

**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA**  
**CARRERA METALÚRGICA Y DE MATERIALES**



**PROYECTO DE GRADO**  
**“OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO GRADO BATERÍA**  
**POR MEDIO DE PROCESOS DE ELECTROOBTENCIÓN EN SOLUCIONES DE**  
**LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE MANGANESO”**

**Presentado Por:** Shoimara Apaza Huchani

**Tutor:** M.SC Ing. Jaime Rocha Valenzuela

**La Paz – Bolivia**

**2023**



**UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS  
FACULTAD DE INGENIERIA**



**LA FACULTAD DE INGENIERIA DE LA UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS AUTORIZA EL USO DE LA INFORMACIÓN CONTENIDA EN ESTE DOCUMENTO SI LOS PROPÓSITOS SON ESTRICTAMENTE ACADÉMICOS.**

**LICENCIA DE USO**

El usuario está autorizado a:

- a) Visualizar el documento mediante el uso de un ordenador o dispositivo móvil.
- b) Copiar, almacenar o imprimir si ha de ser de uso exclusivamente personal y privado.
- c) Copiar textualmente parte(s) de su contenido mencionando la fuente y/o haciendo la cita o referencia correspondiente en apego a las normas de redacción e investigación.

El usuario no puede publicar, distribuir o realizar emisión o exhibición alguna de este material, sin la autorización correspondiente.

**TODOS LOS DERECHOS RESERVADOS. EL USO NO AUTORIZADO DE LOS CONTENIDOS PUBLICADOS EN ESTE SITIO DERIVARA EN EL INICIO DE ACCIONES LEGALES CONTEMPLADAS EN LA LEY DE DERECHOS DE AUTOR.**

## **DEDICATORIA**

El presente proyecto de grado lo dedico a Dios por ser el inspirador para continuar en este proceso de obtener uno de los anhelos más deseados.

A mis queridos padres Paulino Apaza y Máxima Huchani por todo su sacrificio, donde me han permitido llegar a culminar hoy un sueño más.

A mis hermanos Noemí, Cinthya, Tatiana, Paola, Yelka y Pablo por el apoyo incondicional en cada momento.

También quiero dedicar este proyecto a todos mis docentes de la carrera, por haber compartido sus conocimientos sólidos en esta trayectoria de mí carrera.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecer a Dios quien con su bendición llena siempre mi vida y a toda mi familia por haberme dado la oportunidad de formarme en esta prestigiosa universidad y haber sido mi apoyo incondicional.

De manera especial a mi tutor Ingeniero Jaime Rocha por la enseñanza, conocimiento, compromiso, paciencia, y confianza que deposito en mí durante el desarrollo del proyecto.

Agradecer al Ingeniero Oracio Cortez por haberme brindado desde un inicio hasta la culminación de mi proyecto, gracias por todos sus conocimientos y su tiempo incondicional.

Así mismo agradezco al Ingeniero Alberto Alejo por todas sus enseñanzas para mejorar cada punto de mi proyecto.

Quiero agradecer de manera cordial al Ingeniero Cecilia Quispe por haber sido una docente muy paciente y haberme colaborado en el avance de mi proyecto.

# **“OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO GRADO BATERÍA POR MEDIO DE PROCESOS DE ELECTROOBTENCIÓN EN SOLUCIONES DE LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE MANGANESO”**

## **RESUMEN**

El  $MnO_2$ , es un precursor utilizado en la fabricación de baterías en base a litio, por esta razón se desarrollaron varios proyectos en el IIMETMAT-UMSA destinados a obtener este precursor a partir de minerales de manganeso, sin embargo, el producto final no superó el 99% de pureza, por lo que se requiere llevar adelante más investigaciones para obtener el grado de pureza requerido. En base a los resultados obtenidos en los anteriores proyectos, se llevó adelante el presente trabajo con el fin de obtener una pureza de  $MnO_2$  de al menos un 99%.

Para facilitar el estudio de variables, en el presente proyecto se realizaron pruebas batch y sistema semi-continuo con el objetivo de reducir el elemento hierro que es el principal contaminante, mediante dos etapas, la primera de deposición química y la electro-obtención. Se realizaron las pruebas con una solución obtenida a partir de soluciones y precipitados obtenidos por el proceso de lixiviación de minerales de manganeso del proyecto conjunto entre la UMSA-IIMETMAT y la GNRE, de la siguiente composición: 31,880 g/L de Mn y 0,848 mg/L de Fe. Llevándose a cabo la deposición química con dos diferentes técnicas; agitación mecánica y aireación, variando la temperatura de 18 a 35 °C. Se logró reducir el contenido de hierro en un 37,85% con la técnica de aireación a temperatura de 35 °C. En la segunda etapa, se electrolizó a potenciales anódicos entre 0.9 y 1.4 [V] (V/ENH), obteniendo el mejor resultado a voltaje de 1.2 (V/ENH) a 35 grados centígrados para un tiempo de 20 minutos, obteniéndose un dióxido de manganeso con % de  $MnO_2$  mayor a 98%.

Llevando adelante pruebas con sistema semi-continuo, con una composición de 31.33 g/L de Mn y 0,804 mg/L de Fe de electrolito inicial, se inició el proceso con la deposición química por la técnica de aireación a 35 °C obteniéndose una composición de electrolito de 32,82 g/L de Mn y un 0,718 mg/L de Fe. Posteriormente se electrolizó a potenciales anódicos de 1.2 [V] (V/ENH) y circulación de electrolito con  $Q=4\text{ml/min}$  y a temperatura ambiente (18°C), lográndose obtener mejores resultados y con un producto sólido de una composición de 99,518 % de  $MnO_2$  y 0,482 % de  $Fe_2O_3$ .

“OBTAINING BATTERY GRADE MANGANESE DIOXIDE BY MEANS OF  
ELECTROWINNING PROCESSES IN SOLUTIONS FOR LEACHING MANGANESE  
MINERALS”

**EXECUTIVE SUMMARY**

MnO<sub>2</sub> is a precursor used in the manufacture of lithium-based batteries, for this reason several projects were developed at the IIMETMAT-UMSA aimed at obtaining this precursor from manganese ores, however, the final product did not exceed the 99% purity, so further research is required to obtain the required degree of purity. Based on the results obtained in the previous projects, the present work was carried out in order to obtain a purity of MnO<sub>2</sub> of at least 99%.

To facilitate the study of variables, in this project batch tests and semi-continuous system were carried out with the objective of reducing the iron element, which is the main contaminant, through two stages, the first of chemical deposition and electro-winning. The tests were carried out with a solution obtained from solutions and precipitates obtained by the manganese mineral leaching process of the joint project between UMSA-IIMETMAT and the GNRE, with the following composition: 31.880 g/L of Mn and 0.848 mg /L of Fe. Carrying out the chemical deposition with two different techniques; mechanical agitation and aeration, varying the temperature from 18 to 35 °C. It was possible to reduce the iron content by 37.85% with the aeration technique at a temperature of 35 °C. In the second stage, it was electrolyzed at anodic potentials between 0.9 and 1.4 [V] (V/ENH), obtaining the best result at a voltage of 1.2 (V/ENH) at 35 degrees Celsius for a time of 20 minutes, obtaining a carbon dioxide. manganese with % MnO<sub>2</sub> greater than 98%.

Carrying out tests with a semi-continuous system, with a composition of 31.33 g/L of Mn and 0.804 mg/L of Fe of initial electrolyte, the process began with chemical deposition by the aeration technique at 35 °C, obtaining a composition of electrolyte of 32.82 g/L of Mn and 0.718 mg/L of Fe. Subsequently, it was electrolyzed at anode potentials of 1.2 [V] (V/ENH) and electrolyte circulation with Q=4ml/min and at room

temperature (18°C), achieving better results and with a solid product with a composition of 99.518% MnO<sub>2</sub> and 0.482% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

# TABLA DE CONTENIDO

<b>DEDICATORIA .....</b>	<b>I</b>
<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>II</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>III</b>
<b>TABLA DE CONTENIDO .....</b>	<b>VI</b>
<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE TABLAS .....</b>	<b>X</b>
<b>CAPÍTULO I.....</b>	<b>1</b>
<b>MARCO GENERAL .....</b>	<b>1</b>
1.1. ANTECEDENTES .....	1
1.2. INTRODUCCIÓN .....	4
1.3. PROBLEMÁTICA.....	5
1.4. OBJETIVOS .....	5
1.4.1. OBJETIVO GENERAL .....	5
1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	5
1.5. JUSTIFICACIÓN .....	6
1.5.1. JUSTIFICACIÓN TÉCNICA.....	6
1.5.2. JUSTIFICACIÓN SOCIAL.....	7
1.5.3. JUSTIFICACIÓN MEDIO AMBIENTAL .....	7
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>8</b>
<b>MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>8</b>
2.1. DIÓXIDO DE MANGANESO.....	8
2.1.1. USOS DEL DIÓXIDO DE MANGANESO .....	9
2.1.2. DIÓXIDO DE MANGANESO – BATERÍAS DE LITIO ION .....	9
2.2. OBTENCIÓN DEL DIÓXIDO DE MANGANESO ELECTROLÍTICO (EMD) .....	11
2.2.1. LIXIVIACIÓN.....	12
2.2.2. PURIFICACIÓN.....	13
2.2.3. DEPOSICIÓN QUÍMICA .....	15
2.2.4. ELECTRO OBTENCIÓN DEL DIÓXIDO DE MANGANESO .....	16
2.2.4.1. REACCIONES DE LA ELECTRO OBTENCIÓN .....	17

2.2.4.2.	CONSIDERACIONES EN LA ELECTRO OBTENCIÓN .....	18
2.2.4.2.1.	ENERGÍA LIBRE DE GIBBS .....	18
2.2.4.2.2.	POTENCIAL DE CELDA .....	19
2.2.4.2.3.	DOBLE CAPA ELÉCTRICA .....	20
<b>CAPÍTULO III.....</b>		<b>21</b>
<b>METODOLOGIA.....</b>		<b>21</b>
<b>3.1. FLUJOGRAMA EXPERIMENTAL SISTEMA BACH.....</b>		<b>21</b>
<b>3.1.1. FLUJOGRAMA EXPERIMENTAL SISTEMA SEMI CONTINUO.....</b>		<b>22</b>
3.2.	INSTRUMENTOS, EQUIPOS Y REACTIVOS.....	23
3.2.1.	INSTRUMENTOS .....	23
3.2.2.	EQUIPOS.....	24
3.2.3.	REACTIVOS.....	25
3.3.	ELECTRODOS DE TRABAJO.....	25
3.3.1.	ELECTRODO DE CALOMEL SATURADO (ECS) .....	25
3.4.	VARIABLES DE ESTUDIO .....	26
3.4.1.	<i>Variables independientes- etapa deposición química y electro-obtención.....</i>	<i>26</i>
3.4.2.	<i>Variables dependientes- etapa deposición química y electro-obtención.....</i>	<i>27</i>
3.5.	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	27
3.5.1.	<i>Tratamiento previo –Caracterización del electrolito .....</i>	<i>27</i>
3.5.2.	<i>Desarrollo de las pruebas de deposición química.....</i>	<i>29</i>
3.5.2.1.	TÉCNICAS DE AGITACIÓN MECÁNICA .....	29
3.5.2.2.	TÉCNICAS DE AIREACIÓN.....	30
3.5.3.	<i>Desarrollo de las pruebas electro obtención .....</i>	<i>30</i>
3.5.3.1.	<i>Pruebas en sistema batch .....</i>	<i>30</i>
3.5.3.2.	<i>Pruebas En Sistema Semi Continuo.....</i>	<i>31</i>
<b>CAPÍTULO IV .....</b>		<b>33</b>
<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS.....</b>		<b>33</b>
4.1.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	33
4.1.1.	<i>Resultados .....</i>	<i>33</i>
4.1.2.	<i>Composición del electrolito de minerales de manganeso.....</i>	<i>33</i>
4.1.3.	<i>Resultados y análisis de la Deposición Química.....</i>	<i>34</i>
4.1.3.1.	<i>Técnica de Agitación Mecánica.....</i>	<i>34</i>

4.1.3.2.	<i>Técnica de Aireación</i> .....	35
4.1.3.3.	<i>Comparación entre las Técnicas de Agitación Mecánica y de Aireación</i> .....	37
4.1.4.	<i>Resultados y análisis de la Electro-obtención del MnO<sub>2</sub></i> .....	38
4.1.4.1.	<i>Electro-obtención -Sistema Batch</i> .....	38
4.1.4.2.	<i>Electroobtención de MnO<sub>2</sub>-Sistema Semi Continuo</i> .....	45
4.1.4.2.1.	DEPOSICIÓN QUÍMICA- SISTEMA SEMI CONTINUO .....	46
4.1.4.2.2.	ELECTRO-OBTENCIÓN DE MNO <sub>2</sub> - SISTEMA SEMI CONTINUO.....	47
<b>CAPITULO V</b> .....		<b>50</b>
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b> .....		<b>51</b>
5.1.	CONCLUSIONES .....	51
5.2.	RECOMENDACIONES .....	51
<b>CAPITULO VI</b> .....		<b>53</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b> .....		<b>53</b>
<b>ANEXOS</b> .....		<b>55</b>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Diagrama Eh – pH para los sistemas Mn – H<sub>2</sub>O</i> .....	14
<i>Figura 2. Flujograma del desarrollo experimental del proyecto en sistema Batch.</i> .....	21
<i>Figura 3. Flujograma del desarrollo experimental del proyecto en sistema semi continuo.</i> .....	22
<i>Figura 4. Grafica de la deposición química –técnica agitación mecánica</i> .....	34
<i>Figura 5. Grafica de la deposición química –técnica aireación</i> .....	36
<i>Figura 6. Efecto de Temperatura en la concentración Fe.</i> .....	37
<i>Figura 7. Efecto de Temperatura en relación de Mn/Fe en la solución.</i> .....	38
<i>Figura 8. Gráfica del potencial anódico V(V/ENH) Vs. relación Mn/Fe</i> .....	40
<i>Figura 9. Efecto del Potencial anódico V (V/ENH) Vs. relación Mn/Fe- Efecto temperatura</i> .....	41
<i>Figura 10. Voltamograma obtenido por Ninachoque (3) y Diagrama Eh – pH para los sistemas Mn – H<sub>2</sub>O y</i> .....	42
<i>Figura 11. Variación de la Intensidad de corriente en función al tiempo de electrólisis.</i> .....	43
<i>Figura 12. Densidad de corriente inicial Vs potencial anódico</i> .....	44
<i>Figura 13. Masa teórica de MnO<sub>2</sub> – potencial anódico</i> .....	45
<i>Figura 14. Variación del potencial anódico en función al tiempo</i> .....	47
<i>Figura 15. Diagrama de estabilidad Mn-O-H a 25 °C</i> .....	49
<i>Figura 16. Diagrama de estabilidad Mn-O-H a 200 grados centígrados</i> .....	49

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Instrumentos de Medición .....	23
Tabla 2. <i>Equipos utilizados para la electro obtención</i> .....	24
Tabla 3. <i>Reactivos para la electro obtención</i> .....	25
Tabla 4. <i>Electrodos de trabajo</i> .....	25
Tabla 5. <i>Características del electrodo de calomel saturado</i> .....	26
Tabla 6. <i>Variables independientes-deposición química</i> .....	26
Tabla 7. <i>Variables independientes-electro obtención</i> .....	26
Tabla 8. <i>Variables dependientes-deposición química</i> .....	27
Tabla 9. <i>Variables dependientes-electro obtención</i> .....	27
Tabla 10. <i>Análisis químico de la muestra inicial</i> .....	28
Tabla 11. <i>Peso específico de la muestra inicial</i> .....	28
Tabla 12. Composición química del electrolito de manganeso .....	33
Tabla 13. Composición química, Técnica de Agitación Mecánica.....	35
Tabla 14. Composición química, Técnica de Aireación .....	36
Tabla 15. Composición química del electrolito .....	39
Tabla 16. Análisis químico, voltaje 1,4V (V/ENH) variando la temperatura .....	40
Tabla 17. Densidad de corriente, voltaje 1,2V (V/ENH) .....	44
Tabla 18. Consumo de aire en el proceso de deposición química.....	46
Tabla 19. Análisis químico, deposición química-sistema semi continuo .....	46
Tabla 20. Análisis químico, Electroobtención de MnO <sub>2</sub> -sistema semi continuo.....	48
Tabla 21. Resultados finales en base a los análisis químicos .....	50

# CAPÍTULO I

## MARCO GENERAL

### 1.1. Antecedentes

Las concentraciones atmosféricas de CO<sub>2</sub> y otros gases siguen aumentando a nivel mundial por tal motivo en la actualidad se ha vuelto una preocupación y una necesidad de disminuir el calentamiento global con la reducción en las emisiones con vista a llegar a cero emisiones de CO<sub>2</sub>. Existen dos formas de reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> de los automóviles: hacer que los vehículos sean más eficientes o cambiar el combustible utilizado, ya que son el principal contaminante con un 60.7 % del total de las emisiones (7).

Según los diferentes estudios realizados para generar energía de forma amigable con el medio ambiente, existe la energía eólica, energía solar, energía hidráulica y otras, para este tipo de energías se deben utilizar acumuladores o baterías eléctricas que son dispositivos que almacenan energía eléctrica, usando procedimientos electroquímicos, entre las que se encuentran las baterías de litio, también denominadas baterías "Li – Ion que es un dispositivo de dos o tres celdas de energía diseñados para el almacenamiento de energía eléctrica que emplea como electrolito una sal de litio que consigue los iones necesarios para la reacción electroquímica reversible que tiene lugar entre el ánodo y el cátodo. Desde luego, la deposición segura o reciclaje de las baterías en desuso debe ser tomada en cuenta.

Estas baterías "Li – Ion tiene una elevada capacidad energética y resistencia a la descarga, sin embargo, sufren el efecto de un elevado número de ciclos de re-

generación. Generalmente estas baterías están compuestas por: los electrodos positivos (más utilizados  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiV}_2\text{O}_5$ ), y electrodos Negativos de carbón (coque, grafito, carbones de baja cristalinidad) que almacenan iones litio en forma reversible entre láminas de átomos de carbono, desarrollando un potencial muy bajo con relación al par  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (1,13).

Las nuevas investigaciones mostraron que el utilizar electrodos de  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , tipo espinela ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \equiv \text{LiMnO}_2 \cdot \text{MnO}_2$ ), posee una estructura más estable y que permite una difusión más rápida de los iones  $\text{Li}^+$ . Lo cual permite prolongar su vida media y aumentar su capacidad energética. Por lo que para conseguir esta mejoría en las baterías se requiere cambiar el tipo de electrodo común al electrodo tipo espinela ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \equiv \text{LiMnO}_2 \cdot \text{MnO}_2$ ), para lo cual se requiere el dióxido de manganeso para que se cumpla lo requerido (5, 8).

Bolivia es un país dependiente, exportador de minerales y con grandes riquezas, en este momento el litio es uno de los más importantes como insumo primordial en la fabricación de baterías y se requerirá a futuro de otros elementos utilizados como precursores como es el caso del  $\text{MnO}_2$ .

Según estudios recientes, la obtención del dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ), como precursor trajo muchas dificultades por no conseguir la pureza necesaria, debido a que la calidad del producto obtenido no cumplía con las especificaciones requeridas. En el 2017 se realizó el proyecto conjunto con GNRE – IIMETMAT (UMSA), el cual estaba a cargo del ingeniero Armando Alvares con el título: OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO DESTINADO A LA FABRICACIÓN DE MATERIALES CATODICOS DE

BATERIAS DE ION LITIO PARA EL PROYECTO DE INDUSTRIALIZACIÓN DE LOS RECURSOS EVAPORITICOS DEL SALAR DE UYUNI (1). El cual no cumplía con las especificaciones requeridas.

Posteriormente, se desarrolló el proyecto de Franz Ninachoque, ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN ELECTROLÍTICA DE DIÓXIDO DE MANGANESO A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS (8) en el cual se obtuvo un producto de pureza de 91.29 % de  $MnO_2$ , en un sistema batch ( $Q=0$ ) lo cual no cumplía con las condiciones requeridas.

Con el mismo fin del estudio anterior, Ximena Guachalla desarrollo el proyecto titulado: OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO (GRADO BATERÍA) POR MEDIO DE PROCESOS DE ELECTRO-OBTENCIÓN EN UN SISTEMA SEMI-CONTINUO A PARTIR DE SOLUCIONES LIXIVIADAS DE UN MINERAL DE PIROLUSITA SOMETIDO A CALCINACIÓN (5), el cual se realizó la implementación de la circulación de electrolito donde llegó a obtener una pureza del 98.42 % de  $MnO_2$ .

En los proyectos mencionados se utilizaron soluciones obtenidas por lixiviación del mineral de pirolusita. No fue posible obtener una pureza mayor al 99 % de  $MnO_2$  como es requerido, debido a la presencia de hierro en el producto.

Para ello es necesario desarrollar un proceso para la obtención de  $MnO_2$  y alcanzar a una pureza mayor al 99 % o muy cercana (1,5, 8).

## 1.2. Introducción

El dióxido de manganeso otro componente esencial en la fabricación de baterías puede ser obtenido a partir de minerales de manganeso que produce el país, estos yacimientos importantes de pirolusita, están ubicados en el Nor-oeste del departamento de Potosí, en proximidades de la costra salina, dentro del área fiscal del Salar de Uyuni (COMIBOL). La síntesis del proceso de obtención de la espinela de manganeso ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) requiere precursores activos de alta pureza como el carbonato de litio ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) con una pureza mayor al 95 % y el dióxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) con pureza mayor al 99 % (10).

Como ya se mencionó anteriormente, en los proyectos desarrollados en el IIMETMAT para la obtención de  $\text{MnO}_2$  por vía electroquímica (5, 8), no se logró superar el 99% de pureza del producto.

En el presente trabajo se desarrolló una alternativa tecnológica para obtener dióxido de manganeso a partir de electrolitos y precipitados del proyecto desarrollado en el IIMETMAT (1), mediante el sistema batch y sistema semi-continuo. Esta tecnología permitirá optimizar las variables de los sistemas para la obtención del dióxido de manganeso de un electrolito.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos por Guachalla y Ninachoque (5, 8), donde se registraron valores de rendimiento de corriente mayores al 100 %, es posible considerar una deposición química de hierro y manganeso sobre el electrodo de grafito utilizado como ánodo, que estaría incrementando el rendimiento de corriente.

En vista de lo anterior se consideró la posibilidad de llevar adelante un proceso en dos etapas, siendo la primera la deposición química y la segunda la electrólisis para disminuir el contenido de hierro.

### 1.3. Problemática

En la obtención de dióxido de manganeso grado batería vía electrometalúrgica una de las impurezas más importantes es el Fe impidiendo la obtención de una mayor calidad (Pureza). Por lo que es necesario reducir el contenido de Fe que es considerado como un elemento contaminante.

### 1.4. Objetivos

#### 1.4.1. Objetivo General

- Obtener dióxido de manganeso grado batería mediante el proceso de electro obtención a partir de soluciones de lixiviación de minerales de manganeso previa eliminación de Fe en dos etapas.

#### 1.4.2. Objetivos Específicos

- Caracterizar la solución lixiviada de manganeso.
- Encontrar las mejores condiciones de operación para cada etapa.
- Modificar los sistemas electroquímicos experimentales ya utilizados anteriormente para poder eliminar la mayor cantidad de Fe.



- Reducir o eliminar la mayor cantidad de hierro posible para obtener dióxido de manganeso grado batería.
- Obtener dióxido de manganeso con una pureza mayor al 99 %.

## 1.5. Justificación

### 1.5.1. Justificación Técnica

Por lo expuesto anteriormente, es necesario estudiar alternativas tecnológicas que permitan obtener el producto mencionado con la calidad y costo requeridos para que Bolivia pueda enfrentar el desafío de fabricar baterías, utilizando diversos procesos metalúrgicos para la obtención del dióxido de manganeso.

En el presente trabajo, se realizarán etapas previas a la electro obtención para eliminar el Fe como impureza principal, por lo que es necesario realizar dos etapas para reducir la mayor cantidad de hierro que es perjudicial en nuestro producto. En la primera etapa se capturara los óxidos de hierro por deposición química en una cuba sin aporte de electrones donde se espera que electrodos de grafito catalicen ésta, en la segunda etapa el electrolito con menor contenido de Fe debe ser electrolizado a potenciales anódicos mayores a 0,9V (V/ENH) para lograr la recuperación del MnO<sub>2</sub> grado batería con una pureza mayor al 99 %.

En la práctica a nivel laboratorio el Instituto MET-MAT cuenta con los equipos correspondientes para realizar el sistema batch y semi-continuo. Además de análisis químicos.

Después de obtener el dióxido de manganeso con la pureza mencionada, se podría realizar pruebas en la empresa YLB.

### **1.5.2. Justificación Social**

Este proyecto de grado a escala industrial, permitiría mayor generación de empleos, mayores regalías para el Estado y mejores ingresos económicos para la Empresa YLB.

### **1.5.3. Justificación Medio Ambiental**

Para la obtención de dióxido de manganeso grado batería se realizara por el proceso de electro obtención que permitiría la fabricación de baterías de litio el cual ayudara a la reducción de la contaminación atmosférica con CO<sub>2</sub>.



## CAPÍTULO II

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1. Dióxido de Manganeso

Es un compuesto sólido que se presenta en diferentes colores, desde café a gris oscuro, cuya fórmula química aproximada es  $\text{MnO}_2$ , en el que existe presencia mayoritaria del  $\text{Mn}^{+4}$ , existiendo pequeñas cantidades de  $\text{Mn}^{+3}$ . Por lo que este compuesto sólido presenta una variedad de formas cristalinas, siendo las más importantes que a continuación se detallan:

**Pirolusita ( $\beta\text{-MnO}_2$ ):** Es la forma de dióxido de manganeso más abundante y estable en la naturaleza, formada por cadenas infinitas de octaedros de  $\text{MnO}_6$  unidos por los vértices, de estructura compacta con túneles de dimensión  $1 \times 1$  demasiado pequeños como para acomodar otras especies químicas (14).

**Ramsdellita ( $\text{R-MnO}_2$ ):** En este óxido, los octaedros se hallan unidos de a dos por los lados y estos unidos a otros dos octaedros por el vértice. Los túneles generalmente se encuentran vacíos, pero en algunas ocasiones pueden contener pequeñas cantidades de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Esta puede ser preparada a partir de la hidrólisis ácida de las espinelas  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  y  $\text{Li}_2\text{Mn}_4\text{O}_9$ .

**Nsutita ( $\gamma\text{-MnO}_2$ ):** Es una forma de dióxido de manganeso ampliamente utilizada como contra electrodo de las pilas de Wolf. Esto por los defectos químicos y estructurales que son responsables de las propiedades electroquímicas de la inserción de  $\text{H}^+$  y otros iones, lo cual aumenta la energía del nivel de Fermi (4).

**Holanditas y criptomelanos ( $\alpha$ -MnO<sub>2</sub>):** Pertenece al grupo de óxidos con estructura con túneles, presentan una composición general  $A_x(\text{Mn}^{+4}, \text{Mn}^{+3})_8(\text{O}, \text{OH})_{16}$  donde A puede ser Ba<sup>+2</sup> (holandita) o K<sup>+</sup> (criptomelano) (2). La ausencia de los cationes grandes, a menudo conduce a la formación de otras formas de MnO<sub>2</sub>, como la nsutita en lugar de holandita.

**Espinelas ( $\lambda$ -MnO<sub>2</sub>):** Presenta un empaquetamiento cubico compacto de aniones oxígeno donde el Mn<sup>+4</sup> ocupa sitios octaédricos (12). Este óxido se obtiene a partir de la espinela de litio LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por extracción de Li<sup>+</sup>.

### 2.1.1. Usos del dióxido de manganeso

El dióxido de manganeso sintético es utilizado como pigmento, precursor de otros compuestos de manganeso, tales como KMnO<sub>4</sub>, como reactivo de síntesis orgánica. Creciendo su importancia en la fabricación de pilas secas tipo Le Clanche a partir del año 1970. Sin embargo actualmente es de gran interés para la fabricación de baterías Li-Ion, donde el dióxido de manganeso sirve para obtener el material catódico.

### 2.1.2. Dióxido de manganeso – baterías de Litio ion

En la actualidad un ingrediente activo importante en la fabricación de baterías es el Dióxido de Manganeso. El cual es utilizado en la fabricación de cátodos para baterías de “Li – Ion”, proviene generalmente de procesos químicos y electroquímicos.

Nuevas investigaciones mostraron que el utilizar electrodos de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, tipo espinela (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>≡LiMnO<sub>2</sub>.MnO<sub>2</sub>), posee una estructura más estable y que permite una

difusión más rápida de los iones  $\text{Li}^+$ . Lo cual permite prolongar su vida media y aumentar su capacidad energética (5).

Por lo que para conseguir esta mejoría en las baterías se requiere cambiar el tipo de electrodo común al electrodo tipo espinela ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4 \equiv \text{LiMnO}_2 \cdot \text{MnO}_2$ ), para lo cual se requiere el dióxido de manganeso para que se cumpla lo requerido.

La reacción que describe su proceso se muestra a continuación:



Por lo que se ha desarrollado en el mundo diversos procesos para satisfacer el mercado mundial del dióxido de manganeso electrolítico (EMD), se espera que la creciente demanda de baterías, particularmente en países emergentes como India, China y Vietnam, impulse el crecimiento del mercado mundial de EMD en un futuro próximo (3).

También se sabe que la tendencia del mercado para el material catódico basado en manganeso para una batería de iones de litio está dividida en dos categorías.

La primera categoría son los materiales utilizados en dispositivos electrónicos portátiles, tales como el teléfono móvil. La espinela de manganato de litio ha sido utilizada para la fuente de alimentación del teléfono móvil durante muchos años debido a su excelente seguridad y circuito de control más barato, aunque su cuota de mercado es baja.

La segunda categoría son los materiales catódicos para grandes baterías de iones de litio como fuente de energía para vehículos eléctricos, vehículos híbridos, etc. Alta

potencia, seguridad y bajo costo son muy necesarios para sus requerimientos, por lo que materiales catódicos a base de manganeso son adecuados para tales aplicaciones (15).

Las baterías fueron el segmento de aplicación líder con una demanda estimada superior al 90% en 2014, y se espera que crezcan a un CAGR (Compound Annual Growth Rate) de 4.9 % de 2015 a 2022.

Según los últimos informes de Grand View Research, Inc. Se proyecta que el mercado mundial de manganeso registre una CAGR de más del 4,19% durante el período de pronóstico (2022-2027).

Al aumentar la demanda, la consecuencia obvia es la disminución de las reservas naturales de manganeso, lo que ha generado el aumento de los precios tanto del manganeso como de las aleaciones realizadas con este metal.

Este rápido crecimiento mundial de la demanda del EMD le ha dado año a año mayor importancia al estudio y desarrollo de tecnologías para la obtención del dióxido de manganeso a partir de minerales de intermedia y baja ley en manganeso, o bien de residuos que lo contengan (3).

## **2.2. Obtención del dióxido de manganeso electrolítico (EMD)**

El dióxido de manganeso electrolítico, denominado EMD en la industria, se utiliza como material catódico en baterías para conseguir voltajes elevados, baja polarización y capacidades de descarga elevadas.

La obtención del dióxido de manganeso electrolítico (EMD) de alta pureza se obtiene por el método de electrólisis. Este proceso empieza con la lixiviación de minerales oxidados de manganeso por el método de lixiviación por agitación.

Posteriormente se realiza la purificación para obtener una solución de sulfato de manganeso, este electrolito purificado pasa por un proceso de deposición química para la eliminación del hierro ya que este elemento es el que impurifica la solución. El electrolito con menos impurezas pasa a la celda electrolítica se realiza la electro obtención del dióxido de manganeso. Además, la celda electrolítica debe funcionar dentro de un estrecho intervalo de condiciones de proceso.

### **2.2.1. Lixiviación**

Para la obtención del dióxido de manganeso primero se realiza el proceso de lixiviación por agitación de minerales oxidados de manganeso.

La lixiviación por agitación se utiliza en los minerales de leyes más altas, cuando los minerales generan un alto contenido de finos en la etapa de chancado, o cuando el mineral deseado está tan bien diseminado que es necesario molerlo para liberar sus valores y exponerlos a la solución lixivante. Es también el tipo de técnica que se emplea para lixiviar calcinas de tostación y concentrados.

Se recurre a la agitación mediante burbujeo o bien a la agitación mecánica para mantener la pulpa en suspensión hasta que se logra la disolución completa de una diversidad de óxidos, entre ellos el (MnO) que es soluble en ácido, el  $Mn_2O_3$  y el  $Mn_3O_4$  que son parcialmente solubles y el  $MnO_2$  que es insoluble.

Para la lixiviación de óxidos de manganeso, donde está presente el dióxido de manganeso o la pirolusita ( $\text{MnO}_2$ ) en mayor proporción, se necesita además de un medio ácido, un ambiente reductor en la solución de lixiviación para poder extraer todo el manganeso del mineral. Esta extracción se realiza empleando ácido sulfúrico para proporcionar el medio ácido y el ácido oxálico para proporcionar el ambiente reductor a la solución de lixiviación.

Este proceso se resume en la siguiente reacción:



Para el proceso de lixiviación del mineral de manganeso se debe tomar en cuenta los siguientes factores o variables de estudio:

- ❖ Peso de la muestra
- ❖ Relación sólido/líquido
- ❖ Tiempo
- ❖ Tamaño de partícula
- ❖ Velocidad de agitación
- ❖ Relación ácido sulfúrico/mineral
- ❖ Relación ácido oxálico/mineral

### 2.2.2. Purificación

La purificación es una etapa indispensable para la obtención del dióxido de manganeso ya que la solución base o solución lixiviada debe tener la menor cantidad

de impurezas o metales indeseados en la disolución ya que estos provocarían la contaminación del depósito, y/o impedirían las reacciones de electrodeposición, o hasta un mayor consumo de energía eléctrica durante la electrolisis.

Existen dos tipos de impurezas que deben ser eliminadas del electrolito: el primer grupo de impurezas lo forman los que pueden ser separados por un simple control de pH. Se lleva la solución a condiciones de pH que obligue la precipitación de iones no deseados, siguiendo los diagramas de Pourbaix (potencial - pH) y manteniendo el manganeso en disolución. Con ello, se garantiza la precipitación del hierro, así como otros contaminantes menos problemáticos como el cobalto o el níquel.

En la figura 1, se observa que a un valor de pH de 1 es posible obtener el  $\text{MnO}_2$  a partir de  $\text{Mn}^{+2}$  por oxidación en el ánodo, de igual manera el  $\text{Fe}^{+2}$  se oxidará a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , siendo por esta razón el contaminante más nocivo.

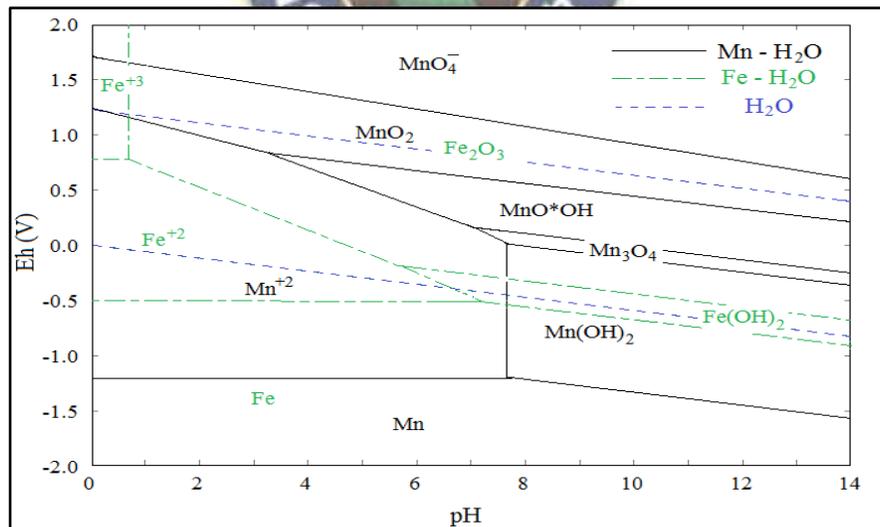


Figura 1. Diagrama Eh – pH para los sistemas Mn – H<sub>2</sub>O y Fe – H<sub>2</sub>O a 298 K.(8)

Los contaminantes del segundo grupo lo forman metales básicos que no pueden ser eliminados totalmente por control de pH, ya que el valor que es necesario alcanzar para su precipitación interfiere con el pH de precipitación del manganeso. Los metales identificados en este segundo grupo están encabezados por el zinc, y son más nobles que el manganeso. Su eliminación se consigue por medio de su precipitación en forma de sulfuro a pH ligeramente ácido. Esta precipitación requiere un tiempo de residencia suficiente para que se re disuelva el sulfuro de manganeso que se forme pero no excesivo para evitar que se re disuelvan impurezas que habían precipitado.

El licor ya purificado es acondicionado mediante la adición de ácido sulfúrico hasta alcanzar un pH de 1, para adecuar su conductividad eléctrica y posibilitar su introducción en la celda de electrólisis.

### **2.2.3. Deposición química**

Deposición química es un proceso que ayuda a purificar más la solución, es decir se estaría depositando la impureza que dificulta los procesos posteriores. Esta deposición o precipitación responde a factores químicos y físicos, que incluso requieren de sitios específicos que catalizan el proceso. En esta precipitación influyen varios factores (temperatura, pH, presión de aire, etc).

La calidad y la morfología de los depósitos varían en función de la composición, sustrato seleccionado, de la temperatura y la disponibilidad de aire.

La etapa de deposición química, es una etapa que se está añadiendo a este proceso de electro obtención de dióxido de manganeso grado batería, ya que no se lograba

obtener este producto con la calidad deseada (grado batería) principalmente y con el mínimo contenido de hierro es decir con las condiciones requeridas para la fabricación de cátodos para baterías de “Li – Ion”.

Esta etapa ayuda a la purificación del electrolito con la deposición química donde los óxidos de hierro se depositarán antes que los correspondientes al manganeso.

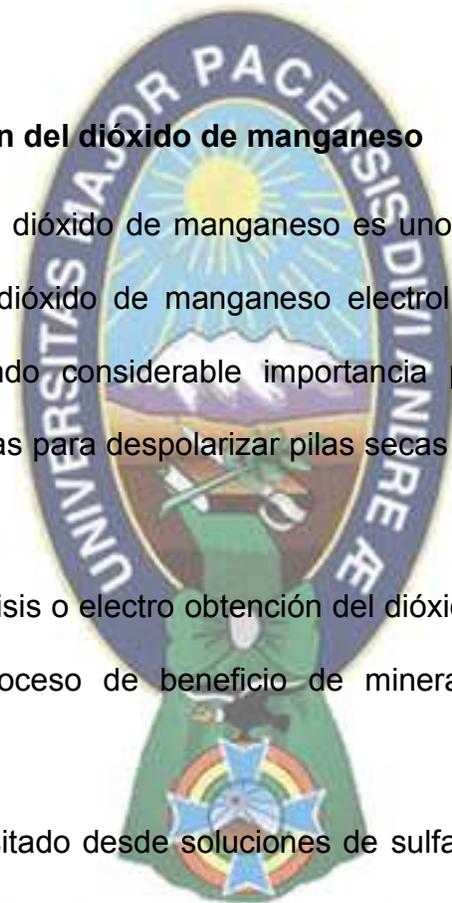
#### **2.2.4. Electro obtención del dióxido de manganeso**

La electro obtención del dióxido de manganeso es uno de los procesos principales para la producción de dióxido de manganeso electrolítico (EMD) de alta pureza; proceso que va tomando considerable importancia por obtener productos con características adecuadas para despolarizar pilas secas y como material catódico de baterías Ion Li.

Este proceso de electrolisis o electro obtención del dióxido de manganeso constituye la última etapa del proceso de beneficio de minerales oxidados y mixtos de manganeso.

El manganeso es depositado desde soluciones de sulfato de manganeso purificado por medio de una electrolisis directa con el objetivo de producir dióxido de manganeso de alta pureza.

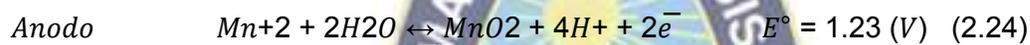
La solución de sulfato de manganeso se debe mantener en circulación, conservando la concentración iónica mientras se realiza la electro obtención para no empobrecer



los iones  $Mn^{+2}$  en las cercanías del ánodo y evitar la precipitación por pérdida de solubilidad y/o levantamiento de barros anódicos.

Con el paso del tiempo, sobre la superficie del ánodo se va acumulando el dióxido de manganeso electrolítico. Una vez finalizado el proceso, el producto acumulado en el ánodo es lavado con agua y posteriormente separado por medios mecánicos.

#### 2.2.4.1. Reacciones de la Electro Obtención



Las reacciones 2.25 y 2.27 no son tan significativas, pero no deben despreciarse ya que los iones multivalentes representan una fracción significativa del manganeso depositado en el cátodo. La mayor parte de los iones  $Mn^{+3}$  permanecen en la solución, y los iones  $Mn^{+4}$  se depositan en los ánodos como óxidos.

Un método para realizar este propósito, es usar una solución de sulfato de manganeso que pasa a la etapa de electrolisis donde las concentraciones de  $MnSO_4$  varía entre 75 – 160g/l, y las de ácido sulfúrico entre 50 – 100g/l. Los ánodos generalmente son

de grafito y aleaciones de plomo, la densidad de corriente anódica DCA oscila entre 70 – 120 A/m<sup>2</sup>, a un voltaje de 2.3 – 3 V y temperaturas que van de 70 a 95°C (6).

Aunque antes de realizar la electrodeposición se debe realizar la deposición química para tratar de eliminar la mayor cantidad de óxidos de hierro.

#### **2.2.4.2. Consideraciones en la Electro Obtención**

##### **2.2.4.2.1. Energía Libre de Gibbs**

La termodinámica se enfoca en los cambios de energía de las reacciones químicas, proporcionando una herramienta fundamental y ampliamente aplicable para estudiar soluciones multi-fase en sistemas acuosos de electrolitos.

La energía libre de Gibbs es un potencial termodinámico, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a presión y temperatura constante). Las reacciones con un valor de  $\Delta G$  negativo tienen lugar de forma espontánea, las reacciones con valor de  $\Delta G$  positivo necesitan una aportación de energía para que se produzca la reacción.

Permite medir la capacidad de un sistema para reaccionar. Un cambio de energía libre predice el comportamiento de un determinado metal en un medio ambiente dado. El cambio de energía libre para cualquier sistema se define como la diferencia de energía del estado final del sistema y el estado inicial del mismo, como se observa en la ecuación 2.2:

$$\Delta G = G_2 - G_1 \quad (2.2)$$

Dónde:

- ❖ G1: energía libre inicial del sistema
- ❖ G2: energía libre final del sistema.

Para un proceso químico ecuación 2.3:

$$\Delta G = GP - GR \quad (2.3)$$

Dónde:

- ❖ GP: energía libre de los productos
- ❖ GR: energía libre de los reactivos.

En el proceso espontáneo, el sistema disipa energía que puede ser empleada para producir cualquier tipo de trabajo  $W$  mencionada en la ecuación 2.4:

$$-\Delta G = W \quad (2.4)$$

#### 2.2.4.2.2. Potencial de Celda

En un proceso de electrolisis existe transporte de cargas eléctricas que producen una diferencia de potencial eléctrico  $\Delta E$  entre los dos electrodos de la celda, llamado también potencial de celda. Este es una FEM (fuerza electromotriz) que mueve los electrones del ánodo al cátodo a través del circuito externo.

Es necesario un trabajo para originar el transporte de cargas, este trabajo se le denomina trabajo eléctrico  $WE$  y se lo define como la carga total transportada o el máximo trabajo que puede realizar una determinada celda electrolítica, multiplicada por la diferencia de potencial existente entre el estado inicial y final del sistema, ecuación 2.5.

$$WE = -nF\Delta E \quad (2.5)$$

Dónde:

- ❖  $n$ : es el número de electrones transportados en la reacción química.
- ❖  $F$ : es la constante de Faraday,  $F = 96485$  Coulomb / mol
- ❖  $\Delta E$ : potencial de celda, Volts.

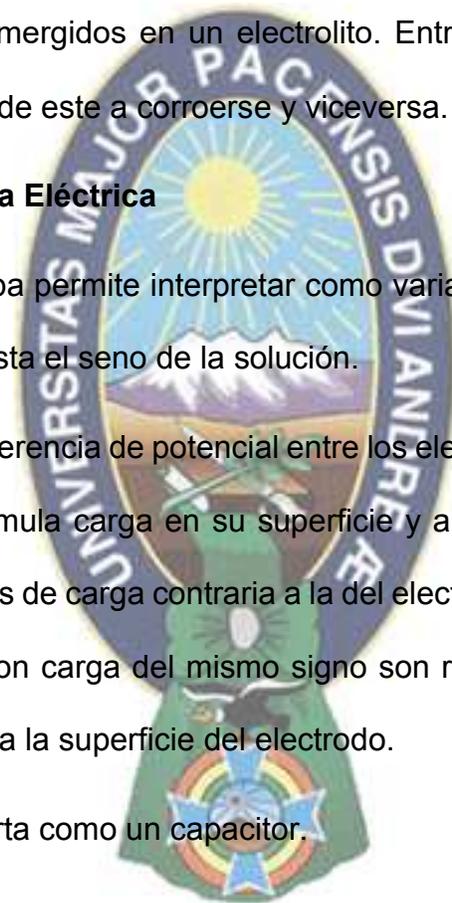
De esta manera, conociendo  $\Delta E$  y  $n$ , es posible medir el trabajo eléctrico generado entre dos electrodos sumergidos en un electrolito. Entre mayor sea el valor de  $\Delta E$  mayor será la oposición de este a corroerse y viceversa.

#### 2.2.4.2.3. Doble Capa Eléctrica

La teoría de la doble capa permite interpretar como varía el potencial eléctrico desde la superficie metálica hasta el seno de la solución.

Cuando se aplica una diferencia de potencial entre los electrodos hay una polarización de éstos, donde se acumula carga en su superficie y al existir una influencia de un campo eléctrico, los iones de carga contraria a la del electrodo polarizado son atraídos hacia éste y los iones con carga del mismo signo son repelidos, entonces se forma una capa de iones junto a la superficie del electrodo.

Esta interface se comporta como un capacitor.



## CAPÍTULO III METODOLOGIA

### 3.1. Flujograma Experimental Sistema Batch.

A continuación se muestra el Flujograma Experimental para el Sistema Batch, donde se estudiaron independientemente cada proceso, tanto de deposición química como de electro obtención para determinar las condiciones de eliminación de óxidos de Fe.

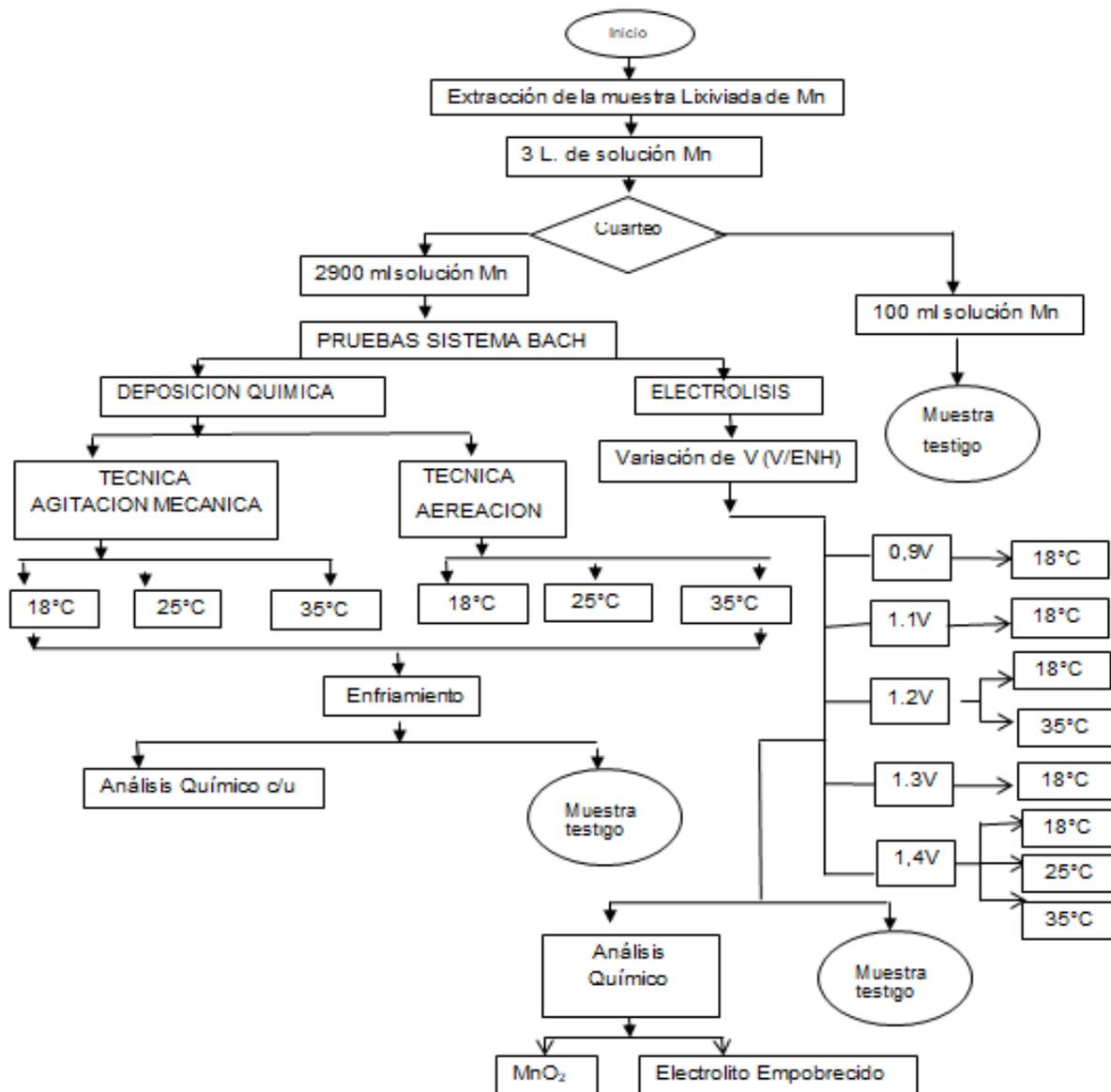


Figura 2. Flujograma del desarrollo experimental del proyecto en sistema Batch.  
Fuente: Elaboración Propio

### 3.1.1. Flujograma Experimental Sistema Semi Continuo.

A continuación, se muestra el Flujograma Experimental Sistema Semi-Continuo considerando una primera etapa de eliminación de óxidos de Fe por aireación, seguida de limpieza de electrodos para eliminación de los óxidos obtenidos y posterior electrólisis para obtener el  $MnO_2$ .

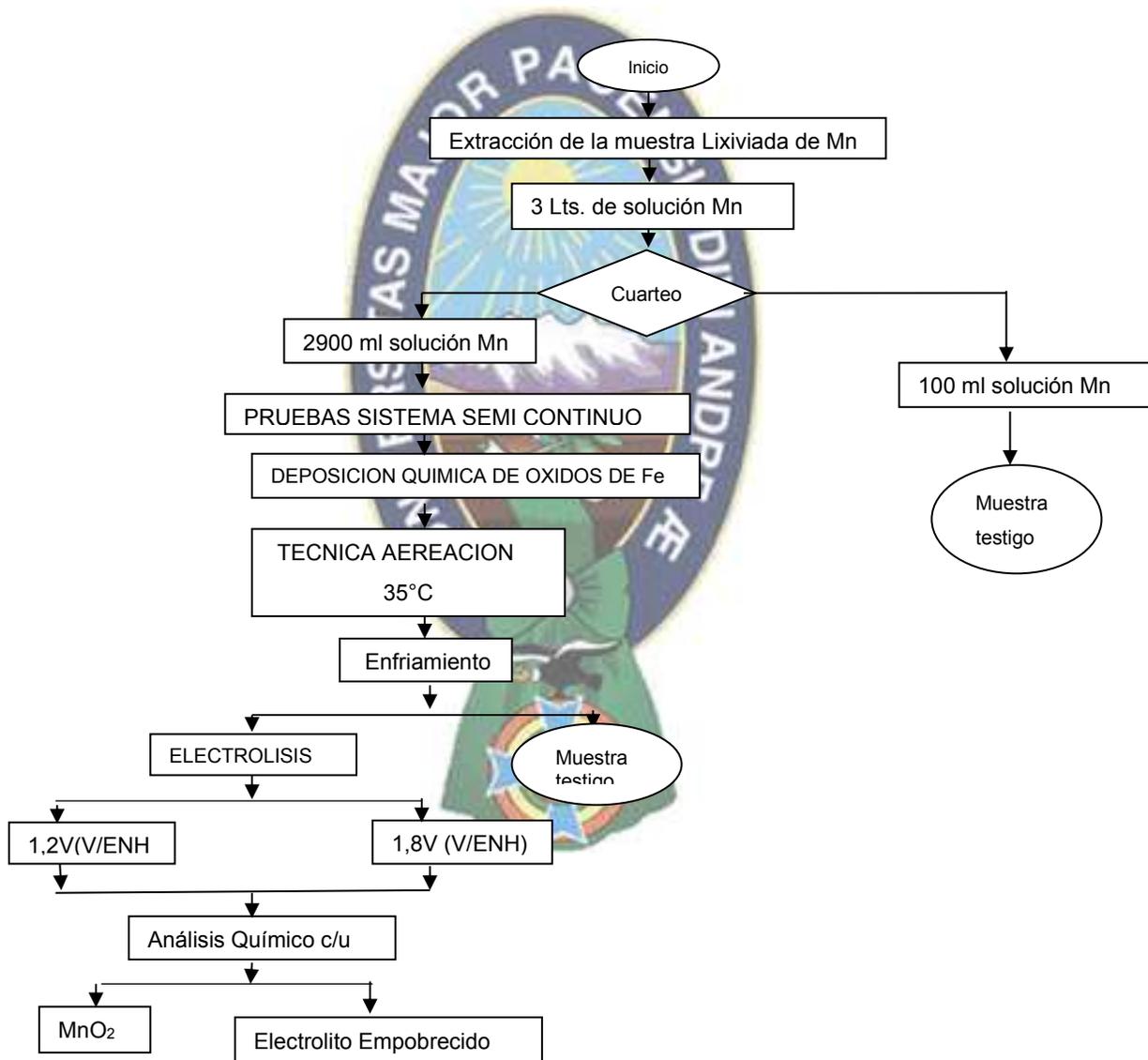


Figura 3. Flujograma del desarrollo experimental del proyecto en sistema semi continuo.

Fuente: Elaboración Propia

### 3.2. Instrumentos, Equipos y Reactivos

A continuación, se detalla los instrumentos, equipos y reactivos que se emplearon en las etapas de deposición química y electro-obtención.

#### 3.2.1. Instrumentos

En la Tabla 1, se muestran los instrumentos que fueron empleados en el desarrollo experimental del proyecto.

Tabla 1. Instrumentos de Medición

INSTRUMENTOS DE MEDICIÓN		
CANTIDAD	INSTRUMENTOS	CARACTERÍSTICAS
3	CUBAS	La base de las baterías de moto
2	SUEROS( envase)	Solo los envases
2	Probeta de 100 ml	Marca Isolab, Germany, vidrio Boro 3.3 / DIN 4788
2	Probeta de 200 ml	Marca Isolab, Germany, vidrio Boro 3.3 / DIN 4788
2	Matraz aforado de 200 ml	Marca Isolab, Germany / vidrio Boro 3.3 / Temperatura máxima 60º
2	Embudos “vidrio plano”	Marca Isolab, Germany / vidrio borosilicato 3.3 / 60 °
2	Vasos de precipitado de 250 ml	Marca Isolab, Germany, vidrio Boro 3.3 / ISO 3819
2	Vasos de precipitado de 600ml	Marca Isolab, Germany, vidrio Boro 3.3 / ISO 3819
1	Piceta de 500 ml	Marca Isolab, Germany, polietileno transparente tubo de salida “cuello cisne”
10	Papel filtro cualitativo	Fabricada de linters de algodón y fibras vegetales de elevada pureza
20	Papel ph	PH-Fix 0-14 MACHEREY NAGEL

Fuente. Elaboración propia.

### 3.2.2. Equipos

En la Tabla 2, se muestra los equipos que se utilizaron para la obtención del MnO<sub>2</sub> grado batería.

Tabla 2. Equipos utilizados para la electro obtención

EQUIPOS		
CANTIDAD	NOMBRE	CARACTERISTICAS
1	Multímetro digital	Marca FUKA DT890B ;200mV – 1000V 2mA – 20A; 200ohm – 200Mohm
1	Multímetro digital	Marca YF-3503 200mV – 200V 200uA – 20A 200ohm – 20M
1	Multímetro digital	Marca KAMASA DT9203A 20mV – 1000V ;2mA – 20A ; 200ohm – 200Mohm
1	Balanza de precisión	Marca M KERN, PCB, Lectura 0.1 g: Capacidad 400
1	Agitador magnético	Marca AGIMATIC-S 0 rev/min – 1000 rev/min
1	Transformador de corriente	Voltaje >±20 V Salida de corriente >±300 mA Rango de corriente ±3nA ± 300mA

Fuente. Elaboración propia.

### 3.2.3. Reactivos

En la Tabla 3, se muestra los reactivos que se utilizaron para la obtención del MnO<sub>2</sub> grado batería.

Tabla 3. Reactivos para la electro obtención

REACTIVOS	
NOMBRE	FORMULA
Ácido sulfúrico	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Agua destilada	H <sub>2</sub> O

Fuente. Elaboración propia.

### 3.3. Electrodo de trabajo

En la tabla 4, se detalla los electrodos de trabajo utilizados para la obtención del dióxido de manganeso se detallan a continuación.

Tabla 4. Electrodo de trabajo

ELECTRODO	DIMENSIONES SUMERGIDAS	AREA SUMERGIDA
grafito	2 x 2.2 x 2 cm	25,6 cm <sup>2</sup>
acero Inoxidable	2 x 2.2 x 1 cm	17,2 cm <sup>2</sup>

Fuente. Elaboración propia.

#### 3.3.1. Electrodo de Calomel Saturado (ECS)

El electrodo de referencia utilizado en el proyecto era de calomel saturado (ECS) que es de uso común en la electroquímica. Está constituido por mercurio en contacto con suspensión de cloruro mercurioso, que se deposita sobre este en una disolución de

cloruro potásico saturado y cuya diferencia de potencial, a 25°C es +0.241 volts. Las características y la reacción que tiene lugar en el electrodo se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Características del electrodo de calomel saturado

Nombre	Reacción electroquímica	Potencial V vs. SHE
<b>Calomel saturado</b>	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}$	0,241

Fuente. Elaboración propia.

### 3.4. Variables de Estudio

#### 3.4.1. Variables independientes- etapa deposición química y electro-obtención.

Las variables Independientes de la etapa de deposición química se muestran en la tabla 6. Habiéndose fijado previamente los niveles de Flujo de aire, pH y área del electrodo de grafito, solo se estudió el efecto de la temperatura y el tiempo.

Tabla 6. Variables independientes-deposición química

Nro.	variable	unidad
1	Temperatura	(°C)
2	Tiempo de deposición química	minutos

Fuente. Elaboración propia.

En la Tabla 7, se detalla las variables Independientes de la etapa de electro obtención.

Tabla 7. Variables independientes-electro obtención

Nro.	variable	unidad
1	Voltaje anódico	V
2	Temperatura	(°C)

Fuente. Elaboración propia.

### 3.4.2. Variables dependientes- etapa deposición química y electro-obtención.

Las variables dependientes en la de deposición química se muestran en tabla 8.

Tabla 8. Variables dependientes-deposición química

Nro.	variable	unidad
1	Composición química del material depositado	%Fe
2	Composición química del electrolito purificado	g/L

Fuente. Elaboración propia.

En la Tabla 9, se muestran las variables dependientes de la etapa de electro-obtención.

Tabla 9. Variables dependientes-electro obtención

Nro.	variable	unidad
1	Peso del material electro-obtenido	g.
2	Composición química del material electro-depositado	%MnO <sub>2</sub>
3	Composición química del electrolito gastado, cuyo indicador es el contenido de manganeso	g/L

Fuente. Elaboración propia.

## 3.5. Desarrollo Experimental

### 3.5.1. Tratamiento previo –Caracterización del electrolito

Para disponer de la cantidad de solución necesaria y de composición similar a la utilizada por Ximena Guachalla (2), se utilizaron soluciones y precipitados obtenidos por lixiviación de minerales de manganeso en el proyecto dirigido por los ingenieros Álvarez y Alejo (1).

Posteriormente se prosiguió a la caracterización química de la mezcla de soluciones minerales de manganeso (electrolito). Se realizó el análisis químico que se muestra en la Tabla 10 y la determinación del peso específico que se muestra en la Tabla 11. El proceso se realizó en los ambientes de IIMETMAT de la carrera de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales.

Tabla 10. Análisis químico de la muestra inicial

<b>ANALISIS QUIMICO</b>			
<b>MUESTRA</b>	<b>Mn (g/l)</b>	<b>Fe (mg/l)</b>	<b>RELACION(Mn/Fe)</b>
<b>M-0</b>	31,880	0,848	37,59

Fuente: Análisis Químico, Laboratorio del instituto IIMET MAT

#### DETERMINACION DEL PESO ESPECÍFICO DE LA MUESTRA INICIAL

$$PE \text{ concentrado} = \frac{M \text{ concentrado}}{\text{Volumen desplazado}}$$

$$PE \text{ concentrado} = \frac{10,830 \text{ g}}{8,000 \text{ cm}^3}$$

$$PE \text{ concentrado} = 1,35 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$$

Tabla 11. Peso específico de la muestra inicial

<b>PESO ESPECIFICO</b>			
<b>MUESTRA</b>	<b>MASA (g)</b>	<b>VOLUMEN (ml)</b>	<b>PESO ESPECIFICO</b>
<b>M-0</b>	10,830	8,000	1,35

Fuente. Elaboración propia.

### 3.5.2. Desarrollo de las pruebas de deposición química

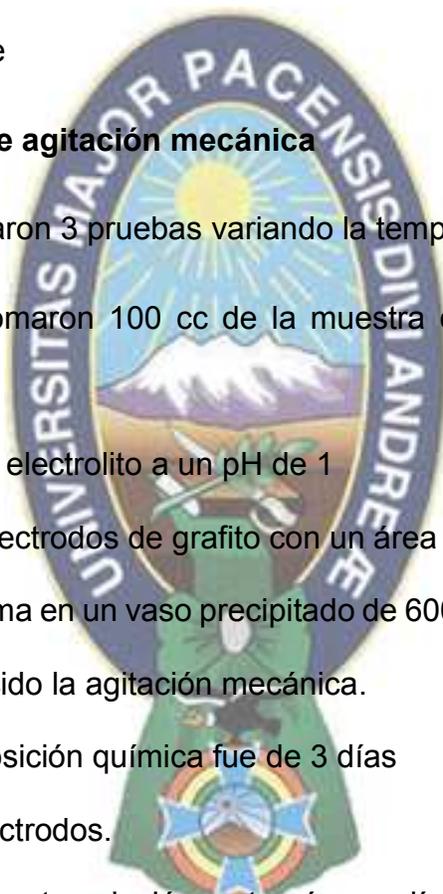
Las pruebas realizadas en el proceso de deposición química del hierro para que el electrolito tenga menores impurezas se trabajó en sistema batch, estudiando el efecto de las siguientes variables:

- ❖ Temperatura
- ❖ Flujo de aire

#### 3.5.2.1. Técnicas de agitación mecánica

En esta técnica se realizaron 3 pruebas variando la temperatura de 18,25 y 35 °C.

- ❖ Inicialmente se tomaron 100 cc de la muestra del electrolito de mineral de manganeso.
- ❖ Se acondicionó el electrolito a un pH de 1
- ❖ Se preparó dos electrodos de grafito con un área de 25,6 cm<sup>2</sup>.
- ❖ Se instala el sistema en un vaso precipitado de 600 cc junto a los electrodos de grafito, introducido la agitación mecánica.
- ❖ El tiempo de deposición química fue de 3 días
- ❖ Secado de los electrodos.
- ❖ Posteriormente de esta solución se tomó una alícuota para el análisis químico correspondiente del licor con menos impurezas y del precipitado del electrodo de grafito.



### 3.5.2.2. Técnicas de aireación

En la técnica de aireación se realizaron 3 pruebas variando la temperatura de 18,25 y 35 grados centígrados.

- ❖ Inicialmente se tomaron 100 cc de la muestra del electrolito de mineral de manganeso.
- ❖ Se acondiciona el electrolito a un PH de 1
- ❖ Se prepara dos electrodos de grafito con un área de 25,6 cm<sup>2</sup>.
- ❖ Se instala el sistema en un vaso precipitado de 600 cc junto a los electrodos de grafito, introduciendo la aireación con una presión de aire de 28cc de aire por ml de solución\* minuto.
- ❖ El tiempo de deposición química fue de 3 días
- ❖ Secado de los electrodos.
- ❖ Posteriormente de esta solución se tomó una alícuota para el análisis químico correspondiente del licor con menos impurezas y del precipitado del electrodo de grafito.

### 3.5.3. Desarrollo de las pruebas electro obtención

#### 3.5.3.1. Pruebas en sistema batch

- ❖ Controlar la Acidez de la solución con ácido sulfúrico a un pH de 1
- ❖ Pesar los electrodos de trabajo
- ❖ Armar el sistema electroquímico para pruebas en sistema Batch.
- ❖ Cargar 175 ml del electrolito de trabajo en la celda electrolítica para las pruebas en sistema Batch

- ❖ Introducir electrodo de grafito con un área de  $25,6 \text{ cm}^2$  a una distancia de 1.5 cm respecto a los electrodos de acero inoxidable utilizados como cátodos.
- ❖ Encender la fuente de energía y mantener el voltaje constante en el electrodo de referencia (voltaje anódico)
- ❖ Anotar la intensidad de corriente en función del tiempo durante 20 minutos
- ❖ Lavar y pesar el depósito anódico
- ❖ Analizar el depósito anódico y el electrolito empobrecido.

### 3.5.3.2. Pruebas En Sistema Semi Continuo

Las pruebas desarrolladas en sistema semi-continuo se llevaron adelante siguiendo el flujograma de la Figura 3, para lo cual se desarrollaron las siguientes actividades:

- ❖ Se eliminó parte del Fe mediante aireación a  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- ❖ Controlar la Acidez de la solución con ácido sulfúrico a un pH de 1
- ❖ Pesar los electrodos de trabajo
- ❖ Armar el sistema electroquímico para pruebas en sistema de flujo semi-continuo
- ❖ Cargar 175 ml del electrolito de trabajo en la celda electrolítica para las pruebas en sistema de flujo semi-continuo.
- ❖ Cargar 700 ml del electrolito de trabajo en un vaso de precipitado de 600 ml de capacidad, para la alimentación a la celda electrolítica en sistema de flujo semi continuo.
- ❖ Instalar la celda electroquímica en la misma forma que las pruebas batch.
- ❖ Encender la fuente de energía y mantener el voltaje constante en el electrodo de referencia (voltaje anódico).

- ❖ Instalar el caudal de alimentación del electrolito de trabajo
- ❖ Instalar el caudal de salida del electrolito gastado.
- ❖ Apuntar el voltaje del ánodo y de la celda en función del tiempo durante 20 minutos
- ❖ Lavar y pesar el depósito anódico
- ❖ Analizar el depósito anódico y el electrolito empobrecido.



## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 4.1. Resultados y análisis

##### 4.1.1. Resultados

Las pruebas efectuadas fueron realizadas en 2 etapas; una primera etapa, deposición química para la deposición del hierro, luego en base a los resultados obtenidos se procedió a la segunda parte denominada electro obtención de minerales de manganeso.

##### 4.1.2. Composición del electrolito de minerales de manganeso

La solución utilizada presentaba color rosa, con un peso específico de 1.350 g/ml. Fue llevada a análisis químico, donde la composición química del electrolito de manganeso muestra la cantidad de Fe y Mn en la solución que tiene un PH de 1.

La Tabla 12, muestra la composición química de los elementos de Mn y Fe.

Esta fue la solución utilizada para todas las pruebas tanto batch como semi-continuo.

Tabla 12. Composición química del electrolito de manganeso

ANÁLISIS QUIMICO			
MUESTRA	Mn (g/l)	Fe (mg/l)	RELACION(Mn/Fe)
M-0	31,880	0,848	37,59

Fuente: Análisis Químico, Laboratorio del instituto IIMET MAT

### 4.1.3. Resultados y análisis de la Deposición Química

Primera etapa, destinada a capturar los óxidos de hierro por deposición química en una cuba sin aporte de electrones donde se espera que electrodos de grafito catalicen ésta.

#### 4.1.3.1. Técnica de Agitación Mecánica

El proceso de la deposición química utilizando la técnica de agitación mecánica fue desarrollado variando la temperatura desde temperatura ambiente de 18°C hasta los 35°C, los resultados se muestran en la Figura 4.

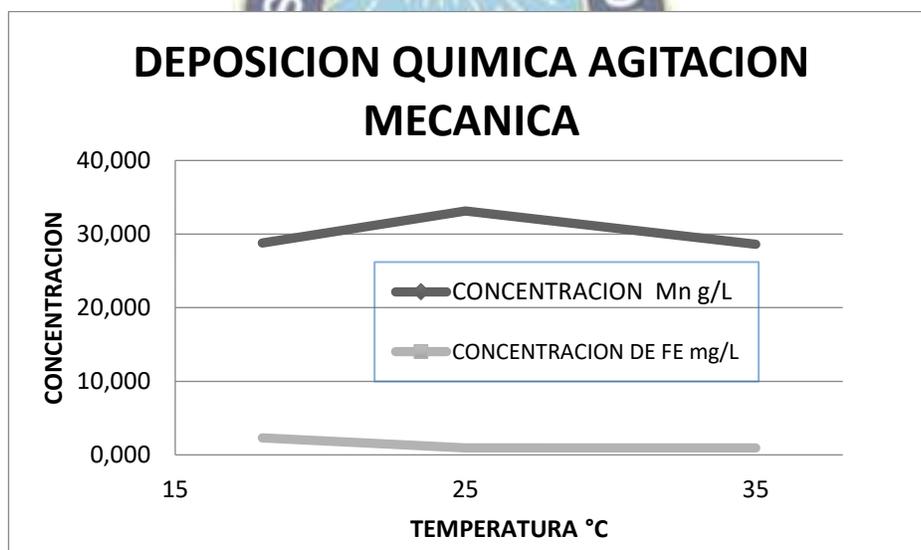


Figura 4. Grafica de la deposición química –técnica agitación mecánica

Fuente: Elaboración Propia

En la Figura 4 se puede observar que el contenido de Fe se reduce cuando se eleva la temperatura a 25 C° y a la misma temperatura el Mn tiene un punto crítico donde empieza a bajar la concentración, es decir se deposita el Mn sobre las superficies del

electrodo de grafito. En esta técnica de agitación mecánica la relación Mn/Fe disminuye en vez de incrementarse, siendo el mejor resultado para una temperatura de 25 °C donde la relación Mn/Fe se aproxima a la inicial como se muestra en la Tabla 13, siendo de todas formas no adecuada.

Tabla 13. Composición química, Técnica de Agitación Mecánica

DEPOSICION QUIMICA					
MUESTRA	Mn (g/l)	Fe (mg/l)	Condición	Temp. (°C)	Rel. (Mn/Fe)
M0	31,880	0,848	Inicial	0	37,594
M1	28,800	2,310	Agitación Mecánica	18	12,468
M3	33,140	0,962	Agitación Mecánica	25	34,449
M5	28,620	0,943	Agitación Mecánica	35	30,350

Fuente: Elaboración Propia

#### 4.1.3.2. Técnica de Aireación.

El proceso de la deposición química utilizando la técnica de aireación, es utilizada para ayudar que la impureza del hierro pueda oxidarse y así logre depositarse con mayor facilidad, esta técnica fue desarrollado variando la temperatura desde los 18°C (temperatura ambiente) hasta los 35°C.

En la Tabla 14 y la Figura 5, se presentan los resultados obtenidos de la etapa de deposición química empleando la técnica de aireación. Las pruebas se realizaron introduciendo 2800 cc/min de aire en 100 ml de solución durante 3 días.

Tabla 14. Composición química, Técnica de Aireación

MUESTRA	Mn (g/l)	Fe (mg/l)	Condición	Temperatura (°C)	Relación (Mn/Fe)
M0	31,880	0,848	Inicial	0	37,594
M2	27,060	1,370	Aireación	18	19,752
M4	30,280	1,050	Aireación	25	28,838
M6	32,430	0,527	Aireación	35	61,537

Fuente: Elaboración Propia

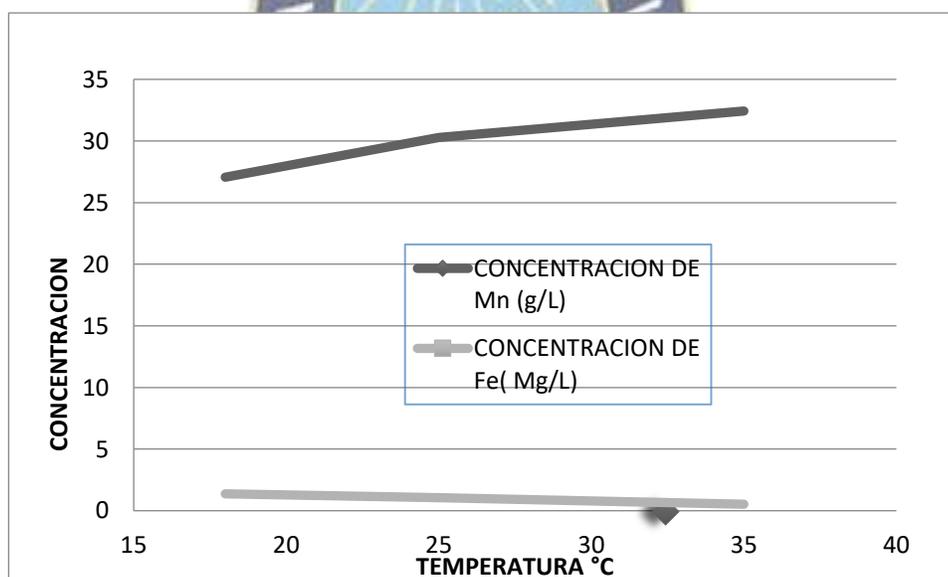


Figura 5. Grafica de la deposición química –técnica aireación

Fuente: Elaboración Propia

Se puede observar que el contenido de Fe se reduce cuando se eleva la temperatura a 35 °C y así mismo a esa temperatura el Mn tiende a incrementar.

Por lo tanto en esta técnica de aireación la temperatura más apropiada es de 35 °C donde se obtienen los resultados más convenientes, es decir que a esta temperatura el Fe se está oxidando en mayor cantidad.

#### 4.1.3.3. Comparación entre las Técnicas de Agitación Mecánica y de Aireación.

La deposición química es un proceso que ayuda a la deposición de un metal deseado o indeseado en nuestro caso es para purificar el electrolito depositando los óxidos de hierro que impurifica el electrolito. Para lo cual se utilizó estas dos técnicas para el mismo fin.

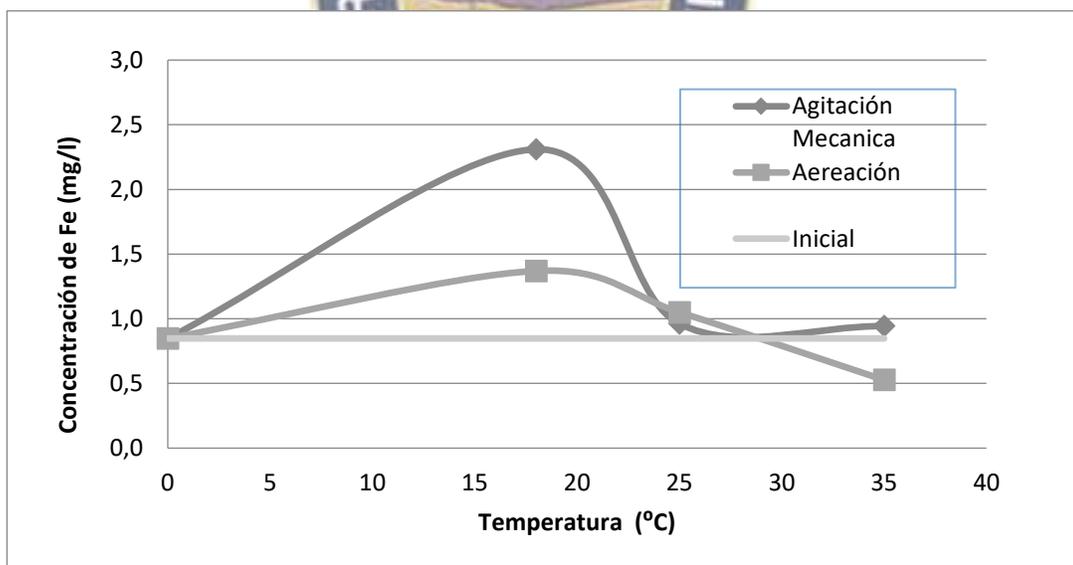


Figura 6. Efecto de Temperatura en la concentración Fe.

Fuente: Elaboración Propia

En la Figura 6, se muestra el efecto de la temperatura Vs la concentración de Fe. Se puede observar que la condición más apta para la reducción de la concentración de Fe en la solución, es el de aireación a temperatura de 35 °C, mostrando una relación Mn/Fe mayor a la inicial. Se descarta la agitación mecánica como alternativa para mejorar la relación Mn/Fe.

En la Figura 7, se puede observar el efecto de la temperatura en función a la relación Mn/Fe en la solución. Se ratifica lo observado en la Figura 7.

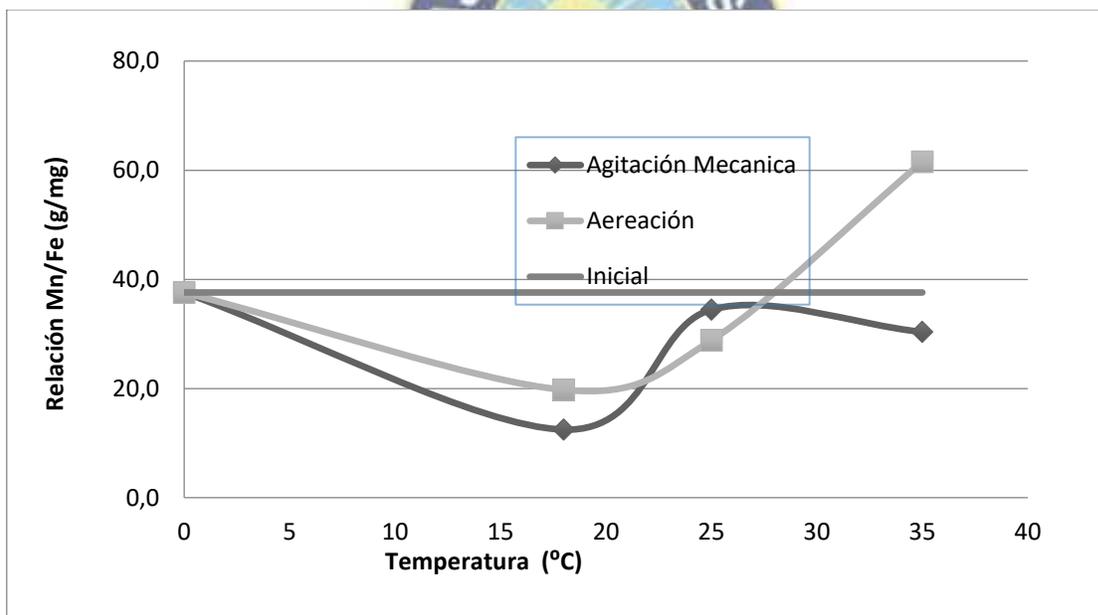


Figura 7. Efecto de Temperatura en relación de Mn/Fe en la solución.

Fuente: Elaboración Propia

#### 4.1.4. Resultados y análisis de la Electro-obtención del MnO<sub>2</sub>

##### 4.1.4.1. Electro-obtención -Sistema Batch.

La Electro-obtención fue la segunda y última etapa en la cual se esperaba eliminar el Fe sobre las superficies del electrodo de grafito añadiendo potenciales anódicos

constantes que oscilaban entre 0.9 [V] y 1,4 [V] a temperatura ambiente de 18 °C principalmente. En la Tabla 15, se muestra los resultados obtenidos del análisis químico del electrolito post-electrólisis.

Tabla 15. Composición química del electrolito

MUESTRA	Mn (g/l)	Fe (mg/l)
M0	31,880	0,848
MA	33,290	1,010
MB	30,500	1,000
MC	31,100	0,974
MD	31,220	0,988
ME	32,360	1,090

Fuente: Análisis Químico, Laboratorio del instituto IIMET MAT

En base al análisis químico que se muestra en la Tabla 15, se obtuvo la Figura 8, en la cual muestra la relación entre la concentración de manganeso y de hierro en el electrolito con respecto al potencial anódico.

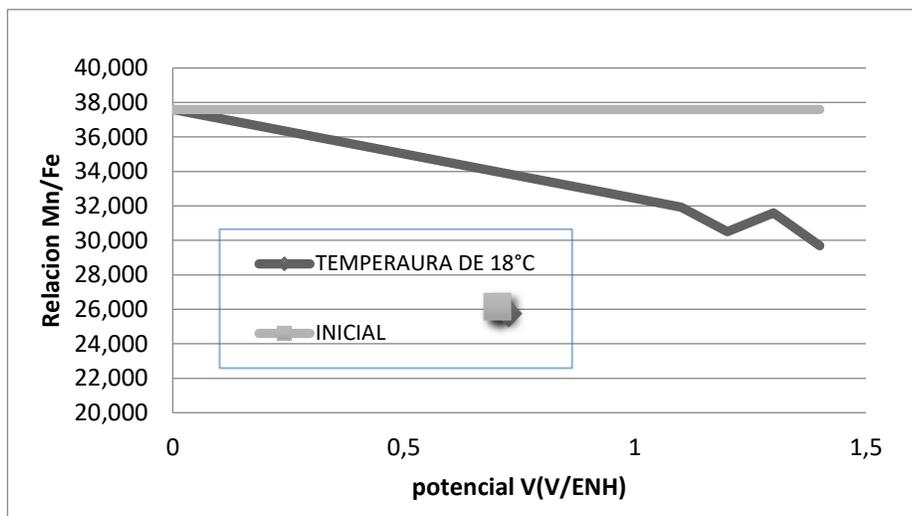


Figura 8. Gráfica del potencial anódico V(V/ENH) Vs. relación Mn/Fe

Fuente: Elaboración Propia

En la Figura 8, se observa la relación Mn/Fe Vs Potencial Anódico. En todos los casos a 18 °C la relación Mn/Fe disminuye, pudiéndose concluir que el Mn se recupera en el ánodo en mayor proporción al Fe.

Los resultados variando la temperatura para 1.4 (V) de potencial anódico, se muestran en la Tabla 16 y en la Figura 9 se muestra la relación Mn/Fe vs potencial anódico para diferentes temperaturas.

Tabla 16. Análisis químico, voltaje 1,4V (V/ENH) variando la temperatura

MUESTRA	Mn (g/l)	Fe (mg/l)	Temperatura °C
<b>M0</b>	31,880	0,848	0
<b>MC</b>	31,100	0,974	18
<b>ME</b>	32,360	1,090	18
<b>MF</b>	31,960	0,994	25
<b>MG</b>	32,530	1,010	35

Fuente: Análisis Químico, Laboratorio del instituto IIMET MAT

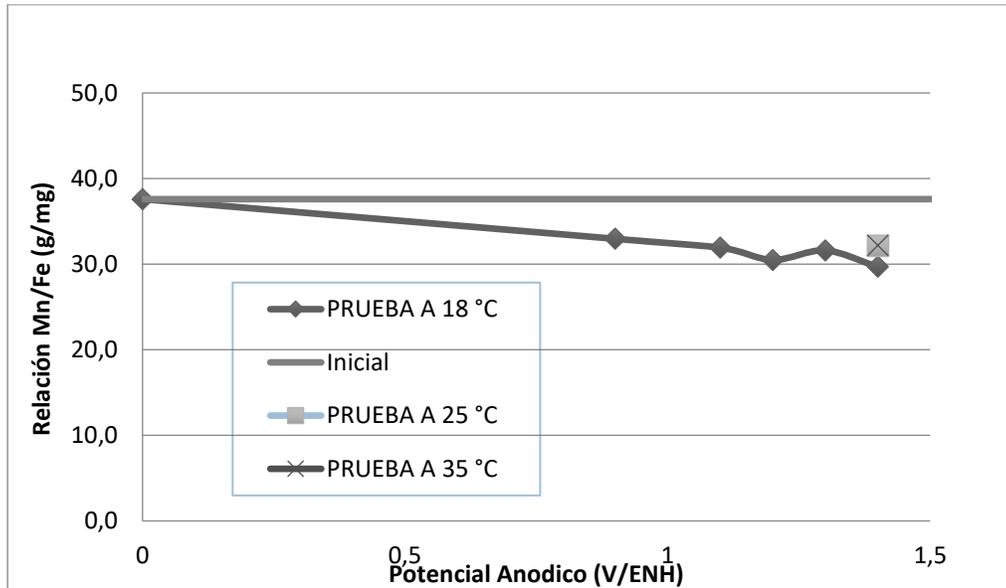


Figura 9. Efecto del Potencial anódico V (V/ENH) Vs. relación Mn/Fe- Efecto temperatura

Fuente: Elaboración Propia

En la Figura 9, se observa que al incrementarse la temperatura la relación Mn/Fe se incrementa ligeramente, a pesar de esto, el Mn se estaría depositando antes que el Fe en el ánodo. Por lo que se realizó el análisis químico de Fe para ver el estado de oxidación. Los resultados obtenidos del Fe mostraron que este elemento se encontraba como  $Fe^{+3}$ . Para explicar estos resultados, se elaboró la Figura 10.

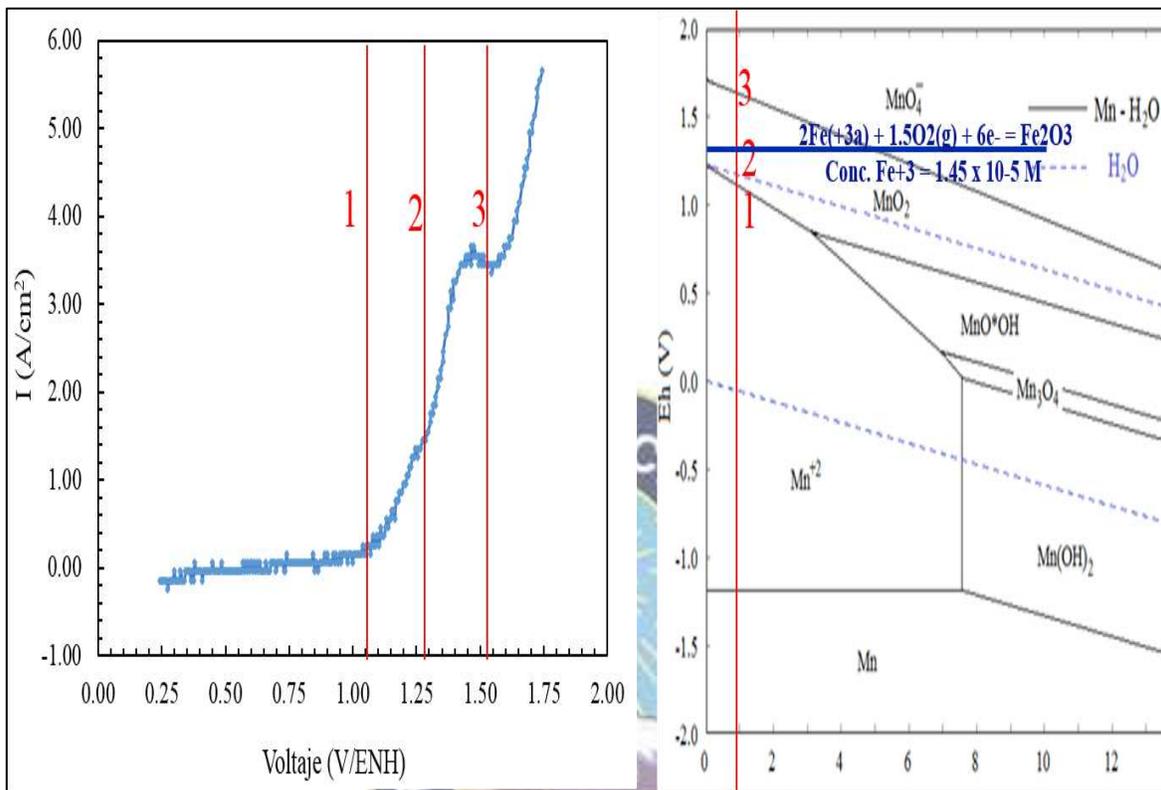


Figura 10. Voltamograma obtenido por Ninachoque (3) y Diagrama Eh – pH para los sistemas Mn – H<sub>2</sub>O y Fe – H<sub>2</sub>O (HSC)

En la Figura 10, se muestra la correlación de los potenciales de inicio de reacción 1, 2 y 3, detectados en el voltamograma con las reacciones que se identifican en el Diagrama Eh-pH: 1.- Obtención de MnO<sub>2</sub>, 2.- Obtención del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir del Fe<sup>+3</sup> y 3.- Disolución del MnO<sub>2</sub> formando MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> respectivamente, lo que muestra que subiendo el potencial anódico a valores mayores a 1,28 [V] (V/ENH) la deposición de óxidos de hierro a partir de Fe<sup>+3</sup> es factible contaminando el óxido de manganeso que se estaría obteniendo. Entonces esto demostraría, que para obtener el producto de dióxido de manganeso con la calidad requerida se debe controlar el potencial por debajo de 1.28 (V/ENH), así se produzca una disminución de la velocidad de reacción (menor densidad de corriente), para llegar al objetivo.

Por lo tanto se pudo verificar que el mejor potencial anódico para la obtención de dióxido de manganeso con la pureza requerida es a voltajes anódicos de 1,2 (V/ENH) aproximadamente.

La carga utilizada para dicha prueba se muestra en la Figura 11.

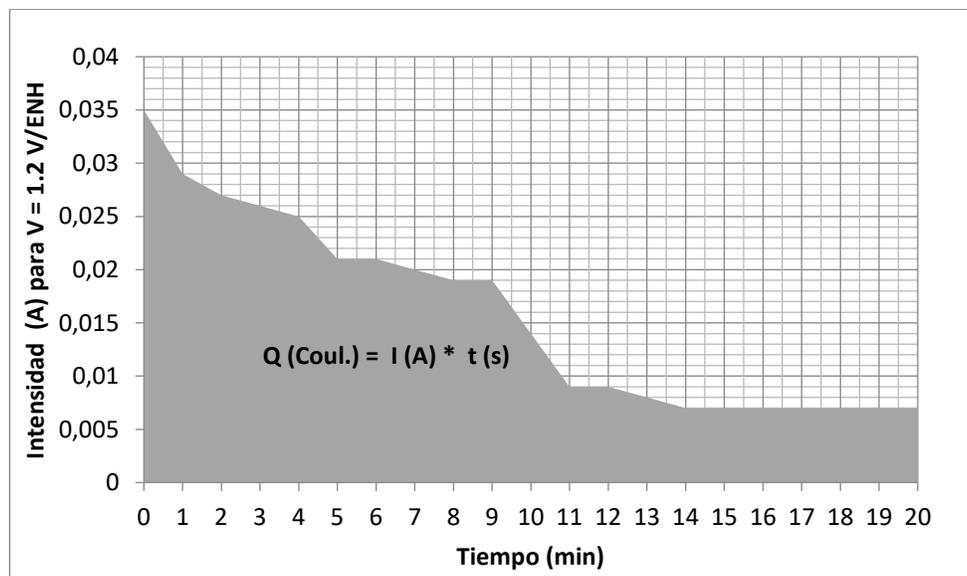


Figura 11. Variación de la Intensidad de corriente en función al tiempo de electrólisis.

Fuente: Elaboración Propia

En la Figura 11, se muestra la variación de la intensidad de corriente en función al tiempo durante la electrólisis, la carga utilizada (Q), es la superficie de color plomo para un voltaje de 1,2 (V/ENH), se puede observar que a partir de los 14 minutos de electrólisis la intensidad se hace constante en un valor de 0,007 [A], debido a que la el dióxido de manganeso sobre la superficie del electrodo de grafito estaría actuando como una resistencia por su carácter no-conductor.

En la Tabla 17, se muestra la densidad de corriente de 39,77 [A] por cada metro cuadrado de electrodo de grafito para la deposición del dióxido de manganeso a un voltaje de 1,2 [V] (V/ENH).

Tabla 17. Densidad de corriente, voltaje 1,2V (V/ENH)

PRUEBA 3	V (V/ENH)	D.C.i(A/m <sup>2</sup> )
	1,2	39,77

Fuente: Elaboración Propia

A partir de la densidad de corriente es posible calcular la cantidad de óxidos de hierro y de manganeso depositados en el electrodo según la carga total utilizada para cada voltaje.

En la Figura 12, se observa la densidad de corriente Vs el potencial anódico. Donde se muestra que a un potencial de 1,2 V(V/ENH) tenemos la mayor densidad de corriente utilizada, es decir que existe mayor cantidad de carga utilizada por unidad de superficie.

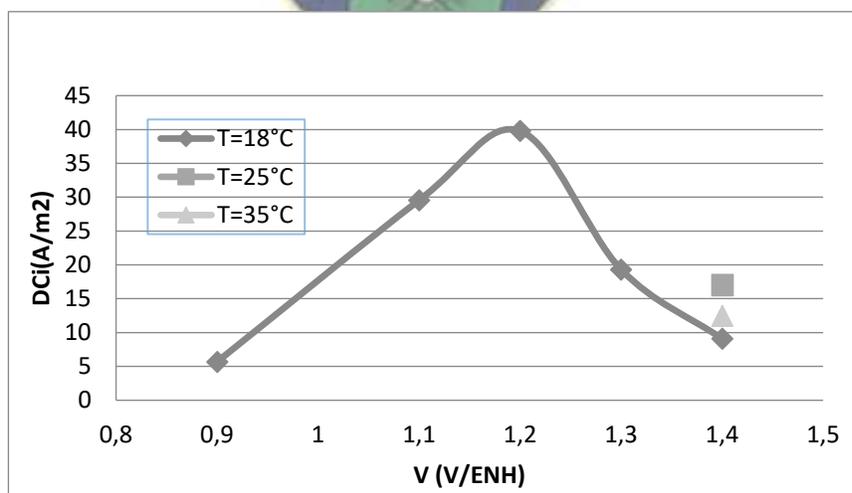


Figura 12. Densidad de corriente inicial Vs potencial anódico  
Fuente: Elaboración Propia

Con el dato de carga total de cada prueba se halla la masa calculada de dióxido de manganeso sobre las superficies de los electrodos de grafito.

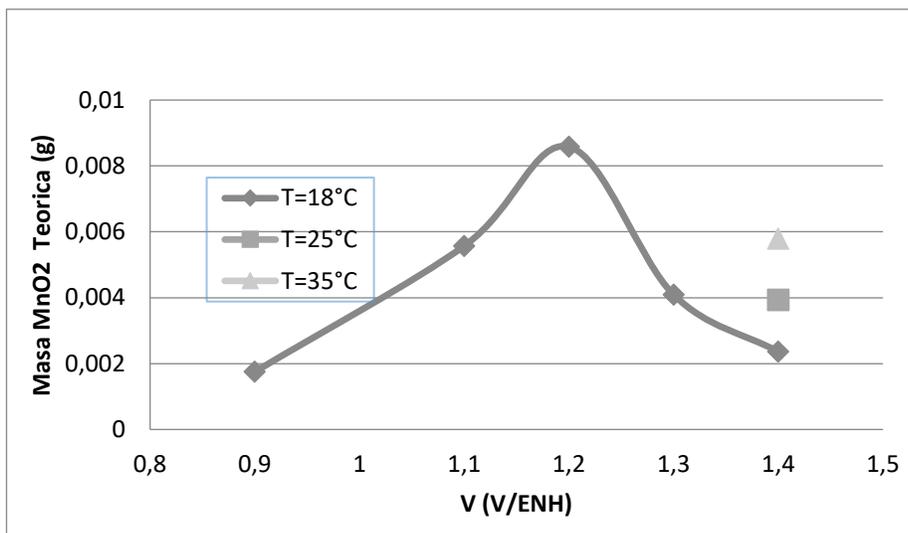


Figura 13. Masa teórica de MnO<sub>2</sub> – potencial anódico

Fuente: Elaboración Propia

En la Figura 13, se muestra la masa teórica deposita Vs el potencial. A potencial anódico de 1,2 V (V/ENH) la masa teórica calculada de dióxido de manganeso es mayor, lo cual favorece al proceso lográndose una mayor producción.

#### 4.1.4.2. Electroobtención de MnO<sub>2</sub>-Sistema Semi Continuo

La Electro-obtención de dióxido de manganeso por el sistema semi continuo se realizó con el fin de mejorar los resultados obtenidos por el sistema batch y hacer una simulación experimental de este proceso a escala laboratorio.

#### 4.1.4.2.1. Deposición Química- Sistema Semi Continuo

La prueba se realizó con 1000 ml de solución dividiendo en dos alícuotas 500 a 500 cc de electrolito, con la técnica de aireación introduciendo 4000cc de aire por minuto a temperatura de 35 grados centígrados.

El proceso de deposición química se llevó a cabo durante 10 días. El detalle, se muestra la Tabla 18.

Tabla 18. Consumo de aire en el proceso de deposición química.

CONSUMO DE AIRE-DEPOSICION QUIMICA				
SISTEMA	VOLUMEN DE ELECTROLITO(cc)	cc aire/min	cc aire/ml sol	días
Batch	100	2800	120.960	3
Semi Continuo	1000	8000	60.480.000	20

Fuente: Elaboración propia

En la Tabla 19, se muestra el análisis químico de la prueba de deposición química en el sistema semi continuo donde se observa que al inyectar aire al sistema ayuda a disminuir la cantidad de hierro, ya que este tiende a oxidarse y depositarse sobre las superficies de grafito en forma de óxido, lo cual ayuda considerablemente a este proceso.

Tabla 19. Análisis químico, deposición química-sistema semi continuo

MUESTRA	Mn (g/l)	Fe (mg/l)	Temp (°C)
M-P0	31,33	0,804	0
M-P1	32,82	0,718	35

Fuente: Análisis Químico, Laboratorio del instituto IIMET MAT

#### 4.1.4.2.2. Electro-obtención de MnO<sub>2</sub>- Sistema Semi Continuo

Las pruebas de electro-obtención se las realizo con el flujo de electrolito de 4cc por minuto, por los datos anteriormente obtenidos que se muestran en la figura 15, donde se grafica la variación del potencial anódico vs tiempo en función del caudal de alimentación del electrolito a densidad de corriente constante de 145.5 A/m<sup>2</sup>.

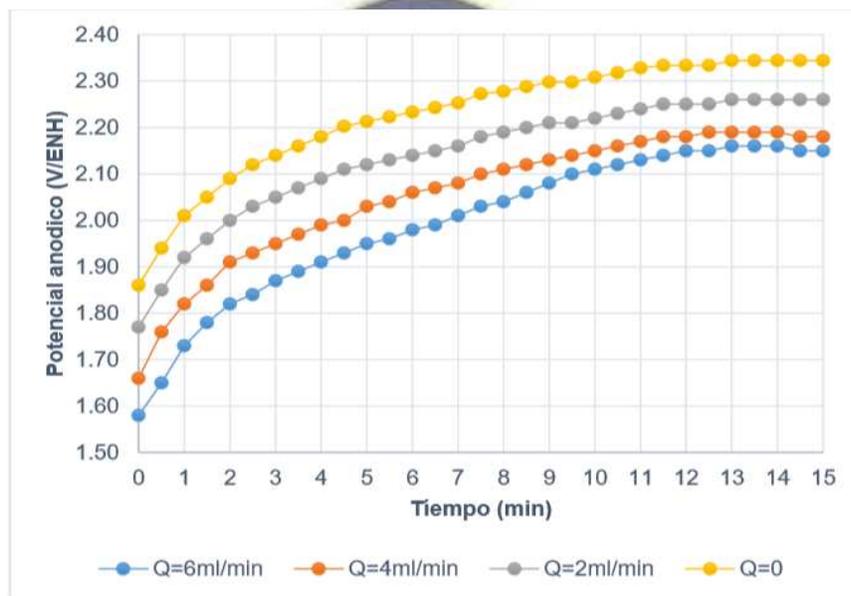


Figura 14. Variación del potencial anódico en función al tiempo

Fuente: Proyecto "OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO (GRADO BATERÍA) POR MEDIO DE PROCESOS DE ELECTROOBTENCIÓN EN SOLUCIONES ACUOSAS EN UN SISTEMA SEMI-CONTINUO"-Ximena Guachalla Ticonipa(2)

En la Figura 14, se puede observar que a medida que se incrementa el caudal se requiere menor potencial anódico y existe una gran variación entre las curvas que se encuentran en caudal igual a cero (sistema batch) y las de caudal 4 ml/min y 6 ml/min, es decir estos dos últimos caudales requieren menor potencial anódico para dicho proceso.

Se decidió trabajar con un caudal de 4ml/min ya que la diferencia de 0.03 [V] en el potencial anódico con el caudal de 6ml/min es mínima.

Además de introducir este flujo se trabajó a dos potenciales anódicos de 1,2 y 1,8 V (V/ENH) para ver la gran diferencia que existe y demostrar lo en la Figura 10 se muestra, de que a potenciales mayores de 1,28 [V] (V/ENH) la deposición de óxidos de hierro sería alta, impurificando el dióxido de manganeso.

Tabla 20. Análisis químico, Electroobtención de  $MnO_2$ -sistema semi continuo

MUESTRA	Mn (%)	Fe (%)	Zn(%)
MP-4	4,53	0,024	0,029
MF	0,924	0,085	0,048

Fuente: Análisis Químico, Laboratorio del instituto IIMET MAT

La Tabla 20, muestra los análisis químicos del producto precipitado o depositado sobre las superficies del electrodo de grafito. Este producto fue obtenido con el paso del tiempo, sobre la superficie del ánodo se va acumulando el dióxido de manganeso. Una vez finalizado el proceso, el producto acumulado en el ánodo es lavado con agua y posteriormente separado por medios mecánicos, ya que el dióxido de manganeso es muy estable, lo cual se muestra en las Figuras 15 y 16.

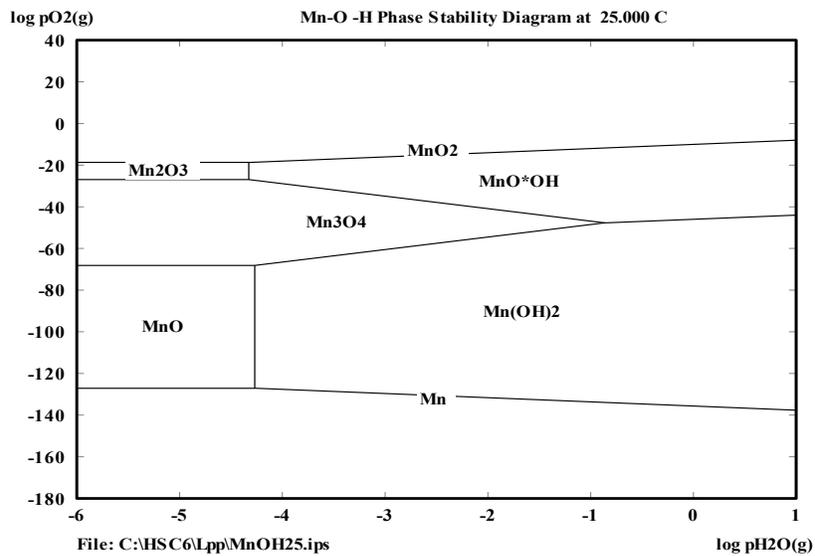


Figura 15. Diagrama de estabilidad Mn-O-H a 25 °C

Fuente: Elaboración propia

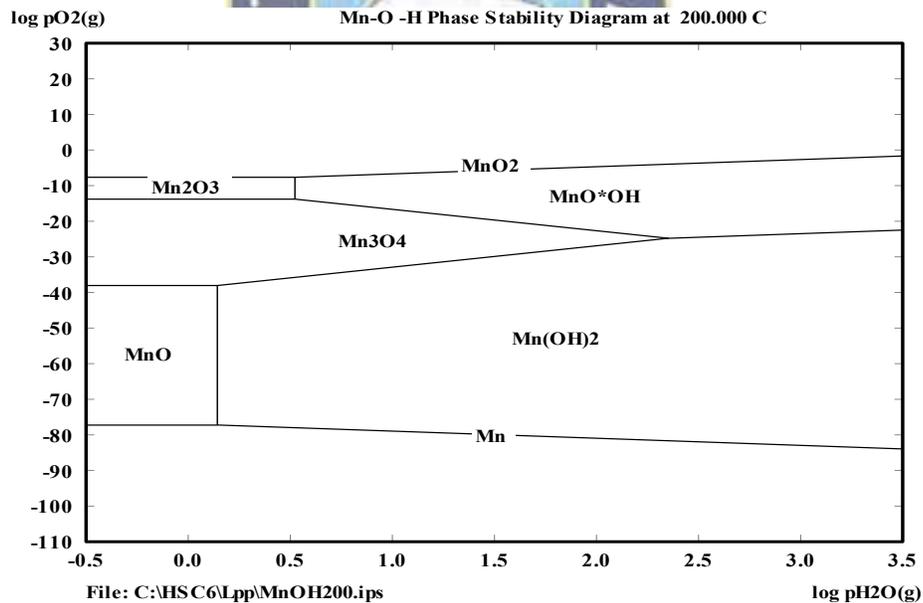


Figura 16. Diagrama de estabilidad Mn-O-H a 200 grados centígrados

Fuente: Elaboración propia

En las Figuras 15 y 16 se muestran los diagramas de estabilidad del manganeso oxígeno e hidrógeno a 25 y 200 grados centígrados, muestran que el dióxido de manganeso es estable, es decir que no tiende a descomponerse.

Tabla 21. Resultados finales en base a los análisis químicos

RESULTADOS EN BASE A ANALISIS QUIMICO-PRUEBAS FINALES					
voltaje	Análisis		%MnO <sub>2</sub> , %F <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%MnO <sub>2</sub> , %Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% Mn, %Fe
<b>Proceso</b>	Mn (%)	4,53	7,073	99,518	63,736
<b>a 1.2 V</b>	Fe (%)	0,024	0,034	0,482	0,338
	Σ	4,554	7,107		
<b>Proceso</b>	Mn (%)	0,924	1,443	92,237	59,073
<b>a 1.8 V</b>	Fe (%)	0,085	0,121	7,763	5,434
	Σ	1,009	1,564		

Fuente: Elaboración propia

En la Tabla 21, se observa los resultados finales de la prueba de electro-obtención del dióxido de manganeso por el sistema semi continuo, donde se puede verificar y comprobar que al incrementar el voltaje, se tendrá un producto impuro produciéndose la deposición conjunta con óxidos de hierro.

En estos resultados de análisis químico se muestra que el proceso tiene mejores resultados a voltajes reducidos. Es decir, que a un voltaje anódico de 1,2 [V] (V/ENH) se puede obtener un producto con una pureza adecuada de 99,518 % de dióxido de manganeso y con 0,482 % de dióxido de hierro, lo cual está en los rangos permisibles (grado batería).

Aunque para mejorar estos resultados se deberá realizar pruebas a escala piloto, es decir con los equipos que se van a utilizar ya que cada uno de ellos puede modificar las condiciones, ya sea aportando positivamente o negativamente a los resultados obtenidos a escala laboratorio.

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

#### 5.1. Conclusiones

- 1.- Los parámetros óptimos en la etapa de deposición química, llevados a cabo a una temperatura de 35 grados centígrados con la técnica de aireación, inyectando al sistema 2800 cc/min de aire por un tiempo de tres días para que la mayor cantidad de hierro se oxide y pueda precipitarse en las superficies del electrodo de grafito, habiéndose reducido el contenido de hierro de un 0,848 mg/L a 0,527 mg/L es decir en un 37,85%.
- 2.- Los parámetros óptimos en la etapa de electro-obtención en sistema batch se obtuvieron con Voltaje anódico de 1,2 [V] (V/ENH) a una temperatura de 35 °C, con un tiempo total de 20 minutos.
- 3.- En las pruebas desarrolladas en sistema semi continuo se obtuvieron los mejores resultados a escala laboratorio con voltaje anódico de 1,2 [V] (V/ENH), temperatura de 18 °C. y velocidad de circulación del electrolito de 4 (cc/min), para obtener un producto que contenía 99,517 % de MnO<sub>2</sub>.

#### 5.2. Recomendaciones

- 1.- Se recomienda tomar en cuenta las variables encontradas, es decir trabajar a voltajes reducidos de 1,2 V(V/ENH), y reducidas velocidades de deposición para obtener el producto con mayor pureza.

2.-Se recomienda realizar pruebas a escala piloto para mejorar resultados y estudiar otras variables como ser: distancia entre electrodos, circulación de electrolito y otros efectos debido al diseño de la celda y equipos a ser utilizados.



## **CAPITULO VI**

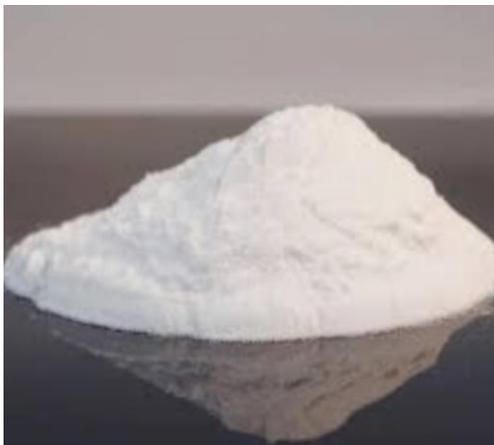
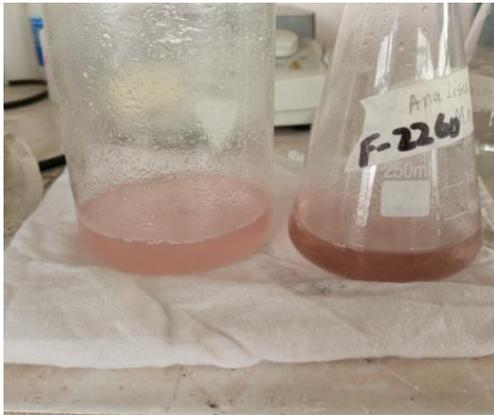
### **BIBLIOGRAFIA**

- 1.- Alvarez Armando, et all, OBTENCION DE DIOXIDO DE MANGANESO DESTINADO A LA FABRICACION DE MATERIALES CATODICOS DE BATERIAS DE ION LITIO PARA EL PROYECTO DE INDUSTRIALIZACION DE LOS RECURSOS EVAPORITICOS DEL SALAR DE UYUNI, Proyecto conjunto con GNRE – IIMETMAT (UMSA), concluido en 2017
- 2.- Balmer R. -,Minerologia de los minerales de manganeso en sus diferentes estructuras, concluido en 1981.
- 3.- Das, S.,C., Gopala Krishna, P. (2011) Effect of Fe(III) During Cooper Electrowining at Higer Current Density, International Journal of Mineral Precesing.
- 4.- De Wolf, Baptista, P., (2014) Metodología de la Investigación (6ª ed.), Edit. McGraw-Hill, Mexico.
- 5-Guachalla Ximena, OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO (GRADO BATERÍA) POR MEDIO DE PROCESOS DE ELECTRO-OBTENCIÓN EN UN SISTEMA SEMI-CONTINUO A PARTIR DE SOLUCIONES LIXIVIADAS DE UN MINERAL DE PIROLUSITA SOMETIDO A CALCINACIÓN, Proyecto de Grado Ing. Met y Mat. – UMSA, Dic. 2019.
- 6.- Habashi, F.,(1997), Handbook of Extractive Metallurgy, (Vol. 4),VCH Verlagsgesells chaftmbH A Wiley Company, Alemania.
- 7.- <http://dbup.com.ar/investigacion/baterias-de-litio-ion/historia/> página de internet

- 8.-Ninachoque Franz L.ESTUDIO DE LA OBTENCIÓN ELECTROLÍTICA DE DIÓXIDO DE MANGANESO A PARTIR DE SOLUCIONES ACUOSAS, Proyecto de Grado Ing. Met y Mat. – UMSA, Julio 2015.
- 9.-M.Sc. Ing. Jaime A. Rocha Valenzuela, 2013 “ELECTROQUIMICA EXPERIMENTAL”
- 10.- Palenque Flores, Blanco M., Cabrera S., Flores, J., Palenque E., (2013) Obtención del material catódico tipo espinela ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ): optimización por reacciones en estado sólido. Revista Boliviana de Química
- 11.- Química General Moderna, José A. Babor – José Ibarz A. Metales de familia del vanadio, cromo y manganeso.
- 12.- Takerai Pakarinen J., (2011) Recovery and refining of manganese as by-product from hydrometallurgical processes (Doctor of Science Technology) University of Technology Lappeenranta
- 13.-Vargas C., O., (2013) Estudio de materiales basados en grafeno para su uso como ánodos de baterías de Li-Ion (Tesis Doctoral) Universidad de Córdoba.
- 14.-W.bour P. (2011) Effect of Fe(III) During Cooper Electrowining at Higer Current Density, International Journal of Mineral Precesing.
- 15.- Wirth M., (2013) La Magia del Dióxido de Manganeso: Lo Que Es y Por Qué Debe Importarle. Recuperado de: agua Latinoamérica.

## ANEXOS

MATERIA PRIMA (SOLUCIONES Y PRECIPITADOS OBTENIDOS POR EL PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE MANGANESO DEL PROYECTO CONJUNTO ENTRE LA UMSA-IIMETMAT y la GNRE)



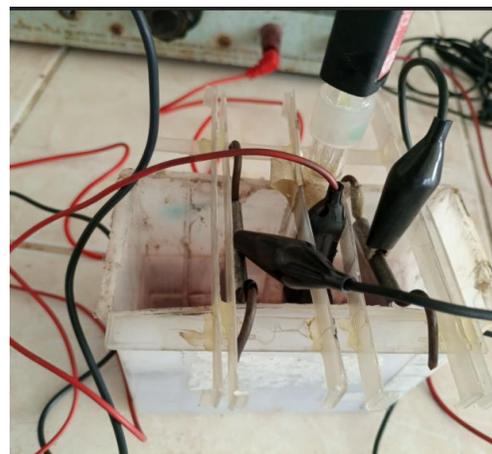
EQUIPOS UTILIZADOS



## PRUEBAS DE DEPOSICION QUIMICA



## PRUEBAS DE ELECTRO OBTENCION (SISTEMA BATCH)



## PRUEBAS DE ELECTRO OBTENCION (SISTEMA SEMI CONTINUO)



## MUESTRAS PARA ENVIAR A ANALISIS QUIMICOS



RESULTADOS DE LOS ANALISIS QUIMICOS



UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN METALURGIA Y MATERIALES



No. Certif.: 006/2022  
Fecha: 01/02/2022

**CERTIFICADO DE ANÁLISIS QUÍMICO**

CLIENTE: Ing. Jaime Rocha V.      EMPRESA: Proyecto de Investigación  
MUESTRA: 1 Muestra                  ANALISIS POR: Mn-Fe

RESULTADOS:

N°	Código	Elemento	Unidades	Contenido
1	5/C	Mn	g/lit	32,43
2				
3		Fe	mg/lit	0,527
4				

  
L.c. Oscar Calle Calderón,  
LABORATORIO QUÍMICO

VoBo.   
Ing. Juan Carlos Miquelango Ercoo  
DIRECTOR  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALÚRGICAS Y DE MATERIALES  
(IMSA)

Ca.: Activo IMETMAT





No. Certif.: 148/2021  
Fecha: 08/12/2021

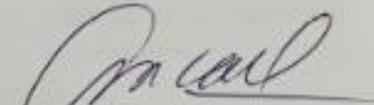
### CERTIFICADO DE ANÁLISIS QUÍMICO

CLIENTE: Ing. Jaime Rocha Valenzuela EMPRESA: Practica de Laboratorio

MUESTRA: 1 Muestra ANALISIS POR: Mn - Fe

#### RESULTADOS:

Nº	Código	Elemento	Unidades	Contenido
1	5/C	Mn	g/Lt	16,80
2				
3		Fe	mg/Lt	0,200
4				

  
Lic. Oscar Calle Calderón.  
LABORATORIO QUÍMICO

Cx. Andrés IMETMAT

VoBo.

  
JCS Juan Carlos Montenegro Bravo  
DIRECTOR  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALURGICAS Y DE MATERIALES  
U.M.S.A.



RESULTADO DEL ENSAYO QUIMICO

N°	Codigo	Elemento	Unidades	Contenido
1	M-0	Mn	g/Lt	31,88
2				
3		Fe	mg/Lt	0,848
4				
5	M-1	Mn	g/Lt	28,80
6				
7		Fe	mg/Lt	2,31
8				
9	M-2	Mn	g/Lt	27,06
10				
11		Fe	mg/Lt	1,37
12				
13	M-3	Mn	g/Lt	33,14
14				
15		Fe	mg/Lt	0,962
16				
17	M-4	Mn	g/Lt	40,28
18				
19		Fe	mg/Lt	1,05
20				
21	M-5	Mn	g/Lt	28,62
22				
23		Fe	mg/Lt	0,943
24				

*Amul*  
 Sr. Víctor M. Cillo Calderín  
 RESPONSABLE LAB. QUÍMICO  
 SENEVAL - 1998

FECHA LP/08/02/2022



### CERTIFICADO DE ANÁLISIS QUÍMICO

CLIENTE: Ing. Jaime Rocha V. EMPRESA: Practica de Laboratorio

MUESTRA: 4 Muestras ANALISIS POR: Mn - Fe

#### RESULTADOS:

N°	Código	Elemento	Unidades	Contenido
1	M-A	Mn	g/lit	33,29
2				
3		Fe	mg/lit	1,01
4				
5	M-B	Mn	g/lit	30,50
6				
7		Fe	mg/lit	1,00
8				
9	M-C	Mn	g/lit	31,10
10				
11		Fe	mg/lit	0,974
12				
13	M-D	Mn	g/lit	31,22
14				
15		Fe	mg/lit	0,988
16				

  
Lic. Oscar Calle Calderón.  
LABORATORIO QUÍMICO

Cc.: Archivo INMETMAT

  
VoBo.   
DIRECTOR  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALÚRGICAS Y DE MATERIALES  
UMSA





No. Certif.: 013/2022

Fecha: 10/02/2022

### CERTIFICADO DE ANÁLISIS QUÍMICO

CLIENTE: Ing. Jaime Rocha V.

EMPRESA: Practicas de Laboratorio

MUESTRA: 6 Muestras

ANÁLISIS POR: Mn-Fe

#### RESULTADOS:

N°	Código	Elemento	Unidades	Contenido
1	M-0	Mn	g/Lt	31,88
2				
3		Fe	mg/Lt	0,848
4				
5	M-1	Mn	g/Lt	28,80
6				
7		Fe	mg/Lt	2,31
8				
9	M-2	Mn	g/Lt	27,06
10				
11		Fe	mg/Lt	1,37
12				
13	M-3	Mn	g/Lt	33,14
14				
15		Fe	mg/Lt	0,962
16				
17	M-4	Mn	g/Lt	30,28
18				
19		Fe	mg/Lt	1,05
20				
21	M-5	Mn	g/Lt	28,62
22				
23		Fe	mg/Lt	0,943
240				

Lic. Oscar Calle Calderón.  
LABORATORIO QUÍMICO

VoBo. Juan Carlos Martínez Ordoñez





### CERTIFICADO DE ANÁLISIS QUÍMICO

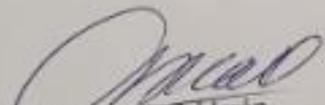
CLIENTE: Ing. Jaime Rocha V.      EMPRESA: Practica de Laboratorio

MUESTRA: 4 Muestras

ANÁLISIS POR: Mn - Fe

RESULTADOS:

N°	Código	Elemento	Unidades	Contenido
1	M-A	Mn	g/Lt	33,29
2		Fe	mg/Lt	1,01
3	M-B	Mn	g/Lt	30,50
4		Fe	mg/Lt	1,00
5	M-C	Mn	g/Lt	31,10
6		Fe	mg/Lt	0,974
7	M-D	Mn	g/Lt	31,22
8		Fe	mg/Lt	0,988
9				
10				
11				
12				
13				
14				
15				
16				

  
Lic. Oscar Calle Calderón  
LABORATORIO QUÍMICO

C.c: Andrés IBMETMAT

  
VoBo. Oscar Calle Calderón  
DIRECTOR  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES  
METALÚRGICAS Y DE MATERIALES  
UMSA





2023-1165-163-2-1

**DIRECCIÓN DE DERECHO DE AUTOR  
Y DERECHOS CONEXOS**  
**RESOLUCIÓN ADMINISTRATIVA NRO. 1-1197/2023**  
La Paz, 11 de Mayo del 2023

**VISTOS:**

La solicitud de inscripción de Derecho de Autor presentada en fecha 5 de Mayo del 2023, por **SHOIMARA APAZA HUCHANI** con C.I. N° 10041951 LP, con número de trámite DA 592/2023, señala la pretensión de inscripción del Proyecto de Grado titulado: **"OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO GRADO BATERÍA POR MEDIO DE PROCESOS DE ELECTROOBTENCIÓN EN SOLUCIONES DE LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE MANGANESO"**, cuyos datos y antecedentes se encuentran adjuntos y expresados en el Formulario de Declaración Jurada.

**CONSIDERANDO**

Que, en observación al Artículo 4º del Decreto Supremo N° 27938 modificado parcialmente por el Decreto Supremo N° 28152 el *"Servicio Nacional de Propiedad Intelectual SENAPI, administra en forma desconcentrada e Integral el régimen de la Propiedad Intelectual en todos sus componentes, mediante una estricta observancia de los regímenes legales de la Propiedad Intelectual, de la vigilancia de su cumplimiento y de una efectiva protección de los derechos de exclusiva referidos a la propiedad industrial, al derecho de autor y derechos conexos; constituyéndose en la oficina nacional competente respecto de los tratados internacionales y acuerdos regionales suscritos y adheridos por el país, así como de las normas y regímenes comunes que en materia de Propiedad Intelectual se han adoptado en el marco del proceso andino de integración"*.

Que, el Artículo 16º del Decreto Supremo N° 27938 establece *"Como núcleo técnico y operativo del SENAPI funcionan las Direcciones Técnicas que son las encargadas de la evaluación y procesamiento de las solicitudes de derechos de propiedad intelectual, de conformidad a los distintos regímenes legales aplicables a cada área de gestión"*. En ese marco, la Dirección de Derecho de Autor y Derechos Conexos otorga registros con carácter declarativo sobre las obras del ingenio cualquiera que sea el género o forma de expresión, sin importar el mérito literario o artístico a través de la inscripción y la difusión, en cumplimiento a la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina, Ley de Derecho de Autor N° 1322, Decreto Reglamentario N° 23907 y demás normativa vigente sobre la materia.

Que, la solicitud presentada cumple con: el Artículo 6º de la Ley N° 1322 de Derecho de Autor, el Artículo 26º inciso a) del Decreto Supremo N° 23907 Reglamento de la Ley de Derecho de Autor, y con el Artículo 4º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina.

Que, de conformidad al Artículo 18º de la Ley N° 1322 de Derecho de Autor en concordancia con el Artículo 18º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina, referentes a la duración de los Derechos Patrimoniales, los mismos establecen que: *"la duración de la protección concedida por la presente ley será para toda la vida del autor y por 50 años después de su muerte, a favor de sus herederos, legatarios y cesionarios"*.



**Oficina Central - La Paz**  
Av. Potosí, N° 75,  
Calle 14, Pasaje 1 y  
C. Realidad Visual,  
Telf.: 20204 - 20205  
20206 Fax: 20208

**Oficina - Santa Cruz**  
Av. Paraguay, Calle  
Independencia 2497,  
N° 29, Edif. Bancarcentro,  
Telf.: 32951 - 32952

**Oficina - Cochabamba**  
Calle Bolivia, N° 75,  
entre 8 de Julio y Adolfo  
Suárez, Telf.: 324416 - 324417

**Oficina - El Alto**  
Av. Juan Pablo I, N° 298  
508, Alrededor 3 O Sur  
202, Pte. 1, 2º, 3º,  
2023 A de Julio,  
Telf.: 20400 - 20401

**Oficina - Sucre**  
Calle Alarcón, N° 94  
con pas. Dermequillo  
2008 Plaza Bolívar  
Telf.: 20400

**Oficina - Tarija**  
Av. la Paz, entre  
Calle 14 y Pasaje  
201, Santa Cruz, N° 40,  
Telf.: 20400

**Oficina - Oruro**  
Calle 8 de Octubre,  
N° 985, entre Huancayo  
y 1º de Mayo, Santa Teresita,  
Calle 14, Esquina Telf.  
Telf.: 20400

**Oficina - Potosí**  
Av. Alarcón entre calles  
Independencia y San Alberto,  
Edif. MIP, Calle N° 40,  
Primer Piso, 2º, 3º,

Que, se deja establecido en conformidad al Artículo 4º de la Ley Nº 1322 de Derecho de Autor, y Artículo 7º de la Decisión 351 Régimen Común sobre Derecho de Autor y Derechos Conexos de la Comunidad Andina que: *"... No son objeto de protección las ideas contenidas en las obras literarias, artísticas, o el contenido ideológico o técnico de las obras científicas ni su aprovechamiento industrial o comercial"*.

Que, el artículo 4, inciso e) de la ley 2341 de Procedimiento Administrativo, instituye que: *"... en la relación de los particulares con la Administración Pública, se presume el principio de buena fe. La confianza, la cooperación y la lealtad en la actuación de los servidores públicos y de los ciudadanos ..."*, por lo que se presume la buena fe de los administrados respecto a las solicitudes de registro y la declaración jurada respecto a la originalidad de la obra.

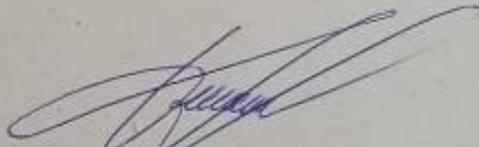
**POR TANTO**

El Director de Derecho de Autor y Derechos Conexos sin ingresar en mayores consideraciones de orden legal, en ejercicio de las atribuciones conferidas

**RESUELVE:**

**INSCRIBIR** en el Registro de Tesis, Proyectos de Grado, Monografías y Otras Similares de la Dirección de Derecho de Autor y Derechos Conexos, el Proyecto de Grado titulado: **"OBTENCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO GRADO BATERÍA POR MEDIO DE PROCESOS DE ELECTROOBTENCIÓN EN SOLUCIONES DE LIXIVIACIÓN DE MINERALES DE MANGANESO"**, a favor de la autora y titular: **SHOIMARA APAZA HUCHANI** con C.I. Nº **10041951 LP**, quedando amparado su derecho conforme a Ley, salvando el mejor derecho que terceras personas pudieren demostrar.

Regístrese, Comuníquese y Archívese.



Abg. Alexander Villegas Calle  
**DIRECTOR DE DERECHO DE AUTOR  
 Y DERECHOS CONEXOS a.i.**  
**SERVICIO NACIONAL DE PROPIEDAD INTELECTUAL**



ATC/0001  
 c/c Arch



**Oficina Central - La Paz**  
 Av. Paredes, N° 205,  
 entre 5da. y 6da. y  
 1. Surcubido Surcubi.  
 Telf.: 2242740 - 2242741  
 www.senapi.gob.bo

**Oficina - Santa Cruz**  
 Av. Paraguay, Calle  
 Antropología Guayas,  
 P.º 4, 100. Alameda.  
 Telf.: 33000 - 3304000

**Oficina - Cochabamba**  
 Calle Bolivia, N° 12,  
 entre 11 de Julio y Arce.  
 Telf.: 520400 - 5204000

**Oficina - Orillita**  
 Av. Juan Pablo I, N° 250,  
 Telf. Multicentro El Gallo  
 entre 11 de Julio y  
 Juan Pablo I.  
 Telf.: 34000 - 34000

**Oficina - Ortoplasta**  
 Calle 6800000 y N° 684  
 con av. de la Paz,  
 entre Parque Bolivia.  
 Telf.: 2200000

**Oficina - Tarija**  
 Av. La Paz, entre  
 Calle San Pedro y Alameda  
 300. Santa Cruz, N° 300.  
 Telf.: 3200000

**Oficina - Sucre**  
 Calle 4 de Octubre,  
 N° 300, entre Ayacucho  
 y Santa. Sucre Centro,  
 N.º 4 (La Banca N.º).  
 Telf.: 3100000

**Oficina - Potosí**  
 Av. Simón Bolívar entre  
 Bolívar y San Alberto,  
 Telf.: 4000000 - 4000000  
 entre Potosí, P.º 1.

AUTOR: SHOIMARA APAZA HUCHANI

CORREO: [shomaraapaza84@gmail.com](mailto:shomaraapaza84@gmail.com)

Nro. Cel. 65136454