido promedio de manganeso de 45% y 3.5% de plomo, el análisis por Difracción de Rayos-X (DRX) mostró que el lodo del ánodo era un sistema coloidal que contenía principalmente la estructura de MnO₂ y sales complejas. Además, establecieron el efecto de la tostación a alta temperatura que transforma la muestra de un sistema hexagonal a un sistema cúbico, y la unidad de estructura básica de la conexión de los bordes hasta la conexión de las superficies, el cambio de longitud, ángulo y fractura del enlace manganeso-oxígeno facilitando la lixiviación del plomo.

1.1.4 Remoción de plomo presente en los residuos anódicos.

Xie, H., Zhang, L., et al. (2019) realizaron un estudio en el cual los lodos anódicos eran sometidos a un tostado previo y una lixiviación con ultrasonido con el objetivo de extraer el plomo. En la caracterización inicial producto del calentamiento controlado se obtuvo que: El residuo anódico estaba conformado por δ -MnO₂ en la forma cristalina mixta de MnO₂ y durante su calentamiento, en la temperatura de 0 a 573°C, el agua en la red δ -MnO₂ se elimina y de 573°C a 655°C, el MnO₂ empezó a perder oxígeno y se convirtió en Mn₂O₃ y de 957°C a 1000°C, el Mn₂O₃ pierde oxígeno y se convierte en Mn₃O₄, tal como se observa en la reacción (5).

Adicionalmente se concluyó que la forma cristalina de los residuos anódicos después de tostar a 800 °C es más estable que la de 700°C, y la fase "mineral" densa del lodo del ánodo original se destruye luego de tostar a una temperatura de 800°C y 900°C, y toman forma de estructura porosa micro reticular que conducen a un canal de migración para que los iones de las impurezas se lixivien. En la Figura N°1.6. se muestra los resultados obtenidos en ratios de lixiviación del Pb para 4 atmósferas de temperatura, sin tratamiento, a 923K, 1023K y 1123K, en los cuales se aprecia un mejor resultado de lixiviación de plomo a mayor temperatura.

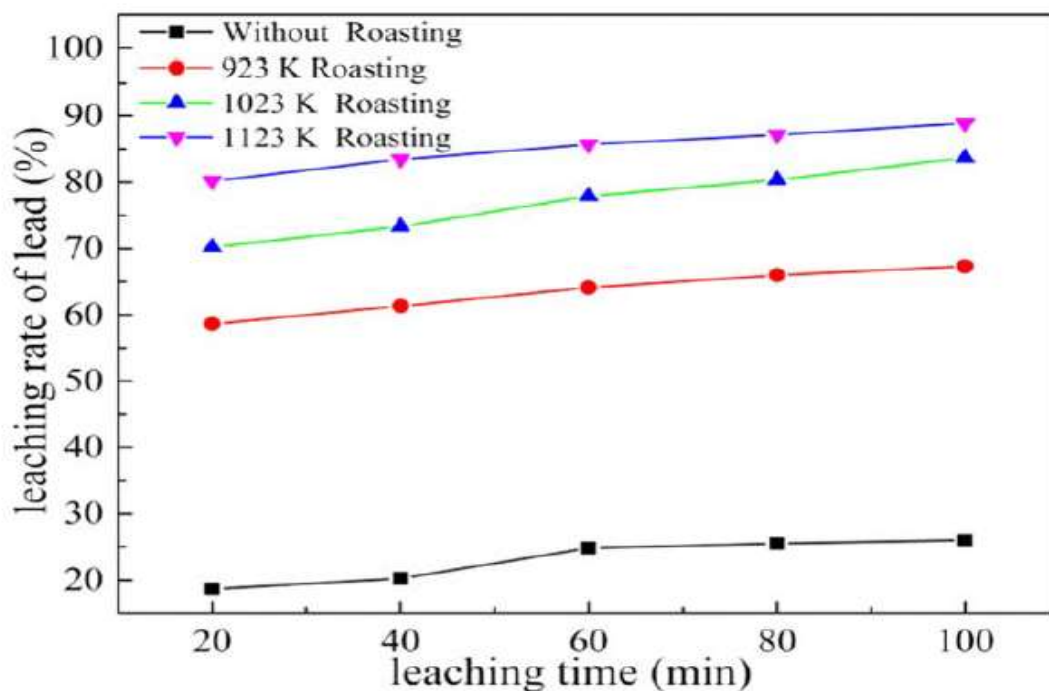


Figura N°1. 6. Efectos del pretratamiento a alta temperatura sobre la lixiviación de plomo.

(Fuente: Xie, H.2019)

Xie, H., Zhang, L., et al. (2019) proponen un método de extracción mejorada de plomo proveniente de manganeso electrolítico de los ánodos mediante una lixiviación con ultrasonido. Se estudio el efecto del proceso de tostado a alta temperatura en la migración y comportamiento del plomo. Revisaron también los factores que influyen en la tasa de lixiviación de plomo y el mecanismo de eliminación de plomo del residuo electrolítico de manganeso. Las condiciones óptimas que se encontraron a través de experimentos fueron con concentración de acetato de amoníaco fijo en 2 mol/L, la temperatura de lixiviación de 343K, la relación líquido-sólido de 10/1, tiempo de lixiviación de 60min y la potencia de ultrasonido de 450W. La tasa de lixiviación fue de 87.94% en condiciones

tradicionales. Para las condiciones de la investigación mencionada bajo el ultrasonido, la lixiviación de plomo alcanzó hasta un 94.01%.

Xie, H., Zhang, L., et al. (2019) usaron una molienda húmeda, aunque también plantearon que puede ser en seco, pero previo al tratamiento la muestra fue reducida de tamaño. Los elementos presentes en la materia prima eran Pb, Mn, Ca, O, S y Fe, y el contenido de Pb fue de 6.06%. El lodo anódico del electrolítico de manganeso tenía una gran cantidad de fases, tales como MnO_2 , PbSO_4 , CaSO_4 , $\text{Fe}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$. El patrón que usaron también indicó que el MnO_2 existía en una forma cristalina compuesta por α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 y δ - MnO_2 y también establecieron que es importante caracterizar el plomo antes de empezar las pruebas.

En uno de los casos similares, **Xie, H., Zhang, L., et al (2019)** también estudiaron la extracción del Pb del MnO_2 bajo la premisa de estudios previos en donde se demostró que mediante la hidrometalurgia y a condiciones más estrictas, se necesita temperatura y alta concentración. Por lo tanto, se introdujo el Baño de Ultrasonido para mejorar la lixiviación. El ultrasonido promueve la disolución, fusión, lixiviación y otros efectos. Como parte de las pruebas previas, se realizó las evaluaciones de tostación a diferentes temperaturas y su efecto en la lixiviación. Las Figuras N° 1.7 y N°1.8 muestran los espectros DRX de la muestra tostada de 1123 K y los residuos de lixiviación, respectivamente. Se observa en la Figura N°1.8. que los picos característicos de MnO_2 desaparecen gradualmente a picos característicos de Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , esto indica que la transformación de fase del lodo del ánodo de manganeso

electrolítico fue tostado a alta temperatura, 1123K. Si comparamos con la Figura N°1.7., se puede encontrar que PbSO_4 y CaSO_4 han sido disueltos porque sus picos característicos desaparecieron significativamente. Sin embargo, no hay diferencia entre *a*, *b* en composición de fase, es decir, los Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y FeMnO_3 no se disuelven en el sistema $\text{NH}_3 - \text{CH}_3\text{COONH}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

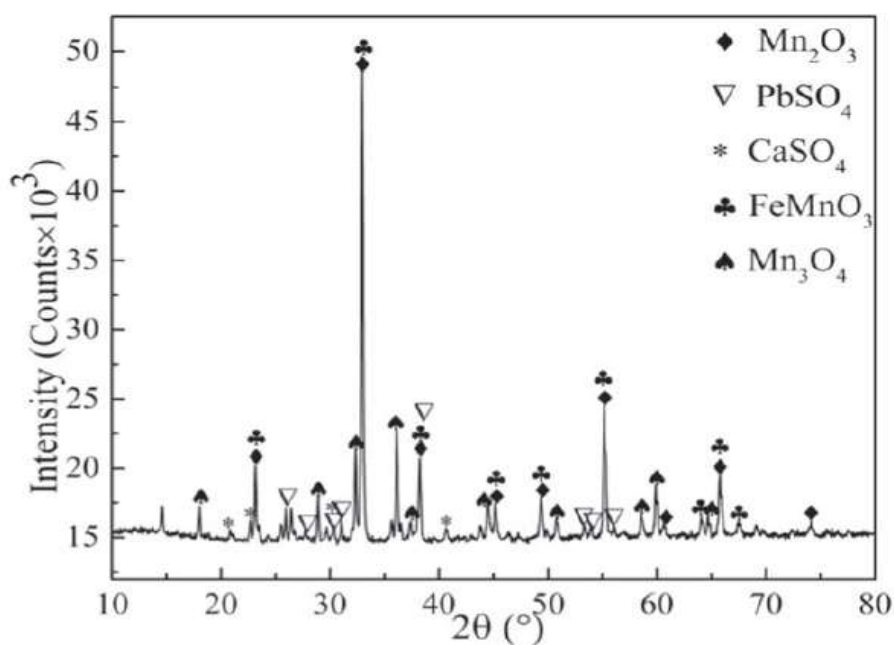


Figura N°1.7. DRX del lodo anódico de manganeso electrolítico tostado a alta temperatura de 1123K.

(Fuente: Xie, H.2019)

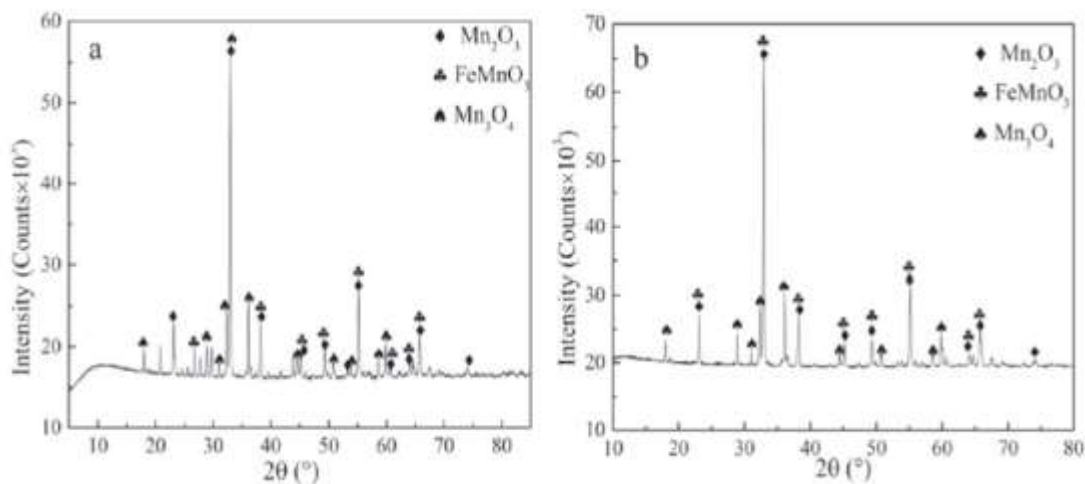


Figura N°1.8. Residuos de lixiviación en condiciones convencionales(a) y ultrasónicas(b).

(Fuente: Xie, H.2019)

Xie, H., Zhang, L., et al (2019) y Zhou and Yan et al (2010) describieron el siguiente análisis: Hay cuatro formas cristalinas principales de MnO_2 : α - MnO_2 , β - MnO_2 , γ - MnO_2 y δ - MnO_2 . El α - MnO_2 es un sistema tetragonal pseudotetragonal y se distingue por su estructura que contiene grandes túneles u orificios, que pueden albergar cationes y moléculas de agua como Ca^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , etc. El γ - MnO_2 es un crecimiento alterno irregular del mineral de manganeso de estructura (1x1) túnel y la celda unitaria del túnel romboédrica (1x2). Debido al desorden de este crecimiento alternativo, existe un gran número de defectos en el cristal de γ - MnO_2 (como fallas de apilamiento, proporción no ideal, vacancia, etc.).

Liu, Y., Wei, J. et al (2015) establecieron que, durante el proceso de descomposición térmica a alta temperatura, la estructura cristalina de la muestra se destruye y reacciona con la siguiente secuencia: $\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$, donde el MnO_2 se desoxida para formar Mn_2O_3

cúbico que contiene menos agujeros y en consecuencia los átomos están estrechamente unidos y el radio iónico es mayor. El plomo de esta manera se logra desprender de los túneles y orificios del MnO_2 y se eliminó mediante experimentos de lixiviación. Esto debido a que la estructura cristalina del material cambia y la estructura cristalina del óxido de manganeso cambia con el aumento de la temperatura.

Pérez, H., Navarro P., et al (2013) establecieron que, si bien la temperatura es lo suficientemente alta, la forma de cristal mixto del residuo anódico original MnO_2 se convierte en Mn_3O_4 , en el que el plomo sale de la composición reticular. En estas condiciones la estructura densa del lodo anódico se rompe y aparecen poros. Desde la perspectiva de la lixiviación del plomo, el tostado cambia la estructura cristalina del lodo del ánodo, que es más propicio para la lixiviación del plomo.

1.1.5 Lixiviación de los residuos anódicos de MnO_2 con contenidos de plomo y revisión de agentes lixiviantes.

Habiendo determinado la existencia de plomo como PbSO_4 en los residuos anódicos de MnO_2 y su probabilidad de eliminación a través de la lixiviación como mejor opción en comparación con la vía pirometalúrgica, queda por determinar el tipo de agente lixivante a utilizar durante el proceso.

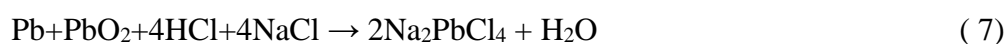
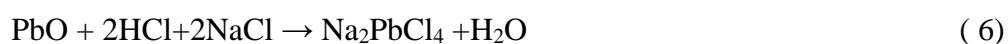
García M, (2016) realizó una revisión de distintos reactivos en la lixiviación de un mineral con contenido de PbSO_4 , para lo cual uso previamente un tostado para facilitar la lixiviación o en su defecto tendría que ser plomo oxidado.

Existen estudios de lixiviación del plomo cuando estos se encuentran como PbS o PbO usando los reactivos como: el cloruro férrico FeCl₃, en este caso no requiere el uso del pretratamiento, este procedimiento debe darse a una temperatura de mayor de 100°C debido a la baja solubilidad y así lograr recuperaciones cercanas al 99% de plomo, este estudio fue realizado también por **Aguilar, González, & Morales (1997)**. Entre los efectos positivos que se lograron fueron la reducción de las emisiones de plomo a la atmósfera eliminando la generación de SO₂ como se aprecia en la reacción (6).



El tratamiento para la extracción del plomo a partir del PbO producto de la tostación mediante la lixiviación con HCl, es utilizando métodos como la presurización con oxígeno en presencia de salmuera. Este proceso mejora la recuperación hasta 99.7% según las siguientes reacciones.

Núñez, C., Espiel, F., et al (1990) realizó un estudio específico de la cinética de la lixiviación de la galena en solución de ácido clorhídrico, tal como se muestra en las reacciones (7) y (8):



En la reacción (9) se señala el procedimiento para el plomo sin tostación previa el cual requiere el uso de un agente oxidante, esto lo señala **García M, (2016)** en su trabajo de tesis.



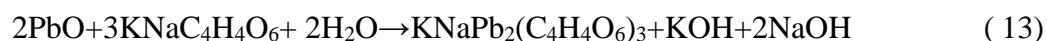
Con respecto al uso del cloruro de sodio, **Khalique, A., Akram, A. et al (2005)** realizó un estudio de la cinética de la disolución no oxidativa de galena en solución de ácido clorhídrico, con y sin adición de cloruro de sodio. En las condiciones experimentales empleadas durante este estudio, las velocidades de disolución se controlaron mediante una reacción química en la superficie de la muestra de galena. La velocidad de disolución de la galena fue de primer orden con respecto a la actividad del ión hidrógeno en la solución de ácido clorhídrico. La adición de cloruro de sodio a las soluciones ácidas mejoró enormemente la velocidad de disolución. Este efecto del cloruro de sodio tiene dos posibles interpretaciones: En primer lugar, puede ser el resultado de un aumento en la actividad del ion hidrógeno; La mejora de las velocidades de disolución observable a una alta concentración de cloruro de sodio puede deberse a la absorción específica de iones de cloruro o al acomplejamiento superficial de los iones de cloruro en la superficie de la galena. Una combinación de estos efectos está respaldada por las observaciones realizadas. Si la muestra posee PbSO_4 entonces el azufre se encuentra oxidado, se podría lixiviar únicamente con NaCl tal como se observa en la reacción (10)



También existe estudios de lixiviación con ácido nítrico donde los investigadores **OH, J., Lee, J., et al (2020)** realizaron pruebas con un mineral sulfurado de plomo el cual se lixivió directamente con ácido nítrico para preparación de productos de mayor valor agregado como el plomo, nitrato,

carbonato de plomo, carbonato básico de plomo, etc. Los resultados fueron: Primero el sulfuro de plomo se disuelve en nitrato de plomo a través de reacciones secuenciales como la generación de sulfuro de hidrógeno, la oxidación de sulfuro a azufre libre en la concentración de ácido nítrico hasta 8N. En la concentración más alta de ácido nítrico que las 8N, el sulfuro de plomo se convierte fácilmente en sulfato de plomo por oxidación adicional del azufre libre en sulfato, que puede precipitar la sal insoluble de anglesita para causar la menor eficiencia de lixiviación del plomo a partir del sulfuro de plomo. Finalmente, el sulfuro de plomo del polvo de plomo puede ser óptimamente lixiviado con HNO₃ fresco de 4-8 N durante 20 minutos a 20°C en presencia de una densidad de pulpa inferior a 50 g/L.

La lixiviación de plomo con hidróxido de sodio fue estudiada también por **Zheng, H. (2010)** e hizo una revisión de agentes lixiviantes de plomo como parte de sus antecedentes de tesis. Allí menciona estudios previos realizados por **Morachevskii, A., Demidov, A., et al (1996)** en donde reportan por primera vez la viabilidad de separar el plomo de las baterías de plomo-ácido agotadas en glicerol alcalino. Así mismo **Chen, W., Tian, Y., et al (1996)** establecieron un nuevo método básico para recuperar plomo de baterías de desecho con NaOH como eliminación de azufre y KNaC₄H₄O₆ y que cuando las cantidades de NaOH y KNaC₄H₄O₆ eran suficientes, el contenido total de plomo en la solución ascendería a 150 g/L o incluso a más. Sin embargo, sin KNaC₄H₄O₆, el contenido total de plomo en la solución solo puede rondar los 20 g/L. Las reacciones se muestran de la siguiente manera (reacciones (11), (12), (13) y (14)):



Para el caso del plomo en forma de sulfato **Bădănoiu G., Buzatu, T., et al (2014)** plantearon un método de lixiviación con soluciones de hidróxido de sodio con varias concentraciones y temperaturas. El estudio teórico realizado en diagramas de equilibrio a temperatura ambiente reveló que el sulfato de plomo se disuelve bien en soluciones diluidas de hidróxido de sodio a una velocidad suficientemente alta. Los experimentos se llevaron a cabo utilizando las soluciones de PbSO_4 y NaOH de grado analítico. Para la lixiviación de PbSO_4 con una relación S: L=1:10, la temperatura no influye significativamente en el rendimiento de extracción y se obtuvieron valores de hasta 50%. Se obtuvo un rendimiento de aproximadamente 99% para S: L=1:30 y temperatura de 60-80°C. De acuerdo con los experimentos, se observó que a una concentración de solución de NaOH menor que la de NaOH 2M, el fenómeno de hidrólisis del PbO se produce con la formación de $3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$. El compuesto se denomina plumbito de sodio, $\text{PbNa}_2(\text{OH})_4$, reacciones (15) y (16):



Estos estudios tuvieron como referencia a **Bratt, G., Pickering, R. et al (1970)** en el cual se exploró un nuevo proceso hidrometalúrgico para recuperar plomo, se basaba en la solubilidad de ciertos compuestos de plomo oxidados en soluciones acuosas de sulfato de amonio amoniacal (que contienen aproximadamente 140 g/L de amoníaco y 210 g/L de sulfato de amonio). El plomo soluble existe principalmente en forma de Pb(OH)SO_4 y en condiciones ambientales, el contenido de plomo podría alcanzar los 100g/L, según la reacción (17):

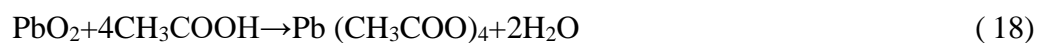
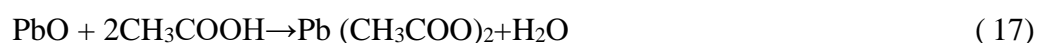


Sin embargo, se encontró que la solubilidad del plomo disminuyó notablemente dentro de las 24 horas posteriores a la lixiviación, probablemente debido a la pérdida de amoníaco por evaporación, el trabajo concluye que el aumento de la concentración de amoníaco da como resultado una mayor solubilidad del plomo cuando está presente el sulfato de amonio.

La lixiviación con citrato de plomo de sodio fue realizada por **Constanza, L., Saldarriaga A. et al (2018)** quienes desarrollaron un análisis termodinámico del agente lixivante citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); para la extracción de plomo obtenido de baterías de automóvil recicladas. El agente lixivante acomplejaba al sulfato de plomo (PbSO_4) y al óxido de plomo (PbO), en los cuales el plomo se encontraba como Pb^{2+} . Las otras especies existentes como dióxido de plomo (PbO_2) y plomo metálico Pb^0 no se acomplejan con el agente lixivante, por lo cual es necesario adicionar primero un agente reductor el cual fue hidracina (N_2H_4), que reduce el Pb^{+4} del PbO_2 y lo lleva a Pb^{2+} y finalmente

un agente oxidante, peróxido de hidrógeno (H_2O_2), que oxida el Pb^0 llevándolo a un estado de oxidación Pb^{2+} , para así formar complejos con el citrato de sodio. El estudio concluye que es termodinámicamente posible lixiviar plomo con citrato de sodio para obtener $\text{Pb}(\text{cit})^-$ y $\text{Pb}(\text{cit})_2^{4-}$, a pH entre 5 y 8 y temperatura de 25 °C. Los estudios cinéticos indican recuperaciones de 100 y 90% para concentraciones de citrato de 0.25 y 0.5 M respectivamente, a 25 °C y una razón sólido líquido 1:1. Es técnicamente posible un proceso hidrometalúrgico como una alternativa real porque con este proceso no hay emisiones de dióxido de azufre ni emisiones de partículas al medio ambiente.

García M, (2006) realizó en su tesis de grado estudios de lixiviación con ácido acético en el cual señala luego de la revisión de antecedentes, la posibilidad de lixiviar al plomo con ácido acético debido a la afinidad. Para estas pruebas es importante que la muestra de plomo este previamente oxidado. Finalmente, en su tesis recomienda el uso del ácido acético por ser orgánico, manejable, económico, selectivo y regenerable. Una de las variables de mayor relevancia en sus pruebas fueron la granulometría de la muestra y la concentración del agente lixivante. Los mejores resultados se obtuvieron a un 15% de concentración de ácido acético, una muestra de 1g en 22mL de ácido acético, temperatura de lixiviación de 25°C, 250 rpm y la muestra a un 100% - malla 100. Las pruebas se dieron según las reacciones (18) y (19):



Adicionalmente **Pérez, C. (2010)** en su tesis de grado realizó el estudio termodinámico para las especies del plomo con acetatos tal como se muestra en la Figura N° 1.9. donde se puede apreciar que para el caso del acetato para pH ácido se obtiene Pb^{2+} y si llevamos al pH básico, de 2 a 7 obtenemos $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})^+$ y $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. También es importante señalar la formación de hidróxidos al trabajar en pH alcalino como $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

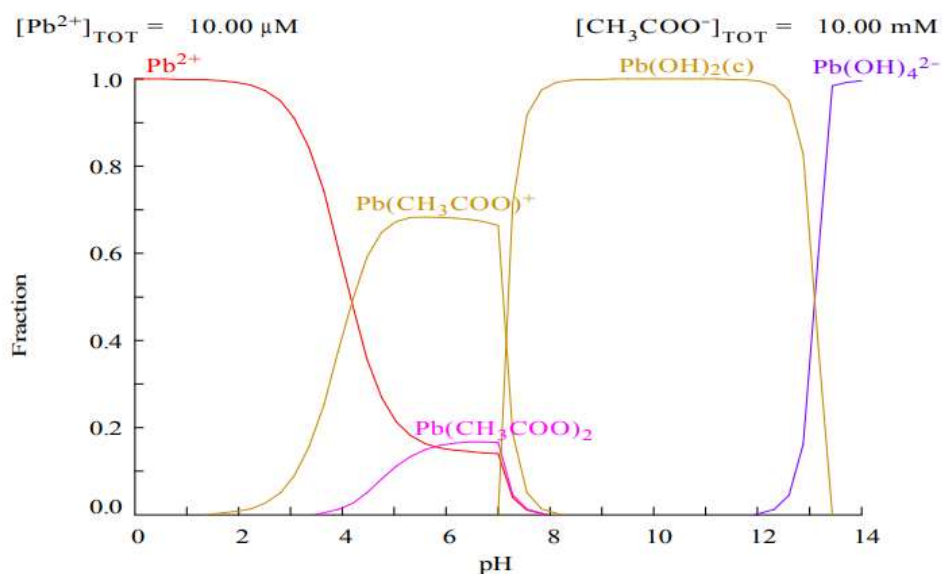


Figura N° 1. 9. Distribución de especies de plomo.

(Fuente: Pérez, C. (2010))

Un gráfico interesante fue presentado por **Navarro, A. (2009)** en su trabajo a cerca de la caracterización y tratamiento de las aguas subterráneas contaminadas por actividades mineras donde menciona que el principal mecanismo de eliminación parece ser la precipitación de los metales divalentes como hidróxidos en un medio alcalino y luego de esto los sólidos formados pueden ser retirados mediante filtración, decantación o por centrifugado.

la **Figura N°1.10.** se puede observar la solubilidad de los metales pesados en función de la variación del pH.

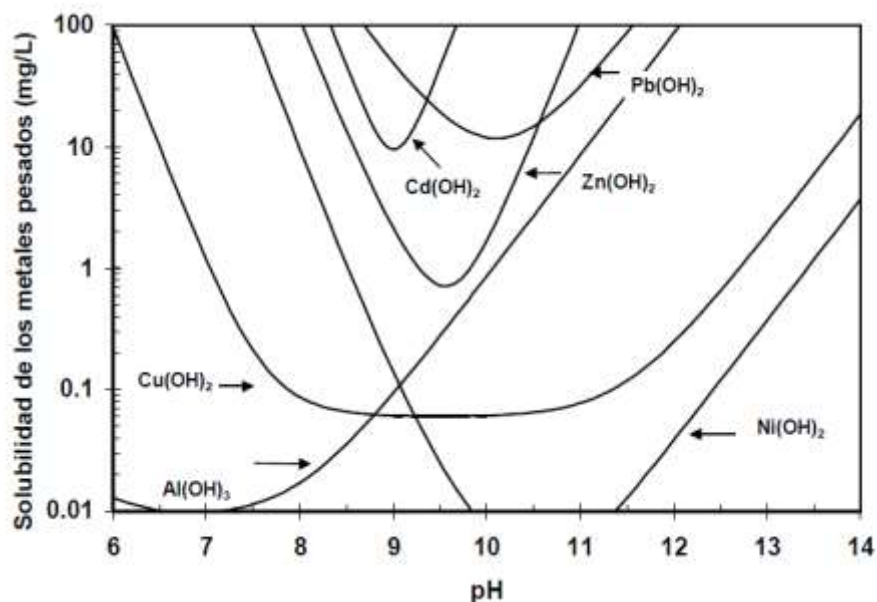


Figura N°1. 10. Solubilidad de los hidróxidos metálicos en función del pH.

(Fuente: Pérez, C. (2010))

Godínez, E. (2010) realizó en su trabajo de tesis la lixiviación del plomo con acetato de amonio con el 100% de exceso del agente lixivante a temperaturas de 125°C, 500rpm durante 90 minutos y a una presión de 10 atm, donde en sus estudios reafirma la relevancia del control del ambiente alcalino para asegurar la disolución. Finalmente concluyó en su estudio que es recomendable aumentar la concentración de agente lixivante para asegurar la disolución de plomo.

Yang, J., et al (2011) escribieron un artículo en el cual han descrito un proceso novedoso para preparar materiales activos nanoestructurados de óxidos de plomo utilizando PbSO₄ como material de partida, que puede formar la base

para reciclar baterías de plomo-ácido gastados a temperaturas más bajas en lugar de las rutas pirometalúrgicas tradicionales. En la reacción (20) se puede observar que se desulfató el sulfato de plomo PbSO_4 de > 99% de pureza mediante la adición de una solución acuosa que comprende ácido cítrico y citrato trisódico y más mediada por la adición de etilenglicol (EG) como modificador.



Se compararon dos precursores diferentes, llamados precursores de CA y precursor de EG, respectivamente. El patrón de DRX del precursor de EG mostró una estructura de DRX modificada que sugirió que el precursor de EG podría combinar los ligandos de citrato y glicolato en el complejo de plomo. Las morfologías de los precursores de CA fueron partículas con forma irregular. Sin embargo, el precursor de EG mostró una morfología regular en forma de columna o de varilla tubular, con una longitud de cristal de aproximadamente 10 μm . Los precursores de EG se han convertido completamente en una mezcla cristalina de α -PbO tetragonal, β -PbO ortorrómbico y plomo metálico a temperaturas superiores a 350 °C. Las morfologías de los productos calcinados a 350°C eran nanopartículas con un tamaño de 50 a 100 nm. Cuando la temperatura de calcinación se incrementó a 400 o 450°C, las partículas se aglomeraron y se hicieron más grande

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO Y MARCO CONCEPTUAL

2.1 Residuos anódicos en la electrólisis de Zinc.

El Zinc es uno de los metales más importantes en la naturaleza, comúnmente se utiliza para la fabricación de componentes metálicos en forma de aleaciones de fundición a presión y como latón donde forma una aleación con el cobre. Su uso principal es para la protección contra la corrosión o galvanizado del acero, y logra esta protección formando una barrera de la superficie, así como corroyendo preferentemente al acero subyacente. Es un elemento esencial para la vida y parte natural del medio ambiente. (Sinclair,2005).

El zinc como metal primario se produce principalmente mediante la fundición de concentrados de sulfuro de zinc siendo el más común y principal la esfalerita (ZnS), para la obtención de zinc metálico, tendrá que pasar por tres procesos previos como la tostación, lixiviación y electrodeposición. (Porter, 1991). El mineral de esfalerita luego de la tostación oxidante forma el óxido de zinc (ZnO),

que luego se lixivia en diferentes pasos, lo que conduce a la liberación del zinc y otras impurezas metálicas como el cobre, cadmio, el níquel y el cobalto. El electrolito después de la lixiviación contiene una cantidad significativa de iones metálicos que pueden causar problemas en la etapa de recuperación de zinc debido a que estos iones se depositan juntamente con el zinc catódico en el proceso de electrodeposición y contaminan el producto final. Algunos de los contaminantes como el cobalto y el cobre, disminuyen la eficiencia de la corriente de electrodeposición cuando se depositan juntamente con el zinc, ya que pueden despolarizar la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el cátodo.

Por lo tanto, al proceso de lixiviación le sigue la importante etapa de purificación para eliminar las impurezas que interferirían con el proceso de recuperación. En la última etapa, el zinc se recupera mediante la reducción de iones zinc en el cátodo. En la Figura N°2.1 se observa el Diagrama de Flujo para la producción del Zinc metálico. Como se puede apreciar en el diagrama de flujo, el proceso previo a la fundición y moldeo viene a ser la electrólisis, que en este caso se da mediante la electrólisis de una solución acuosa de sulfato de zinc. Mediante este procedimiento es posible obtener Zn en un 99.99%. La composición de la solución de sulfato de zinc es generalmente de 175 - 210 g/L de ácido sulfúrico y 50-60 g/L de zinc como $ZnSO_4$ y sólo hay una caída de aproximadamente 5g/L en el contenido de zinc del electrolito entre la alimentación y el sangrado para mantener una alta concentración de zinc y minimizar la producción de hidrógeno. La reacción que predomina en el cátodo es muy sensible a la pureza de la solución que influye particularmente en la competencia entre la deposición de zinc e hidrógeno. La

temperatura se mantiene entre 30 y 40°C. Adicionalmente, se introducen aditivos, como geles, para mejorar la calidad de los depósitos. (Vignes, 2011).

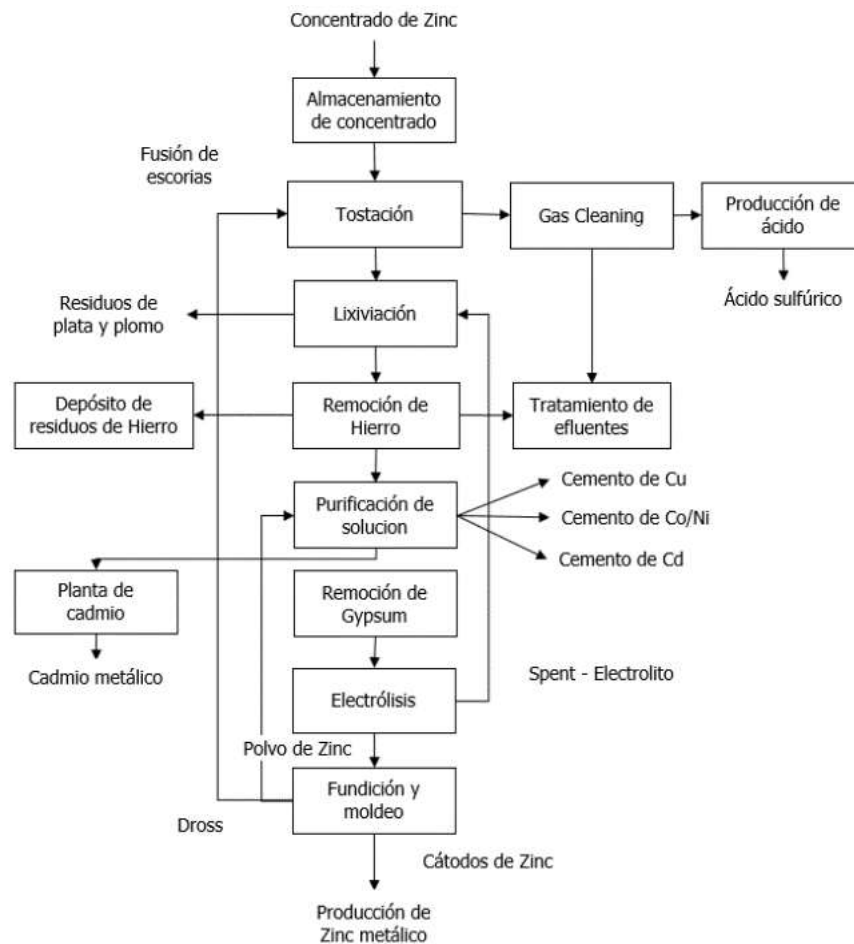
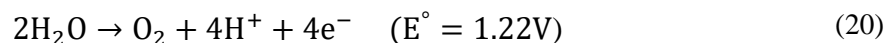


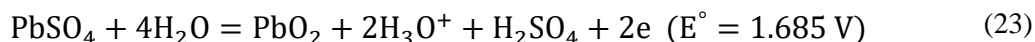
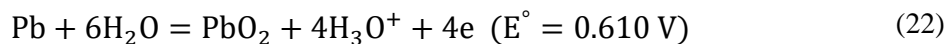
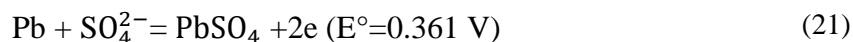
Figura N°2.1. Diagrama de obtención del Zn metálico.

(Fuente: Porter, 1991)

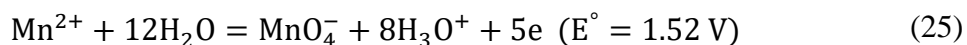
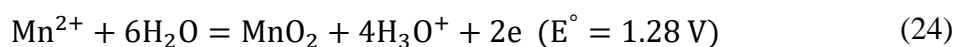
Entre las principales reacciones en el ánodo esta la reacción (21):



Adicional a la reacción principal de la descomposición del agua que resulta en la formación de oxígeno y ácido sulfúrico, la superficie del ánodo de plomo se oxida y pasiva mediante las siguientes reacciones (22), (23) y (24):



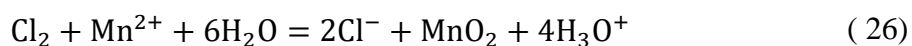
Además, el manganeso en solución también se oxida a permanganato y dióxido de manganeso. según las reacciones (25) y (26):



Tanto el PbO_2 como el MnO_2 son conductores de electricidad y, por tanto, la reacción principal de liberación de oxígeno se produce en la interfaz solución-recubrimiento. La cantidad de MnO_2 formado se relaciona con la corriente relativa utilizada para su formación en comparación con la corriente utilizada para la evolución de oxígeno. La formación de MnO_2 aumenta a mayor temperatura de la celda, y disminuye con una mayor: acidez, densidad de corriente y el intervalo de tiempo entre la limpieza del ánodo. **(Sinclair, 2005)**. En la electrodeposición de zinc, la presencia de pequeñas cantidades de manganeso (1–5 g/L) puede minimizar la velocidad de corrosión de los ánodos y reducir la contaminación del zinc catódico con plomo, pero el exceso de manganeso provoca una disminución significativa en la eficiencia actual. Sin la formación del revestimiento de la superficie del ánodo, la tasa de corrosión del ánodo de plomo es relativamente alta. Esta corrosión suministra iones de plomo al electrolito, que luego puede depositarse con el zinc en el cátodo, contaminándolo. Este efecto disminuye con la edad del ánodo y se pueden

lograr niveles bajos de plomo en el zinc, aunque se reduce con la adición de carbonato de estroncio al electrolito.

De las impurezas que causan la corrosión del ánodo, el cloruro es la más severa. En el ánodo se forma cloro gaseoso, así como iones clorato y perclorato. El cloro y el clorato reaccionan fácilmente con el manganeso en solución para formar dióxido de manganeso de acuerdo con la reacción (27), y solo el perclorato y el cloruro parecen persistir en solución.



Si el nivel de cloruro en la solución es superior a 400 mg/L, el desprendimiento de cloro de las celdas con oxígeno puede ser un peligro para el personal. La evolución de cloro es considerablemente aumentada con nuevos ánodos de plomo. El papel del fluoruro en la corrosión del ánodo no está claro ya que generalmente predomina el cloruro y su principal efecto es la corrosión de la superficie del cátodo y su papel en la adherencia del depósito de zinc al cátodo de aluminio. Para minimizar la corrosión del ánodo, se alea con 0.5 y 1.75 % de plata para mejorar la resistencia a la corrosión.

2.2 Proceso de tostación del sulfato de plomo.

El Proceso de Tostación realizado por vía seca en la cual obtenemos el metal sin fusión y sin evaporación, puede ser con modificación o sin modificación química. Entre las más comunes se describe la Tostación Oxidante, en la cual se obtiene el óxido del metal; Tostación Sulfatante, en la cual se obtiene un sulfato; Tostación Clorurante, en la cual se obtiene un cloruro y aglomerante en el que obtenemos un

óxido aglomerado. El proceso de tostación mayormente es usado para menas o concentrados metálicos sulfurados. Este proceso es realizado por calentamiento del sulfuro en aire u oxígeno. El mineral o concentrado del tipo sulfuro pasa por la etapa de tostación para alcanzar uno o más de los siguientes objetivos: oxidación parcial, oxidación a sulfatos, remoción completa del azufre (conversión a óxidos). En este caso las condiciones están determinadas por las propiedades termodinámicas de los sistemas metal-azufre-oxígeno (M-S-O) tal como se observa en la Figura N°2.2. El sistema con temperatura constante es llamado **Diagrama de Kellogg** y se considera $\log p_{SO_2}$ en el eje de ordenadas y $\log p_{O_2}$ en el eje de las abscisas.

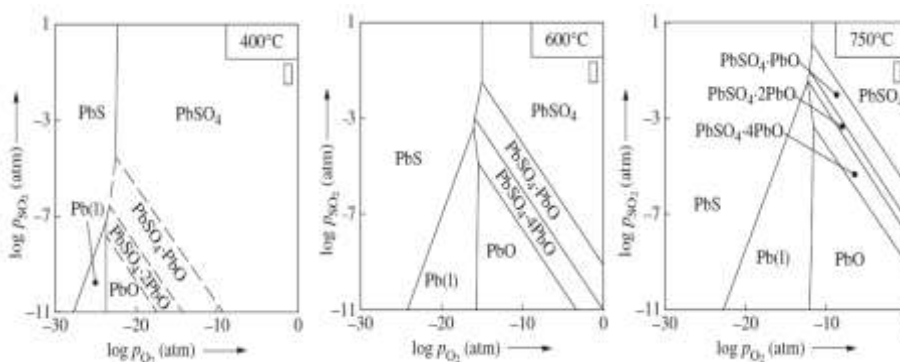


Figura N°2.2 Diagrama Kellogg a temperaturas de 400°C, 600°C y 750°C Pb-S-O.

(Fuente: Porter, 1991)

La oxidación de los sulfuros con aire es de naturaleza homogénea y las velocidades de tostación dependen de: el tamaño de partícula (área superficial), violencia del contacto aire/partícula, concentración de oxígeno y la temperatura del gas. Los posibles pasos controlantes de un proceso de tostación son: difusión del reactante gaseoso O_2 a través de la capa de productos sólidos, la adsorción de O_2 sobre la superficie del sólido en la interfase de reacción, reacción química en la interfase

gas/sólido y la desorción del producto gaseoso SO_2 a través de la capa de producto sólido

2.3 Descomposición térmica de óxidos de manganeso.

Existe una variedad de minerales de manganeso y se encuentran en muchas partes del mundo siendo los más comunes la pirolusita y psilomelano. Se enumeran algunas propiedades de estos y otros minerales en la Tabla N°2.1.

Tabla N°2.1 Algunos minerales importantes de manganeso.

Mineral	Fórmula	Gravedad específica	% Manganeso
Pirolusita	MnO_2	4.8	63.2
Manganite	$\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	4.2-4.4	62.4
Braunite	$3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$	4.8	62
Hausmannite	Mn_3O_4	4.8	72
Rhodochrosite	MnCO_3		47
Rhodonite	MnSiO_3		42

(Fuente: Kemmitt, 1973)

Podríamos resumir cuatro tipos de impurezas encontradas en el manganeso: las impurezas de hierro, plomo, zinc y plata, níquel, tungsteno y cobre; las impurezas que forman escoria como sílice, alúmina, cal, magnesia o barita; las impurezas volátiles tales como agua, dióxido de carbono y materia orgánica e impurezas no metálicas tales como azufre y fósforo. Se conocen seis óxidos de manganeso: MnO , Mn_3O_4 , Mn_5O_8 , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7 . El último es el anhídrido del ácido permangánico y es peligroso al ser explosivo. Todos los óxidos e hidróxidos de manganeso cuando se calientan en aire a aproximadamente 1000°C forman Mn_3O_4 . (Kemmitt, 1973).

2.3.1 Mn_3O_4

Todos los óxidos y oxihidróxidos de manganeso al calentarlos en el aire hasta aproximadamente $1000^\circ C$ forman Mn_3O_4 . Se ha obtenido un producto casi tan puro mediante la ignición prolongada de $MnSO_4$ puro en aire a aproximadamente $1000^\circ C$. El óxido aparece como cristales negros con un brillo metálico o como un polvo rojo púrpura oscuro cuando se divide finamente. Se produce de forma natural como el mineral hausmannita. El Mn_3O_4 tiene una estructura de espinela normal distorsionada con una celda unitaria tetragonal ($a = 8.140$, $c = 9.435 \text{ \AA}$). A altas temperaturas cambia a la estructura de espinela cúbica.

2.3.2 Mn_5O_8 y Mn_2O_3

El óxido estequiométrico de manganeso Mn_5O_8 se ha preparado mediante la oxidación de Mn_3O_4 en mezclas de nitrógeno-oxígeno a $250-550^\circ C$, mediante la descomposición de $\beta - MnOOH$ a temperaturas similares o mediante la descomposición topotáctica de $\gamma - MnOOH$ a bajo presión de oxígeno a $400^\circ C$.

El óxido de manganeso (III) existe en dos formas denominadas $\alpha - Mn_2O_3$ y $\gamma - Mn_2O_3$. La forma $\alpha - Mn_2O_3$ se ha preparado mediante la descomposición de MnO_2 comercial en el aire a $800^\circ C$ o mediante la descomposición del nitrato, carbonato, oxalato o cloruro hidrato de manganeso (II) en aire entre $600-800^\circ C$. La acción del calor sobre el nitrato de manganeso (II) puro hidratado da como resultado una buena preparación de $\alpha - Mn_2O_3$, pero la temperatura no debe elevarse mucho por encima de $600^\circ C$. En todas las

preparaciones la temperatura no debe sobrepasar los 800 ° C ya que $\alpha - \text{Mn}_2\text{O}_3$, se descompone en Mn_3O_4 , tetragonal a 850-900°C en el aire cuando $\alpha - \text{Mn}_2\text{O}_3$ se calienta en vacío de 300 ° a 500 ° C, se forma Mn_3O_4 y parece imposible bombear oxígeno del óxido sin convertirlo Mn_3O_4 . El calentamiento prolongado de $\gamma - \text{MnO}_2$ en vacío a 500 ° C da, sucesivamente, $\gamma - \text{Mn}_2\text{O}_3$, Mn_3O_4 y finalmente MnO . Un estudio de rayos X de monocristal de $\alpha - \text{Mn}_2\text{O}_3$ muestra que la estructura se desvía claramente de la simetría cúbica centrada en el cuerpo de la bixbyita. $\alpha - \text{Mn}_2\text{O}_3$ tiene una celda unitaria ortorrómbica ($a = 9.412$, $b = 9.418$, $c = 9.423 \text{ \AA}$). Los átomos de manganeso se encuentran en dos entornos octaédricos diferentes y se encuentran cuatro longitudes de enlace manganeso-oxígeno más cortas y dos más largas. Se informa que $\gamma - \text{Mn}_2\text{O}_3$ tiene una celda unitaria tetragonal ($a = 8.1$, $c = 9.4 \text{ \AA}$).

2.3.3 MnO_2

Además del dióxido que se produce naturalmente como pirolusita, hay muchos materiales que se han preparado en el laboratorio o se han encontrado en el mundo mineral con composiciones cercanas al MnO_2 . Las diversas formas se han descrito a menudo como polimorfos de MnO_2 . El $\beta - \text{MnO}_2$ con la misma estructura cristalina que la pirolusita mineral, es la única forma estequiométrica. Se ha preparado de varias maneras, pero uno de los mejores métodos es la acción del calor sobre el nitrato de manganeso recristalizado. El nitrato se descompone a 145-160 °C en una corriente de oxígeno o aire para eliminar los óxidos de nitrógeno y vapor de agua. Cuando la descomposición está casi completa, la masa se vierte en un exceso de agua caliente, se agita y

se filtra. El óxido se seca a 110 °, se muele en un mortero de ágata, se hierve primero con ácido nítrico 1: 1 y luego con agua y finalmente se vuelve a secar a 110-120°C. El β – MnO producido tiene un color gris oscuro. El β – MnO tiene una celosía tetragonal (tipo rutilo) con $a = 4,398.6 = 2,873 \text{ \AA}$, y la estructura consiste en un armazón formado por cadenas simples infinitas de octaedros de MnO_6 . Cada octaedro comparte dos bordes opuestos con sus vecinos, mientras que los vecinos las cadenas simplemente comparten esquinas. Los experimentos termogravimétricos en β – MnO muestran que las reacciones ocurren a 600 ° y 1000 ° C respectivamente.



2.4 Proceso de lixiviación de residuos anódicos

Es un proceso de transferencia de masa sólido-líquido que se puede llevar a cabo en condiciones ambientales o a temperaturas elevadas y/o bajo presión. Las condiciones del proceso dependerán de las reacciones químicas. (Gupta, 1990). El objetivo en todos los casos es producir iones o complejos metálicos que luego se puedan extraer selectivamente de la solución. La lixiviación de un metal de su mena, se realiza a temperaturas relativamente bajas, aproximadamente por debajo de 200°C, aunque el rate de reacción puede ser lento y depende de la naturaleza de la fase que contiene el metal. Por lo tanto, en la lixiviación, la naturaleza de los minerales presentes es importante, mientras que en el caso de los concentrados de cobre que se alimenta a la fundición no lo es. (Havlik, 2008).

2.4.1 Métodos comunes de lixiviación.

Los métodos de lixiviación están relacionados con la naturaleza del depósito mineral, ver Figura N°2.3. Los depósitos minerales, pueden dejarse en su lugar o pueden transportarse para la lixiviación. En la categoría que se transporta para lixiviación, se pueden identificar tres tipos diferentes de mineral: mineral de baja ley, mineral de lixiviación directa y mineral de alta ley. La hidrometalurgia es única en su aplicación a minerales de baja ley que no pueden beneficiarse económicamente. Los minerales de lixiviación directa son aquellos que tienen un valor suficiente para que puedan dimensionarse y someterse a lixiviación. Algunos ejemplos de ellos son: las bauxitas tratadas por el proceso Bayer, los minerales de oro aptos para la lixiviación de lodos, las lateritas de níquel para la recuperación de níquel y cobalto y la lixiviación ácida y básica de los minerales de uranio.



Figura N°2.3. Clasificación de métodos de lixiviación

(Fuente: Elaboración propia)

Luego está la tercera categoría, minerales de alta ley que pueden beneficiarse para producir un concentrado antes de la lixiviación. Tenemos los concentrados de sulfuro de hierro-níquel (proceso Sherritt Gordon), concentrado de sulfuro de cobre (proceso CLEAR), concentrados de sulfuro de zinc tostado (nuevo

Sherritt Gordon, proceso de lixiviación a presión, y concentrados de flotación y gravedad para la recuperación de oro por cianuración.

2.4.2 Agentes de lixiviación y factores influyentes.

Factores influyentes en la eficiencia: Liberación de los minerales, concentrados o productos metalúrgicos para recuperar el elemento valioso. Los factores económicos influyen mucho en el tamaño de partícula de la mena a ser procesado. La elección de un agente de lixiviación depende de muchos factores como: Las características físicas y químicas del material a ser lixiviado y el costo del agente lixivante y aspectos ambientales acción corrosiva de los agentes lixivantes y consecuentemente los materiales de construcción, selectividad para decidir el constituyente a ser lixiviado y la habilidad de ser regenerado. La selectividad de un agente de lixiviación para un mineral en particular depende de:

- a) **La concentración del agente lixivante:** En algunos casos, pequeños incrementos de la disolución del metal deseado se han llevado a cabo por incremento de la de la concentración del agente lixivante; si el incremento en la concentración es excesivo puede ocurrir la disolución de otros elementos.
- b) **La temperatura:** Algunas veces un incremento en la temperatura tiene un pequeño efecto sobre el incremento de la eficiencia de lixiviación del mineral deseado, pero también tiene un marcado efecto sobre el incremento del nivel de impurezas, en algunos casos es necesario enfriar el agente lixivante para tener la temperatura óptima.

c) **El tiempo de Contacto:** Un periodo de contacto grande entre el agente lixiviante y la mena, puede resultar en un incremento de impurezas en solución, como por ejemplo Fe, Al etc. Asimismo, los costos de operación se incrementan en forma innecesaria. Entre los agentes lixiviantes más importantes están los ácidos: El ácido sulfúrico es el más importante agente de lixiviación, las menas oxidadas de cobre y de zinc son fácilmente solubles en ácido sulfúrico diluido. La lixiviación con bases tiene las siguientes ventajas: Los problemas de corrosión son mínimos, es adecuado para el tratamiento de menas con ganga calcárea, tiene mayor selectividad por la no disolución de óxidos de hierro. (Gupta, 1990). En la Tabla N°2.2 se puede observar el diagrama de agentes lixiviantes.

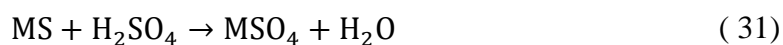
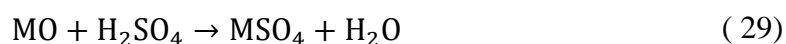
Tabla N°2.2. Diagrama de agentes lixiviantes.

Categoría	Reactivos	Ejemplos
Ácidos	H ₂ SO ₄ Diluido	Oxido de cobre, óxido de zinc.
	H ₂ SO ₄ Diluido más oxidante	Sulfuros de Cu, Ni, Zn; mineral oxidado de uranio
	H ₂ SO ₄ Concentrado	Sulfuros concentrados de cobre lateritas
	Ácido nítrico	Sulfuros de Cu, Ni y Mo, concentrados de uranio oxido de zirconio
	Ácido fluorhídrico	Mineral de columbitantalita
	Ácido fluorhídrico	Limenita, níquel mate, casiterita reducida
	Hidróxido de sodio	Bauxita
	Carbonato de sodio	Óxido de uranio, schellita.
	Hidróxido de amonio más aire	Sulfuro de níquel, sulfuro de cobre, laterita.
Sales	Cloruro de fierro/sulfato	
	Cloruro cúprico	Concentrados base sulfuros metálicos.
	Cianuro de sodio o potasio más aire	Minerales de oro y plata.
	Cloruro férrico más aire	Sulfuro de níquel.
Cloro acuoso	Cloro acuoso, acido hipocloroso, hipoclorito	Concentrados de sulfuros de Cu, Ni, Zn, Pb, Hg y Mo así como laterita reducida.

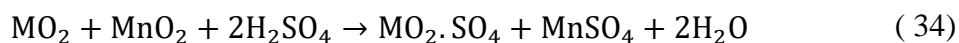
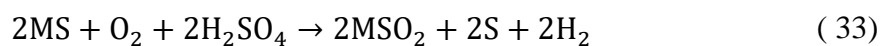
Fuente: (Gupta, 1990)

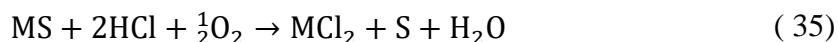
2.4.3 Lixiviación con ácidos

Los lixiviantes ácidos son los principales y entre ellos destacan, los ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico, ya sea solos o combinados entre sí, con o sin la presencia de agentes oxidantes adecuados, pueden disolver la mayoría de los metales y materiales. Los ácidos, según la naturaleza de sus reacciones, pueden clasificarse en dos: no oxidantes y oxidantes. Los ejemplos familiares que pertenecen a la primera categoría son el H₂SO₄ diluido y el HCl de cualquier concentración. La disolución de óxido de metal (MO) y ciertos minerales de sulfuro de metal (MS) tiene lugar mediante la siguiente reacción.

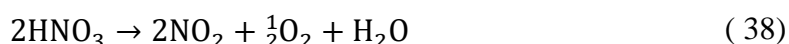
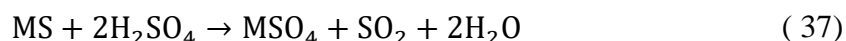
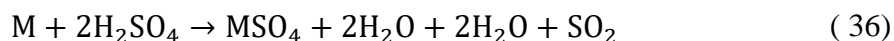


Se pueden considerar agentes oxidantes, como O_2 , Cl_2 , MnO_2 , ión férrico, bacterias, entre otros junto con ácidos no oxidantes, con el objetivo de disolver muchos sulfuros y óxidos inferiores que no son susceptibles de disolución en tales ácidos.

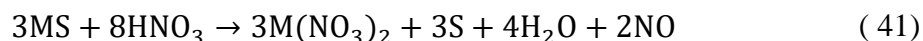
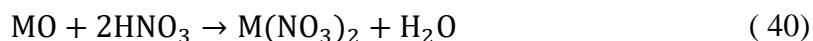
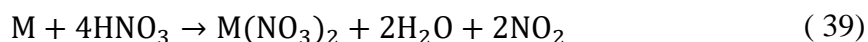




El ácido puede disolver metales o sus formas sulfhídricas.



Las reacciones de ácido nítrico con metal M, óxido MO o sulfuro MS se pueden simplificar



La lixiviación con ácidos se puede llevar a cabo a presión atmosférica y temperaturas por debajo de sus puntos de ebullición o a presiones y temperaturas elevadas por encima de sus puntos de ebullición. En este último caso, la lixiviación debe realizarse en equipos especialmente diseñados conocidos como autoclaves, destinados a soportar operaciones de alta presión. La lixiviación a presión, aunque es un proceso intensivo en capital, ofrece muchas ventajas dado que la alta presión permite operaciones a temperaturas más altas, es posible lograr una mejora en la velocidad de las reacciones de lixiviación controladas químicamente.

2.5 Técnicas de caracterización microestructural

2.5.1 Caracterización por Difracción de Rayos-X

La Difracción de Rayos-X (DRX) es una técnica utilizada para identificar de forma única las fases cristalinas presentes en los materiales y para medir las propiedades estructurales (estado de deformación, tamaño de grano, epitaxia, composición de fases, orientación preferida y estructura de defectos) de estas fases, también se utiliza para determinar el grosor de películas delgadas y multicapas y disposiciones atómicas en materiales amorfos (incluidos polímeros) y en las interfases. [39] El ángulo de difracción 2θ es el ángulo entre los rayos X incidentes y difractados. La intensidad difractada es medida en función de 2θ y la orientación de la muestra, lo que produce el patrón de difracción. La longitud de onda λ de los rayos X es típicamente $0.7 - 2\text{\AA}$ que corresponde a las energías de rayos X ($E = 12.4 \text{ keV} / \lambda$) de 6-17 keV. Las direcciones de los rayos X difractados.

Los cristales consisten en planos de átomos que están separados por una distancia “d”, pero pueden resolverse en muchos planos atómicos, cada uno con un espacio “d” diferente. Para distinguir entre estos, se introduce un sistema de coordenadas para el cristal cuyos vectores unitarios a, b y c son los bordes de la celda unitaria (ver Figura 2.4). Para el cristal cúbico, estos forman un sistema ortogonal. Cualquier plano atómico ahora puede distinguirse de manera única por sus índices Miller. Estas son las tres intersecciones recíprocas del plano con los ejes a, b y c y se reducen a los enteros más pequeños que

tienen la misma relación, por lo tanto, un plano (hkl) intercepta los ejes cristalográficos en a/h , b/k y c/l , los ejemplos se muestran en la siguiente figura.

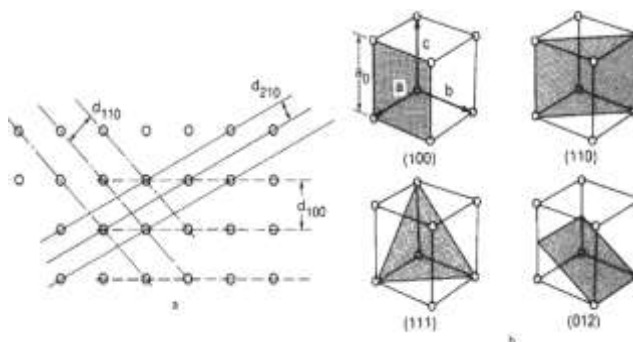


Figura N°2.4. Características básicas de un experimento DRX, donde el ángulo de difracción 2θ es el ángulo entre los rayos X incidentes y difractados.

Fuente: (Evans, 1992)

El espacio “d” entre los planos (hkl) se denota d_{hkl} , y para cristales cúbicos, es:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (42)$$

Se muestra la fórmula de cálculo de la distancia “d” para cristales cúbicos en donde a_0 es la constante reticular del cristal. Cuando hay una interferencia constructiva de los rayos X dispersados por los planos atómicos en un cristal, se observa un pico de difracción.

a) Ley de Bragg

La condición para la interferencia constructiva de los planos con espaciado d_{hkl} está dada por la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (43)$$

Donde θ_{hkl} es el ángulo entre los planos atómicos y el haz de rayos X incidente y difractado. Para observar la difracción, el detector debe estar colocado de manera que el ángulo de difracción sea $2\theta_{hkl}$, y el cristal debe estar orientado de manera que el plano normal al difractor sea coplanar con los rayos X incidentes y difractados y que el ángulo entre el plano difractor y los rayos X incidentes sea igual al ángulo de Bragg θ_{hkl} . (Evans, 1992). La difracción en general ocurre solo cuando la longitud de onda del movimiento de la onda es del mismo orden de magnitud que la distancia de repetición entre los centros de dispersión. Este requisito se deriva de la ley de Bragg. (Cullity, 1959)

b) Intensidades de rayos X difractados

Antes de considerar las intensidades difractadas, primero debemos considerar la absorción de rayos X, ya que esto afecta las intensidades. Todos los materiales absorben los rayos X. Por lo tanto, un haz de rayos X se atenúa a medida que atraviesa la materia. La intensidad transmitida decae exponencialmente con la distancia recorrida a través de la muestra y el coeficiente de absorción lineal “u” describe esta disminución. La longitud de absorción (longitud de desintegración $1/e$) es $1/u$, y en $\lambda = 1,54\text{Å}$, los valores típicos son 1 mm, 66 μm , y 4 μm para carbono, silicio y hierro respectivamente. (Evans, 1992)

2.5.2 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido es una herramienta potente y versátil que mediante la interacción de electrones permite ver y estudiar estructuras muy pequeñas de muestras sólidas y conductoras con gran resolución. Además,

podemos ver información morfológica, topográfica, cristalográfica y de composición, combina también imágenes de alta resolución con una gran profundidad de campo, gracias a las longitudes de onda cortas de los electrones y su capacidad para enfocarse con lentes electrostáticas y electromagnéticas. La fuente de electrones MEB generalmente opera bajo un vacío de 10^{-3} a 10^{-5} Pa, dependiendo del tipo de fuente de electrones y el método de bombeo. Una sonda de electrones se produce mediante la desmagnificación de dos o tres etapas de la sección transversal más pequeña del haz de electrones después de la aceleración. Esta sonda electrónica, de 2–10 nm de diámetro, se escanea en una trama sobre una región de la muestra **Figura 2.6. (Reimer, 2008)**

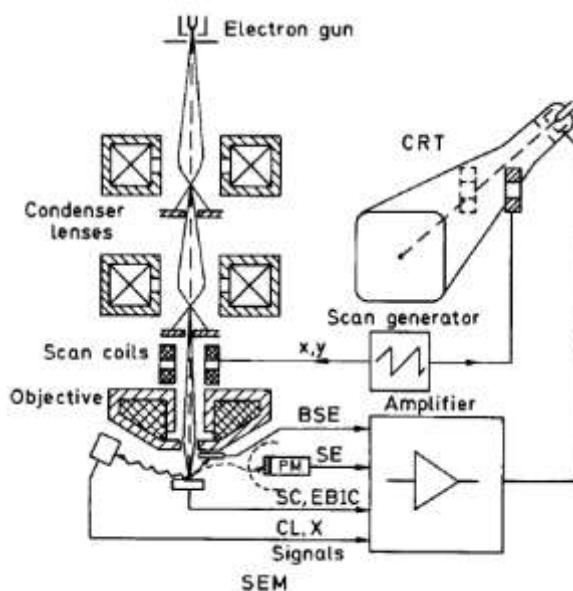


Figura N°2.5. Esquema de trayectoria de los rayos de un microscopio electrónico de barrido.

Fuente: (Stokes, 2008)

El diámetro más pequeño de la sonda electrónica está limitado por la corriente mínima aceptable de la sonda, que se encuentra en el rango de 10^{-12} – 10^{-11} A. Este valor está determinado por la necesidad de generar una relación señal/ruido adecuado y por el aberraciones esféricas y cromáticas de la lente final que forma la sonda. (Reimer ,2008). Además, la fuerte interacción de los electrones con la materia produce una amplia variedad de “señales” útiles que revelan todo tipo de secretos sobre la materia a nivel microscópico e incluso mesoscópico. Para comprender el proceso de formación de imágenes en el microscopio electrónico de barrido, se muestran las partes componentes del sistema de formación de imágenes: el sistema de escaneo, los detectores de señal, los amplificadores y la pantalla. (Goldstein, 1975). Los componentes del sistema de formación de imágenes se ilustran en la Figura 2.7, y con este diagrama seguiremos la secuencia de eventos en la formación de la imagen.

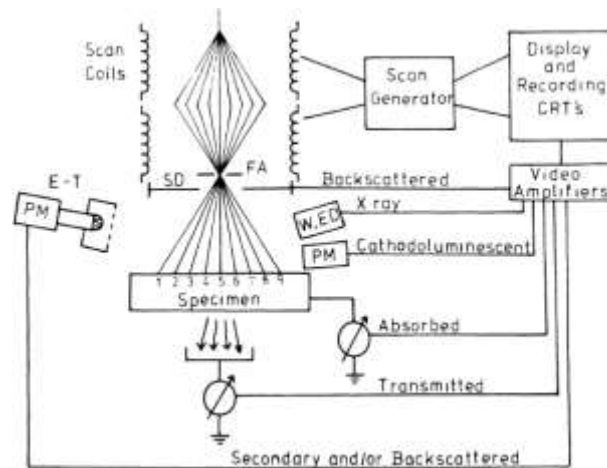


Figura N°2.6. Sistema de formación de imágenes. Microscopio Electrónico de Barrido.

Fuente: (Goldstein, 1975)

Donde: FA, apertura final; SD, detector de electrones de estado sólido; ET, detector de electrones EverhartThornley; PM, fotomultiplicador; S, centelleador; W, ED, detectores de rayos X de longitud de onda y / o de energía dispersiva; TRC, tubo de rayos catódicos.

El haz de electrones viaja hacia abajo del eje óptico de la columna óptica de electrones desde la pistola a través de las dos primeras lentes del condensador con cada lente de magnificando progresivamente el haz y cuando el haz se encuentra con el primer conjunto de bobinas de exploración, se desvía del eje óptico. El segundo conjunto (inferior) de bobinas de exploración actúa sobre el haz desviado y produce una segunda desviación, haciendo que el haz cruce de nuevo a través del eje óptico. Las bobinas de exploración descansan en el orificio de la lente final, y durante el paso de las bobinas de exploración, el haz se des magnifica aún más por la acción de esta lente, que normalmente es la lente más fuerte del microscopio. El efecto del “escaneo de doble desviación” es hacer que el haz se desplace lateralmente en función del plano de tiempo debajo de las bobinas de escaneo y perpendicular al eje óptico. Todos los rayos pasan a través del mismo punto en el eje óptico después de la segunda desviación. En este cruce final, se coloca una abertura que sirve para definir la divergencia del haz dada por:

$$\alpha = \frac{r_a}{D} \quad (44)$$

donde r_a es el radio de esta apertura final y D es la distancia desde apertura a la muestra. Si colocamos una muestra plana en el nivel indicado en la Figura X los rayos 1-9 golpearán la muestra en una serie de puntos discretos, 1-9. Se

explora un tubo de rayos catódicos (TRC) en sincronismo con la muestra. Las bobinas de exploración electromagnética del microscopio y de la CRT son accionadas por el mismo generador de exploración, de modo que para cada posición del haz en la muestra hay una posición única en la CRT. (**Goldstein, 1975**).

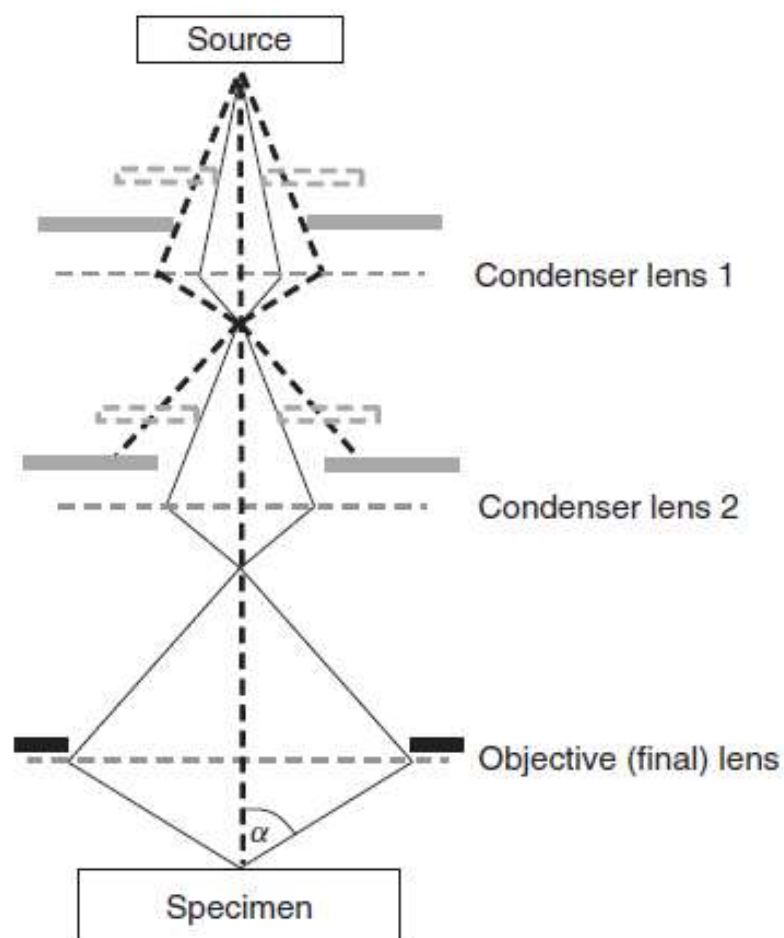


Figura N° 2.7. El sistema de lentes en un SEM.

(Fuente: Stokes, 2008)

Las aberturas variables en el sistema de lente del condensador influyen en propagación de electrones y controlan la corriente del haz, mientras que la abertura de lente objetiva (gris oscuro) determina el semiángulo de convergencia α .

2.6 Conceptos relacionados al tema de estudio.

2.6.1 Nanomateriales

Podemos mencionar dos definiciones descritas por Dieter Vollath en su libro Nanomateriales, la primera definición, establece que los nanomateriales son materiales donde los tamaños de los bloques de construcción individuales son inferiores a 100 nm, en menos en una dimensión. Esta definición es adecuada para muchas propuestas de investigación, donde los nanomateriales suelen tener una alta prioridad. La segunda definición es mucho más restrictiva porque establece que los nanomateriales tienen propiedades que dependen inherentemente del tamaño de grano pequeño; dado que los nanomateriales suelen ser bastante caros, es una medida restrictiva. Es importante mencionar que la principal diferencia entre nanotecnología y tecnologías convencionales es que se prefiere el enfoque de “abajo hacia arriba” en nanotecnología, mientras que las tecnologías convencionales suelen utilizar el “de arriba hacia abajo”. Al examinar estas tecnologías más de cerca, la expresión "de arriba hacia abajo" significa partir de grandes piezas de material y producir la estructura deseada por métodos mecánicos o químicos.

La situación es diferente en los procesos de “abajo hacia arriba”, en los que se utilizan átomos o moléculas como bloques de construcción para producir nanopartículas, nanotubos o nanovarillas, o películas delgadas o estructuras en

capas. Según su dimensionalidad, estas características son también conocidas como nanoestructuras de dimensión cero, uni o bidimensional.

2.6.2 Nanocompuestos

Los nanocompuestos son materiales compuestos con al menos una fase que exhibe las propiedades especiales de un nanomaterial. Los tipos difieren en la dimensionalidad de la segunda fase, que puede ser de dimensión cero (es decir, nanopartículas aisladas), unidimensional (es decir, que consta de nanotubos o nanovarillas) o bidimensional (es decir, existente como pilas o capas). Los composites con plaquetas como segunda fase pueden considerarse bidimensionales, sin embargo, en la mayoría de los casos, tales compuestos están cerca de un estado de dimensión cero; algunos de ellos con matriz polimérica tienen interesantes propiedades mecánicas y térmicas, y son muy utilizados en la industria del automóvil. En general, las plaquetas de tamaño nanométrico no son energéticamente favorables y, por lo tanto, no se ven con frecuencia. Sin embargo, una variedad termodinámicamente estable de este tipo de nanocompuestos, el uso de matrices poliméricas, se lleva a cabo utilizando silicatos laminares estratificados.

2.6.3 Superficie de nanopartículas

En los nanomateriales, la superficie forma una interfaz nítida entre una partícula y la atmósfera que la rodea o entre una fase precipitada y la fase original. Estas son superficies libres en el caso de materiales particulados o límites de grano en material a granel. Los nanomateriales tienen superficies grandes, un hecho que se puede demostrar usando partículas esféricas como

ejemplos. Esta área superficial está relacionada con la energía, la cantidad de energía superficial por partícula superficie es igual a “ Y_a ”, donde “ Y ” es la energía superficial específica y “ a ” es el área superficial de una partícula. El origen de la energía superficial se explica mediante un modelo que supone que las partículas se producen al romper una gran pieza sólida de material en partes más pequeñas. Para lograr esto, es necesario cortar los enlaces entre los átomos vecinos, luego entre cada dos átomos en la red, la energía del enlace “ u ” está activa. Para separar este enlace, se requiere energía “ u ”; Por lo tanto, para romper una pieza grande de material en piezas más pequeñas, se requiere energía “ n ” x “ u ”, donde “ n ” es el número de enlaces rotos en la superficie. Después al romperse, emergen dos nuevas superficies; en consecuencia, por cada enlace roto de la nueva superficie, se requiere energía $u/2$. De ello se deduce, por lo tanto, que la energía total requerida para separar una partícula de una pieza más grande de material es $(“ns” \times u) / 2$, donde “ ns ” es el número de átomos en la superficie de la partícula. El número de enlaces rotos por unidad de área N se utiliza para estimar la contribución “ Y_o ” de los enlaces rotos a la energía superficial. $Y_o = N \times (u/2)$.

CAPITULO III

METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

El procedimiento fue definido en base a los estudios previos que muestran que el tratamiento de los residuos anódicos de dióxido de manganeso antes de la lixiviación trae efectos positivos para la disminución del contenido de plomo. El pretratamiento más acertado, previo a la lixiviación fue realizar la descomposición térmica del dióxido de manganeso alfa, $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ provocando cambios de fase importantes que afectarían al posterior proceso de eliminación del plomo, pues aumentaba la cristalinidad del óxido de manganeso y su tamaño de partícula. En la evaluación se obtuvo que la descomposición térmica con mejores resultados fue a la temperatura de 900°C . Otro factor para evaluar fue la lixiviación del residuo anódico, en algunas investigaciones la lixiviación fue realizada en baño de ultrasonido con el objetivo de mejorar el proceso. En este caso, se realizó pruebas iniciales de lixiviación utilizando acetato de amonio, en planchas de calentamiento con agitación magnética a las temperaturas de 25°C y a 85°C buscando evaluar la mejor condición y se obtuvieron mejores resultados a temperatura ambiente, además se realizó pruebas de lixiviación en baño de ultrasonido lo cual trajo también un efecto positivo.

3.1 Caracterización por Difracción de Rayos X del residuo anódico de MnO_2 con contenido de plomo.

Se realizó pruebas de muestreo a fin de obtener muestras representativas para luego enviarlas al Laboratorio de la Empresa BIZALAB que cuenta con un Difractómetro, quién envió el difractograma que se muestra en la Figura N°3.1.

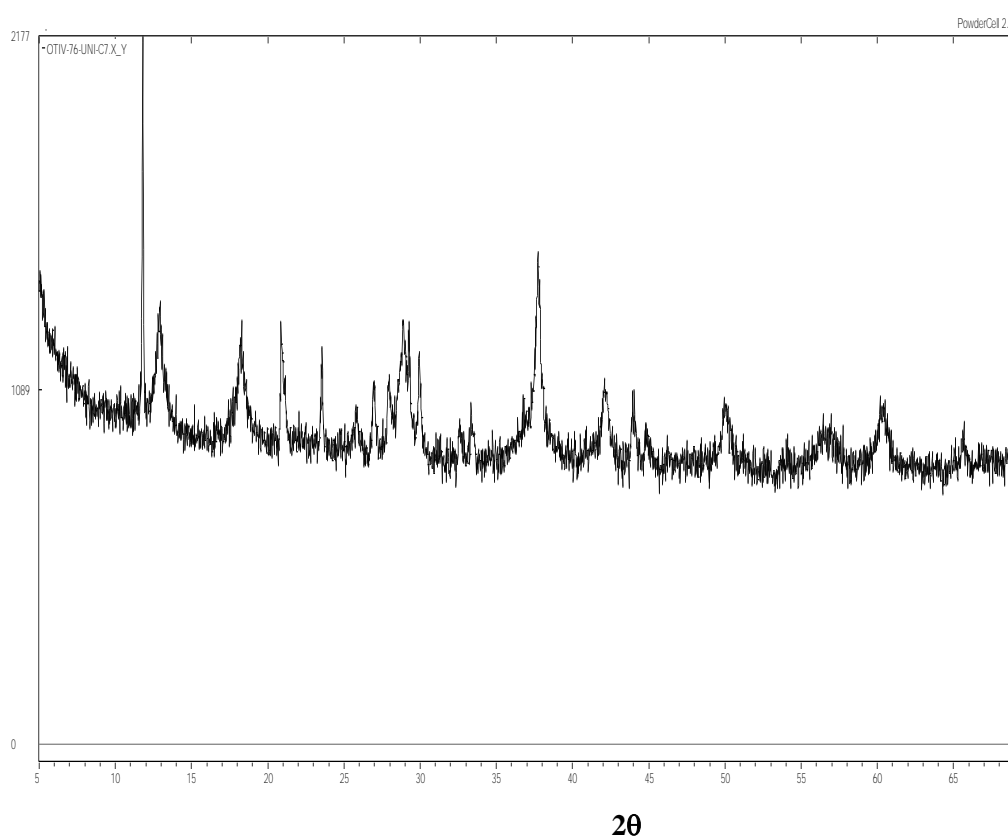
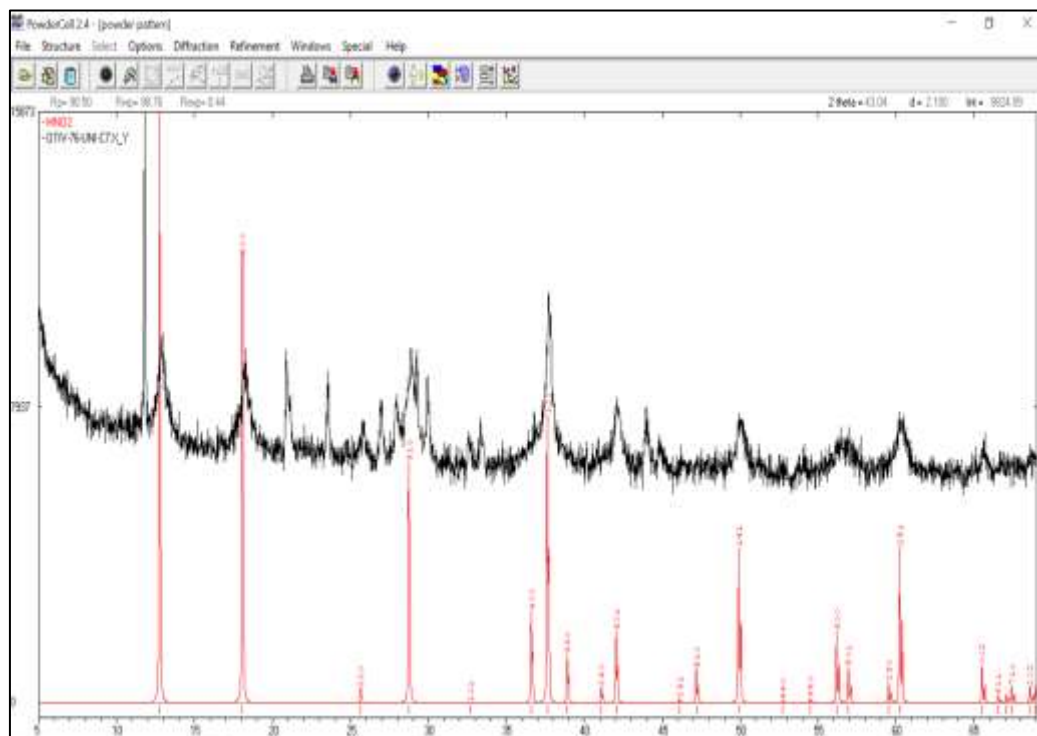


Figura N°3.1. Difractograma de Difracción de Rayos-X del residuo anódico de MnO_2

(Fuente: Elaboración propia)

El difractograma DRX mostrado en la Figura N°3.1 corresponde al residuo anódico de dióxido de manganeso de la muestra inicial. Por la anchura de los picos que se observan se podía predecir que la muestra era de tamaño nanométrico, por tanto, predominan las fuerzas de atracción y esto dificultaría el proceso de remoción del plomo que se encuentra en el residuo anódico.



20

Figura N°3.2. Análisis comparativo del Difractograma DRX del residuo anódico y del difractograma patrón del $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$.

(Fuente: Elaboración propia)

Empleando el Software PowderCell 2.4 se procedió a realizar la identificación cualitativa de las posibles especies en la muestra caracterizada. Se puede observar que el residuo anódico de dióxido de manganeso contiene mayoritariamente MnO_2 alfa, con un tamaño de cristalito del orden de 14.8nm en la Figura N° 3.3, es decir es un “nanomaterial”.

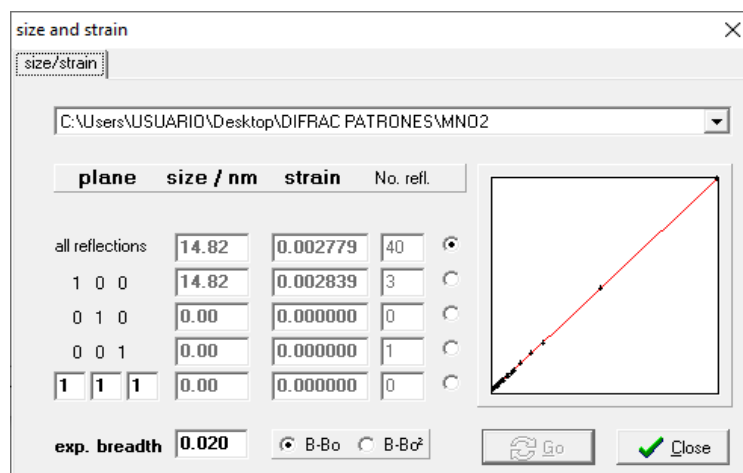
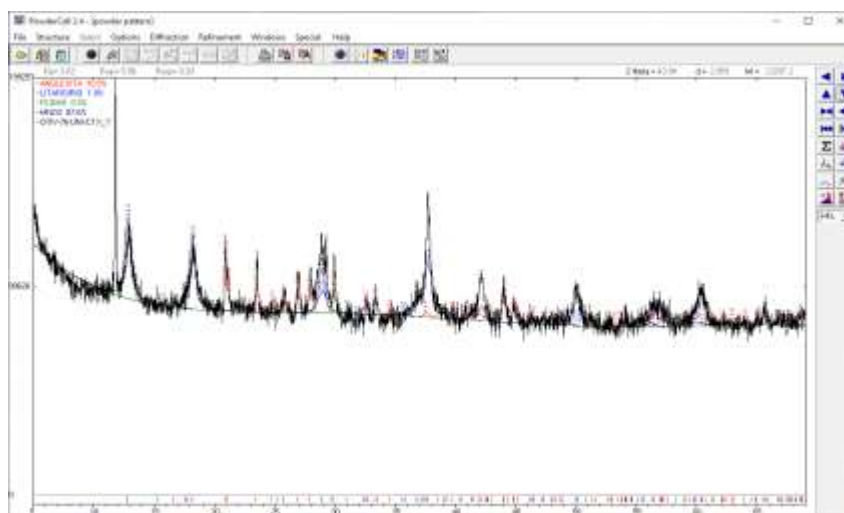


Figura N°3.3. Determinación del tamaño de cristalino del MnO₂ alfa presente en el residuo Anódico, usando el Software PowderCell 2.4.

(Fuente: Elaboración propia)

Posterior a la identificación del MnO₂ alfa, se procedió a hacer el análisis de la presencia de plomo en el residuo anódico encontrándose 10.5% de Anglesita (PbSO₄) y 1.9 % de Litargirio (PbO), tal como se muestra en la Figura N°3.4.



2θ

Figura N°3.4. Análisis de fases Pb del Difractograma de Difracción de Rayos-X del residuo MnO₂

(Fuente: Elaboración propia)

3.2 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS del residuo anódico de MnO_2 - α con contenido de Pb.

Se decidió enviar el residuo anódico a ser analizado por Microscopia Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FESEM) a fin de conocer la morfología y el tamaño de partícula, además de realizar un mapeo cualitativo elemental por Espectrometría por Dispersión en Energía (EDS) a fin de conocer la cantidad de plomo presente en el residuo anódico. Estas caracterizaciones fueron realizadas en el Laboratorio de Ciencias.

Se tomaron imágenes a diferentes magnificaciones: 500X, 30kX, 60kX y 100kX

En la Figura N°3.5 se puede observar que la morfología de las partículas del residuo anódico son tipo varillas con diámetros menores a 100nm por lo que se establece que el $\alpha\text{-MnO}_2$ son “nanopartículas”.

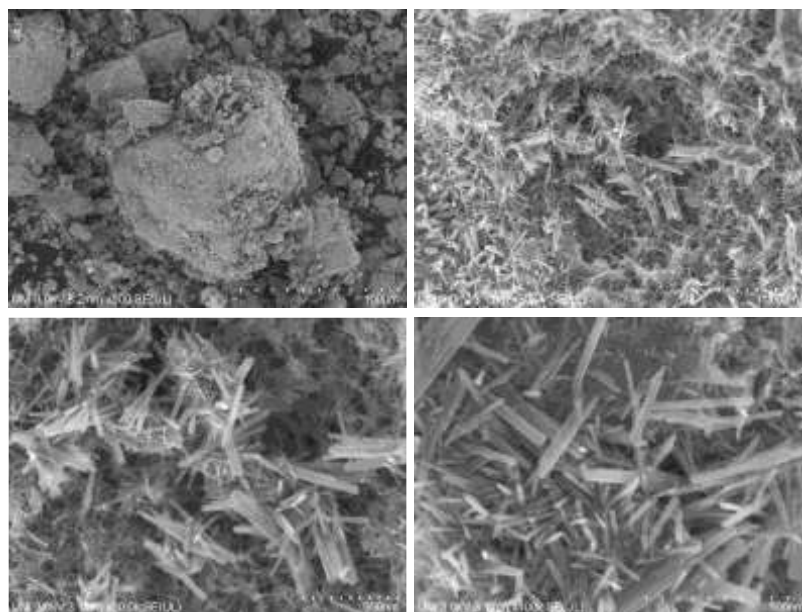


Figura N°3.5. Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico a diferentes magnificaciones 500X, 30kX, 60kX y 100kX.

(Fuente: *Elaboración propia*)

A fin de hacer mediciones de los diámetros de las nanovarillas del residuo anódico, se utilizó el Software Image J. Se puede observar en la Figura N°3.6. que los diámetros son variados y bien pequeños, por ejemplo: 14.25 nm, 16.09 nm y 25.27 nm.

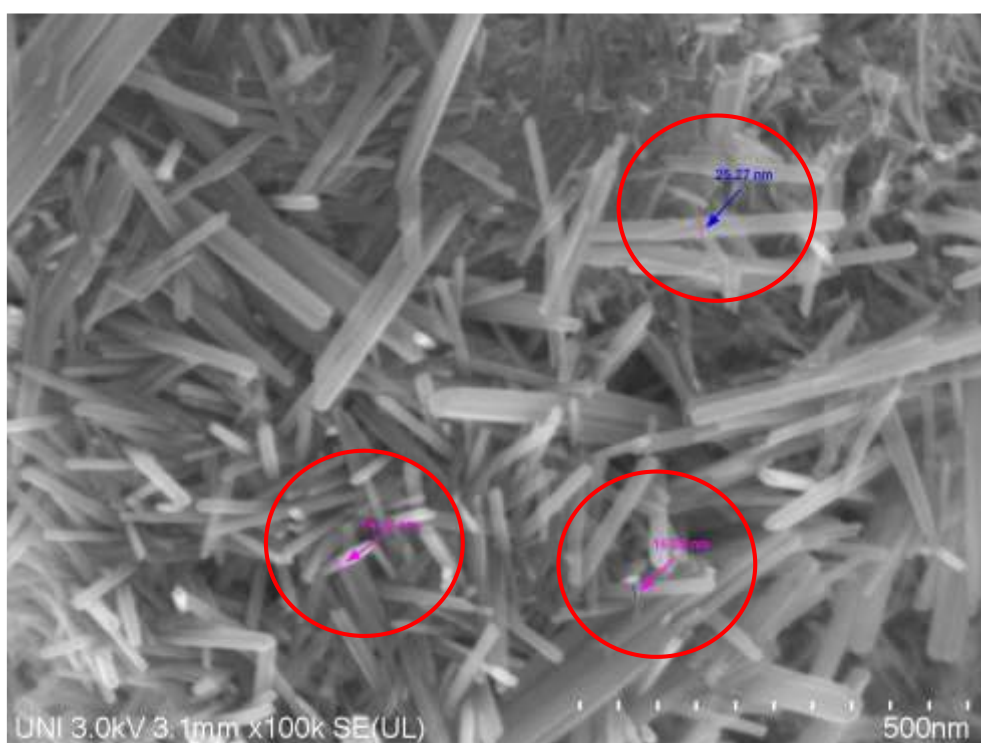


Figura N°3.6. Determinación de los diámetros de las nanovarillas del residuo anódico empleando el Software Image J.

(Fuente: Elaboración propia)

En la Figura N° 3.7 se observa los resultados del EDS donde la cantidad de plomo presente en el residuo anódico es del 4.84%.

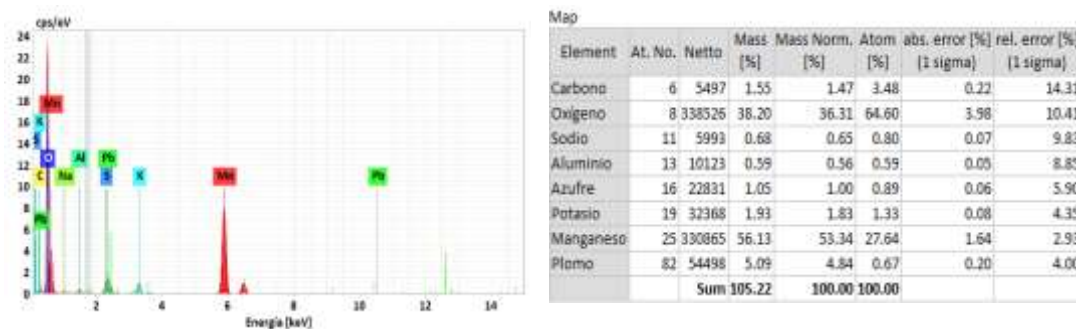


Figura N°3.7. Resultados del Análisis Elemental por EDS del residuo anódico.

(Fuente: Elaboración propia)

3.3 Pruebas experimentales de descomposición térmica del $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ presentes en los residuos anódicos a diferentes temperaturas.

De acuerdo con los resultados de la caracterización por DRX, FESEM y EDS se decidió hacer Pruebas Experimentales de descomposición térmica del $\alpha\text{-MnO}_2$ para aumentar la cristalinidad del residuo anódico y que pasaran las partículas a tener un tamaño micrométrico para facilitar el proceso posterior de lixiviación.

- Procedimiento Experimental:

La muestra de $\alpha\text{-MnO}_2$ se pulverizó a 100% menos 74 μm utilizando un Pulverizador Cerámico tal como se observa en la Figura N°25 y un Ro-Tap realizando el tamizado con la malla 200 de la serie Tyler (Figura N° 3.9).

Luego las muestras pulverizadas se pesaron y se colocaron en naves de calcinación con un gramo de residuo anódico (Figura N°3.10).

Se realizó pruebas de descomposición térmica empleando un Horno Mufla a 4 temperaturas diferentes (700°C, 800°C, 900°C y 1000°C) y por triplicado, manteniendo un tiempo de una hora para cada temperatura, tal como se observa en la Figura N°3.11.



Figura N°3.8. Pulverizador cerámico y muestra de residuo anódico pulverizada
(Fuente: *Elaboración propia*)



Figura N°3.9. Tamizador Ro-Tap y Malla 200 Tyler
(Fuente: *Elaboración propia*)



Figura N°3.10. Pesaje de las muestras de residuos anódicos en balanza analítica.

(Fuente: Elaboración propia)



Figura N°3.11. Pruebas de Descomposición Térmica en Horno Mufla a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C.

(Fuente: Elaboración propia)

La variación de los pesos de las muestras después de las pruebas de descomposición térmica realizadas es mostrado en la Tabla N°3.1. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de procesos también aumenta la pérdida de peso de la muestra (Figura N° 3.12).

Tabla N° 3.1. Variación de los pesos de las muestras después de las pruebas de descomposición térmica de los residuos anódicos de MnO₂

Muestra	Peso inicial (g)	Peso después tostación y descomposición térmica (g)	Diferencia de peso (gr)	Pérdida de Peso promedio (g)	%Pérdida de Peso promedio
M7 700°C	1.00	0.96	0.04	0.050	5.0
	1.00	0.94	0.06		
	1.00	0.95	0.05		
M8 800°C	1.00	0.86	0.14	0.137	13.67
	1.00	0.87	0.13		
	1.00	0.86	0.14		
M9 900°C	1.00	0.82	0.18	0.187	18.67
	1.00	0.81	0.19		
	1.00	0.81	0.19		
M10 1000°C	1.00	0.78	0.22	0.220	22.0
	1.00	0.77	0.23		
	1.00	0.79	0.21		

(Fuente: Elaboración propia)

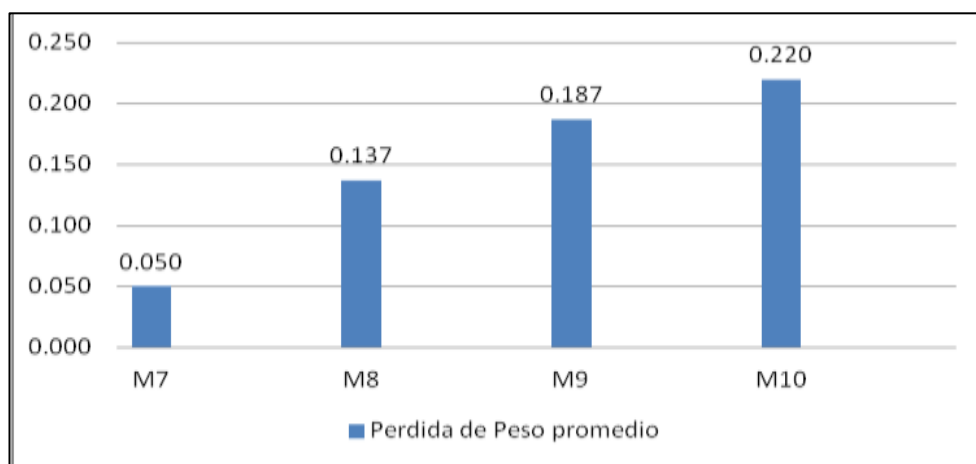


Figura N°3.12. Pérdida de peso en gramo (g) de la muestra después del proceso de descomposición térmica.

(Fuente: Elaboración propia)

Una vez realizada la descomposición térmica de los residuos anódicos, estas se enviaron a los Laboratorios de Difracción de Rayos-X, DRX, y Microscopia

Electrónica de Barrido con Emisión de Campo, FESEM, de la Facultad de Ciencias UNI.

3.4 Caracterización por Difracción de Rayos X del residuo de $MnO_2-\alpha$ con contenido de Pb luego de la descomposición térmica a diferentes temperaturas.

En la Figura N°3.13 se muestran los difractogramas obtenidos del análisis DRX de las muestras tostadas a 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C. Se puede observar de acuerdo con la posición de los picos los cambios de fase de los compuestos, que el $MnO_2-\alpha$ pasa a Mn_2O_3 y luego a Mn_3O_4 .

También se puede observar por la anchura de los picos que aumenta el tamaño de cristalito de las muestras, es decir aumenta la cristalinidad de las partículas. Para poder determinar los tipos de compuestos de óxidos de manganeso iniciales y formados después del proceso de descomposición térmica se hizo el análisis de cada difractograma empleando el Software PowderCell 2.4 y la database disponible por la American Mineralogist Crystal Structure Database. <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>.

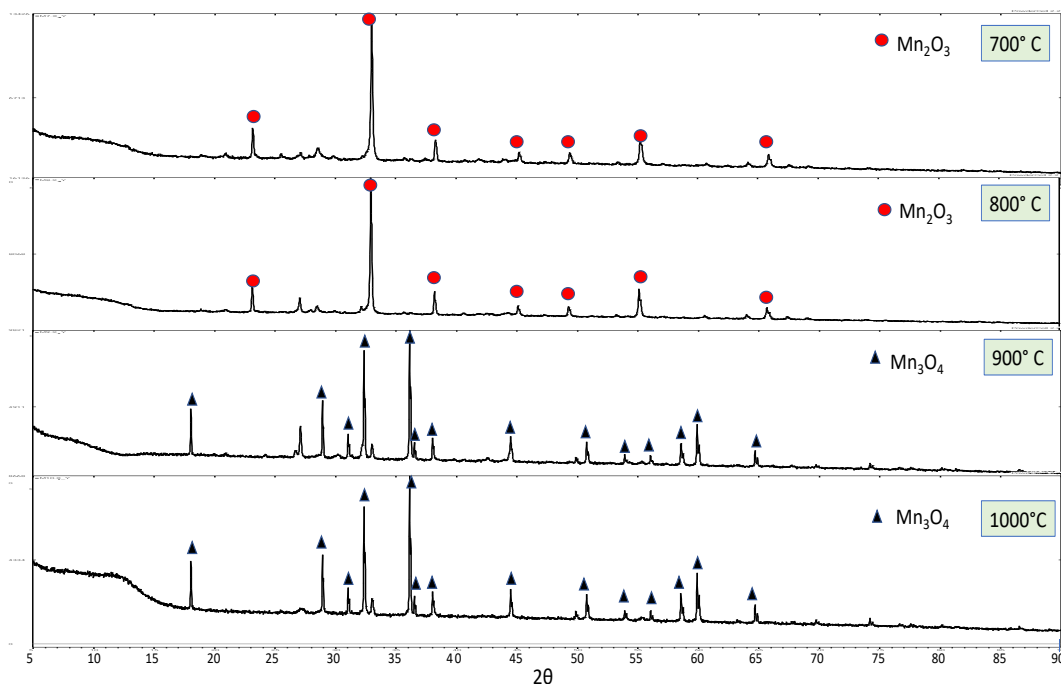


Figura N°3.13. Difractogramas obtenidos después de las pruebas de descomposición térmica de los residuos anódicos a 4 diferentes temperaturas: 700°C, 800°C, 900°C y 1000°C

(Fuente: Elaboración propia)

3.5 Pruebas experimentales de lixiviación iniciales en planchas de calentamiento con agitador magnético.

Se realizaron pruebas iniciales de lixiviación en planchas de calentamiento con agitación magnética y empleando acetato de amonio como agente lixivante para remover el plomo contenido en los residuos anódicos y para ver la influencia de la temperatura de lixiviación, tal como se muestra en la Figura N°3.14. Para las pruebas de lixiviación se utilizó dos tipos de muestras:

- **Muestra A:** residuo anódico original
- **Muestra B:** residuo anódico procesado a 900°C por 1 hora

Condiciones de lixiviación:

- Cantidades de muestra: 1g y 5g

- Temperaturas: 25°C y 85°C
- Velocidad de agitación: 500RPM
- Peso de acetato de amonio: 9.635 g
- Volumen de agua destilada: 50mL
- Tiempo de lixiviación: 100 min

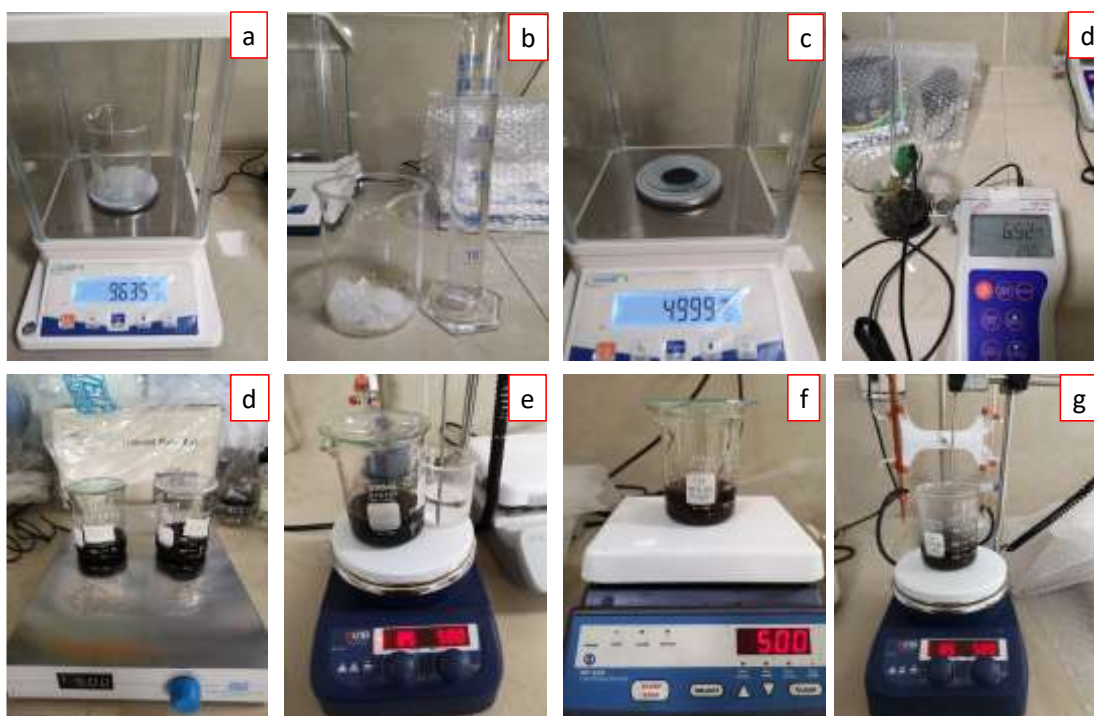


Figura N°3.14. Pruebas de lixiviación empleando acetato de amonio para la **Muestra A y Muestra B**

(Fuente: Elaboración propia)

Una vez culminadas las pruebas de lixiviación se procedió a realizar el filtrado obteniendo un residuo y una solución lixiviada, tal como se muestra en la Figura N°3.15. Los residuos fueron enviados al laboratorio de Difracción de Rayos-X mientras que las soluciones lixiviadas fueron enviadas al laboratorio de Espectrometría a fin de determinar el contenido de plomo en dichas soluciones.

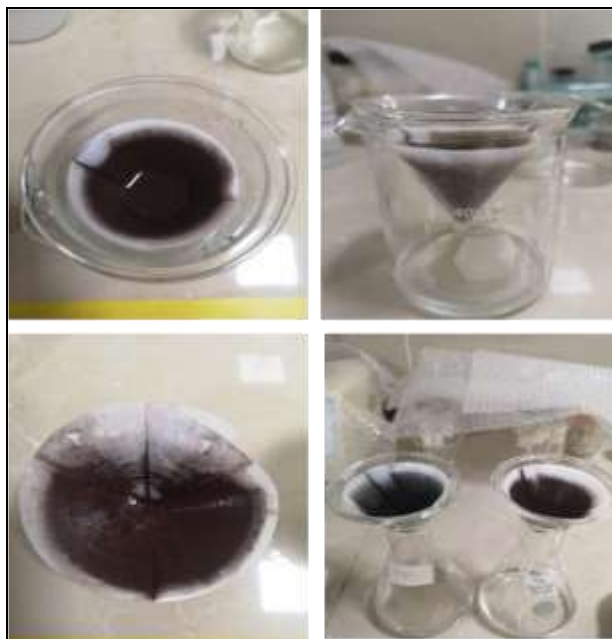


Figura N°3.15. Filtrado después de las pruebas de lixiviación para obtener el residuo y la solución lixiviada de la muestra A y muestra B.

(Fuente: Elaboración propia)

3.6 Pruebas experimentales de lixiviación en baño de ultrasonido y en planchas de agitación magnética.

Se realizaron nuevas pruebas de lixiviación empleando muestras de residuos anódicos de MnO_2 calcinadas a 300°C , 500°C y 900°C . Se empleó las mismas condiciones de lixiviación:

a) Preparación de solución lixivante:

- 1g de residuo anódico tostado
- 9.636g de acetato de amonio
- 50mL de agua destilada
- 500 RPM de velocidad de agitación
- 100 min de tiempo de lixiviación
- Frecuencia constante de 40KHz.

Se preparó muestras por duplicado, es decir dos muestras calcinadas a 300°C y dos para 500°C debido a que se buscaba evaluar adicionalmente la influencia de la lixiviación en el baño de ultrasonido y en la plancha de agitación magnética para cada temperatura (Figura N°3.17)

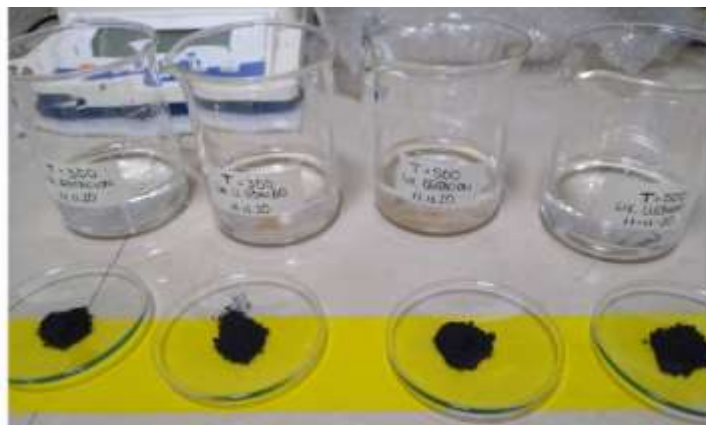


Figura N°3.16. Lixiviación de los residuos de MnO_2 a 300°C y 500°C.

(Fuente: Elaboración propia)

Se evaluó la lixiviación en plancha de agitación magnética para muestras calcinadas a 300°C y 500°C según las condiciones anteriores durante 100 minutos, tal como se muestra en la Figura N°3.17.



Figura N°3.17. Lixiviación de los residuos de MnO_2 calcinadas a 300 y 500°C mediante la agitación magnética a 500 RPM.

(Fuente: Elaboración propia)

Se realizó las pruebas de lixiviación empleando Baño de Ultrasonido para muestras calcinadas a 300°C, 500°C durante 100 minutos, la idea era comprobar que a temperaturas bajas de calcinadas no era posible lixiviar el plomo contenido en los residuos anódicos. Además, se decidió colocar una quinta muestra de residuo anódico calcinado a 900°C en la anterior evaluación para lixiviarla también en el Baño de Ultrasonido a las mismas condiciones, tal como se muestra en las Figuras N°3.18. y N°3.19.



Figura N°3.18. Muestras calcinadas a 300°C,500°C y 900°C para lixiviarlas en baño de ultrasonido.

(Fuente: Elaboración propia)



Figura N°3.19. Lixiviación de los residuos de MnO_2 calcinadas a 300, 500 y 900°C en Baño de Ultrasonido. Frecuencia constante de 40KHz.

(Fuente: Elaboración propia)

b) Filtración y medición de pH de las 5 muestras lixiviadas.

Luego del proceso de filtración de las 5 muestras el respectivo filtrado, supuestamente se obtiene una solución con plomo disuelto producto de la lixiviación con hidróxido de amonio. Se hizo las mediciones de los pH de las soluciones, tal como se muestra en la Figura N°3.20 y luego se realizó el centrifugado de las muestras lixiviadas y las soluciones líquidas fueron enviadas a ser analizadas por absorción atómica (Ver Figura N°3.21)



Figura N°3.20. Secuencia experimental para los procesos de lixiviación y filtración de los residuos anódicos calcinados a 300°C, 500°C y 900°C.

(Fuente: Elaboración propia)



Figura N°3.21. Centrifugado de las 5 muestras lixiviadas y su envío a análisis por Absorción Atómica

(Fuente: Elaboración propia)

3.7 Pruebas experimentales para la precipitación del Pb de las soluciones lixiviadas.

Para poder precipitar el plomo de la solución lixiviada, que estaba como acetato de plomo y pasarlo a hidróxido de plomo, se utilizó una solución de NaOH (2.6g NaOH en 100mL de agua destilada), luego se procedió a medir el pH de la solución y se empezó a adicionar la solución de NaOH observándose la formación de un precipitado lechoso correspondiente al $\text{Pb}(\text{OH})_2$ tal como se muestra en la Figura N°3.22.



Figura N°3.22. Procedimiento para precipitar el plomo como $\text{Pb}(\text{OH})_2$ de las soluciones lixiviadas empleando solución de NaOH.

(Fuente: Elaboración propia)

En la Figura N°3.23 se puede observar la secuencia de la precipitación del plomo con NaOH. En las muestras calcinadas a 300°C no se formó precipitado blanquecino solo marrón. Las muestras calcinadas a 500°C y lixiviadas en baño de ultrasonido y en plancha de agitación magnética en un inicio presentaron

precipitados blanquecinos, pero luego de un corto tiempo se transformaron en color marrón.



Figura N°3.23. Procedimiento para precipitar el plomo como $\text{Pb}(\text{OH})_2$ de las soluciones lixiviadas empleando solución de NaOH a muestras de 300 y 500°C.

(Fuente: Elaboración propia)

En la **Figura N°3.24.** se puede observar que la única muestra que mantuvo el color blanquecino del precipitado fue la muestra calcinada a 900°C. Con esto se puede concluir que solo los precipitados blanquecinos que corresponderían al $\text{Pb}(\text{OH})_2$ solo se formarían en las muestras calcinadas a temperaturas superiores a 700°C.



Figura N°3.24. Secuencia de la precipitación del plomo con NaOH de las soluciones lixiviadas en baño de ultrasonido y plancha de agitación magnética.

(Fuente: Elaboración propia)

En la **Tabla N°3.2** Se puede observar la variación del pH con cada adición de NaOH, partiendo de un pH inicial de entre 6.77 y 6.90, para la solución lixiviada con el residuo calcinado a 300°C y 500°C. Se uso 100mL de NaOH en cada caso para alcanzar un pH que varía entre 9.98 y 10.1.

Tabla N°3.2. Variación del pH por adición de NaOH a solución lixiviada del residuo calcinado a 300°C y 500°C. (Lixiviación con agitación 60min)

T=300°		T=500°	
Lixiviación con Agitación - 60min		Lixiviación con Agitación 60min	
NaOH (ml)	pH	NaOH (ml)	pH
0	6.77	0	6.90
10	7.94	10	7.99
20	9.10	20	9.08
30	9.26	30	9.25
40	9.42	40	9.42
50	9.53	50	9.53
60	9.63	60	9.64
70	9.72	70	9.73
80	9.81	80	9.82
90	9.90	90	9.92
100	9.98	100	10.01

(Fuente: Elaboración propia)

En la Tabla N°3.3 se puede observar la variación del pH con cada adición de NaOH, partiendo de un pH inicial de entre 6.77 y 6.83, para la solución lixiviada con el residuo calcinado a 300°C y 500°C. Se uso 120mL de NaOH en cada caso para alcanzar un pH que varía entre 10.23 y 10.26

Tabla N°3.3. Variación del pH por la adición de NaOH en la solución lixiviada del residuo anódico calcinado a 300°C y 500°C. (Lixiviación con ultrasonido 60min)

T=300°		T=500°	
Lixiviación con ultrasonido 60min		Lixiviación con ultrasonido 60min	
NaOH (ml)	pH	NaOH (ml)	pH
0	6.77	0	6.83
10	7.95	10	7.99
20	9.12	20	9.14
30	9.28	30	9.30
40	9.43	40	9.45
50	9.53	50	9.55
60	9.63	60	9.65
70	9.73	70	9.75
80	9.82	80	9.84
90	9.91	90	9.94
100	10.00	100	10.04
110	10.12	110	10.15
120	10.23	120	10.26

(Fuente: Elaboración propia)

En la Tabla N°3.4 se puede observar la variación del pH con cada adición de NaOH, partiendo de un pH inicial de entre 6.85, para la solución lixiviada con el residuo calcinado a 900°C. Se uso 80mL de NaOH en cada caso para alcanzar un pH de 9.92.

Tabla N°3.4. Variación del pH por la adición de NaOH en la solución lixiviada del residuo anódico calcinado a 900°C. (Lixiviación con ultrasonido 60min)

T=900°C	
Lixiviación con ultrasonido 60min	
NaOH (ml)	pH
0	6.85
10	8.01
20	9.17
30	9.33
40	9.49
50	9.60
60	9.71
70	9.82
80	9.92
90	10.03
100	10.14
110	10.30
120	10.45
130	10.80
140	11.14

(Fuente: Elaboración propia)

En la Figura N°3.25. se puede observar que se llega a pH entre 10 y 11 porque de acuerdo con la teoría en ese rango de pH se logra la máxima precipitación del $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

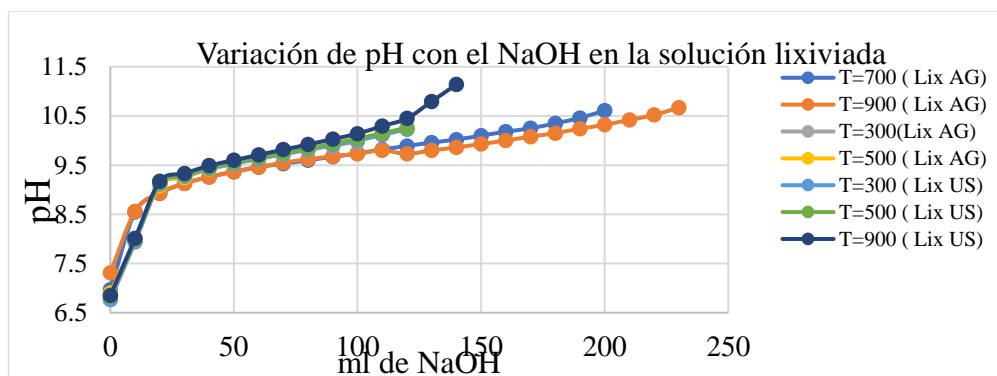


Figura N°3.25. Volúmenes de NaOH en función del pH empleados para la formación de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ para muestra lixiviada con agitación (AG) y ultrasonido (US).

(Fuente: Elaboración propia)

CAPITULO IV

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN

4.1 Análisis de los difactogramas por Difracción de Rayos X del residuo de MnO_2 - α con contenido de Pb, luego de la descomposición térmica a diferentes temperaturas.

Una vez recibidos los difractogramas de las muestras sometidas a descomposición térmica a temperaturas de 700, 800, 900 y 1000°C, se procedió a realizar el análisis empleando el Software PowderCell 2.4. Como se puede apreciar en la Figura N°4.1 que corresponde a la descomposición térmica del residuo anódico a 700°C, solo se tiene 1.6% de MnO_2 y 91.3% de Mn_2O_3 . Además, se tiene presencia de Anglesita, PbSO_4 , al 4.9%, Litargirio (PbO) al 0.8% y PbO_2 alfa al 1.4%. Es decir, en este análisis se consideró la presencia de los compuestos de manganeso y de plomo.

En la Figura N°4.2 se realizó un análisis de la descomposición térmica del residuo anódico a 700°C nuevamente, pero en este caso solo se consideró la presencia de los óxidos de manganeso, a fin de tener una idea de las proporciones de cada uno de ellos, dando como resultados: 2.2% de MnO_2 , 93.3 % de Mn_2O_3 y 4.6% de Mn_3O_4 . Es decir, a la temperatura de descomposición térmica de 700°C el compuesto formado en gran cantidad es el Mn_2O_3 .

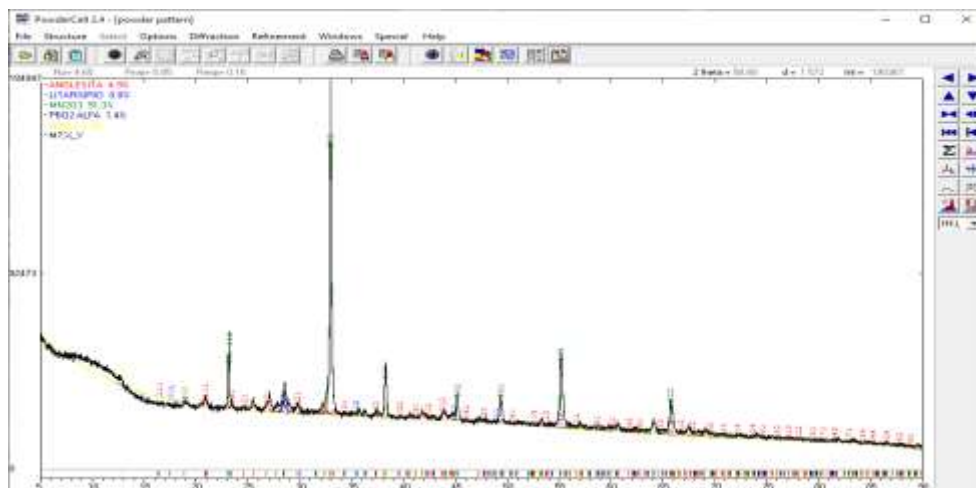


Figura N°4.1. Análisis del difractograma sometido a descomposición térmica a 700°C dando MnO_2 1.6%, Mn_2O_3 91.3%, PbSO_4 4.9%, PbO 0.8%, PbO_2 alfa 1.4%

(Fuente: Elaboración propia)

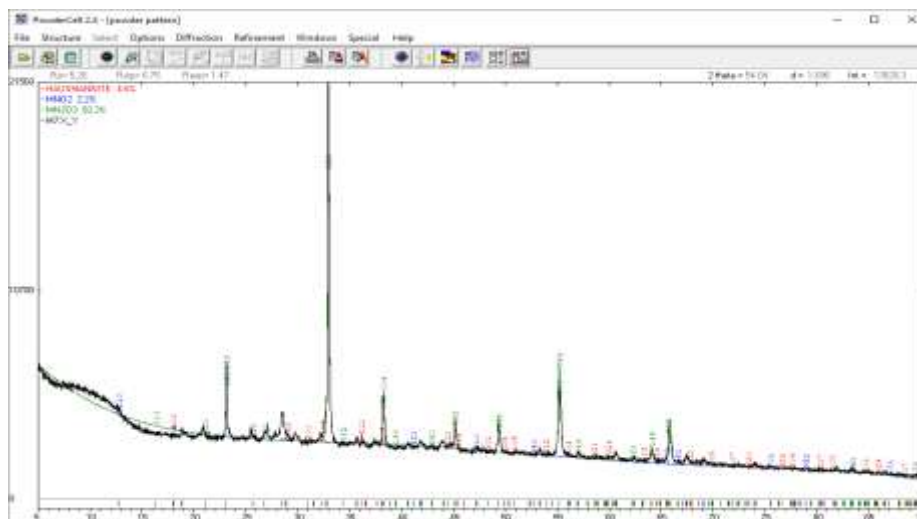
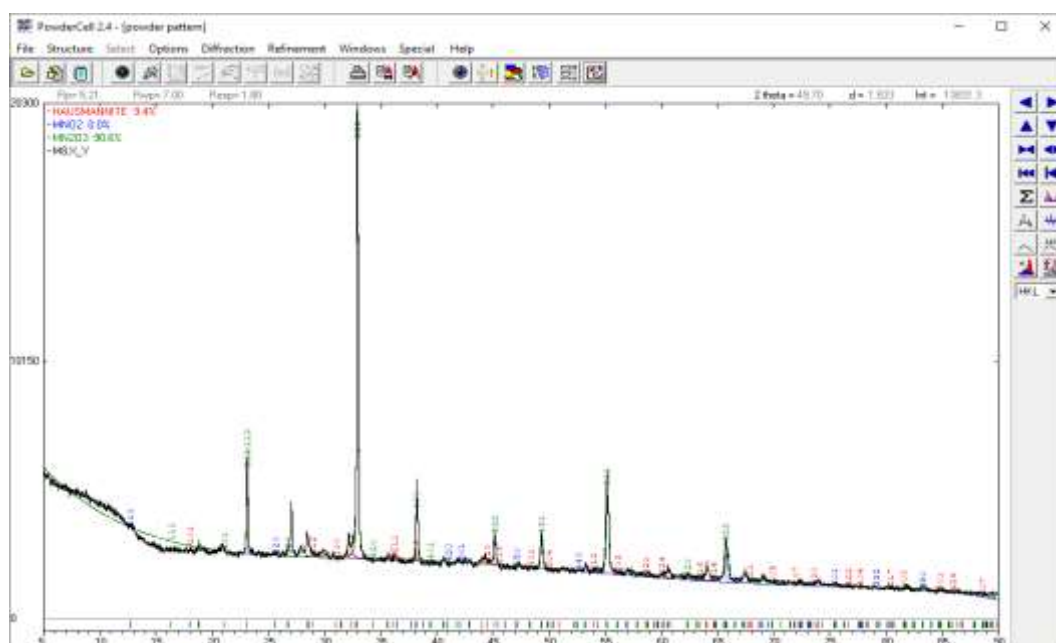


Figura N°4.2. Análisis del difractograma sometido a descomposición térmica a 700°C dando como resultado cantidades de MnO_2 en 2.2%, Mn_2O_3 en 93.3% y 4.6% de Mn_3O_4 .

(Fuente: Elaboración propia)

En la Figura N°4.3 se realizó un análisis de la descomposición térmica del residuo anódico a 800°C en este caso también sólo se consideró la presencia de los óxidos de manganeso, a fin de tener una idea de las proporciones de cada uno de ellos, dando como resultados: 0% de MnO₂, 90.6 % de Mn₂O₃ y 9.4% de Mn₃O₄. Es decir, a la temperatura de descomposición térmica de 800°C desaparece el MnO₂, y sigue permaneciendo en mayor proporción el Mn₂O₃.



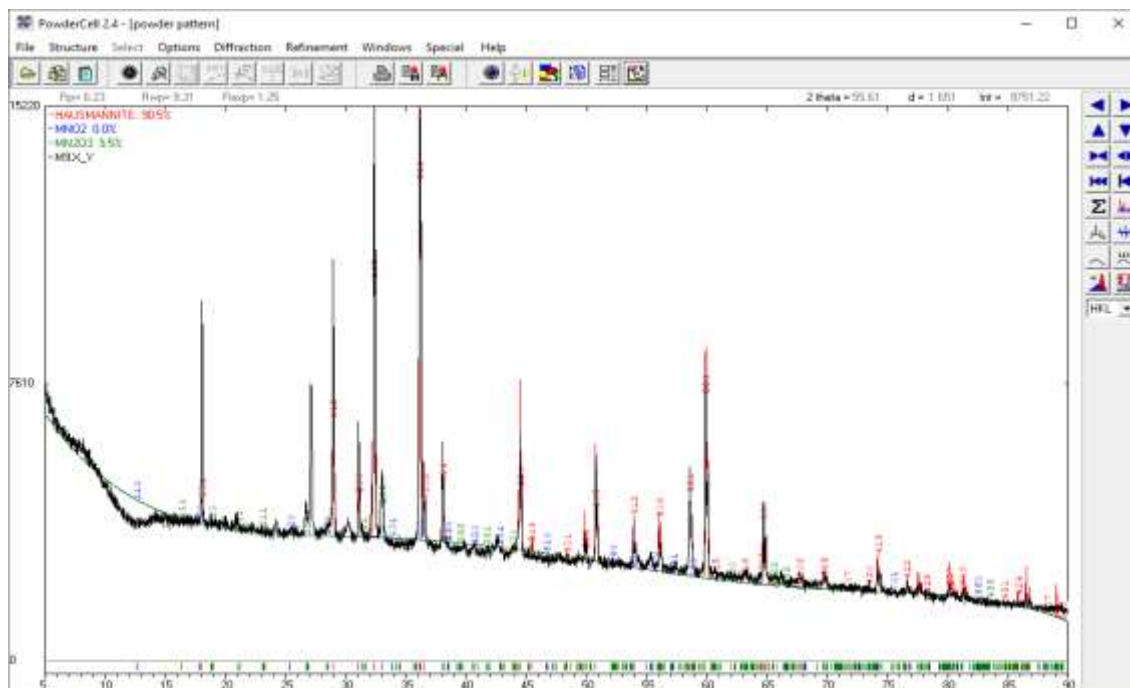
20

Figura N°4.3. Análisis del difractograma sometido a descomposición térmica a 800°C. Los resultados indican MnO₂ en 0%, 90.6% de Mn₂O₃ y 9.4% de Mn₃O₄

(Fuente: Elaboración propia)

En la Figura N°4.4 se realizó el análisis de la descomposición térmica del residuo anódico a 900°C en este caso también solo se consideró la presencia de los óxidos de manganeso, a fin de tener una idea de las proporciones de cada uno de ellos, dando como resultados: 0% de MnO₂, 9.5 % de Mn₂O₃ y 90.5% de Mn₃O₄. Es decir, a la temperatura de descomposición térmica de 900°C

sigue desaparecido el MnO_2 , y el que permanece en mayor proporción es el Mn_3O_4 .



20

Figura N°4.4. Análisis del difractograma sometido a descomposición térmica a 900°C . Los resultados indican MnO_2 en 0%, 9.5% de Mn_2O_3 y 90.5% de Mn_3O_4 .

(Fuente: Elaboración propia)

4.2 Análisis de las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido y EDS del residuo anódico de $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ con contenido de Pb, luego de la descomposición térmica a diferentes temperaturas.

En la Figura N°4.5 se muestran las micrografías del residuo anódico con tratamiento de descomposición térmica a 700°C y a cuatro magnificaciones diferentes: 1kX, 20kX, 50kX y 100kX. Se puede observar que las partículas comienzan a aumentar de tamaño y cambia la morfología de las partículas, dejan de ser varillas y se vuelven partículas cuasi-esféricas con un tamaño de partícula de aproximadamente 100nm.

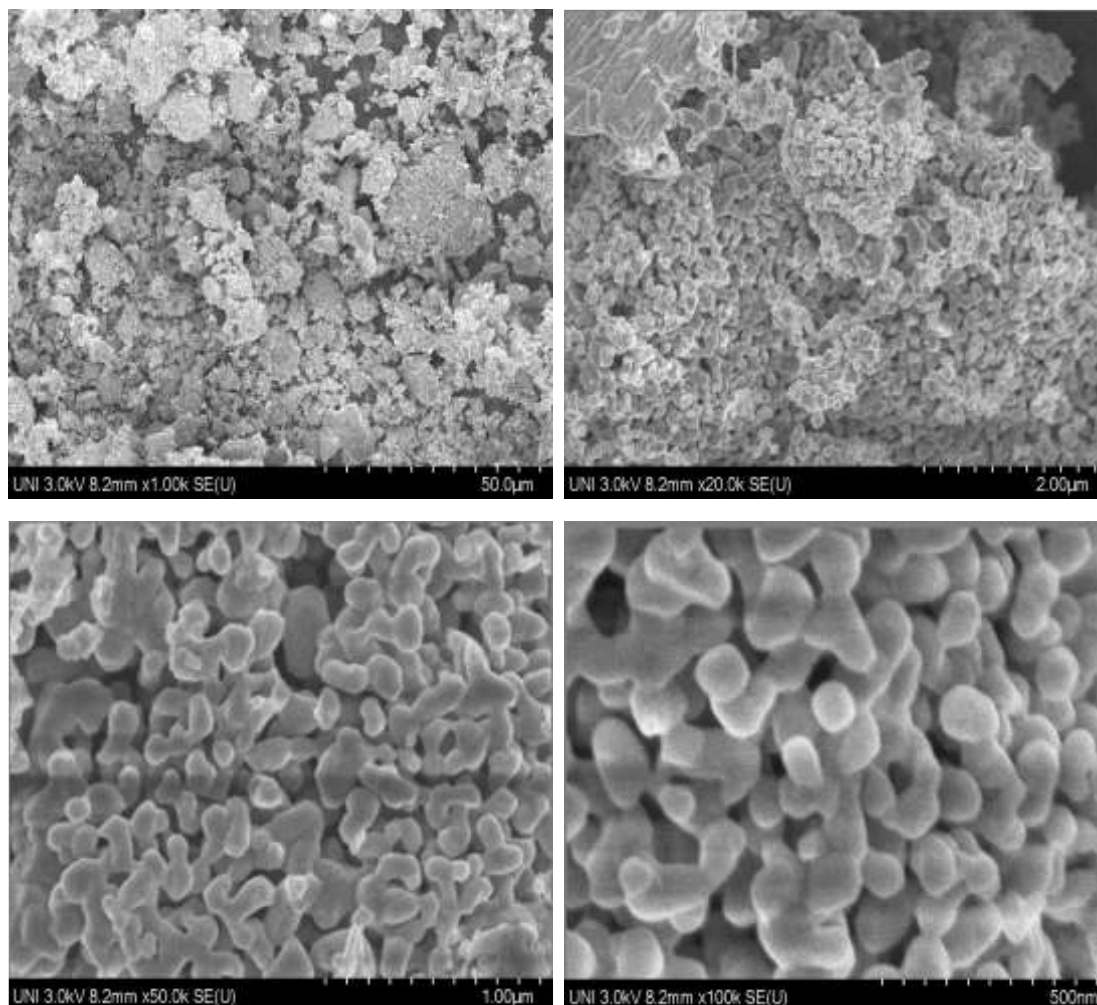


Figura N°4.5. Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico sometido a descomposición térmica a 700°C y a magnificaciones de 1kX, 20kX, 50kX y 100kX.

(Fuente: Elaboración propia)

En la Figura N°4.6 se muestran las micrografías del residuo anódico de MnO_2 sometido a descomposición térmica de 800°C y a cuatro magnificaciones diferentes: 10kX, 20kX, 50kX y 100Kx. Se puede observar que las partículas aumentan de tamaño y cambia la morfología de las partículas, dejan de ser partículas cuasi-esféricas y se vuelven partículas sinterizadas de mayor tamaño y heterogéneas. Es decir, existe aglomeración de partículas pequeñas que dan origen a partículas de tamaños en el que algunas llegan al rango micrométrico.

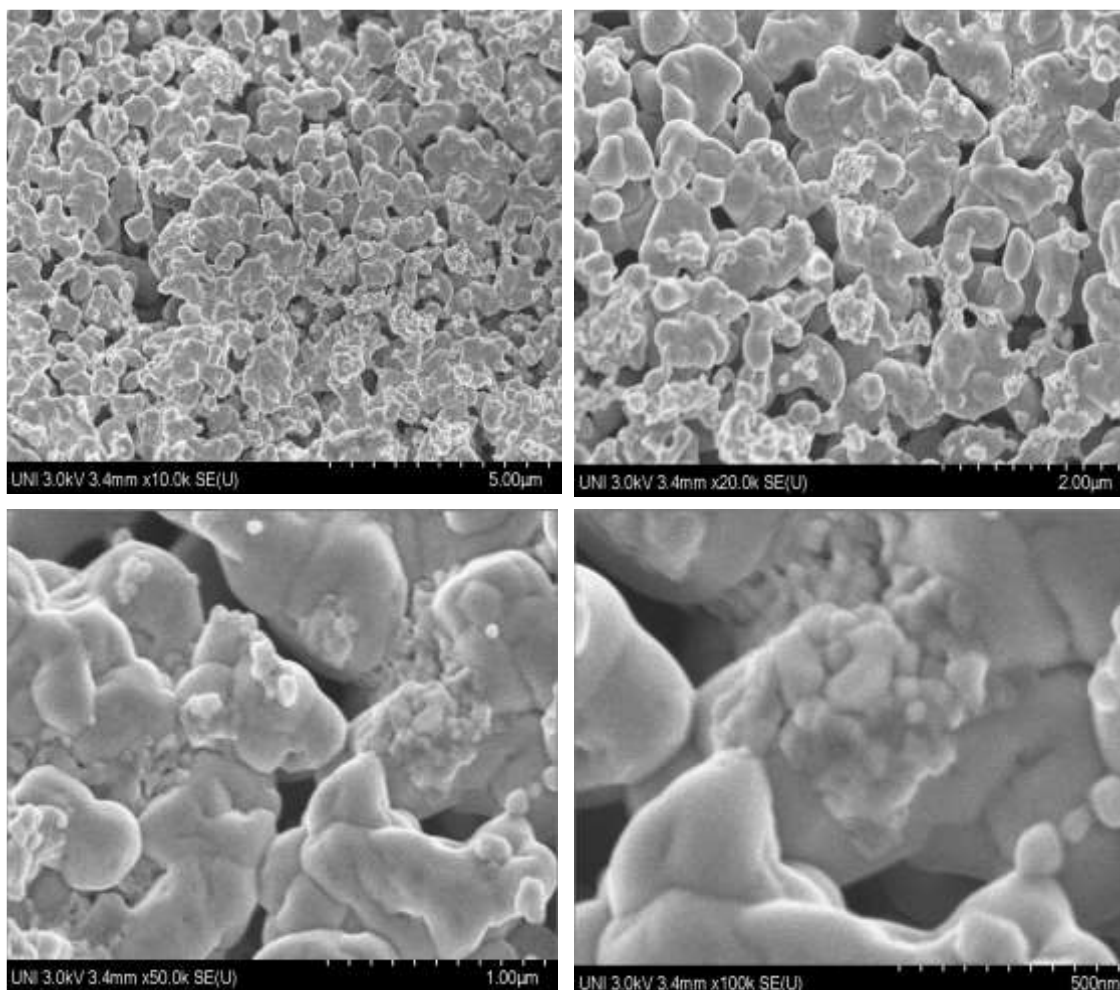


Figura N°4.6. Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico sometido a descomposición térmica a 800°C y a magnificaciones de 10kX, 20kX, 50kX y 100kX.

(Fuente: Elaboración propia)

En la Figura N°4.7 se muestran las micrografías del residuo anódico sometido a descomposición térmica a 900°C y a cuatro magnificaciones diferentes: 2.5kX, 20kX, 50kX y 100kX. Se puede observar que las partículas aumentan aún más de tamaño, cambia la morfología de las partículas, se ven más cristalinas y de morfología variada.

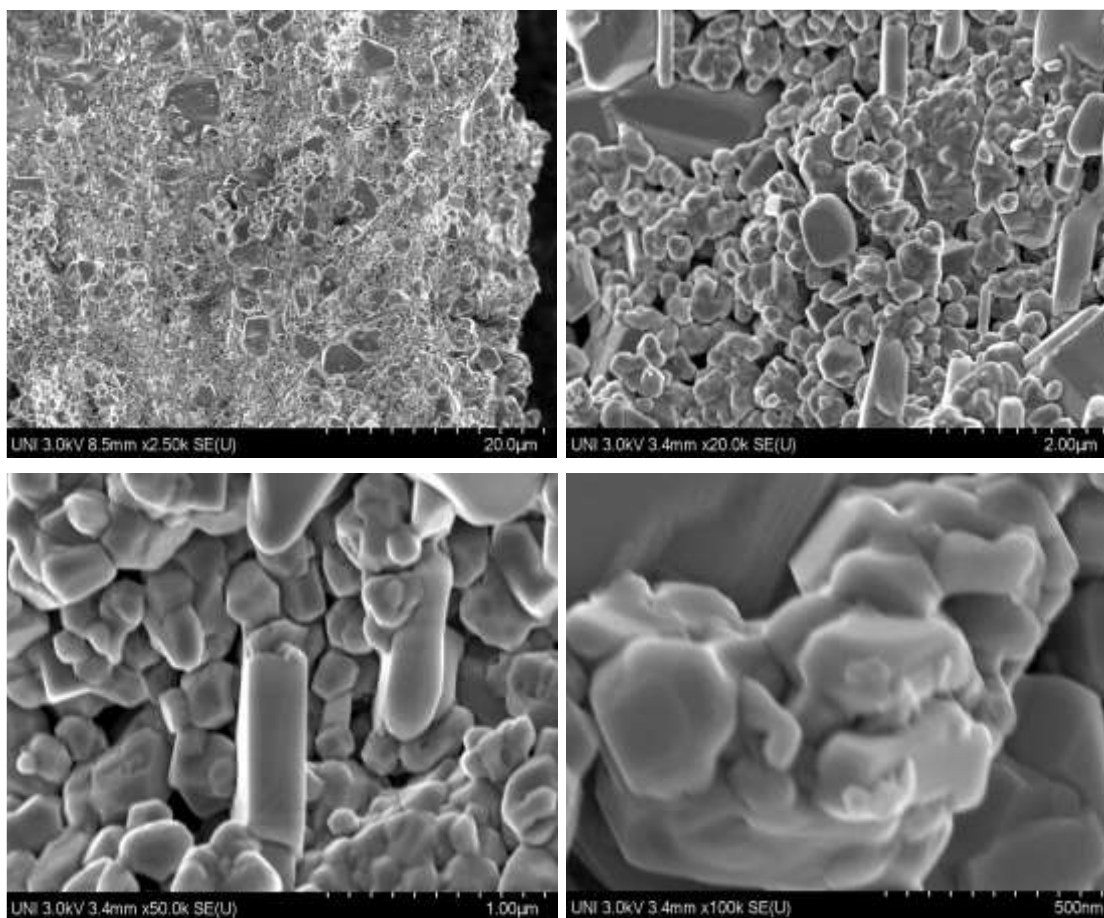


Figura N°4.7. Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico sometido a descomposición térmica a 900°C y a magnificaciones de 2.5kX, 20kX, 50kX y 100kX.

(Fuente: Elaboración propia)

En la Figura N°4.8. se muestran las micrografías del residuo anódico sometido a descomposición térmica a 1000°C y a cuatro magnificaciones diferentes 2.5kX, 5kX, 10kX y 20kX. Se puede observar que las partículas son de tamaño micrométrico, dejan de ser nanopartículas y se vuelven cristales enormes bien facetados.

Con todos estos resultados se puede establecer que las partículas al ser sometidas a calentamientos de mayor temperatura tienden a aumentar su tamaño y su cristalinidad.

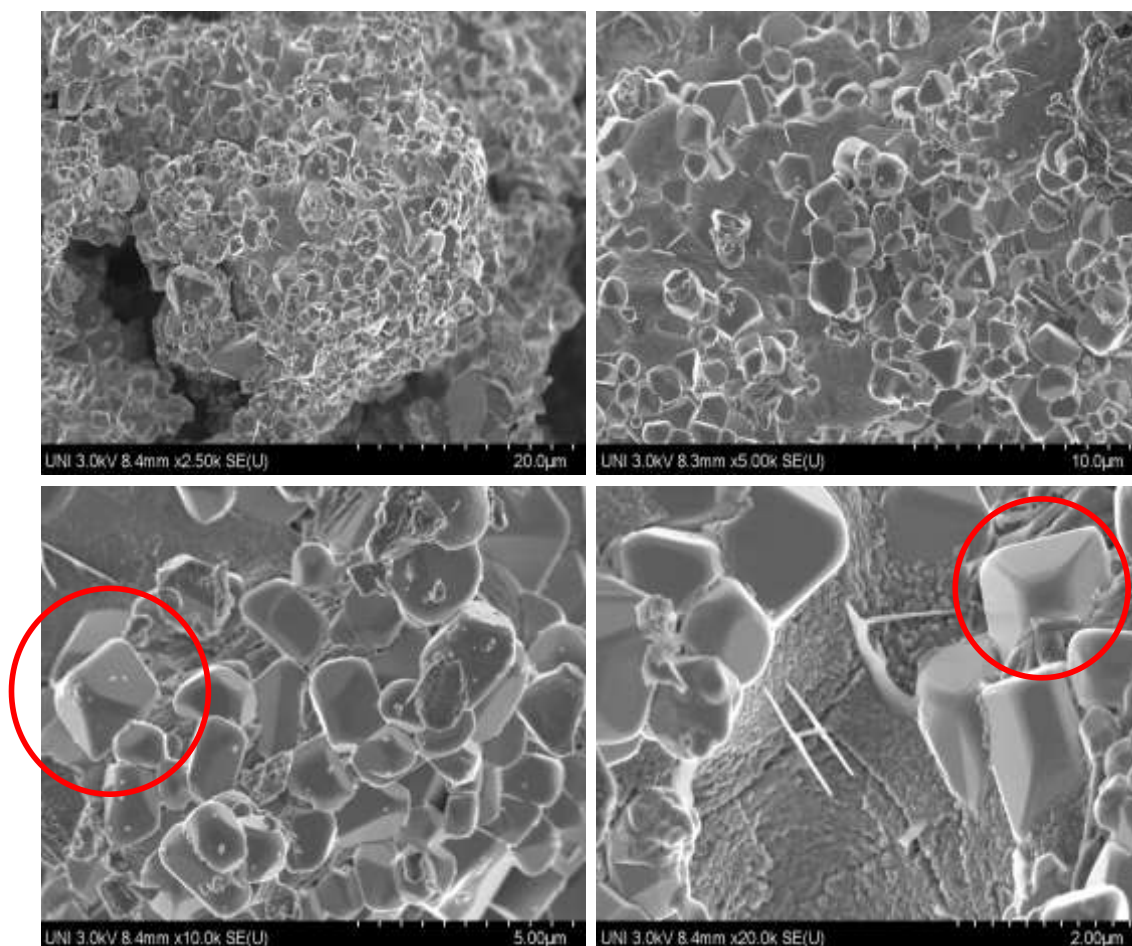


Figura N°4.8. Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico sometido a descomposición térmica a 1000°C 2.5kX, 5kX, 10kX y 20kX.

(Fuente: Elaboración propia)

4.3 Análisis de las pruebas experimentales de lixiviación iniciales en planchas de calentamiento con agitador magnético.

Se puede observar en la Tabla N°4.1 que las muestras B1, B2 y B3 que corresponden a residuos anódicos que fueron sometidos a calentamiento en el

Horno tipo Mufla a 900°C y lixiviados con acetato de amonio, presentan una mayor remoción de plomo comparadas a las muestras A1, A2 y A3 que corresponden a residuos anódicos originales. Es decir, los procesos de descomposición térmica incrementan la remoción de plomo de los residuos anódicos. Se puede observar además que el aumento de la temperatura de lixiviación disminuye la remoción del plomo y aumenta la cantidad de manganeso en la solución, es decir además de lixiviar el plomo se lixivian manganeso. Por tanto, se decidió que las pruebas posteriores de lixiviación se tendrían que realizar a temperatura ambiente y con los residuos anódicos sometidos previamente a descomposición térmica.

Tabla N°4.1. Resultados reportados por el Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM y por Absorción Atómica de las soluciones lixiviadas en plancha de calentamiento con agitación magnética.

Muestra	Peso (g)	Temp (°C)	Velocidad Agitación (RPM)	Tiempo (min)	Pb (mg/L)	Mn (mg/L)
A1	1	25	500	100	144.44	0.06
A2	5	25	500	100	129.56	0.02
A3	5	85	500	100	81.47	0.83
B1	1	25	500	100	583.15	2.77
B2	5	25	500	100	1907.01	6.68
B3	5	85	500	100	1514.33	50.01

(Fuente: Elaboración propia)

4.4 Análisis de los resultados obtenidos por Absorción Atómica de las soluciones lixiviadas y de las soluciones finales obtenidas de la precipitación del plomo.

En la Tabla N°4.2 se puede observar los resultados emitidos por el Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM y realizados por Absorción Atómica, de las muestras

lixiviadas tanto en Plancha con Agitación Magnética como en Baño de Ultrasonido, empleando residuos anódicos sometidos a descomposición térmica en el Horno Tipo Mufla a las temperaturas de 300°C, 500°C y 900°C.

Tabla N°4.2. Resultados reportados por el Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM y por Absorción Atómica de las soluciones lixiviadas con acetato de amonio en Plancha con agitación magnética y en Baño de Ultrasonido.

	Residuo anódico calcinado a:	Cantidad de residuo anódico usado en la lixiviación	Tipo de solución	pH	Pb (mg/L)	Mn (mg/L)
L1	300°C	1g	Lixiviada en Plancha con agitación magnética	6.77	147.1	37.0
L2	300°C	1g	Lixiviada en Baño de Ultrasonido	6.77	117.1	39.7
L3	500°C	1g	Lixiviada en Plancha con agitación magnética	7.01	382.9	98.0
L4	500°C	1g	Lixiviada en Baño de Ultrasonido	6.88	302.1	76.9
L5	900°C	1g	Lixiviada en Plancha con agitación magnética	7.07	583.15	2.77
L6	900°C	1g	Lixiviada en Baño de Ultrasonido	6.85	676.0	3.21

(Fuente: Elaboración propia)

Para poder hacer un análisis comparativo de los resultados presentados en la Tabla N°4.2, y poder visualizar las mejores opciones para la lixiviación del plomo contenido en los residuos anódicos con tratamiento previo de descomposición térmica a tres temperaturas diferentes, se realizó la gráfica mostrada en la Figura N°4.9. Se puede observar en la figura presentada, que las mayores cantidades de plomo en las soluciones lixiviadas se logra empleando el Baño de Ultrasonido y con residuos anódicos que recibieron tratamiento previo en el Horno Tipo Mufla a 900°C. Los residuos anódicos tratados a menores temperaturas (300°C y 500°C) y lixiviados tanto en Plancha

con Agitación Magnética y Baño de Ultrasonido también presentan cantidades de plomo en las soluciones lixiviadas pero además éstas soluciones tienen presencia de manganeso, esto quiere decir que durante la lixiviación se lixivian ambos elementos, tanto Pb como Mn, a diferencia de las soluciones lixiviadas en Plancha de calentamiento y Baño de ultrasonido de residuos anódicos con tratamiento previo a 900°C, que lixivian grandes cantidades de Pb pero unas cantidades muy pequeñas de Mn, siendo éstas las mejores opciones para lograr la mayor disminución de plomo de los residuos anódicos sin afectar el contenido de manganeso.

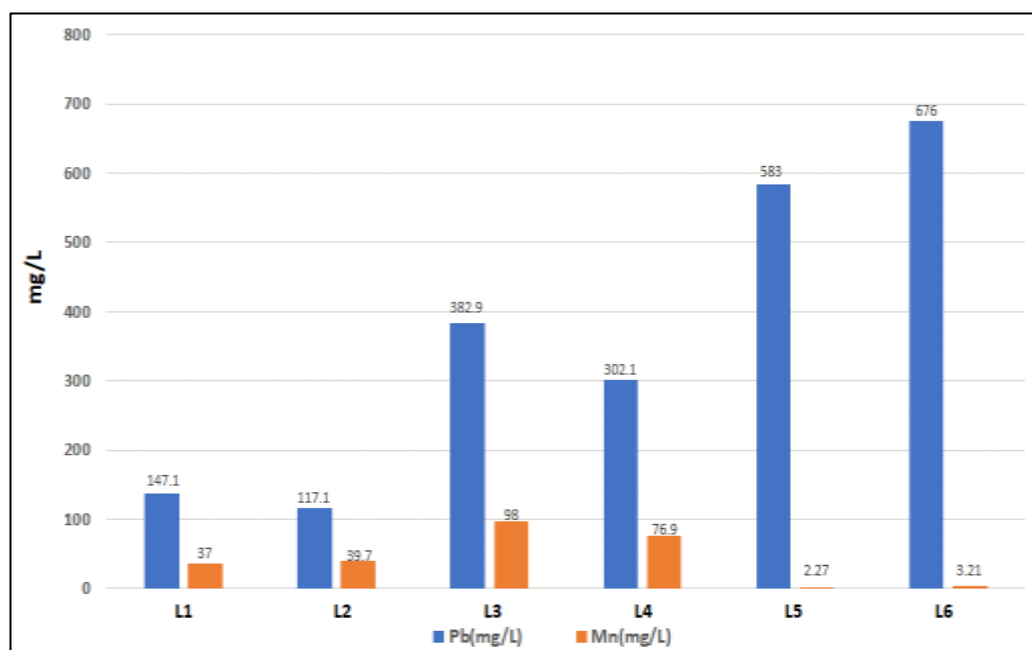


Figura N°4.9. Gráfico Comparativo de las cantidades de Pb y Mn presentes en las soluciones lixiviadas en Plancha con Agitación Magnética y en Baño de Ultrasonido utilizando residuos anódicos con tratamiento previo a 300, 500 y 900°C.

(Fuente: Elaboración propia)

Las soluciones lixiviadas obtenidas en las pruebas realizadas tanto en Plancha con Agitación Magnética y en Baño de Ultrasonido, fueron sometidas a

precipitación empleando Hidróxido de Sodio (NaOH), a fin de recuperar el plomo y generar un residuo líquido final que tuviera concentraciones de Pb inferiores a las establecidas en los Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividades Minero-Metalúrgicas del Decreto Supremo N°010-2010 MINAM. En la Tabla N°10 se puede observar los resultados reportados por el Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM y por Absorción Atómica de los residuos líquidos finales luego de la precipitación de Pb de las soluciones lixiviadas.

Tabla N°4.3. Resultados reportados por el Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM y por Absorción Atómica de los residuos líquidos finales luego de la precipitación de Pb de las soluciones lixiviadas.

	Residuo anódico calcinado a:	Cantidad de residuo anódico usado en la lixiviación	Solución final luego de la:	pH	Pb (mg/L)	Mn (mg/L)
P1	300°C	1gr	Precipitación con NaOH de la solución lixiviada en Plancha con agitación magnética	10.04	0.079	0.015
P2	300°C	1gr	Precipitación con NaOH de la solución lixiviada en Baño de Ultrasonido	10.30	0.069	0.010
P3	500°C	1gr	Precipitación con NaOH de la solución lixiviada en Plancha con agitación magnética	10.28	0.109	0.009
P4	500°C	1gr	Precipitación con NaOH de la solución lixiviada en Baño de Ultrasonido	10.11	0.089	0.008
P5	900°C	1gr	Precipitación con NaOH de la solución lixiviada en Plancha con agitación magnética	11.00	0.099	0.020
P6	900°C	1gr	Precipitación con NaOH de la solución lixiviada en Baño de Ultrasonido	11.20	0.096	0.007

(Fuente: Elaboración propia)

En la Figura N°4.10. se puede observar que en todas las soluciones analizadas las cantidades de Pb son inferiores a las establecidas en el LMP del Pb que es del 0.2mg/L. Por lo tanto, se puede concluir que en todos los procesos de precipitación de Pb empleando NaOH y a pH en el rango entre 10.04 y 11.20 se logra generar un efluente líquido final que cumple la normativa ambiental.

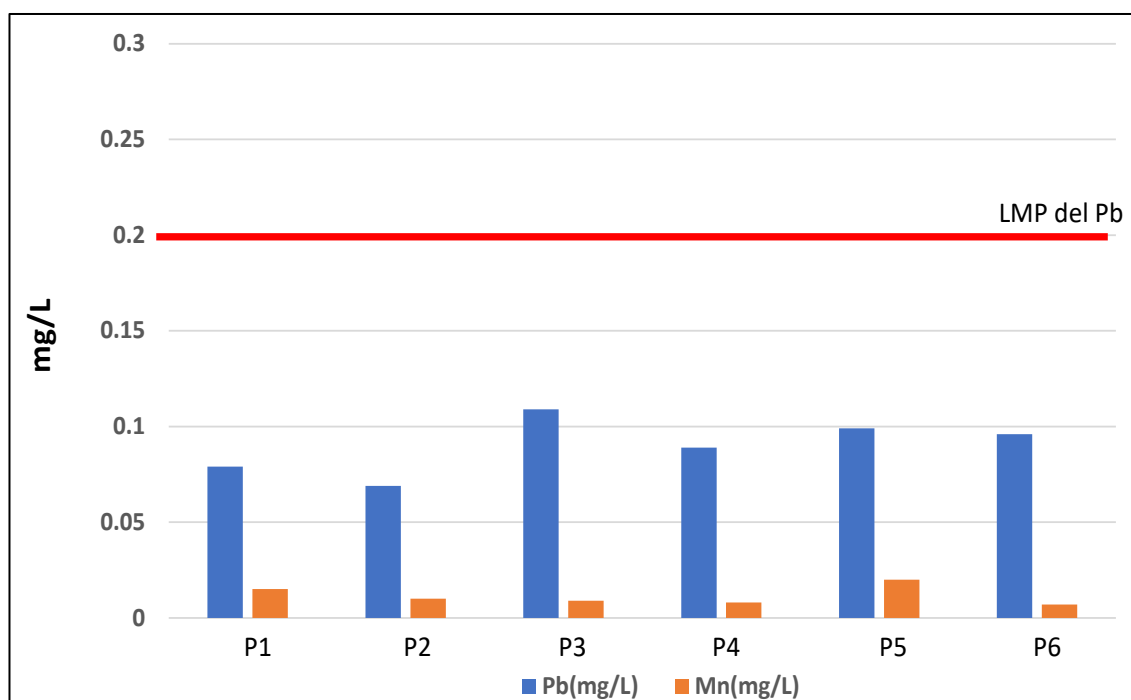


Figura N°4.10. Gráfico Comparativo del LMP del Pb con las cantidades de Pb y Mn presentes en los Residuos líquidos finales luego de la precipitación del Pb con NaOH de las soluciones lixiviadas en Plancha con Agitación Magnética y en Baño de Ultrasonido utilizando residuos anódicos con tratamiento previo de calcinación a 300, 500 y 900°C.

(Fuente: Elaboración propia)

4.5 Análisis de las micrografías por Microscopía Electrónica de Barrido y EDS del residuo obtenido luego de la lixiviación de residuos anódicos con tratamiento previo a 900°C.

En la Figura N°4.11. se puede observar las micrografías por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FESEM), a cuatro diferentes

magnificaciones 1.5kX, 20kX, 30kX y 60kX, del residuo obtenido luego de la lixiviación con acetato de amonio y realizada en Plancha con Agitación Magnética a 500RPM utilizando residuos anódicos con tratamiento previo de calcinación a 900°C. Se puede observar que existen dos tipos de partículas, unas de tamaño pequeño que pueden corresponder a compuestos de plomo y otras partículas de tamaño grande que pueden corresponder a compuestos de manganeso. Además, en la Figura N°4.12. se muestra los resultados del Análisis por Espectrometría por Dispersión en Energía (EDS) que corroboran que existe gran cantidad de manganeso y una pequeña cantidad de plomo.

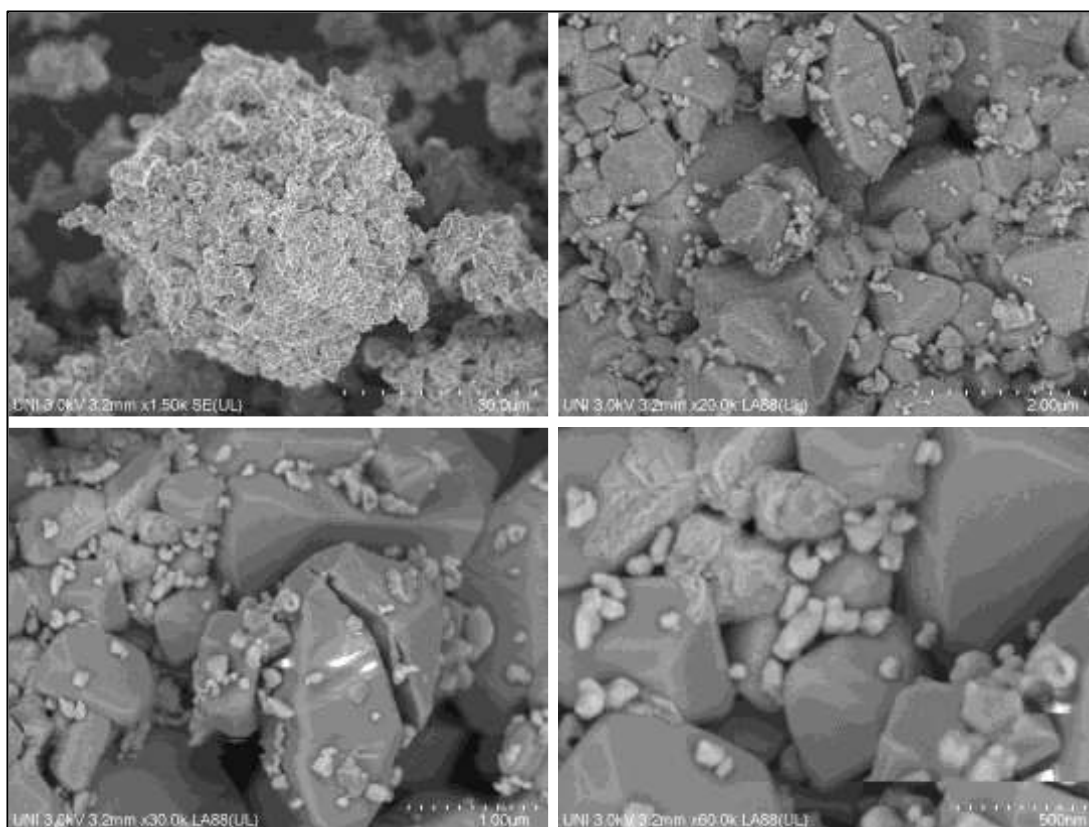


Figura N°4.11. Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico a diferentes magnificaciones 1.5kX, 20kX, 30kX y 60kX.

(Fuente: Elaboración propia)

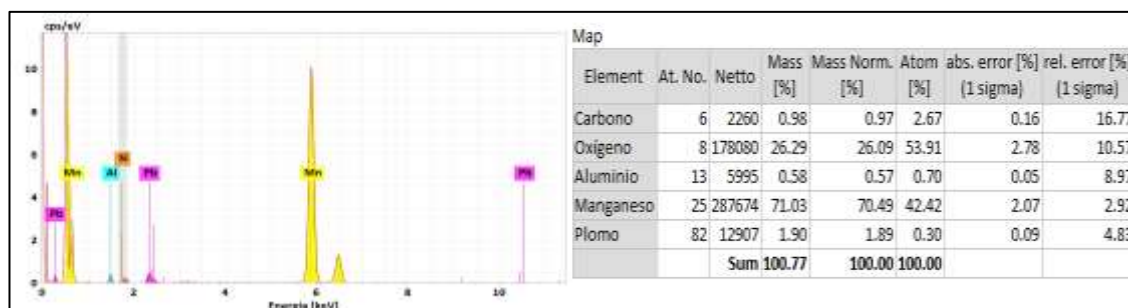


Figura N°4.12. Resultados del Análisis Elemental por EDS del residuo anódico a **900°C** y lixiviado a 500RPM y por un tiempo de 100min.

(Fuente: Elaboración propia)

Los resultados del EDS del residuo anódico original presentaban una cantidad de 4.84% de Pb, mientras que el EDS de la Figura N°4.12 del residuo obtenido luego de la lixiviación del residuo anódico con tratamiento previo a 900°C, muestra un valor de 1.89% de Pb, es decir, que con la lixiviación se logra una disminución de 60.95% de Pb en el residuo anódico, con lo que se establece el logro del objetivo general del presente Trabajo de Investigación.

4.6 Análisis de las micrografías por Microscopía Electrónica de Barrido y EDS del PbO obtenido por precipitación con NaOH y calcinado a 600°C por 1 hora.

En la Figura N°4.13. se muestra las micrografías por Microscopia Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FESEM), del PbO obtenido por precipitación con NaOH y finalmente calcinado a 600°C por 1 hora. Se puede observar en las imágenes de diferentes magnificaciones que los tamaños de partícula son micrométricos y bien cristalinos.

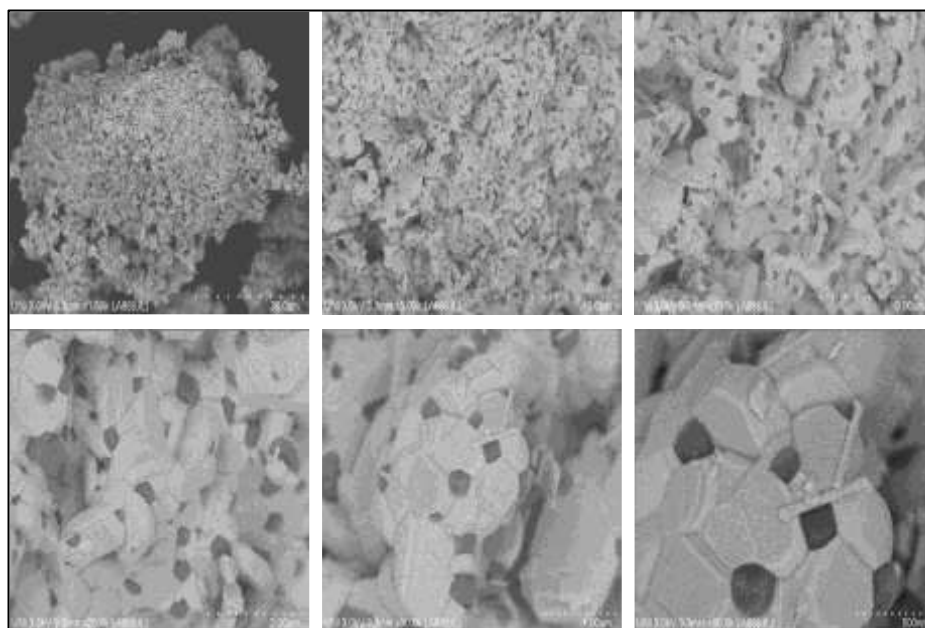


Figura N°4.13. Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico a diferentes magnificaciones 1.5kX, 5kX, 10kX, 20kX, 30kX y 60kX.

(Fuente: Elaboración propia)

Además, para corroborar los resultados obtenidos por Absorción Atómica, en el que se establecía que había muy poca cantidad de manganeso en la solución lixiviada y, por tanto, también muy poca cantidad de manganeso en el precipitado final, se realizó un Análisis Elemental por EDS, el cual es mostrado en la Figura N°4.14. donde se confirma que solo se tiene un 0.17% de Mn en el precipitado final de PbO, es decir se logra formar como producto casi 100% de PbO.

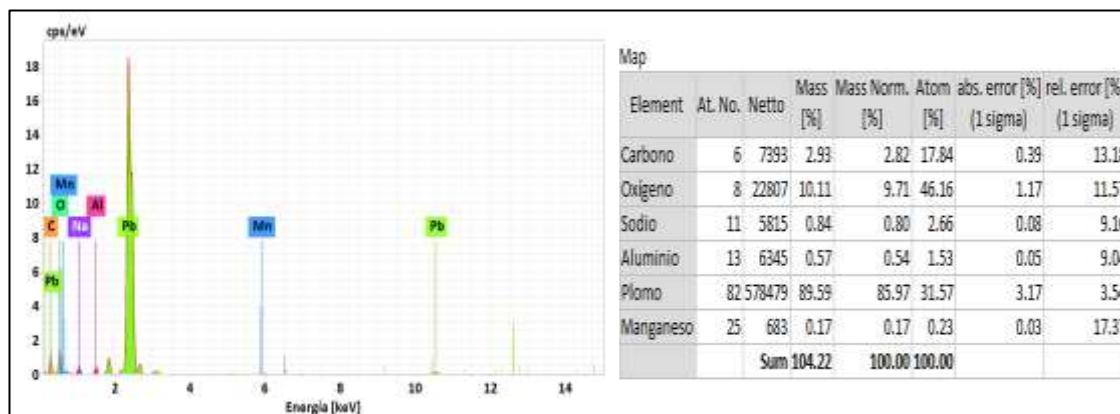


Figura N°4.14. Resultados del Análisis Elemental por EDS del residuo anódico procesado a 900°C y lixiviado a 500RPM y por un tiempo de 100min.

(Fuente: Elaboración propia)

Finalmente se puede concluir que, para lograr disminuir el plomo del residuo anódico inicial en casi un 61%, es necesario hacer tratamientos previos de descomposición térmica del $\text{MnO}_2\text{-}\alpha$ a la temperatura de 900°C, con lo que se consigue pasar de partículas de tamaño nanométrico a micrométrico facilitando el proceso de lixiviación, pues ya no predominan las fuerzas electrostáticas de atracción y el óxido de manganeso deja de actuar como nanoadsorbente y puede liberar al plomo contenido en el residuo anódico y ser lixiviado en plancha con agitación magnética o Baño de ultrasonido a temperatura ambiente y usando acetato de amonio como agente lixivante.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- De los análisis de los difractogramas de Difracción de Rayos X, DRX, y de las imágenes de la Microscopía Electrónica Barrido con Emisión de Campo, FESEM, se puede concluir que la muestra de residuo anódico de dióxido de manganeso está constituida principalmente por nanopartículas de α -MnO₂ en forma de varillas, con contenido de plomo en forma de Anglesita, PbSO₄ al 10.5% y Litargirio al 1.9%.
- Con las pruebas de descomposición térmica del α -MnO₂ lo que se logró es modificar las fases de óxido de manganeso de α -MnO₂ a Mn₂O₃ y Mn₃O₄, además de aumentar el tamaño de partícula y modificar su morfología pasando de varillas nanométricas a cristales bien facetados de tamaño micrométrico, y por tanto se logra disminuir las fuerzas electrostáticas de atracción que dificultan la lixiviación del plomo presente en el residuo anódico.
- De las pruebas de lixiviación a 25°C y 85°C, concluimos que es recomendable realizar la lixiviación con acetato de amonio formando acetato de plomo a temperatura ambiente debido a que al elevar la temperatura de lixiviación se disminuye la remoción del plomo y aumenta la cantidad de manganeso en la solución lixiviada.
- Por los resultados obtenidos se puede establecer que, es posible recuperar el plomo de las soluciones lixiviadas de los residuos anódicos calcinados a 900°C tanto en Plancha con Agitación Magnética o Baño de Ultrasonido a temperatura ambiente, luego el acetato de plomo puede ser transformado a

hidróxido de plomo por precipitación con NaOH y finalmente secados y calcinados para obtener un producto de PbO aprovechable.

- Finalmente se concluye que se logró disminuir el plomo presente en el residuo anódico en casi un 61% de Pb, generando como subproducto PbO casi puro y un efluente líquido con contenidos de Pb y Mn que cumplen la normativa ambiental.
- Se recomienda continuar investigaciones con respecto a los usos del MnO₂ a partir de los residuos anódicos.

En la actualidad estos residuos vienen siendo generados en cantidades considerables producto de la obtención del Zinc catódico y en el contexto de la economía circular actual, es relevante considerar el uso de este material de manera intencional.

- Se recomienda para estudios posteriores, investigar el efecto del ultrasonido en la lixiviación de estos residuos. En la presente tesis se demostró que se obtiene buenos resultados al usar este método. Adicional a ello es materia de estudio la factibilidad económica de este tratamiento de baño de ultrasonido.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Aguilar, G. G. (1997). Lixiviación de galena con cloruro férrico para la obtención de plomo. *Tesis de grado*. Universidad Autónoma de México, México.
- Bădănoiu G., T. B. (2014). Study of PbSO₄ solubilisation in NaOH solution, for the treatment of oxide-sulphate pastes obtained from dismembered lead-acid batteries. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, 76, 211-218.
- Birks, N. G. (2006). *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals* (2 ed.). Cambridge University Press.
- Bratt, G. P. (1970). Production of lead via ammoniacal ammonium sulfate leaching. *Metallurgical and Materials Transactions B*(1), 2141-2149.
- Chandra Navin, S. A. (2011). Manganese recovery from secondary resources: A green process for carbothermal reduction and leaching of manganese bearing hazardous waste. *Journal of Hazardous Materials*(186), 293-299.
- Chen W, T. Y. (1996). Basic Electrolytic Method for Recovery of Lead from Scrap Batteries. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 6, 47-51.
- Constanza Lina, S. W. (2018). Estudio termodinámico de la lixiviación de plomo reciclado con citrato de sodio. *Ciencia en Desarrollo* , 9(2), 119-126.
- Cullity, B. D. (1959). *Elements of X-Ray Diffraction . A Volume in Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials*. Addison-Wesley.
- Dong Y., L. K. (2014). Simple hydrothermal preparation of α-, β-, and γ-MnO₂ and phase sensitivity in catalytic ozonation. *RSC Advances*(4), 39167-39173.
- Evans, C. B. (1992). *Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*. Butterworth-Heinemann.
- Garcia, M. (2016). Lixiviación de concentrado de plomo tostado en medio de ácido orgánico. *Tesis de grado*. Universidad Autónoma de México, México.
- Godínez, E. (2010). Lixiviación de la galena a elevada presión y temperatura. *Tesis de grado*. Instituto Politécnico Nacional, DF, México.
- Goldstein, J. Y. (1975). *Practical Scanning Electron Microscopy: Electron and Ion Microprobe Analysis*. New York: Springer US.
- Gupta, C. K. (1990). *Hydrometallurgy in Extraction Processes*. CRC Press.
- Havlik, T. (2008). *Hydrometallurgy_ Principles and Applications*. Woodhead, CRC Press.

- Huang L., B. L. (2014). The Process and Mechanism of Electrolytic Manganese Anode Slime Lead Removal. *Advanced Materials Research*, 878, 163-170.
- Huimin Xie, L. Z. (2019). High temperature roasting combined with ultrasonic enhanced. *Materials Research Express*, 6.
- Husnain S., A. U. (2020). Recent trends of MnO₂-derived adsorbents for water treatment: a review. *New Journal of Chemistry*(44), 6096-6120.
- Ichlas Z., R. M. (2020). Selective nitric acid leaching for recycling of lead-bearing solder dross. *Journal of Cleaner Production*, 264(121675).
doi:doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121675
- Ivanov I, S. Y. (2002). Electroextraction of zinc from sulphate electrolytes containing. *Hydrometallurgy*(64), 181-186.
- Jiakuan Yang, X. Z. (2011). Ethylene glycol mediated synthesis of PbO nanocrystal from PbSO₄: A major component of lead paste in spent lead acid battery. *Materials Chemistry and Physics*, 336-342.
- Julien, C. M. (2017). Nanostructured MnO₂ as Electrode Materials for Energy Storage. *Nanomaterials (Basel)*, 7(11), 396.
- Julien, M. M. (2004). Lattice vibrations of manganese oxides Part I. Periodic structures. *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 689-700.
- Kemmitt, R. D. (1973). *The Chemistry of Manganese*. EDITORIAL BOARD.
- Khalique A., A. A. (2005). Effect of Sodium Chloride on Dissolution of Galena in Aqueous Acid Solution. *Pakistan Journal of Scientific and Industrial Research*(48), 236-239.
- Kumar A., J. K. (2011). Thermodynamic Data for Mn₃O₄, Mn₂O₃ and MnO₂. *High Temperature Materials and Processes*, 30, 459-472.
- Liang Qu Huang, Y. F. (2014). The Process and Mechanism of Electrolytic Manganese Anode Slime Lead Removal. *Advanced Materials Research* , 878, 163-170.
- Liu Y., W. J. (2015). Structure-Property Relationship of Manganese Oxides: Highly Efficient Removal of MethylOrange from Aqueous Solution. *Journal of Materials Chemistry A*(3), 19000-19010.
- MacKinnon, D. J. (1991). Effect of manganese, magnesium, sodium and potassium sulphates on zinc electrowinning from synthetic acid sulphate electrolytes . *Hydrometallurgy*(27), 99-111.
- McGinnity J., N. M. (2008). The effects of periodic open-circuit on the corrosion of lead alloy anodes in sulfuric acid electrolytes containing Manganese. En T. P. Young C., *Hidrometallurgy 2008 Proceedings of the Sixth International*

- Symposium* (págs. 593-600). Colorado USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME).
- Moeller, T. (1980). *Chemistry. With Inorganic Qualitative Analysis*. Bondi: Elsevier Science.
- Mohammadi M, A. A. (2016). Evaluation of manganese dioxide deposition on lead-based electrowinning anodes. *Hydrometallurgy*(159), 28-39.
- Mohammadi, M. (2009). *Development of Pb-MnO₂ composite anodes for electrowinning application: Electrochemical and corrosion evaluations*. Vancouver: The University of British Columbia.
- Morachevskii, A. D. (1996). Recovery of lead battery scrap using alkali-glycerol electrolyte. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 69, 412-414.
- Navarro, A. (2009). Caracterización y tratamiento de las aguas subterráneas contaminadas por actividades mineras. *Dep. M. Fluidos, ETSEIAT, Universidad Politécnica de Cataluña (UPC)*, 1-26.
- Navarro, A. (2009). Caracterización y tratamiento de las aguas subterráneas contaminadas por actividades mineras del área de Rodalquilar. *Tecno Ambiente* , 1(38-48).
- Nicol, M. (1993). Progress in electrometallurgy research and applications. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*, 45, 55–58.
- Nijjer, S. J. (2000). Oxidation of manganese(II) and reduction of manganese dioxide in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, 395-399.
- Nuñez, C. E. (1990). Kinetics of Galena Leaching in Hydrochloric Acid-Chloride Solutions. *Metallurgical and Materials Transactions B*(21), 11-17.
doi:<https://doi.org/10.1007/BF02658111>
- OH, J. L. (1999). Leaching of lead sulfide with nitric acid. *Geosystem Engineering*, 2. doi:10.1080/12269328.1999.10541133
- Paz, J. (2015). Lixiviación a Presión de un Concentrado de Plomo con Acido Nítrico A 130 °C. *Tesis de grado*. Instituto Politécnico Nacional, DF, México.
- Perez, C. (2010). Purificación y concentración de plomo proveniente de licores de lixiviación de galena a elevada temperatura con resinas de intercambio. *Tesis de grado*. Instituto Politécnico Nacional, CD, México.
- Pérez H., N. P. (2013). Evaluation of manganese OMS-like cryptomelane supported on SBA-15 in the oxidation of ethyl acetate. *Catalysis Today*, 212, 149-156.
- Popov, K. S. (2002). *Fundamental Aspects of Electrometallurgy*. Springer.
- Porter, F. C. (1991). *Zinc Handbook: Properties, Processing, and Use In Design*. CRC Press.

- Post, J. E. (1999). Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 3447-3454.
- Qi Bo Zhang, Y. H. (2009). Effect of Mn²⁺ ions on the electrodeposition of zinc from acidic sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, 249–254.
- Reimer, L. K. (2008). *Transmission Electron Microscopy*. Springer.
- Rojas, T. (2017). Precipitación y cementación de plomo desde una solución de acetato de plomo. (*Tesis de grado*). Universidad Autónoma de México, Ciudad de México.
- Romero, I. D. (2015). *Principios Básicos de Química Analítica Cualitativa para estudiantes de Ingeniería Química*. Machala: UTMACH.
- Şeşen, F. (2017). Practical reduction of manganese oxide. *Journal of Chemical Technology and Applications*, 1, 1-2.
- Shuey, R. (1975). *Semiconducting Ore Minerals* (Vol. 4). doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-41357-4.50028-0>
- Sinclair, R. J. (2005). *The Extractive Metallurgy of Zinc*. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy.
- Stokes, D. J. (2008). *Principles and Practice of Variable Pressure/Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM)*. Chichester, U.K: John Wiley & Sons Ltd.
- Syed M. Husnain, U. A. (2020). Recent trends of MnO₂-derived adsorbents for water treatment: a review. *New Journal of Chemistry*, 44, 6096-6120.
- Vignes, A. (2011). *Extractive Metallurgy 2: Metallurgical Reaction Processes*. London SW19 4EU, Hoboken, NJ 07030: Wiley-ISTE.
- Vogel, A. I. (1991). *Química Analítica Cualitativa*. Buenos Aires: kapelusz.
- Vollath, D. (2013). *Nanomaterials, An Introduction to Synthesis, Properties and Applications*. Stutensee: Wiley-VCH.
- Wulfsberg, G. (2000). *Inorganic Chemistry*. University Science Books.
- Xie H., Z. L. (2019). High temperature roasting combined with ultrasonic enhanced extracting lead from electrolytic manganese anode mud. *Materials Research Express*, 6(125301).
- Xu H., Q. Z. (2015). Different crystal forms of one-dimensional MnO₂ nanomaterials for the catalytic oxidation and adsorption of elemental mercury. *Journal of Hazardous Materials*(299), 86-93.

- Yang, J. Z. (2011). Ethylene glycol-mediated synthesis of PbO nanocrystal from PbSO₄: A major component of lead paste in spent lead acid battery. *Materials Chemistry and Physics*, 336-342.
- Yuming Dong, K. L. (2014). Simple hydrothermal preparation of α-, β-, and γ-MnO₂ and phase sensitivity in catalytic ozonation. *RSC Advances*, 74, 39087 - 39618.
- Zhai, R. W. (2012). Hierarchical MnO₂ nanostructures: synthesis and their application in water treatment. *Water Science & Technology*, 65, 1054–1059.
- Zhang W, C. C. (2007). Manganese metallurgy review. Part III: Manganese control in zinc and copper electrolytes. *Hydrometallurgy*(89), 178-188.
- Zhang Y., W. J. (2019). Extraction and Separation of Mn and Pb from Electrolytic Manganese Anodic Slime (EMAS) via SO₂ Roasting Followed by Acid Leaching Process. *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS)*(72), 925-932.
- Zhang, Q. B. (2009). Effect of Mn²⁺ ions on the electrodeposition of zinc from acidic sulphate solutions. *Hydrometallurgy*(99), 249-254.
- Zhang, W. &. (2016). A critical review on secondary lead recycling technology and its prospect. *Renewable and Sustainable Energy*, 108-122.
- Zhang, W. Y. (2007). Manganese metallurgy review. Part III: Manganese control in zinc and copper electrolytes. *Hydrometallurgy*, 178-188.
- Zhang, H. (2016). Treatment and characterization analysis of electrolytic manganese. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 683 – 690.
- Zheng, W. (2010). Fundamental study on extracting lead from cerussite concentrate in methane sulfonic acid based solution. *Tesis de maestría*. The University of British Columbia, Vancouver, Canada.
- Zhou CB., H. J. (2010). Advances in comprehensive utilization of electrolytic manganese slag. *Research of Environmental*(23 1044–8).

ANEXOS

ANEXO A: MATRIZ DE CONSISTENCIA

TEMA: DISMINUCIÓN DEL PLOMO DE LOS RESIDUOS ANÓDICOS DE MnO₂ GENERADOS EN LA ELECTRÓLISIS DEL ZINC MEDIANTE PROCESOS DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA Y LIXIVIACIÓN

FORMULACION DEL PROBLEMA	OBJETIVOS	HIPOTESIS	VARIABLES	INDICADORES	DISEÑO METODOLOGICO
<p><u>Problema general</u></p> <p>¿Cómo se disminuirá el contenido de plomo mediante la tostación previa la lixiviación de los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources?</p> <p><u>Problemas específicos</u></p> <p>1. No sabemos cómo se encuentra el plomo y los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources.</p> <p>2. No sabemos a qué temperatura de tostación de los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources se logra las condiciones de mayor disolución del Pb en la lixiviación.</p>	<p><u>Objetivo general</u></p> <p>Disminuir contenido de plomo mediante la tostación previa a la lixiviación de los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources</p> <p><u>Objetivos específicos</u></p> <p>1. Determinar cómo se encuentra el plomo y los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources.</p> <p>2. Determinar a qué temperatura realizaremos la tostación de los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources de manera que se logren las condiciones de mayor disolución del Pb en la lixiviación.</p>	<p><u>Hipótesis general</u></p> <p>La descomposición térmica previa a la lixiviación tiene un efecto positivo para la disminución de Plomo en los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources.</p> <p><u>Hipótesis específicas</u></p> <p>1. Mediante métodos de análisis cualitativos y de caracterización determinaremos cómo se encuentra el plomo y los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources.</p> <p>2. Mediante valuaciones a 4 diferentes temperaturas, determinaremos a qué temperatura de tostación de los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources se logra las condiciones de mayor disolución del Pb en la lixiviación.</p>	<p><u>Variable independiente: X</u></p> <p>X1=Descomposición térmica de los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources previos a la lixiviación.</p> <p>D1: Temperatura de descomposición térmica de los residuos anódicos de Nexa Resources previos a la lixiviación.</p> <p>D2: Variación físico química de los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources previos a la lixiviación.</p> <p>X2=Caracterización de la muestra de los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources</p> <p>D1: Tamaño de los residuos anódicos de MnO₂.</p> <p>D2: Morfología de los residuos anódicos de MnO₂ de Nexa Resources.</p> <p><u>Variable dependiente: Y</u></p> <p>Y1= Contenido de Pb en los residuos anódicos de MnO₂ filtrado luego de la lixiviación</p> <p>D1: Contenido de Pb en el producto filtrado de la lixiviación de los residuos anódicos de Nexa Resources.</p> <p>D2: Contenido de Pb en la solución de lixiviación de los residuos anódicos.</p>	<p><u>Indicadores de X:</u></p> <p>Ix1: Temperatura</p> <p>Ix2: Morfología</p> <p>Ix3: Tamaño</p> <p><u>Indicadores de Y:</u></p> <p>Iy1: Contenido de Pb en solución.</p> <p>Iy2: Contenido de Pb en solución.</p>	<p><u>Tipo de Investigación</u></p> <p>Investigación experimental, existe una manipulación controlada de las variables buscando encontrar las condiciones adecuadas para la obtención del objetivo.</p> <p><u>Nivel de Investigación</u></p> <p>Esta investigación se considera de nivel aplicativo debido a que buscamos mejorar los procesos actuales existentes en la disminución del Plomo en los residuos anódicos de MnO₂ en la industria.</p> <p><u>Diseño de la Investigación</u></p> <p>Este trabajo es considerado un diseño de tipo experimental.</p> <p><u>Población</u></p> <p>Material en kg recibida por Nexa Resources.</p> <p><u>Muestra</u></p> <p>La Muestra está compuesta por:</p> <p><u>Técnicas en recolección.</u></p> <p>La técnica a emplearse será la de: Observación, Análisis documental.</p> <p><u>Instrumento</u></p> <p>Medición: De temperatura De tamaño y forma (fotográfico) De concentración</p>



Ley N° 30035
Respositorio Nacional Digital



**UNIVERSIDAD
NACIONAL DE
INGENIERIA**

**FORMULARIO DE AUTORIZACIÓN PARA LA PUBLICACIÓN
ELECTRÓNICA EN EL PORTAL DEL REPOSITORIO INSTITUCIONAL
DE LA UNI**

1. DATOS PERSONALES

Apellidos y nombres: MARTINEZ CORONEL, MIGUEL JAIME

D.N.I: 43837688

Teléfono casa: -----

celular: 941 538 127

Correos electrónicos: mmartinezc@cip.org.pe

2. DATOS ACADÉMICOS

Grado académico: Bachiller

Mención: Ingeniería Metalúrgica

3. DATOS DE LA TESIS

Título:

“Disminución del Plomo de los Residuos Anódicos de MnO_2 Generados en la Electrólisis del Zinc Mediante Procesos de Descomposición Térmica y Lixiviación”.

Año de publicación: 2023

A través del presente, autorizo a la Biblioteca Central de la Universidad Nacional de Ingeniería, la publicación electrónica a texto completo en el Repositorio Institucional, el citado título.

Firma:

Fecha de recepción: 16/02/2023

ANEXO C

CURRICULUM VITAE

MIGUEL JAIME MARTINEZ CORONEL**Teléfono:**941538127**DNI:** 43837688 - **CIP:** 190102**Nacimiento:** 22/02/1985**Correo:** mmartinezc@cip.org.pe**RESUMEN PROFESIONAL Y LABORAL**

Ingeniero Metalurgista con más de 10 años de experiencia. Poseo excelentes relaciones interpersonales y alta adaptabilidad. He cursado un post grado en Ciencias Metalúrgicas y especializaciones en Gerencia Comercial, Dirección de Proyectos, Gestión Financiera, así como estudios en Sistemas Integrados de Gestión y Calidad.

EXPERIENCIA LABORAL**Nombre de la empresa:** **MERCANTIL SA****Cargo:** jefe Técnico Minería**Fecha:** 05/06/2020 hasta la actualidad**Funciones:**

Liderar el soporte técnico al área comercial en lo que respecta a evaluación, medición, diagnóstico de las oportunidades de mejora en los procesos de los clientes, así como el diseño y ejecución de los planes de acción a manera de proyectos.

Nombre de la empresa: **DISAN SA****Cargo:** Metalurgista de procesos**Fecha:** 14/01/2020 - 06/05/2020**Funciones:**

Soporte al área de ventas desde el área de procesos minero metalúrgicos.

Realizar visitas a planta para el diagnóstico y evaluaciones de los reactivos y tecnología en planta. Diseñar las pruebas metalúrgicas de flotación de polimetálicos (Cu, Pb, Cu, Mo) o lixiviación de pruebas estándar y con nuestros reactivos en laboratorio o planta.

Nombre de la empresa: **ECN****Cargo:** Ingeniero de proyectos Minería**Fecha:** 03/06/2016 - 10/01/2020**Funciones:**

Encargado de las operaciones y proyectos metalúrgicos en Perú reportando a la dirección en México. Preparación de propuestas para licitaciones de proyectos mineros tipo EPC y EPCM. Elaboración de presupuestos y evaluación financiera, términos de contrato y seguimiento de proyecto hasta su ejecución. Visitas técnicas comerciales a campo adecuándose a régimen según necesidad.

Nombre de la empresa: **COMPAÑÍA MINERA ANTAMINA****Cargo:** Metalurgista de procesos**Fecha:** 01/05/2015 – 01/06/2016**Funciones:**

Diseñar las evaluaciones y análisis de chancado, molienda, flotación y las necesarias en busca de asegurar los KPI de planta y reporte a jefatura. Encargado de evaluar los reactivos opcionales de nuevos proveedores para la flotación de minerales mediante pruebas metalúrgicas. Realizar evaluaciones y balances integrales de planta y en chancado molienda y flotación utilizando herramientas estadísticas (Minitab).

Nombre de la empresa: **REFINERÍA DE CAJAMARQUILLA**

Cargo: jefe de guardia/ Analista de Planta

Fecha: 10/2013 -30/04/2015

Funciones:

Jefe de guardia de la planta de Electrometalurgia-Fundición y Moldeo. Gestor de Proyectos de mejora continua EMC del área, ejecución, seguimiento y control. Apoyar a la jefatura de planta en la elaboración del plan de producción.

Nombre de la empresa: **COMPAÑÍA MINERA CONDESTABLE**

Cargo: Asistente de jefe de laboratorio Metalúrgico

Fecha: 01/2013 -09/2013

Funciones:

Apoyo en supervisión de las áreas de: chancado, molienda, flotación, filtrado, planta de espesador de relaves y relavera.

Coordinación de trabajos de mantenimiento preventivo, correctivo con área de mantenimiento planta en: chancadoras, fajas, celdas de flotación, instrumentación para calibración de sensores de: nivel, PH, flujo entre otros.

Nombre de la empresa: **MINPERU**

Cargo: Metalurgista de Campo

Fecha: 01/05/2012 -12/2012

Funciones:

Realizar las pruebas metalúrgicas en campo. Flotación, lixiviación, pruebas de molienda. Realizar las visitas técnicas en planta para el diagnóstico y las evaluaciones de los reactivos. Manejo y gestión de la cartera de clientes. Preparación de propuestas técnicas y económicas.

Nombre de la empresa: **MINERA BATEAS**

Cargo: Metalurgista Junior

Fecha: 01/01/2011 -30/04/2012

Funciones:

Evaluación de KPI en planta mediante herramientas estadísticas (SPSS, Minitab) Apoyo a jefe de guardia en las áreas de chancado, molienda y flotación. Realizar pruebas de flotación evaluando reactivos en busca de optimizar la recuperación y calidad de concentrado. Realizar pruebas de sedimentación, work index, otros.

FORMACION ACADEMICA

Pre grado: Ingeniero Metalurgista /UNMSM (2006-2011)

Postgrado: Maestría en Ciencias Metalúrgicas/ UNI (2015-2017)

Especialización: Dirección de proyectos / CENTRUM PUCP. 2015

Especialización: Gestión Financiera / CENTRUM PUCP. 2019

OTROS ESTUDIOS

Idiomas: inglés avanzado

Informática: Microsoft office, Minitab.

CURRICULUM VITAE

MIGUEL JAIME MARTINEZ CORONEL

Telephone: 941538127

ID: 43837688 - **CIP ID:** 190102

Birth: 02/22/1985

Email: mmartinezc@cip.org.pe



PROFESSIONAL AND LABOR SUMMARY

Metallurgical Engineer with more than 10 years of experience. I have excellent interpersonal relationships and high adaptability. I have completed a postgraduate degree in Metallurgical Sciences and specializations in Commercial Management, Project Management, Financial Management, as well as studies in Integrated Management and Quality Systems.

WORK EXPERIENCE

Company name: **MERCANTIL SA**

Position: Chief Mining Technician

Date: 06/05/2020 to the present

Functions:

Lead technical support to the commercial area in terms of evaluation, measurement, diagnosis of opportunities for improvement in customer processes, as well as the design and execution of action plans as projects.

Company name: **DISAN SA**

Position: Process metallurgist

Date: 01/14/2020 - 05/06/2020

Functions:

Support to the sales area from the area of metallurgical mining processes. Make visits to the plant for the diagnosis and evaluations of the reagents and technology in the plant. Design metallurgical tests for polymetallic flotation (Cu, Pb, Cu, Mo) or leaching of standard tests and with our reagents in the laboratory or plant.

Company name: **ECN**

Position: Mining project engineer

Date: 06/03/2016 - 01/10/2020

Functions:

In charge of operations and metallurgical projects in Peru reporting to the management in Mexico. Preparation of proposals for bidding for mining projects type EPC and EPCM. Elaboration of budgets and financial evaluation, contract terms and monitoring of the project until its execution. Commercial technical visits to the field, adapting to the regime according to need.

Company name: **ANTAMINA MINING COMPANY**

Position: Process Metallurgist

Date: 01/05/2015 – 01/06/2016

Functions:

Design the evaluations and analysis of crushing, grinding, flotation and the necessary ones in search of ensuring the KPIs of the plant and reporting to headquarters. In charge of evaluating the optional reagents of new suppliers for mineral flotation through metallurgical tests. Carry out integral evaluations and balances of the plant and in crushing, grinding and flotation using statistical tools (Minitab).

Company name: CAJAMARQUILLA REFINERY**Position:** Head of Duty / Plant Analyst**Date:** 10/2013 - 04/30/2015**Functions:**

Head of duty at the Electrometallurgy-Founding and Molding plant. EMC Continuous Improvement Project Manager in the area, execution, monitoring and control. Support the plant management in the preparation of the production plan.

Company name: CONSTABLE MINING COMPANY**Position:** Assistant to the head of the Metallurgical Laboratory**Date:** 01/2013 -09/2013**Functions:**

Support in supervision of the areas of: crushing, grinding, flotation, filtering, tailings thickener plant and tailings dam.

Coordination of preventive and corrective maintenance work with the plant maintenance area in: crushers, belts, flotation cells, instrumentation for sensor calibration of: level, PH, flow, among others.

Company name: MINPERU**Position:** Field Metallurgist**Date:** 01/05/2012 -12/2012**Functions:**

Carry out metallurgical tests in the field. Flotation, leaching, grinding tests. Carry out technical visits to the plant for the diagnosis and evaluation of the reagents. Management and management of the client portfolio. Preparation of technical and economic proposals.

Company name: MINERA BATEAS**Position:** Junior Metallurgist**Date:** 01/01/2011 -04/30/2012**Functions:**

KPI evaluation in the plant using statistical tools (SPSS, Minitab) Support to the chief of duty in the areas of crushing, grinding and flotation. Carry out flotation tests evaluating reagents in search of optimizing the recovery and quality of the concentrate. Perform sedimentation tests, work index, others.

ACADEMIC TRAINING**Undergraduate:** Metallurgical Engineer / UNMSM (2006-2011)**Postgraduate:** Master of Metallurgical Sciences/ UNI (2015-2017)**Specialization:** Project management / CENTRUM PUCP. 2015**Specialization:** Financial Management / CENTRUM PUCP. 2019**OTHER STUDIES****Languages:** advanced English**Computer science:** Microsoft office, Minitab.