

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS

FACULTAD DE INGENIERÍA

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA, PETROQUÍMICA, AMBIENTAL Y ALIMENTOS



PROYECTO DE GRADO PRESENTADO POR:

SILVIA MADELAINE GUEVARA SUAREZ

PARA OPTAR EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

TÍTULO DEL PROYECTO:

**“RECUPERACIÓN DE MANGANESO A PARTIR DE BATERÍAS DE
ION LITIO RECICLADAS EN LA CIUDAD DE LA PAZ”**

TUTORES:

MSC. ING. BORIS PÁRRAGA ANDRADE

ING. DANIEL ALEJANDRO PEÑA DURÁN

LA PAZ – BOLIVIA

2022



**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

A Dios, Jesús y María por haber puesto en mi corazón esta hermosa carrera, por demostrarme de que todo es posible en esta vida y por su inmenso amor hacia mi persona. A mi papá Hernán Guevara, mi mejor maestro de vida, ejemplo de constancia y dedicación. A mi mamá Fátima Suarez, mujer bella y valiente, ejemplo de fortaleza, perseverancia e inspiración diaria. A mi tío Rafael Guevara, ejemplo de valor. A mi esposo Marcelo Tejeda, mi compañero de vida, ejemplo de bondad, amor y apoyo en todo momento.

Agradecimientos

En primer lugar, agradecer a Dios, porque me ha dado mucha salud, fortaleza, tenacidad, resiliencia y perseverancia para poder culminar con esta etapa de mi formación académica y seguir adelante con futuros proyectos. ¡Gracias Señor! porque sin tu ayuda nada esto sería posible.

A mis padres Hernán y Fátima, por haberme inculcado con buenos valores éticos, cristianos y morales. Por todo su apoyo en mi carrera, ambos grandes seres humanos que no me dejaron caer en ningún momento. ¡Gracias Pá! sé que me iluminas y guías desde el cielo. ¡Gracias Má! por creer que si podía lograrlo. A mis hermanas Sofía y Katherine, por estar ahí siempre.

A mi tío Rafael, por su todo su apoyo durante mi carrera, por los libros que me ha obsequiado de Ingeniería Química, estoy segura que él también me ilumina desde el cielo.

A mi esposo Marcelo, por acompañarme, apoyarme, aguantarme en esta última etapa, por su apoyo moral y económico. ¡Gracias Choko!. A mi familia política, gracias por su apoyo y comprensión.

También agradecer a mis tutores, al Ingeniero Daniel Peña por su gran apoyo, paciencia y ayuda brindada durante toda su asesoría en mi Proyecto de Grado. Al Ingeniero Boris Párraga por su apoyo y creer que si podía realizarlo. Ambos, muchas gracias por el apoyo académico.

A la Ingeniera Esperanza Díaz por su apoyo moral y académico durante mis estudios y al Ingeniero Jorge Vásquez por su apoyo y ánimos en lo académico. A la carrera de Ingeniería Química por haberme acogido durante estos años en sus aulas, por toda la enseñanza impartida y por formarme con sólidos conocimientos.

“Recuperación de manganeso a partir de baterías de ion litio recicladas en la Ciudad de La Paz”

Resumen

Hasta 2021 en la Ciudad de La Paz no existen industrias que se dediquen a recuperar manganeso a partir de RLIBs porque requiere alto consumo energético y la actividad presenta varios obstáculos económicos y técnicos. Frente a esto el proyecto desarrolla un proceso hidrometalúrgico para separar Manganeso a partir de material catódico; para obtener Óxidos de Manganeso (IV y II) por precipitación aplicando procesos de lixiviación ácida y así mismo obtener precursores para ser usados en diferentes aplicaciones. Para lo cual se acopió, clasificó, caracterizó físicamente, descargó, secó y desmanteló 419 baterías de Aluminio y 59 polímeras de Litio, posteriormente se separó el material catódico y se midió el porcentaje de Manganeso en el mismo, obteniendo en promedio 13,08% de Manganeso en el material catódico. Para lixiviar el Manganeso contenido en el material catódico se desarrolló un proceso donde se evaluaron parámetros termodinámicos (entalpía, entropía y energía libre de gibbs) y zonas de estabilidad de compuestos mediante Diagrama de Pourbaix asistidos por el Software HSC Chemistry 6.0 y se determinaron mediante diseño experimental los niveles de variables más adecuados para el proceso como: concentración de agente lixiviante 1M (H_2SO_4 , HCl , HNO_3); concentración de agente reductor (H_2O_2) 6,73%v/v; temperatura de lixiviación 70°C; Ratio S/L de 199g/L; velocidad de agitación hasta 11rpm y tiempo de lixiviación de 1,06h logrando una recuperación de Manganeso de 99,22% con un modelo cinético basado en el núcleo sin reaccionar obteniendo constantes de velocidad cinética de $k(\text{H}_2\text{SO}_4)=9 \times 10^{-4}[\text{s}^{-1}]$; $k(\text{HCl})=1,6 \times 10^{-3}[\text{s}^{-1}]$; $k(\text{HNO}_3)=3,6 \times 10^{-3}[\text{s}^{-1}]$ y energías de activación de $E_a(\text{H}_2\text{SO}_4)=366,02[\text{Kcal/mol}]$; $E_a(\text{HCl})=205,04[\text{Kcal/mol}]$; $E_a(\text{HNO}_3)=323,33[\text{Kcal/mol}]$. Posteriormente, el Manganeso lixiviado se precipitó aplicando agente oxidante (NaClO) y precipitantes ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3) para obtener mediante proceso de secado Óxido de Manganeso (IV) y por descomposición térmica Óxido de Manganeso (II) con purezas de 88,82% y 93,51% respectivamente.

El proyecto permite identificar oportunidades de mejora en las tecnologías para el tratamiento de las RLIBs en la Ciudad de La Paz y aporta información sobre la viabilidad técnica del proceso hidrometalúrgico para obtención de materiales en base a Manganeso.

Abstract

Until 2021 in the City of La Paz there are no industries dedicated to recovering manganese from RLIBs because it requires high energy consumption and the activity presents several economic and technical obstacles. Faced with this, the project develops a hydrometallurgical process to separate Manganese from cathode material; to obtain Manganese Oxides (IV and II) by precipitation applying acid leaching processes and likewise obtain precursors to be used in different applications. For which 419 Aluminum batteries and 59 Lithium polymer batteries were collected, classified, physically characterized, unloaded, dried and dismantled, later the cathode material was separated and the percentage of Manganese in it was measured, obtaining an average of 13.08% Manganese in the cathode material. To leach the Manganese contained in the cathode material, a process was developed where thermodynamic parameters (enthalpy, entropy and Gibbs free energy) and stability zones of compounds were evaluated by Pourbaix Diagram assisted by the HSC Chemistry 6.0 Software and were determined by design. experiment with the most suitable levels of variables for the process, such as: concentration of 1M leaching agent (H_2SO_4 , HCl , HNO_3); reducing agent concentration (H_2O_2) 6.73% v/v; leaching temperature 70°C ; S/L ratio of 199g/L; stirring speed until 11rpm and leaching time 1.06h, achieving a Manganese recovery of 99.22% with a kinetic model based on the unreacted nucleus, obtaining kinetic rate constants of $k(\text{H}_2\text{SO}_4)=9\times 10^{-4}[\text{s}^{-1}]$; $k(\text{HCl})=1.6\times 10^{-3}[\text{s}^{-1}]$; $k(\text{HNO}_3)=3.6\times 10^{-3}[\text{s}^{-1}]$ and activation energies of $E_a(\text{H}_2\text{SO}_4)=366.02[\text{Kcal/mol}]$; $E_a(\text{HCl})=205.04[\text{Kcal/mol}]$; $E_a(\text{HNO}_3)=323.33[\text{Kcal/mol}]$. Subsequently, the leached Manganese was precipitated by applying an oxidizing agent (NaClO) and precipitants ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3) to obtain MnO_2 and MnO with purities of 88% and 94%, respectively, by thermal decomposition.

Subsequently, the leached Manganese was precipitated by applying an oxidizing agent (NaClO) and precipitants ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3) to obtain Manganese Oxide (IV) by means of a drying process and Manganese Oxide (II) by thermal decomposition with purities of 88.82% and 93.51% respectively.

The project allows identifying opportunities for improvement in technologies for the treatment of RLIBs in the City of La Paz and provides information on the technical feasibility of the hydrometallurgical process to obtain Manganese-based materials.

INDICE

Capitulo 1 . Antecedentes.....	1
1.1 Antecedentes	2
1.2 Planteamiento del problema	4
1.3 Objetivos	5
1.3.1 Objetivo general	5
1.3.2 Objetivos específicos	5
1.4 Justificación del problema	5
1.4.1 Justificación técnica	5
1.4.2 Justificación académica	5
1.4.3 Justificación social	6
1.4.4 Justificación económica	6
1.4.5 Justificación ambiental	6
Capitulo 2 . Marco Teórico.....	7
2.1 Evolución de baterías de Ion Litio Manganeso	8
2.2 Evolución de tratamiento de los residuos de baterías de Ion Litio	9
2.3 Evolución de procesos de tratamiento hidrometalúrgicos para la separación de Manganeso	13
2.4 Baterías de Ion Litio	15
2.4.1 Componentes de baterías de Ion Litio	17
2.4.2 Funcionamiento electroquímico de baterías de ion litio	19
2.4.3 Ventajas y desventajas de baterías de Ion Litio	20
2.5 El manganeso en baterías de Ion Litio	21
2.6 El Manganeso en Bolivia	22
2.7 RLIBs	24
2.8 Material catódico de RLIBs	25
2.9 Procesos de tratamiento hidrometalúrgicos para separación de Manganeso	27
2.9.1 Recuperación de Manganeso de baterías de Ion Litio	27
2.9.2 Ventajas y desventajas de procesos de recuperación de Manganeso de baterías de Ion Litio	32
2.10 Lixiviación	33
2.10.1 Tipos de lixiviación	34
2.11 Diagrama Eh-pH	34
2.11.1 Diagrama de Pourbaix para Manganeso a 25°C	36
2.12 Modelo cinético de lixiviación de Manganeso	39

2.12.1	Energía de Activación	43
2.13	Obtención de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II)	45
2.13.1	Precipitación con Hipoclorito de Sodio y Sulfato de Amonio	45
2.13.2	Precipitación con Ácido Oxálico y Carbonato de Sodio	47
2.14	Diseño experimental.....	48
2.14.1	Tipos de diseño experimental.....	48
2.14.2	Software Design-Expert 12	51
2.15	Conversiones de composición elemental y mineralógica para mayor recuperación de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) mediante el Software HSC Chemistry 6.0	51
Capitulo 3	. Metodología.....	53
3.1.	Obtención y caracterización de baterías	54
3.1.1	Acopio de baterías de Ion Litio	54
3.1.2	Caracterización y clasificación de baterías de Ion litio	54
3.1.3	Descarga de baterías de Ion litio	54
3.1.4	Secado de baterías de Ion litio.....	55
3.1.5	Desmantelamiento de baterías de Ion Litio.....	56
3.1.6	Medición de componentes químicos.....	57
3.2	Planteamiento de procedimiento para recuperación de Manganeso	57
3.2.1	Recolección de material catódico.....	57
3.2.2	Filtración de material catódico	58
3.2.3	Secado de material catódico.....	58
3.2.4	Molido y Tamizado	59
3.2.5	Medición de componentes químicos.....	60
3.2.6	Evaluación de parámetros termodinámicos	60
3.2.7	Lixiviación ácida de Manganeso de material catódico	60
3.2.8	Precipitación de Manganeso lixiviado.....	64
3.2.9	Obtención de mayor recuperación de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) en baterías de Ion Litio recicladas	66
3.2.10	Medición de componentes químicos.....	68
3.2.11	Reconstrucción mineralógica de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) mediante el Software HSC Chemistry 6.0.....	68
3.2.12	Diagrama de flujo de proceso de recuperación de Manganeso a partir de baterías de Ion Litio recicladas.....	68
3.3	Planteamiento de modelo cinético	69
3.3.1	Evaluación de cinética de lixiviación	69

Capítulo 4	. Resultados y Discusión	70
4.1.	Obtención y caracterización de baterías	71
4.1.1	Acopio de baterías de Ion Litio	71
4.1.2	Caracterización y clasificación de baterías de Ion Litio	71
4.1.3	Descarga de baterías de Ion Litio	71
4.1.4	Secado de baterías de Ion Litio	72
4.1.5	Desmantelamiento de baterías de Ion Litio	72
4.1.6	Medición de componentes químicos	77
4.2	Planteamiento de procedimiento para recuperación de Manganeso	78
4.2.1	Recolección de material catódico	78
4.2.2	Filtración del material catódico	78
4.2.3	Secado de material catódico	78
4.2.4	Molido y Tamizado	86
4.2.5	Medición de componentes químicos	86
4.2.6	Evaluación de parámetros termodinámicos	87
4.2.7	Lixiviación ácida de Manganeso de material catódico	93
4.2.8	Precipitación de Manganeso lixiviado	108
4.2.9	Obtención de mayor recuperación de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) en baterías de Ion Litio recicladas	116
4.2.10	Determinación de pureza	130
4.2.11	Reconstrucción mineralógica de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) mediante el Software HSC Chemistry 6.0	131
4.2.12	Diagrama de flujo de proceso de recuperación de Manganeso de baterías de Ion Litio recicladas	133
4.3	Planteamiento de modelo cinético	134
4.3.1	Evaluación de cinética de lixiviación con agente lixiviante Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico	134
4.3.1.1	Constante de velocidad cinética con agente lixiviante Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico	137
Capítulo 5	. Conclusiones y Recomendaciones	141
Bibliografía		146

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Evolución de baterías de Ion Litio-Manganeso	8
Tabla 2.2. Algunas Empresas Europeas de reciclado y tratamiento de pilas y baterías.....	9
Tabla 2.3. Cantidades de baterías recicladas por miembros de la EBRA en el período 2000-2008	10
Tabla 2.4. Cantidades de baterías recicladas en toneladas por miembros de la EBRA en 2007 (en función de tipo de batería y país de origen)	11
Tabla 2.5. Componentes de baterías de Ion Litio	18
Tabla 2.6. Proceso de carga y descarga de baterías de Ion Litio.....	20
Tabla 2.7. Ventajas y desventajas de baterías de Ion Litio	20
Tabla 2.8. Estrategia de importación de Manganeso (cifras en Miles de Toneladas métricas)	23
Tabla 2.9. Algunos cátodos de Litio común que muestra gama de ciclismo, voltaje medio de capacidad teórica específica (Li/LiTMO ₂), y densidad de energía teórica (49).....	25
Tabla 2.10. Riesgos potenciales para el medio ambiente de materiales de cátodos usados	27
Tabla 2.11. Resumen de ventajas y desventajas de procesos de recuperación de Manganeso de baterías de Ion Litio	32
Tabla 2.12. Diferentes tipos de lixiviación.....	34
Tabla 2.13. Energías libres de Gibbs de formación estándar (ΔG°) a 25°C para sistema Manganeso-Agua	37
Tabla 2.14. Ecuaciones de Nernst de cada una de las ecuaciones de Manganeso en equilibrio redox	38
Tabla 3.1. Materiales y equipos para realizar pruebas experimentales de lixiviación.....	62
Tabla 3.2. Variables y rangos de matriz de diseño de superficie de respuesta	64
Tabla 4.1. Clasificación de baterías de acuerdo a tipo de material	71
Tabla 4.2. Cantidad de baterías posterior a desmantelamiento	73
Tabla 4.3. Residuos generados.....	73
Tabla 4.4. Contenido de Manganeso en muestras de material catódico	77
Tabla 4.5. Composición química de material catódico	77
Tabla 4.6. Masas obtenidas de filtración de material catódico	78
Tabla 4.7. Masas secas obtenidas de material catódico	86
Tabla 4.8. Masas finales.....	86
Tabla 4.9. Contenido de Manganeso en muestras de material catódico	87
Tabla 4.10. Propiedades termodinámicas de Óxido de Litio Cobalto Manganeso.....	88
Tabla 4.11. Valores termodinámicos para reacción 1 sin adición de Peróxido de Hidrógeno	88
Tabla 4.12. Valores termodinámicos para reacción 2 con adición de Peróxido de Hidrógeno	89
Tabla 4.13. Valores termodinámicos para reacción 5 sin adición de Peróxido de Hidrógeno	90
Tabla 4.14. Valores termodinámicos para reacción 6 con adición de Peróxido de Hidrógeno	90
Tabla 4.15. Valores termodinámicos para reacción 9 sin adición de Peróxido de Hidrógeno	91
Tabla 4.16. Valores termodinámicos para la reacción 10 con adición de Peróxido de Hidrógeno	92
Tabla 4.17. Variables de diseño para lixiviación de Manganeso.....	99
Tabla 4.18. Pruebas realizadas con el diseño de superficie de respuesta ajustado al modelo cuadrático	100

Tabla 4.19. Resumen de ajuste de modelos sugeridos para el diseño	101
Tabla 4.20. Comparación entre modelos	102
Tabla 4.21. Respuesta de modelo cuadrático ajustado	102
Tabla 4.22. ANOVA del modelo cuadrático	102
Tabla 4.23. Ajuste en función a variables	106
Tabla 4.24. Condiciones de cada una de las variables tomadas durante la realización de modelo.....	107
Tabla 4.25. Soluciones para el proceso de lixiviación de Manganeso	108
Tabla 4.26. Datos para gráfica de porcentaje de precipitado obtenido de Manganeso versus pH.....	109
Tabla 4.27. Datos para gráfica de porcentaje de precipitado obtenido de Manganeso versus concentración de Hipoclorito de Sodio.....	109
Tabla 4.28. Datos para gráfica de porcentaje de precipitado obtenido de Manganeso versus temperatura	110
Tabla 4.29. Datos para gráfica de porcentaje de precipitado obtenido de Manganeso versus tiempo.....	110
Tabla 4.30. Etapas de precipitación con Hipoclorito de Sodio y Sulfato de Amonio.....	111
Tabla 4.31. Etapas de precipitación con Ácido Oxálico y Carbonato de Sodio	114
Tabla 4.32. Proceso de secado para efecto de pH.....	117
Tabla 4.33. Datos de masas antes de secado y después de secado.....	120
Tabla 4.34. Proceso de secado para efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio	120
Tabla 4.35. Datos de masas antes de secado y después de secado.....	122
Tabla 4.36. Proceso de secado para efecto de temperatura.....	122
Tabla 4.37. Datos de masas antes de secado y después de secado.....	125
Tabla 4.38. Proceso de secado para efecto de tiempo	125
Tabla 4.39. Datos de masas antes de secado y después de secado.....	128
Tabla 4.40. Proceso de descomposición térmica mediante los tres agentes lixiviantes	130
Tabla 4.41. Muestras de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) para determinación de pureza	131
Tabla 4.42. Reconstrucción mineralógica de Óxido de Manganeso (IV) mediante el Software HSC Chemistry 6.0	131
Tabla 4.43. Reconstrucción mineralógica de Óxido de Manganeso (II) mediante el Software HSC Chemistry 6.0	132
Tabla 4.44. Comparación de ambos procesos para obtención de pureza de Manganeso ..	132
Tabla 4.45. Modelo Cinético para Ácido Sulfúrico	135
Tabla 4.46. Modelo Cinético para Ácido Clorhídrico	136
Tabla 4.47. Modelo Cinético para Ácido Nítrico	137

Índice de Figuras

Figura 2.1. Proceso Cuprion	14
Figura 2.2. Materiales de baterías de Iones de Litio Modernas	16
Figura 2.3. Esquema simplificado de una LIB	16
Figura 2.4. Composición en masa (%p/p) de una LIB	17
Figura 2.5. Sección transversal de batería Ion Litio.....	17
Figura 2.6. Mecanismo de carga y descarga de una batería de Iones de Litio	19
Figura 2.7. Diagrama de estructura de Óxido de Litio y Manganeso de espinela	22
Figura 2.8. Estrategia de importación de manganeso (cifras en Miles de Toneladas)	23
Figura 2.9. Proceso completo de reciclaje de residuos de baterías de Iones de Litio	24
Figura 2.10. a) Esquema electroquímicamente desfavorecido (placa) y favorecido (varilla), morfologías de capas LiMnO ₂ . b) Morfología de LiCoO ₂ sintetizado por un método hidrotérmico. La cara (003) de una partícula hexagonal está marcada	26
Figura 2.11. Estructura de LiMn ₂ O ₄	26
Figura 2.12. a) Desmantelamiento batería Ion Litio referencia 1ICP6/57/61. (1) Batería completa, (2) Batería sin el autoadhesivo negro, se ve el contenedor metálico que protege a la estructura de la batería, (3) Batería sin la protección metálica, es la estructura de la batería unida por un recubrimiento plástico, (4) Recubrimiento plástico, (5) Ánodo, (6) Separador de ánodo y cátodo, (7) Cátodo. b) Material catódico intacto	28
Figura 2.13. Esquema de lixiviación electro-asistida	32
Figura 2.14. Diagrama Eh-pH de un sistema Mn-Agua. Concentración de Manganeso disuelto 0,001M	36
Figura 2.15. Cinco especies de Manganeso	38
Figura 2.16. Diagrama de Pourbaix para Manganeso	39
Figura 2.17. Modelo de núcleo decreciente.....	39
Figura 2.18. a) Efecto de pH sobre precipitación de Manganeso usando NaClO a 30°C durante 1 hora. b) Efecto de concentración de NaClO sobre precipitación de Manganeso a pH de alimentación de 1,5 y 30°C durante 1 hora	45
Figura 2.190. Superficie de respuesta sin curvatura.....	48
Figura 2.201. Superficie de respuesta con curvatura	48
Figura 3.1. Baterías de Ion Litio usadas	54
Figura 3.2. Descarga de baterías de Ion Litio.....	55
Figura 3.3. Secado de baterías de Ion Litio.....	55
Figura 3.4. Cámara extractora de gases donde se lleva a cabo el proceso de desmantelamiento	56
Figura 3.5. Componentes de las LIBs: a) Cátodo, b) Ánodo, c) Separador (plástico)	57
Figura 3.6. a) Muestra de Hidróxido de Sodio, b) Solución de Hidróxido de Sodio al 5% en peso, c) Separación de material catódico de lámina de Aluminio.....	58
Figura 3.7. Filtración de material catódico.....	58
Figura 3.8. Secador de bandejas	59
Figura 3.9. a) Molido de material catódico. b) Tamizado de material catódico.....	60
Figura 3.10. Balón de tres bocas para realizar pruebas experimentales de lixiviación	62
Figura 3.11. Diagrama de Flujo de proceso de recuperación de Manganeso de baterías de Ion Litio recicladas	68
Figura 4.1. a) Descarga de baterías Voltaje vs Tiempo a Temperatura (14,5°C). b) Descarga de baterías Voltaje vs Tiempo a temperatura (15,5°C).....	72

Figura 4.2. a) Curva de secado de material catódico baterías otras-m1, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías otras-m2, masa 0,25kg a temperatura 60°C	79
Figura 4.3. a) Curva de secado de material catódico baterías otras-m3, masa 0,20kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías otras-m2, masa 0,25kg a temperatura 60°C	79
Figura 4.4. a) Curva de secado de material catódico baterías otras-m5, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías otras-m6, masa 0,25kg a temperatura 60°C	80
Figura 4.5. Curva de secado de material catódico baterías otras-m7, masa 0,25kg y temperatura 60°C	80
Figura 4.6. a) Curva de secado de material catódico baterías Samsung+LG-m1, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Samsung+LG-m2, masa 0,25kg a temperatura 60°C.....	81
Figura 4.7. a) Curva de secado de material catódico baterías Samsung+LG-m3, masa 0,20kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Samsung+LG-m4, masa 0,25kg a temperatura 60°C.....	81
Figura 4.8. a) Curva de secado de material catódico baterías Samsung+LG-m5, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico Samsung+LG-m6, masa 0,25kg a temperatura 60°C	82
Figura 4.9. a) Curva de secado de material catódico Samsung+LG-m7, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Samsung+LG-m7, masa 0,25kg a temperatura 60°C.....	82
Figura 4.10. a) Curva de secado de material catódico baterías Nokia-m1, masa 0,20kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Nokia-m2, masa 0,25kg a temperatura 60°C.	83
Figura 4.11. a) Curva de secado de material catódico baterías Nokia-m3, masa 0,25kg a temperatura de 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Nokia-m4, masa 0,25kg a temperatura de 60°C.....	83
Figura 4.12. a) Curva de secado de material catódico baterías Sony-m1, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Sony-m2, masa 0,25kg a temperatura 60°C	84
Figura 4.13. a) Curva de secado de material catódico baterías Sony-m3, masa 0,20kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Sony m-4, masa 0,25kg a temperatura 60°C	85
Figura 4.14. a) Curva de secado de material catódico baterías Sony-m5, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico Sony-m6, masa 0,25kg a temperatura 60°C	85
Figura 4.15. El Diagrama E-pH muestra zonas de estabilidad del sistema Mn-S-H ₂ O.....	89
Figura 4.16. El Diagrama E-pH muestra zonas de estabilidad del sistema Mn-Cl-H ₂ O.....	91
Figura 4.17. El Diagrama E-pH muestra zonas de estabilidad del sistema Mn-N-H ₂ O.....	92
Figura 4.18. El Diagrama E-pH muestra zonas de estabilidad del sistema Mn-H ₂ O	93
Figura 4.19. a), b) y c) Eficiencia de lixiviación de Manganeso variando concentración de agente lixivante.....	94
Figura 4.20. a), b) y c) Eficiencia de lixiviación de Manganeso variando concentración de agente reductor.....	95

Figura 4.21. a), b) y c) Eficiencia de lixiviación de Manganeso variando temperatura de lixiviación	96
Figura 4.22. a), b) y c) Eficiencia de lixiviación de Manganeso variando ratio sólido/líquido	97
Figura 4.23. a), b) y c) Eficiencia de lixiviación de Manganeso variando tiempo de lixiviación	98
Figura 4.24. a) Gráfico de Residuos Normalizado. b) Gráfico Residuos versus Corrida	105
Figura 4.25. a) Gráfica de porcentaje de recuperación (%Mn ⁺²) para Ácido Sulfúrico, b) Gráfica de porcentaje de recuperación (%Mn ⁺²) para Ácido Clorhídrico, c) Gráfica de porcentaje de recuperación (%Mn ⁺²) para Ácido Nítrico	106
Figura 4.26. a) Proceso de agitación de solución a temperatura de 30°C durante 1 hora añadiendo gota a gota 64ml de Hipoclorito de Sodio. b) Formación de precipitado de Óxido de Manganeso (IV)	111
Figura 4.27. a) Efecto de pH sobre precipitación de Manganeso usando NaClO a 30°C durante 1 hora. b) Efecto de concentración de NaClO sobre precipitación de Manganeso a pH de alimentación de 1,5 y 30°C durante 1 hora	112
Figura 4.28. a) Efecto de temperatura en precipitación de Manganeso a pH de alimentación de 1,5 y concentración de NaClO 1,5M durante 1 hora. b) Efecto de tiempo sobre precipitación de Manganeso a pH de alimentación de 1,5 y concentración de NaClO 1,5M a 30°C	113
Figura 4.29. a) Medición de pH inicial. b) Hidróxido de Sodio (2M) para regular pH. c) Medición de pH final	114
Figura 4.30. a) Ácido Oxálico (1M) para precipitar Oxalato de Cobalto. b) Presencia de Oxalato de Cobalto color rosado pálido	115
Figura 4.31. a) Líquido filtrado se regula con adición de Hidróxido de Sodio (NaOH) 2M a pH 7 que indica presencia de precipitado de color morado. b) Adición de Carbonato de Sodio. c) Agitación hasta que indique presencia de precipitado de color rosa parduzco de Carbonato de Manganeso.....	115
Figura 4.32. a) Filtrado de solución para separar sólido. b) Carbonato de Manganeso secado a temperatura ambiente.....	115
Figura 4.33. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 60°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 60°C	117
Figura 4.34. Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 55°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 55°C	118
Figura 4.35. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 50°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 50°C	118
Figura 4.36. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 45°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 45°C	119
Figura 4.37. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 60°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 60°C	121
Figura 4.38. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 50°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 50°C	121
Figura 4.39. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 60°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 60°C	123
Figura 4.40. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 55°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 55°C	123
Figura 4.41. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 50°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 50°C	124

Figura 4.42. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 60°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 60°C	126
Figura 4.43. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 55°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 55°C	126
Figura 4.44. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 50°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 50°C	127
Figura 4.45. Diagrama de Flujo de proceso de recuperación de Manganeseo de baterías de Ion Litio recicladas	134
Figura 4.46. Gráfico de ajuste de modelo cinético: $1-(1-x)^{1/3}$ en función de tiempo	135
Figura 4.47. Gráfico de ajuste de modelo cinético: $1-(1-x)^{1/3}$ en función de tiempo	136
Figura 4.48. Gráfico de ajuste de modelo cinético: $1-(1-x)^{1/3}$ en función de tiempo	137

Acrónimos

Listado alfabético de acrónimos utilizados en este proyecto.

AIE: The International Energy Agency (Agencia Internacional de Energía)

BOLREC: Empresa Boliviana de Reciclaje Electrónico

Cp: Capacidad Calorífica o Capacidad Térmica

CRTB: Central de Tratamientos de Residuos de Blumenau

DEC: Carbonato de Dietilo

DMC: Carbonato de Dimetilo

EAA: Espectroscopia de Absorción Atómica

Ea: Energía de Activación

EBRA: European Battery Recycling Association (Asociación Europea de Reciclaje de Baterías)

EC: Carbonato de Etileno

Eh-pH: Potencial de Voltaje-Potencial de Hidrógeno

EMC: Carbonato de Metilo de Etilo

EV: Vehículos Eléctricos

E- waste: Desechos Electrónicos

FRX: Fluorescencia de Rayos X

FUNDARE: Fundación para el Reciclaje

ΔG° : Energía Libre de Gibbs de Formación Estándar

ΔH_f : Entalpía de Formación

HCU: Honorable Consejo Universitario

IIDEPROQ: Instituto de Investigaciones de Procesos Químicos

IGEMA: Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente

K: Constante de Velocidad de Reacción

LIB's: Baterías de Ion Litio

Li-Cycle: Empresa de Recuperación de Recursos de Baterías de Iones de Litio

LMO: Óxido de Litio-Manganeso

MEA: Empresa Momento Engenharia Ambiental

Mn-O: Manganeso-Oxígeno

NCA: Células de Óxido de Níquel-Cobalto-Aluminio

NCM: Células de Óxido de Litio-Níquel-Manganeso-Cobalto

Ni-Cd: Níquel-Cadmio

Ni-MH: Níquel-

PC: Carbonato de Propileno

PE: Polietileno

PP: Polipropileno

RAEE: Residuos de Aparatos y Equipos Electrónicos

RecLionBat: Baterías de Litio Recicladas

Redox: Reducción-Oxidación

RLIBs: Baterías de Ion Litio Recicladas

RPM: Revoluciones por minuto

ROW: Fila

SANYO: En japonés "tres océanos"

ΔS_f : Entropía de Formación

SHE: Electrodo de Hidrógeno Estándar

SNAM: Empresa francesa Société Nouvelle d'Affinage des Métaux

SRM: Diseño de Superficie de Respuesta

SONY: Sonido

VEH: Vehículos Eléctricos Híbridos

YLB: Yacimientos de Litio Bolivianos

Capitulo 1 . Antecedentes

RECUPERACIÓN DE MANGANESO A PARTIR DE BATERÍAS DE IÓN LITIO

RECICLADAS EN LA CIUDAD DE LA PAZ

1.1 Antecedentes

El Manganeseo estaba presente en los pigmentos de las cavernas del Paleolítico hace 17 mil años, también en las armas de los espartanos hechas de Hierro (que contiene Mn), muy superiores a la de sus enemigos. Por su parte, los egipcios y los romanos usaron mineral de Mn en tintes (1).

El Manganeseo es el cuarto metal más utilizado, después del Hierro, Aluminio y Cobre. El uso de Manganeseo se remonta a la antigüedad, para la fabricación de vidrio. En el siglo XVII, el químico alemán Glauber, produjo por primera vez permanganato, un reactivo de laboratorio bastante utilizado (2).

El Manganeseo fue propuesto para ser catalogado como un elemento por Carl Wilhelm Scheele en 1774. El mineral fue descubierto por Johan Gottlieb Gahn, un químico sueco, quien lo descubrió calentando la pirolusita en presencia de carbón en ese mismo año (3).

A mediados del siglo XVIII, el Dióxido de Manganeseo se empleó para la producción de Cloro. El químico sueco Scheele fue el primero que descubrió que el Manganeseo era un elemento, pero fue Johan Gottlieb Gahn quién lo aisló por reducción del Dióxido con Carbono (2).

El valor principal de Manganeseo conocido a finales del siglo XVIII fue como purificador, al fundir el fierro (4).

A principios del siglo XIX se comenzó a probar el Manganeseo en aleaciones de acero. En 1816 se comprobó que endurecía al acero, sin hacerlo más frágil (2).

Estos sucesos revolucionaron completamente la industria siderúrgica y en el año 1856, Robert Forester Mushet demostró que la adición de Manganeseo permite la producción en masa de Acero mediante el proceso Bessemer, el Manganeseo se utilizó rápidamente en grandes cantidades para la producción de Acero (4). Braunstein también adquirió importancia técnica en 1866, cuando Walter Weldon desarrolló el proceso Weldon para la producción de Cloro, en el cual el Ácido Clorhídrico se oxida a Cloro por medio de Dióxido de Manganeseo.

Por el año de 1868, el uso de Dióxido de Manganeseo se incrementó ya que el francés Georges Leclanche inventó una celda que con modificaciones se convirtió en la Pila Seca que actualmente conocemos, la cual utilizaba Dióxido de Manganeseo como el principal componente de la mezcla del cátodo (4).

Desde tiempos antiguos se añade Dióxido de Manganeso al vidrio para contrarrestar que el vidrio se tinte de color verde debido a la contaminación del Hierro sobre el mismo (5).

El traqueteo de los motores se reduce mediante el uso de un compuesto de Manganeso que se añade a la gasolina sin Plomo. Esto aumenta el octanaje del combustible (6).

El Dióxido de Manganeso se usa como catalizador para mejorar la calidad del agua en aplicaciones que varían desde pozos privados hasta grandes municipalidades (2).

El Manganeso desempeña un papel muy importante como suplemento alimenticio en el organismo debido a que se encarga de activar las enzimas que participan en la formación de las grasas y contribuye en el aprovechamiento de las vitaminas C, B1 y B8. Se requiere en menor cantidad y se calculan en miligramos (milésimas de gramos) (7).

Las LIB's tuvieron sus orígenes a principios de la década de 1970 para efectos prácticos a partir del trabajo del físico John Goodenough y el químico Stan Whittingham pero solo se produjeron a gran escala en los años 90's, debido al desarrollo de aparatos eléctricos y electrónicos, que necesitaban el suministro de energía portable, duradera y segura para su funcionamiento. Podemos atribuir el éxito comercial de las LIB's a Sony, que en 1991 introdujo una revolucionaria cámara de video portátil que usaba este tipo de batería. En la actualidad, el progreso continúa con las baterías de iones de litio (LIB's) (8).

Por sus características electroquímicas superiores a otros tipos de baterías (ligeras, menor tamaño, alta densidad de energía, alta densidad de potencia, ciclo de vida largo, sin efectos de memoria, excelentes características de almacenamiento) son utilizadas ampliamente en el almacenamiento de energía para aparatos eléctricos portátiles (teléfonos celulares, computadoras, portátiles, cámaras digitales, etc), vehículos eléctricos híbridos (VEH) y vehículos eléctricos (EV). En promedio el rendimiento de batería es de 1000 ciclos (un ciclo es igual a una carga y una descarga), lo que significa que una batería de Ion Litio tiene una vida útil entre 3-5 años, ya sea que se utilice o no (9), (10).

La creciente demanda de energía para los aparatos portátiles, los VEHs y EVs, han incrementado el consumo de baterías y la demanda principalmente de Litio, Cobalto, Níquel, Manganeso, Aluminio y Cobre entre otros, como materia prima para la producción de baterías de Ion Litio. Mientras tanto el impacto al medio ambiente y los recursos también están relacionados al uso y descarte de este tipo de baterías (11).

Bolivia cuenta con empresas dedicada solamente al acopio de Residuos de Aparatos y Equipos Electrónicos (RAEE) (FUNDARE, BOLREC, E- waste fundación VIVA, RECICLA), en el marco de la Ley Nro 755 LEY DE GESTIÓN INTEGRAL DE RESIDUOS.

Los RAEE acopiados son clasificados y exportados a países que mediante tratamientos físicos y químicos recuperaran metales valiosos y otros componentes reutilizables, esta actividad se conoce como minería urbana o gestión de la chatarra.

La minería urbana es una solución a la escasez de minerales de gran demanda, además de tener un impacto positivo en el medio ambiente y economía en los países que lo practican, ya que la chatarra es más fácil de procesar, es más barata, e impacta menos en el ambiente en comparación con la minería primaria (12).

1.2 Planteamiento del problema

Desarrollar una metodología para recuperación de Manganeso de RLIBs por lixiviación ácida, mediante la determinación de las mejores condiciones de proceso, determinación de parámetros cinéticos de lixiviación y posteriormente la precipitación de Dióxido de Manganeso (MnO_2) lo cual permitiría aplicar un proceso hidrometalúrgico para la recuperación de Manganeso a partir de las RLIBs en la Ciudad de La Paz.

Se plantea este tipo de investigación para incorporar los procesos hidrometalúrgicos en el tratamiento de RLIBs que son procesos que utilizan menor cantidad de energía, presentan mayores recuperaciones y generación de residuos líquidos.

Actualmente los métodos propuestos para la recuperación de manganeso de las baterías de Ion Litio son los pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos, biometalúrgicos y electroquímicos, siendo el método hidrometalúrgico el más aplicado por tener mayor tasa de recuperación y pureza del metal, menos consumo de energía y mínimas emisiones al aire.

La ventaja del proceso hidrometalúrgico frente al proceso pirometalúrgico, es que éste presenta bajo consumo de energía, alto nivel de extracción de metales y alta pureza de metales. En cambio, el proceso pirometalúrgico presenta alto consumo de energía y bajo nivel de recuperación de metales (13).

La recuperación de Manganeso a partir de baterías de Ión Litio de celulares en desuso, es una actividad que podría tener un impacto positivo en la economía del país y el cuidado del medio ambiente, así mismo obtener precursores para ser usados en diferentes aplicaciones.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

- ✓ Recuperar Óxidos de Manganeso por precipitación a partir de material catódico de RLIBs procedentes de dispositivos móviles aplicando procesos de lixiviación ácida.

1.3.2 Objetivos específicos

- ✓ Caracterizar cualitativamente y cuantitativamente las baterías recicladas mediante desmantelamiento, pesaje y aplicación de métodos instrumentales para determinar la cantidad del metal de interés.
- ✓ Plantear un procedimiento de recuperación de Manganeso a partir de baterías de Ion Litio recicladas mediante evaluación de parámetros termodinámicos y niveles de variables adecuados mediante diseño experimental.
- ✓ Plantear un modelo cinético del proceso de lixiviación mediante evaluación de la correlación de funciones asociadas.

1.4 Justificación del problema

1.4.1 Justificación técnica

El proyecto determina el nivel de variables adecuadas para implementar un proceso hidrometalúrgico que permita la recuperación de manganeso con la mayor tasa posible a partir de baterías de ion litio residuales.

1.4.2 Justificación académica

La Universidad Mayor de San Andrés en su resolución HCU 20/2012, establece que la universidad desarrolla proyectos para beneficio nacional y desarrollo intelectual del país apoyando en temas de carácter estratégico y de interés nacional.

Con el fin de desarrollar proyectos que aporten al conocimiento adquiridos en la formación académica en las asignaturas de: Química Analítica Cualitativa, Química Analítica Cuantitativa, Electroquímica Industrial, Operaciones Unitarias III, Cinética Química de la carrera de Ingeniería Química que será complementado con la investigación.

El proyecto aportará conocimientos prácticos sobre el reciclaje de LIBs en general y recuperación de Manganeso a partir del material catódico en particular, así como sobre el desarrollo de diagramas eh-pH y su interpretación aplicada a procesos de separación; finalmente aportará con el desarrollo de modelos cinéticos aplicables a procesos de separación hidrometalúrgicos y su evaluación práctica.

1.4.3 Justificación social

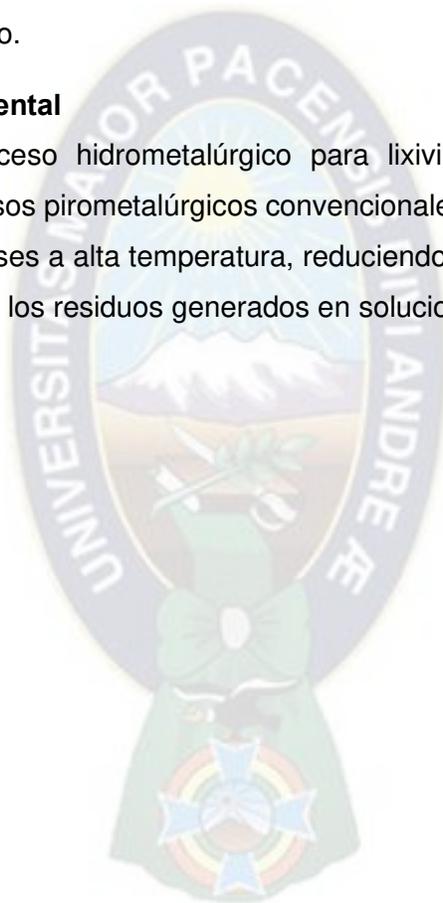
El proyecto pretende incorporar el enfoque de la economía verde en el tratamiento de RLIBs para que la población asuma a los RLIBs como un residuo potencial de aprovechamiento e identifique la importancia de acopio de los mismos para reducir los efectos nocivos en la salud.

1.4.4 Justificación económica

La recuperación de metales a través del acopio y el tratamiento de baterías de celulares en desuso permitirá establecer procesos sostenibles en el tiempo para crear oportunidades de empresa mediante la valorización de componentes aplicando procesos hidrometalúrgicos para recuperación de Manganeseo.

1.4.5 Justificación ambiental

El proyecto aplica el proceso hidrometalúrgico para lixiviación de Manganeseo que en comparación con los procesos pirometalúrgicos convencionales, trabaja a temperaturas bajas y evita la generación de gases a alta temperatura, reduciendo los impactos en la atmósfera y facilitando el tratamiento de los residuos generados en soluciones de proceso.



Capitulo 2 . Marco Teórico



MARCO TEÓRICO

2.1 Evolución de baterías de Ion Litio Manganeso

Tabla 2.1. Evolución de baterías de Ion Litio-Manganeso

1966	Las primeras células comerciales de Iones de Litio hechas con Óxido de Litio-Manganeso como material catódico fueron producidas por Moli Energy (14).
1975	Las baterías de Óxido de Litio Manganeso LiMnO_2 fueron comercializadas por la empresa Sanyo, inicialmente vendidas en calculadoras solares recargables (Sanyo, calculadora de batería de Litio modelo CS-8176L) (15).
1980	Una característica que influyó en el éxito de baterías de Ion Litio es la capacidad del Ion Litio de entrar en estructuras cristalinas de diversos materiales dando lugar a la inserción o intercalación de iones en materiales en capas. La intercalación de Iones de Litio en grafito, LiC_6 , ha permitido contar con ánodos de Litio seguros y la inserción de iones de Litio en Óxidos metálicos como V_2O_5 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , etc. introducida por John Goodenough (Mizushima, Jones et al. 1980) condujeron a la invención de la batería de Ion Litio comercializada por Sony a partir de 1991. Esta batería ha permitido un vertiginoso desarrollo de la electrónica móvil con dispositivos cada vez más pequeños, de mayor capacidad y velocidad de carga como teléfonos celulares, cámaras, tabletas, computadoras portátiles, herramientas eléctricas, etc. (16).
1983	Las baterías de Óxido de Litio-Manganeso se denominan comúnmente baterías de Manganato de Litio o baterías de Iones de Litio y Manganeso y a veces se denomina Li-Manganeso o espinela de Manganeso. La tecnología para este tipo de pilas se descubrió en el decenio de 1980, y la primera publicación sobre el tema apareció en el Boletín de Investigación de Materiales en 1983 (14).
1984	Los primeros trabajos sobre espinela LiMn_2O_4 fueron realizados por Thackeray et al. Donde el Mn es de bajo costo en comparación con el Co, y la estabilidad térmica del LiMn_2O_4 es mejor que la del LiCoO_2 . El problema es, sin embargo, la disolución del Mn en electrolitos a alta temperatura, no se resolvió hasta que Zhou et al. encontró una sal eficaz, LiFNFSI, que mejora la resiliencia (15).
2020	Científicos en Alemania estudian una batería de flujo de Manganeso que podría mejorar el potencial de dispositivos debido a que el Manganeso es abundante y barato con gran potencial para aplicaciones de batería de flujo; es digno de investigación en el marco de desarrollo de tecnologías sostenibles de almacenamiento de energía (17). La nueva batería Super LiS7 implementa la séptima generación de tecnología de baterías ternarias para el cátodo NCM o NCA de Phylion, basadas en Manganato de Litio, y que han sido desarrolladas para su implementación en bicicletas eléctricas, ofrece rendimiento superior a temperatura ambiente, rendimiento en el ciclado (vida útil) y elevada potencia de descarga a altas temperaturas. Al ajustar de forma flexible la fórmula de composición de cátodo, se puede aplicar a vehículos eléctricos ligeros de dos o tres ruedas, vehículos eléctricos destinados a particulares y al transporte colectivo, estaciones base para el almacenamiento estacionario de energía y soluciones de recarga para el tránsito ferroviario y marino (18).
2021	Uno de los más importantes emprendimientos son las baterías de estado sólido con un electrolito sólido a base de polímeros y alto nivel de energía específica, mayor estabilidad térmica, durabilidad, carga más rápida y eliminaría el elemento más inflamable de la batería. Además, permitiría el uso del metal Litio en el ánodo para almacenar hasta 10 veces más energía que los dispositivos actuales. Si las baterías llegarán al mercado en la segunda mitad de esta década, presentarían un gran salto en el rendimiento de la batería, extendiendo el rango de vehículos eléctricos hasta en un 50 %, y reduciendo tiempo de carga a 15 minutos. Según la AIE (The International Energy Agency), se están fabricando baterías de electrolito de estado sólido y ánodo de metal de Litio con densidades de 320 Wh/kg, y su mayor desafío es escalar su producción para ser comercialmente viables (19).

En la Tabla 2.1, se muestra la evolución de baterías de Ion Litio Manganeso desde los años 60's hasta nuestros días.

2.2 Evolución de tratamiento de los residuos de baterías de Ion Litio

En Europa, el EBRA (European Battery Recycling Association) es una asociación fundada en 1998 que promueve el desarrollo de recolección, tratamiento, clasificación y reciclado de pilas y baterías agotadas. La mayoría de sus miembros son las empresas recicladoras de pilas y baterías localizadas en diferentes países de la Unión Europea.

Tabla 2.2. Algunas Empresas Europeas de reciclado y tratamiento de pilas y baterías

Empresas	País	Tipos de pilas y baterías	Tecnología
Accurec GMBH (www.accurec.de)	Alemania	Baterías Ni-Cd, Ni-MH y pilas alcalinas.	Destilación al vacío.
Batrec Industrie AG (www.batrec.ch)	Suiza	Pilas y baterías primarias y secundarias, incluyendo baterías de Litio y pilas botón.	Pirometalúrgico.
Citron (www.citron.ch)	Francia	Pilas primarias de Litio, alcalinas y de Carbono/Zinc. Baterías Zinc/aire.	Pirometalúrgico.
Duclos Environnement (www.duclos-sa.com)	Francia	Pilas primarias, incluyendo pilas botón.	Destilación al vacío.
Erachem Comilog (www.erachem-eur.com)	Bélgica	Todo tipo de pilas y baterías primarias.	Hidrometalúrgico.
Euro Dieuze Industrie (www.sarpindustries.fr)	Francia	Pilas y baterías primarias y secundarias.	Hidrometalúrgico.
GyP Batteries (www.g-pbatt.co.uk)	Inglaterra	Todo tipo de pilas.	Hidrometalúrgico.
Pilagest S.L. (www.pilagest.es)	España	Pilas y baterías primarias y secundarias (excepto baterías de plomo), incluyendo pilas botón.	Hidrometalúrgico.
SNAM (www.snam.com)	Francia	Baterías Ni-Cd, Ni-MH, Ion-Litio.	Destilación.

Fuente: Instituto Nacional de Tecnología Industrial. Gestión de pilas y baterías eléctricas en Argentina.

En la Tabla 2.2, se mencionan algunas de las empresas europeas y el tipo de tecnología aplicada para el reciclado de diferentes pilas y baterías agotadas.

Los procesos de reciclaje de pilas y baterías fueron desarrollados para trabajar solamente un tipo específico, debido a que la contaminación de la chatarra puede causar daño al proceso e impedir la recuperación de los metales (20). Esto motivó la idea de efectuar una colecta selectiva de baterías, que tuvo su inicio a partir del año 2000; no obstante, los problemas para el reciclaje son actuales, pues falta estructura para la colecta, y pocas empresas se dedican a esta tarea (21), además en Costa Rica no existen planes intersectoriales para la implementación de esta herramienta.

Una de las funciones de la Asociación Europea del Reciclaje de Baterías es la realización de las estadísticas anuales sobre la cantidad de pilas y baterías usadas recicladas por los miembros desde el año 2000 hasta 2008, la cual queda recogida en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Cantidades de baterías recicladas por miembros de la EBRA en el período 2000-2008

		Año y n° de miembros de la EBRA								
Tipo de pila y batería usada	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	
Primarias										
(Zn-C, Alcalinas, Zn-aire)	5,431	7,588	10,722	15,530	20,230	21,797	26,927	26,940	26,553	
Ni-Cd (portátiles)	4,856	5,026		4,270						
(port. e ind.)	(port. e ind.)	(port. e ind.)	1,909	(port. e ind.)	3,519	2,303	2,412	2,688	2,870	
Ni-MH	190	323	229	353	457	647	596	611	904	
Li (primarias y secundarias)	78	286	205	295	367	1022	860	764	820	
Pilas Botón	13	15	38	55	67	76	70	75	163	
TOTAL	10,586	13,238	13,104	20,508	24,640	25,845	30,865	31,079	32,621	
Portátiles										
Ni-Cd			2,747		3,306	3,194	3,050	4,404	3,641	
(Industrial)										

Fuente: Congreso Nacional del Medio Ambiente. Posibilidades de tratamiento de residuos de pilas y baterías. Universidad de Murcia.

Tabla 2.4. Cantidades de baterías recicladas en toneladas por miembros de la EBRA en 2007 (en función de tipo de batería y país de origen)

	Baterías Primarias	Litio Primario	Portátil de Ni-Cd	Ni-MH	Ion-Litio	Pilas de botón	Total Baterías Portátiles	Ni-Cd Industrial
Austria	1205		110	16	15		1347	188
Bélgica	1635		163	24	13		1845	161
República Checa	43				1		44	498
Dinamarca			107	26	19		153	21
Finlandia			85	7	1		93	43
Francia	8990	143	414	138	74	21	9782	1033
Alemania	7415	94	787	50	107		8454	438
Grecia	329	3	8		1		341	36
Irlanda	190		3	1	16		210	11
Italia			49	24	9		81	352
Letonia	45				1		45	
Polonia			13	4	10		27	88
Portugal	379				1		380	
España	593		50	17	17	14	692	302
Suecia	325		167	86	1	4	583	172
Países Bajos	2065	28	324	25	50	21	2513	216
Reino Unido	356	32	145	86	40		659	476
Total UE 27 sin datos para Bulgaria y Rumania	23584	300	2430	503	380	60	27258	4068
Suiza	1526	6	110	35	8	15	1700	51
EE.UU				1	37		38	32
ROW	1830		148	72	33		2083	253
Total	26940	306	2688	611	458	75	31079	4404

Fuente: Congreso Nacional del Medio Ambiente. Posibilidades de tratamiento de residuos de pilas y baterías. Universidad de Murcia.

En la Tabla 2.3, se muestra el crecimiento anual de reciclaje de todos los tipos de pilas y baterías que se han tenido en cuenta excepto en el caso de las pilas portátiles de Ni-Cd que sufren a lo largo de los años una reducción debido a la toxicidad del cadmio, por lo que son sustituidas cada vez más por Ni-MH y Litio.

En la Tabla 2.4, se muestran cantidades de cada tipo de pilas y baterías recicladas por los miembros de la EBRA en 2007 en los países de la UE, en EE.UU, en Suiza y en el resto del mundo (ROW) (22).

En el caso de la Ciudad de Blumenau del estado de Santa Catarina en Brasil, las baterías recogidas de los puntos de colecta, son enviadas a la Central de Tratamientos de Residuos de Blumenau (CRTB), operada por la empresa Momento Engenharia Ambiental (MEA). El material tratado en la CRTB, provienen de los escasos programas de colecta selectiva y está compuesto por diferentes tipos de baterías portátiles, o sea, hay una mezcla de diversos productos con composición química, formas y pesos bastante distinta una de la otra (20). En la CRTB se emplea la técnica de macroencapsulamiento como mecanismo de estabilización de residuos peligrosos no compatibles desde el año 2000 (23). Dicha técnica consiste en encapsular las baterías dentro de estañones que son tapados con concreto, aislando el residuo del ambiente externo. Sin embargo, en la MEA existe la necesidad de mejorar el gerenciamiento de este residuo. Para eso, inicialmente las baterías deben ser separadas en Clases para su respectivo procesamiento, ya sea dentro de la empresa mediante tratamiento interno o bien, fuera de ella mediante rutas de logística reversa, para su debido reciclaje.

Desde el año 2008, la UE (Unión Europea) produce aproximadamente 160000 toneladas de baterías de consumo gastadas una fuente de residuos importante, estas baterías pierden recursos y metales importantes. Para conservar los recursos y minimizar la degradación medioambiental se introdujo la nueva Directiva de baterías a fin de reducir la amenaza que representan las baterías gastadas para la salud de las personas y para el medio ambiente. Los fabricantes son responsables de procesar los residuos de las baterías y deben asegurarse de que las baterías recogidas se traten y se reciclen mediante las mejores técnicas disponibles.

Las baterías de Ion Litio representan una amenaza especial, debido a que contienen un alto porcentaje de metales pesados peligrosos. De las 4000 toneladas de baterías de Ion-litio consumidas que se recogieron en 2005, 1100 eran metales pesados y más de 200 eran electrolitos tóxicos. La empresa francesa Société Nouvelle d’Affinage des Métaux (SNAM), en colaboración con la empresa con sede en Bélgica Floridienne Chimie, crearon el proyecto

ReLionBat para desarrollar una técnica que permitiera reciclar este tipo de baterías. Mediante este proyecto, SNAM construyó una instalación piloto con una línea de procesamiento para transportar, clasificar, romper, aplicar un tratamiento térmico y prensar las baterías de Ion-Litio gastadas. El proyecto desarrolló un tratamiento pirolítico eficiente, que se basa en calentar las baterías recogidas para poder separar los elementos constituyentes (Cobre, Hierro y compuestos pequeños) machacándolas y filtrándolas. Los compuestos pequeños se tratan químicamente para extraer el Cobalto y el Níquel, que se venden a los fabricantes para su reutilización. Este proceso permite reciclar hasta un 60% de los componentes de las baterías. SNAM estima que una unidad ReLionBat de 1000 toneladas podría recuperar de 550 a 600 toneladas de metales adecuados para su reutilización, lo cual ayudaría a preservar los recursos naturales y el medio ambiente. Asimismo, se reduciría la cantidad de residuos de baterías destinados al vertedero (24).

Así mismo en Canadá desde el año 2016, existe una empresa Líder llamada Li-Cycle, la cual se dedica a la recuperación de recursos de baterías de Iones de Litio y es el reciclador de baterías más grande de América del Norte. En esta empresa utilizan una solución hidrometalúrgica para reciclar baterías, el cual es un proceso químico húmedo, a baja temperatura con un riesgo mínimo. El primer paso es reducir mecánicamente el tamaño de baterías para convertirlo en un producto inerte, no peligroso. Este proceso no tiene riesgo de incendio y puede separar de forma segura el electrodo del resto de la batería. Desde allí, se separa el ánodo y el cátodo (el polvo del cátodo se conoce como "masa negra" y contiene la mayoría de los metales valiosos dentro de la batería). El material separado se somete luego a un proceso químico mediante el cual se recupera Litio, Cobalto, Níquel, Manganeseo, Cobre, Acero y Grafito. Hasta la fecha, se han validado recuperaciones de 80-100% de todos los materiales, y esas tasas de recuperación son las que hacen que ese proceso sea económicamente viable a escala comercial (25).

2.3 Evolución de procesos de tratamiento hidrometalúrgicos para la separación de Manganeseo

Desde 1999 se han desarrollado numerosos procesos para extraer los metales contenidos en los nódulos de Manganeseo dispuestos en los fondos marinos (minería submarina). Estos desarrollos han sido realizados desde escala de laboratorio hasta piloto. Una dificultad para realizar pruebas demostrativas a mayor escala es la obtención de cantidades significativas de muestras (26).

Entre las principales empresas o consorcios que en el pasado han desarrollado procesos están: Kennecott Copper Corporation, INCO, Deep-Sea Ventures y Metalurgie Hoboken Overpelt. También lo han hecho organizaciones, como el National Metallurgical Laboratory, el Regional Research Laboratory y la Hindustrian Zinc Limited de la India.

Los procesos puramente Hidrometalúrgicos son:

Proceso Cuprion: Lixiviación amoniacal reductora con Monóxido de Carbono, seguida de extracción por solventes y electroobtención. En este proceso, la lixiviación de los nódulos se realiza en solución amoniacal en presencia de Iones cuprosos. Los Iones cuprosos que forman complejos de aminas, actúan como agentes reductores y reducen el Dióxido de Manganeso en los nódulos, liberando Cu, Ni y Co en solución, mientras que los Iones de Manganeso precipitan como carbonato insoluble. El complejo de aminas cuprosas se oxida a un estado cúprico, que es nuevamente convertido al estado cuproso mediante la introducción de Monóxido de Carbono en el reactor de lixiviación.

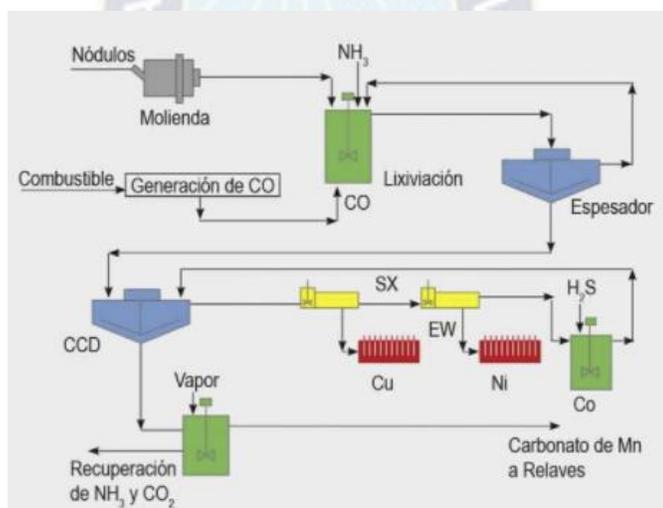


Figura 2.1. Proceso Cuprion

Álvarez, G. U. (2019). Minería Submarina: La metalurgia extractiva de los nódulos de Manganeso . Minería Chilena .

Lixiviación amoniacal reductora con Dióxido de Azufre, seguida de extracción por solventes y electroobtención.

Lixiviación con Ácido Clorhídrico, seguida de extracción por solventes y electroobtención.

Lixiviación a presión con Oxígeno y Ácido Sulfúrico, seguida de extracción por solventes y electroobtención.

Se ha estudiado extensamente la adsorción selectiva de Litio contenido en salmueras (300-1000 ppm) y agua de mar (0,125 ppm) utilizando adsorbentes como MnO_2 , TiO_2 , Hidróxido de Aluminio, etc. La captación de Litio en estos sistemas depende de la intercalación de Iones Litio en redes no estequiométricas de estos óxidos con una capacidad que varía con el tipo de adsorbentes en 3-35 mg/g. Cuando se extrae de soluciones ricas en Iones Litio como las salmueras ($> 5 \text{ mg/L}$) se pueden lograr captaciones de $> 20 \text{ mg/g}$ (27).

El Óxido de Manganeseo se ha estudiado como adsorbente en variadas matrices como tamices iónicos de MnO_x con posterior recuperación de litio por lixiviación con ácido para dar por ejemplo $\text{Li}_{0.15}\text{H}_{0.76}\text{Mg}_{0.40}\text{Mn}^{\text{III}}_{0.08}\text{Mn}^{\text{IV}}_{1.59} \text{O}_4$. El óxido de estructura cúbica espinela λ - MnO_2 puede incorporar 38 mg/g para dar LiMn_2O_4 por intercalación en la red cúbica. Esta alternativa ha sido evaluada por investigadores coreanos en Uyuni (Bolivia), sin embargo, la estabilidad del óxido en columnas de lixiviado no fue suficiente para el proceso en escala industrial.

2.4 Baterías de Ion Litio

Presentan un diseño que consiste en empleo de electrodos constituídos por materiales capaces de intercalar y desintercalar Iones de Litio como se muestra en la figura 2.2. El motivo por el cual se han convertido en sistemas de más amplio y eficaz uso, se debe a comportamiento de reversibilidad que se presenta durante procesos de carga y descarga (28).

En la Figura 2.2, se muestran los descubrimientos importantes que dieron forma a baterías de Iones de Litio modernas. El desarrollo (a) materiales de ánodos, incluidos metal de Litio, Petróleo, Coque y Grafito, (b) electrolitos con el disolvente Carbonato de Propileno (PC), mezcla de Carbonato de Etileno (EC) y al menos Carbonato lineal seleccionados de Carbonato de Dimetilo (DMC), Carbonato de Dietilo (DEC), Carbonato de Metilo de Etilo (EMC) y muchos aditivos, (c) materiales de cátodo que incluyen materiales de conversión, materiales de intercalación Disulfuro de Titanio (TiS_2) y Óxido de Cobalto de Litio (LiCoO_2) (29).

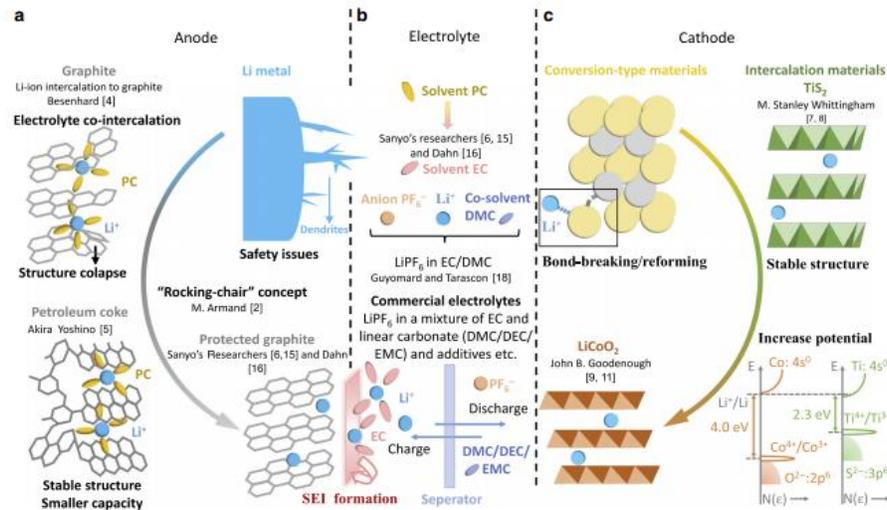


Figura 2.2. Materiales de baterías de Iones de Litio Modernas

Jing Xie and Yi-Chun Lu . (2020). A retrospective on lithium-ion batteries . Nature communications , 4.

En su diseño más típico, una LIB consiste en diferentes elementos como se muestra en la Figura 2.3, tales como: un electrodo negativo compuesto de Grafito, un electrodo positivo en base a un Óxido de metales de transición, como lo son LiCoO_2 y LiNiO_2 , o mezclas de ellos, e.g. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ y una membrana permeable la cual separa electrodos y que se encuentra empapada con un electrolito, correspondiente a una mezcla de carbonatos orgánicos como solventes y una sal conductora, como LiPF_6 . Finalmente, al costado de cada electrodo se encuentra un colector de corriente, el cual corresponde a una lámina de Cobre, en el caso de colector en el costado del ánodo, y una lámina de Aluminio, en el caso de colector al costado del cátodo.

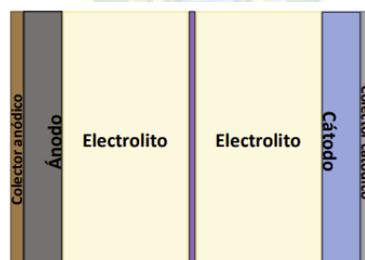


Figura 2.3. Esquema simplificado de una LIB

En la Figura 2.4, se muestra la composición en masa de una LIB estándar, donde se puede apreciar que un 30% de la masa de batería corresponde al cátodo, seguido por contenedor con 29%, ánodo con 16%, electrolito y colector anódico con 8%, colector catódico con 5% y separador con 4%.

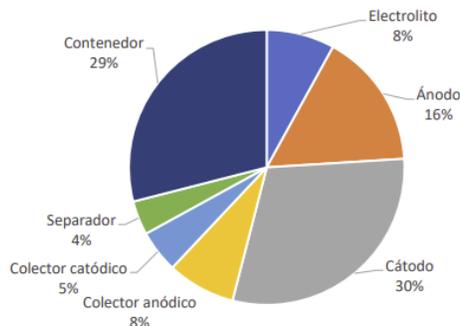


Figura 2.4. Composición en masa (%p/p) de una LIB

Diekman, Jan, Steffen, Sander, Sellin, Guido, Petermann, Matthias y kwade, Arno. (2018). Recycling of Lithium-Ion Batteries.

2.4.1 Componentes de baterías de Ion Litio

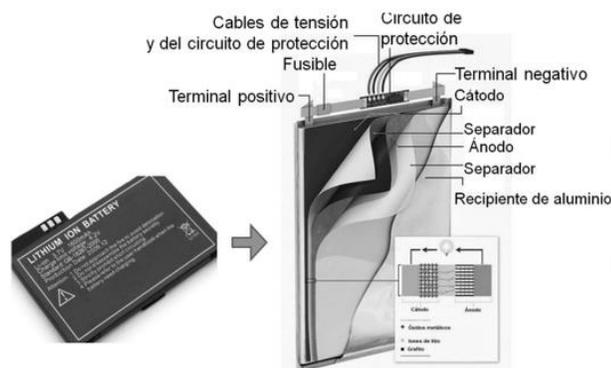


Figura 2.5. Sección transversal de batería Ion Litio

(Ariel Slipak, Martín Kazimierski and Martina Gamba, 2019)

En la Figura 2.5, se muestra la sección transversal de una batería de Ion Litio donde se encuentran cables de tensión y del circuito de protección, fusible, terminal positivo, terminal negativo, cátodo, separador, ánodo y recipiente de Aluminio.

Tabla 2.5. Componentes de baterías de Ion Litio

Electrolito líquido	Desempeña el papel de transferir carga entre cátodo y ánodo en la batería esencial para la capacidad específica de batería, rango de temperatura de funcionamiento, eficiencia de ciclo y rendimiento de seguridad, principalmente consiste en disolventes orgánicos de alta pureza y sales de Litio electrolíticas. En la actualidad, las sales de electrolitos de baterías de Iones de Litio más utilizadas son LiPF ₆ , LiBF ₄ , LiCF ₃ SO ₃ , Li (SO ₂ CF ₃) ₂ (30). En las baterías comerciales, los principales disolventes orgánicos son: Carbonato de Propileno (PC), Carbonato de vinilo (EC), Carbonato de Dimetilo (DMC), Carbonato de Dietilo (DEC) y Carbonato de Metil Etilo (EMC) (30),(31). Actualmente, la mayoría de electrolitos que se utilizan en baterías comerciales de Iones de Litio son mezclas de varios carbonatos, como Carbonato de Dimetilo (DMC) o Carbonato de Metil Etilo (EMC) (30).
Ánodo	El material más utilizado como ánodo de LIBs corresponde a Grafito. En 1995, el Grafito correspondía a 50% de mercado de ánodos para LIBs, con carburo duro (Carbono no grafitizable) representando otro 50%. Sin embargo, el Grafito se ha vuelto más popular como ánodo de LIBs, llegando a ocupar cerca de un 100% de mercado en 2010 (32). A pesar del amplio uso de Grafito como ánodo de LIBs, su capacidad de descarga máxima es de 372 mAhg ⁻¹ , significativamente menor a la de Litio metálico (3,860 mAhg ⁻¹). Se espera que para el año 2030 los ánodos de LIBs sean de Litio metálico (33). La función principal de ánodo en LIBs es aumentar concentración de Iones de Litio en electrolito durante proceso de descarga (oxidación de Litio), y disminuir concentración en proceso de carga de batería (reducción de Litio), de acuerdo a la siguiente ecuación (1):
<p>Carga</p> $xLi^+ + xe^- + C_n \rightleftharpoons Li_xC_n \quad (1)$ <p>Descarga</p>	
Cátodo	La función principal de cátodo en una LIB corresponde a reacción de reducción de Litio metálico durante la descarga de batería, y proceso contrario durante carga. El material utilizado como cátodo en LIBs corresponde al Óxido metálico LiCoO ₂ . La semirreacción asociada a cátodo de este compuesto está representada por ecuación (2):
<p>Descarga</p> $Li_{1-x}CoO_2 + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons LiCoO_2 \quad (2)$ <p>Carga</p>	
Colector	Los colectores corresponden a láminas puras de aluminio, en el caso de colector catódico, y de cobre, en el caso de colector anódico. Su principal función es cerrar el circuito que representa la batería, permitiendo el paso de electrones.
Separador	Para evitar cortocircuitos se utiliza un separador para separar el cátodo y el ánodo en la mejora de rendimiento general de la batería. El rendimiento determina la estructura de la interfaz y la resistencia interna de la batería debido a que afecta directamente la capacidad, el ciclo y el rendimiento de seguridad de la batería. Los separadores más utilizados en la actualidad son los materiales a base de poliolefinas como el Polietileno (PE) y el Polipropileno (PP) con un costo aceptable, una estructura de poros adecuada, una excelente resistencia mecánica y buenas propiedades de protección contra el sobrecalentamiento (34). Las películas porosas contienen dos o más materiales y tienen buenas propiedades mecánicas hasta 165°C, al atravesar la membrana de poliolefina, el proceso de migración de los Iones de Litio se ha deteriorado, lo que afecta a la eficiencia energética electroquímica de la batería, se han probado varios métodos de modificación de la superficie, como tratamiento con plasma, polimerización por injerto, recubrimiento e infiltración por inmersión de electrolitos de polímero en gel para mejorar la estabilidad térmica de las membranas de poliolefinas comerciales (35),(36).

En la Tabla 2.5, se muestran los componentes de baterías de Ion Litio como: Electrolito líquido (que desempeña el papel de transferir carga entre cátodo y ánodo en la batería esencial para la capacidad específica de batería); ánodo (que corresponde a grafito, tiene como función principal aumentar concentración de Iones de Litio en electrolito durante proceso de descarga -oxidación de Litio y disminuir concentración en proceso de carga de batería-reducción de Litio); cátodo (el material utilizado es Óxido metálico LiCoO_2 , su función principal corresponde a reacción de reducción de Litio metálico durante la descarga de batería, y proceso contrario durante carga); colector (tiene como función principal cerrar el circuito que representa la batería, permitiendo el paso de electrones) y separador (se usa para separar el cátodo y el ánodo en la mejora de rendimiento general de la batería y evitar cortocircuito).

2.4.2 Funcionamiento electroquímico de baterías de ion litio

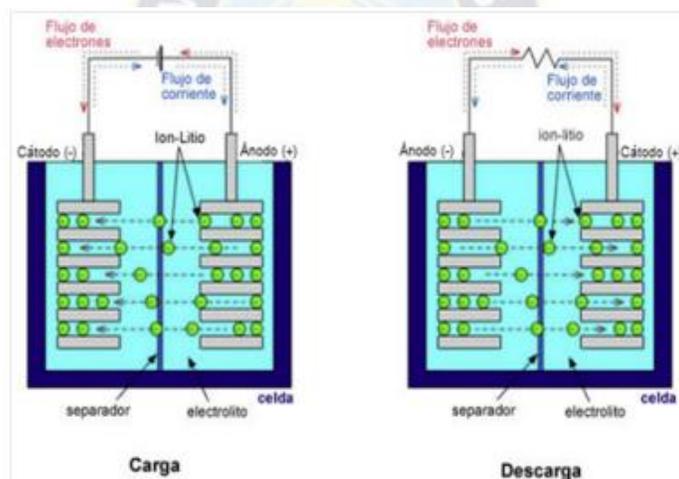


Figura 2.6. Mecanismo de carga y descarga de una batería de Iones de Litio

Slím, Fundación Carlos. (2020). Almacenamiento de energías renovables en baterías. Capacítate para el empleo.

En la Figura 2.6, se muestra el mecanismo de carga y descarga de una batería de Iones de Litio. Las baterías se alimentan de energía eléctrica que mediante reacciones químicas de reducción-oxidación (redox), forman sustancias en las que se pierden y ganan electrones para posteriormente volver a producir energía eléctrica.

El almacenamiento de energías renovables en baterías es el más desarrollado para su uso local con sistemas de producción de energía renovable (37).

Tabla 2.6. Proceso de carga y descarga de baterías de Ion Litio

Proceso de carga	Proceso de descarga
Los Iones de Litio se mueven del electrodo positivo (cátodo) y fluyen hacia electrodo negativo (ánodo) y se fijan en el carbono.	Se produce cuando iones fluyen de regreso hacia el cátodo LiCoO_2 a partir de Carbono.
El desplazamiento de Iones de Litio se da a través de electrolito, que es medio orgánico en la tecnología actual, de composición líquida que proporciona vías conductoras para movimiento de los iones (38), (39). El separador es una fina membrana porosa que permite transferencia de Iones de Litio a tiempo que evita contacto físico de electrodos evitando cortocircuitos (40). El movimiento de Iones de Litio ocurre a un voltaje bastante alto, por lo que cada celda produce 3,7 voltios (mucho mayor que el voltaje de 1,5V de una pila alcalina AA, lo cual ayuda a que las baterías de Iones de Litio sean más compactas).	

En la Tabla 2.6, se muestra el proceso de carga y descarga de baterías de Ion Litio. Cuando se conecta la batería, los iones de litio se mueven desde el ánodo hasta el cátodo a través de un electrolito, dando lugar a la diferencia de potencial que produce la corriente. Cuando se carga la batería, los iones de litio vuelven al ánodo.

2.4.3 Ventajas y desventajas de baterías de Ion Litio

Tabla 2.7. Ventajas y desventajas de baterías de Ion Litio

Ventajas	Desventajas
Alta densidad de energía específica.	Alto costo.
Densidad de alta potencia.	Riesgos de seguridad como fuga térmica e incendio.
Sin efecto memoria, por lo que no requieren de mantenimiento.	Opciones y tasas de reciclaje deficientes.
Baja tasa de auto descarga. Algunas baterías pueden almacenarse hasta 1 año sin necesidad de recargarse antes del uso.	Las altas temperaturas tienen un efecto adverso en la capacidad/ ciclo de vida.
Ampliamente disponible para muchos dispositivos y aplicaciones.	Son frágiles y requieren de un circuito de protección que controle el voltaje y la temperatura para evitar daños a la batería.
Alto voltaje de celda.	Envejecen rápidamente, debido a que su rendimiento se reduce notablemente después de un año.

Fuente: Cavanagh K, et al., Electrical energy storage: technology overview and applications. CSIRO, Australia. EP154168, 2015.

En la Tabla 2.7, se muestran ventajas y desventajas de baterías de Ion Litio, resaltando que las baterías no necesitan de mantenimiento para que tengan ciclos largos y vida útil prolongada. Como desventaja se tiene la degradación de baterías cuando éstas se exponen a altas temperaturas y a alto voltaje.

2.5 El manganeso en baterías de Ion Litio

Los componentes principales de Óxido de Litio y Manganeso - LMO son el Óxido de Litio y Manganeso de espinela y el Óxido de Litio y Manganeso de estructura en capas. El modelo de Óxido de Manganeso de Litio con estructura de espinela pertenece al sistema cúbico, que es una especie de grupo espacial $Fd3m$. En la actualidad, el material de cátodo de Óxido de Manganeso de Litio de alta capacidad tiene una estructura razonable. Los Iones de Litio se pueden desprender fácil y reversiblemente de la celosía de espinela, porque la estructura es relativamente segura, no hay riesgo de colapso estructural y la seguridad del producto está garantizada (41).

1. La estructura en capas LiMnO_2 tiene una capacidad teórica de $285 \text{ [mA}\cdot\text{h/g]}$ y una plataforma de voltaje de 4V . La estructura en capas es difícil de sintetizar y es inestable. Es fácil generar la estructura de espinela LiMn_2O_4 , lo que conduce a la disminución de la plataforma de voltaje, la estabilidad deficiente y la disminución irreversible de la capacidad. Las espinelas responden a la fórmula $(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$, donde M es un metal que se encuentra con dos estados de oxidación diferentes. En la espinela de Manganeso ($\text{LiMn}_2\text{O}_4 \equiv \text{LiMnO}_2\cdot\text{MnO}_2$), la más utilizada posee estados de oxidación $+3$ y $+4$. Estructura que consiste en un entramado de octaedros con estequiometría Mn_2O_4 , en la que el espacio intersticial interconectado permite una rápida difusión tridimensional de Litio, como se aprecia en la Figura 2.7. La capacidad real de una buena espinela de Manganeso está comprendida entre 120 y 140 mAhg^{-1} (42).

2. La espinela LiMn_2O_4 de alta presión tiene una capacidad teórica de $148 \text{ [mA}\cdot\text{h/g]}$ y una plataforma de voltaje de $4,15\text{V}$. Su rendimiento a alta temperatura es deficiente y la capacidad tendrá una atenuación importante por encima de los 55°C . Es fácil producir la estructura de espinela LiMn_2O_4 , lo que conduce a una disminución de la plataforma de voltaje, poca estabilidad, atenuación de capacidad irreversible, etc. Este es el Óxido de Manganeso de Litio que se usa actualmente en la industria. Debido a la baja toxicidad de Manganeso y abundancia que presenta este elemento en la corteza terrestre, la espinela de Litio Manganeso se ha proporcionado como un candidato de bajo costo y ambientalmente amigable para construcción de materiales catódicos. El LiMnO_2 por su menor costo y baja toxicidad se convirtió en candidato a material catódico como LiCoO_2 . No obstante, debido a producción en masa es más complejo y posee capacidad de descarga menor a la reportada por Óxido de Cobalto y Litio. Siendo un Óxido laminar con estructura análoga a la representada por el LiCoO_2 (43). La arquitectura de este cátodo forma estructura de espinela tridimensional que mejora flujo de iones en el electrodo, que da como resultado una menor resistencia interna y mejor manejo de

corriente. Una ventaja adicional de espinela es la alta estabilidad térmica y seguridad mejorada, pero el ciclo y la vida útil son limitados. El LiMn_2O_4 tiene una capacidad que es aproximadamente un tercio más bajo que el LiCoO_2 , pero la flexibilidad de diseño permite a los ingenieros rediseñar para mejorar vida útil (44). La celda de Manganese de Litio proporciona voltaje nominal más alto que las químicas basadas en Cobalto y mejoras en vida útil de batería, pero la densidad de energía es aproximadamente 20% menor. Además, estas poseen mayor estabilidad que la tecnología basada en Cobalto y por tanto son más seguras. El Manganese, a diferencia de Cobalto, es un material de cátodo seguro y más benigno para el medioambiente, además de ser más barato y más abundante (45).

3. Spinel LiMn_2O_4 tiene depresión eléctrica de 3V, baja capacidad y mala circulación. Se está estudiando cómo evitar estos problemas.

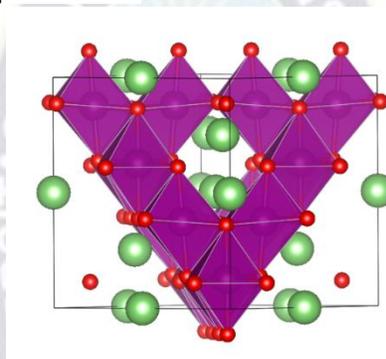


Figura 2.7. Diagrama de estructura de Óxido de Litio y Manganese de espinela

2.6 El Manganese en Bolivia

Existen indicios de presencia de Manganese en localidades de: Apalupe, Copacabana, Charaque, Cotani, Mutún y Corocoro. De todos estos el más importante es el de Mutún.

Según el Plan Sectorial de Desarrollo Integral Minero Metalúrgico 2016-2020, el potencial estimado en Mutún es de 10000 Tn de Manganese, sin embargo, es necesario que el Estado realice perforaciones para confirmar esta reserva. En el caso de que Bolivia no produzca Manganese, será necesario importarlo (46), como se aprecia en la Figura 2.8.



Figura 2.8. Estrategia de importación de manganeso (cifras en Miles de Toneladas)
Montenegro, I. J. (2019-2030). Plan Nacional Maestro - Desarrollo de la cadena ampliada de Industrialización de los Recursos Evaporíticos. YLB Corporación, 100.

Tabla 2.8. Estrategia de importación de Manganeso (cifras en Miles de Toneladas métricas)

País	Producción 2020	Reservas
China	31.669,2	54,000
Sudáfrica	16.020,4	230,000
Australia	6.025,1	99,000
Gabón	5.803	65,000
Ucrania	1.946	340,000
Ghana	1.875,2	13,000
India	1.725,2	33,000
Costa de Marfil	1.348,8	Sin información
Malasia	864,1	Sin información
Kazajistán	757,9	5,000

Fuente: Publicado por Statista Research Department en el año 2021, en cooperación con World Bureau of Metal Statistics.

En la Tabla 2.8, se muestra la estrategia de importación con los principales productores de Manganeso en 2020. Durante ese año, China fue el mayor productor de Manganeso con 31,7 millones de toneladas, seguido por Sudáfrica y Australia.

2.7 RLIBs

A luz del creciente uso de baterías de Iones de Litio, la creciente conciencia de protección de medio ambiente, el uso de materias primas (elementos) valiosos para producción de baterías y recursos limitados de materias primas aplicadas en este tipo de batería, generan la necesidad de una aplicación altamente rentable como el proceso de reciclaje de baterías de Iones de Litio. Se ha realizado el pretratamiento de baterías de reciclaje dirigido a remoción de ciertos materiales peligrosos y separación de componentes individuales de batería, a la mayor medida posible. Durante la segunda fase de reciclaje, tiene lugar el proceso principal para separación de materiales de cargador de batería y proceso de descomposición. En el reciclaje final (profundo), el proceso se centra en extracción de valiosos metales (por ejemplo, los elementos Manganeseo y Níquel), que se pueden utilizar para fabricar pilas nuevas y otros productos que contienen estos valiosos materiales. Después de llevado a cabo tres fases de reciclaje de Iones de Litio de baterías se han obtenido principalmente metales como Cobre, Aluminio, Hierro, Cobalto, Litio, Níquel, Manganeseo, Carbono y diversos plásticos. Generalmente metales como Hierro, Aluminio y Cobre son obtenidos de forma pura, elemental, mientras que Cobalto, Níquel, Litio y Manganeseo se obtienen en formas de diferentes compuestos CoSO_4 , CoCO_3 , CoC_2O_4 , Co_3O_4 , LiCoO_2 , Li_2CO_3 y LiMnO_2 (47), como se aprecia en la Figura 2.9.

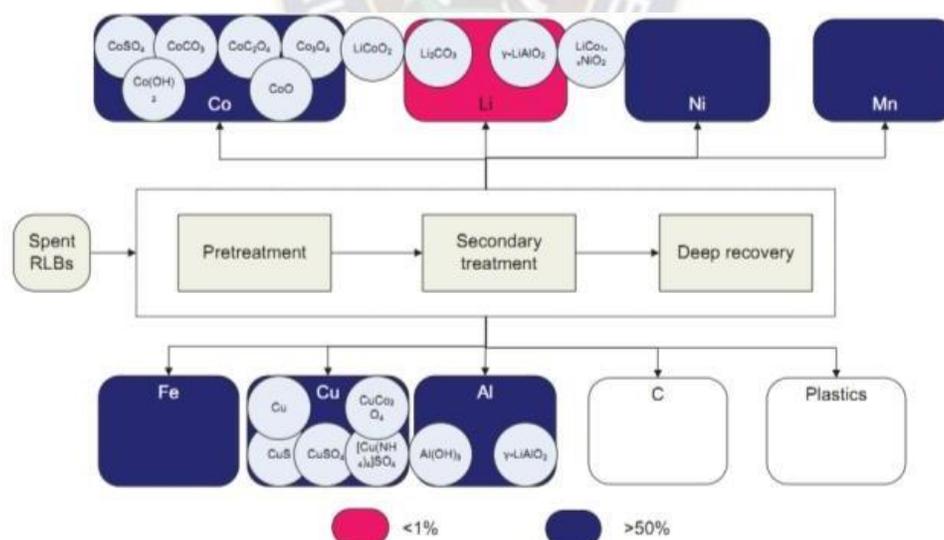


Figura 2.9. Proceso completo de reciclaje de residuos de baterías de Iones de Litio

Debido al incremento de las baterías de Ion-Li especialmente en los sectores de automoción y almacenamiento de energía, y teniendo en cuenta que la vida útil de baterías es de

aproximadamente 3 años, el crecimiento de su uso lleva a un elevado número de residuos. Es importante resolver esta cuestión por dos motivos:

- ✓ La disposición de los materiales de las baterías en rellenos sanitarios resulta perjudicial para el ambiente y para la salud debido a la presencia de elementos o compuestos inflamables y tóxicos.
- ✓ La obtención de materias primas para fabricación de las mismas implica el consumo de recursos naturales no renovables y de alto costo económico. Los metales lixiviados de los LIB pueden exhibir diversos grados de toxicidad para los humanos, atacar diferentes órganos y tener diferentes mecanismos de acción. El Litio se dirige principalmente al sistema nervioso central y el Cobalto es potencialmente cancerígeno para los humanos. Por otro lado, Cobre, Hierro y Níquel han sido implicados en la generación de especies reactivas de oxígeno, que se sabe que causan daño al ADN

Plantear la recuperación de metales de LIBs es una actividad no sólo beneficiosa para el medio ambiente sino también un potencial negocio (48).

2.8 Material catódico de RLIBs

El Material catódico de Ion Litio típico es un compuesto de intercalación de capas, generalmente un Óxido de metal. Una lista de cátodos comunes se presenta en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9. Algunos cátodos de Litio común que muestra gama de ciclismo, voltaje medio de capacidad teórica específica (Li/LiTMO₂), y densidad de energía teórica (49).

Cátodos	Rango de Ciclismo	Potencial Promedio (V)	Capacidad (m*Ah/g)	Densidad de Energía (Wh/kg)
Li _x Mn ₂ O ₄	1,0≤x≤2,0	3,0	143	428
Li _x CoO ₂	0,5≤x≤1,0	4,0	137	548
Li _x NiO ₂	0,5≤x≤1,0	3,8	137	521
Li _x Ni _{1-y} Co _y O ₂	0,4≤x≤1,0	3,9	164	640
Li _x VO ₂	0,7≤x≤1,0	3,6	89	320
Li _x FePO ₄	0,0≤x≤1,0	3,5	170	595

Fuente: Síntesis y caracterización de materiales en el sistema LiCo_{1-x}M_xO₂ de interés como material catódico en baterías de Ion-Litio. Universidad Mayor de San Andrés.

En la Tabla 2.9, se muestra el rango de ciclismo de algunos cátodos de Litio. Para el cátodo Li_x Mn₂O₄ se tiene un rango de 1,0≤x≤2,0, con voltaje de 3,0V.

En la Figura 2.10, se muestra la estructura cristalina de LiMn_2O_4 . Tiene una estructura de celda tipo espinela, 3-D tridimensional formado.

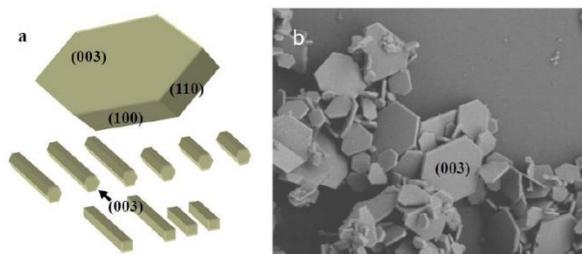


Figura 2.10. a) Esquema electroquímicamente desfavorecido (placa) y favorecido (varilla), morfologías de capas LiMnO_2 . b) Morfología de LiCoO_2 sintetizado por un método hidrotérmico.

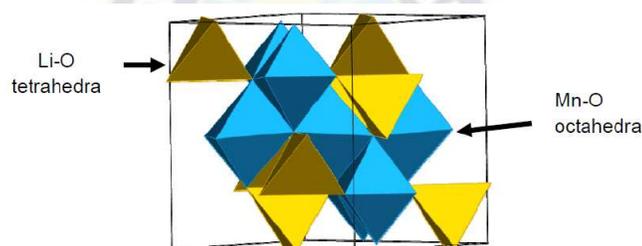


Figura 2.11. Estructura de LiMn_2O_4

La cara (003) de una partícula hexagonal está marcada por el borde de intercambio de Mn-O octaédrico. El Litio se encuentra en sitios intersticiales tetraédricos. Debido a que tiene un cúbico (grupo espacial $Fd-3m$) de celda, difusión de Litio en este material es a través de los canales 3-D y por lo tanto es isotrópica. Esta difusión en 3-D se espera que sea más capaz en materia de ciclismo de alta velocidad que en el tipo 2-D. Sin embargo, este material presenta algunos problemas en ciclismo. En primer lugar, es la disolución de Manganese en el electrolito. Esto tiene un gran efecto sobre ciclabilidad, especialmente a temperaturas elevadas (50°C) (50), (51). La capacidad teórica de LiMn_2O_4 es solo de $120 \text{ m}^*\text{Ah/g}$, por debajo de los compuestos en capas. Esto es porque la reacción de litio con LiMn_2O_4 para formar $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ está asociada con la distorsión efecto Jahn-Teller de Mn^{3+} y esta reacción no puede ser utilizada en una batería de Ion Litio. Debido a este problema, la capacidad práctica de LiMn_2O_4 es solo $110 \text{ m}^*\text{Ah/g}$, puesto que se añaden dopantes para evitar distorsión Jahn-Teller que ocurre en descarga profunda (52), (53), (54).

Tabla 2.10. Riesgos potenciales para el medio ambiente de materiales de cátodos usados

Material del cátodo	Riesgos Potenciales
LiCoO ₂	La degradación de material de cátodo LiCoO ₂ ocurrirá si reacciona con agua, oxidante y ácido. Bajo reacciones rigurosas, el material de cátodo LiCoO ₂ se transformará en Óxidos de Cobalto o Litio con alta toxicidad.
LiMn ₂ O ₄	La descomposición térmica de LiMn ₂ O ₄ generará una gran cantidad de Oxígeno y también se puede generar gas tóxico cuando LiMn ₂ O ₄ interactúa con reductores y disolventes orgánicos.
LiNiO ₂	La descomposición térmica de LiNiO ₂ generará Oxígeno, Óxido de Níquel y Óxido de Litio.
LiFePO ₄	La alta energía de entrada en procesamiento industrial generará cargas ambientales.

Fuente: Reciclaje de baterías de Iones de Litio gastadas. Métodos de procesamiento e impactos ambientales.

En la Tabla 2.10, se muestra el tipo de material de cátodo y riesgos potenciales que pueden generar gases tóxicos si el material de cátodo se trata de manera inadecuada. La alta energía de entrada para la producción de materiales también genera cargas medioambientales.

2.9 Procesos de tratamiento hidrometalúrgicos para separación de Manganeso

2.9.1 Recuperación de Manganeso de baterías de Ion Litio

Los procesos para la recuperación de Manganeso de baterías de Ion Litio son variados, basados en un proceso pirometalúrgico, proceso hidrometalúrgico, proceso biometalúrgico y proceso electroquímico.

2.9.1.1 Proceso Pirometalúrgico

Este proceso metalúrgico incluye fundición y tostado. Implica calentar en un horno a temperatura por encima de 1500°C para convertir residuos en forma que pueda refinarse. El óxido (residuo) se calienta con agente reductor como Carbono en forma de coque o Carbón, el Oxígeno de metal se combina con Carbono y se elimina como gas Dióxido de Carbono. El material de desecho en la parte no metálica se llama ganga. Se elimina mediante un fundente que cuando se calienta, se combina con el para formar masa fundida llamada escoria. Siendo más ligero que el metal, la escoria flota sobre el y se puede desnatar o extraer (55).

2.9.1.2 Proceso Hidrometalúrgico

✓ Descarga

Realizada la selección de marcas de baterías, se procede a realizar descarga preventiva, que consiste en una inmersión de celdas en una solución de NaCl 5% p/v, durante 5 días (56). No todas las unidades recolectadas se encuentran descargadas por completo, por este motivo se realiza una descarga preventiva, ya que las unidades deben ser desmanteladas y de no realizarse la descarga podrían generarse explosiones, sobrecalentamientos o ignición.

✓ Desmantelamiento manual

Este proceso se realiza porque en el cátodo se encuentra Manganeseo (material de interés para esta investigación). En estas baterías, el ánodo consiste de una lámina de Cobre recubierta con Carbono como conductor, un aglutinante y un electrolito, y el cátodo de una lámina de Aluminio recubierta con material catódico como conductor, un aglutinante y sal de Fluoruro (57). Además de un separador de ánodo y cátodo, encargado de evitar los corto circuitos; el recubrimiento plástico que mantiene ánodo, cátodo y separador en su lugar; la carcasa metálica, y el autoadhesivo muestra la marca, referencia y características de la batería.

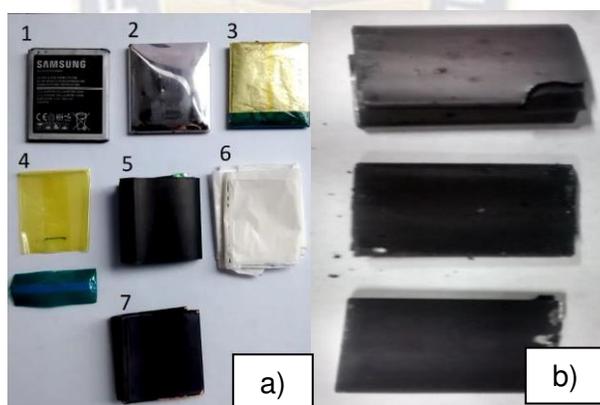


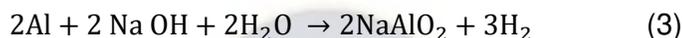
Figura 2.12. a) Desmantelamiento batería Ion Litio referencia 11CP6/57/61. (1) Batería completa, (2) Batería sin el autoadhesivo negro, se ve el contenedor metálico que protege a la estructura de la batería, (3) Batería sin la protección metálica, es la estructura de la batería unida por un recubrimiento plástico, (4) Recubrimiento plástico, (5) Ánodo, (6) Separador de ánodo y cátodo, (7) Cátodo. b) Material catódico intacto

En la Figura 2.12, se muestra el aspecto de cátodos separados del resto de componentes una vez culminado el desmantelamiento. Hacia los bordes es posible identificar el color de lámina o foil de Aluminio sobre la que reposa el material catódico. En estos cátodos, se identificó un

olor fuerte asociado con un disolvente orgánico usado como electrolito (57), que hace que todos los componentes, incluidos los cátodos, queden impregnados con este olor característico.

✓ **Recolección de material catódico**

Se realiza la separación de la lámina de aluminio en la que se encuentra adherido el cátodo en solución de Hidróxido de Sodio al 5% en peso; llevándose a cabo la reacción presentada en la ecuación 3:



Donde el Aluminio reacciona con el Hidróxido de Sodio, formando Aluminato de Sodio, separándose del cátodo. El cátodo es puesto en la solución durante 2 horas, y culminado ese tiempo, se deja sedimentar el material activo del cátodo durante un periodo de 2 horas, posteriormente se procede con la extracción manual del sólido y secado natural a temperatura ambiente (58).

✓ **Filtración**

Después de la obtención de material catódico, éste se lava con abundante agua destilada para eliminar los restos de Hidróxido de Sodio de la etapa anterior. Posteriormente el material catódico se recupera por filtración (58).

✓ **Secado**

El secado de material catódico obtenido después de la filtración se realiza en un secador de bandejas con entrada de aire caliente (el aire es calentado por una resistencia), con datos recolectados de temperatura de aire y tiempo se construye la curva de secado de material catódico (58).

Las ecuaciones a usar para construcción de curvas de secado son:

✓ **Humedad base seca:**

$$X_i = \frac{\text{masa}_{\text{húmeda}} - \text{masa}_{\text{seca}}}{\text{masa}_{\text{seca}}} \quad (4)$$

$$X_{\text{medio}} = \frac{X_i + X_{i+1}}{2} \quad (5)$$

✓ **Velocidad de secado:**

$$N_i = \frac{S_s}{\text{Área}} \left(\frac{\Delta X}{\Delta t} \right) \quad (6)$$

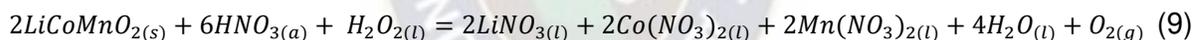
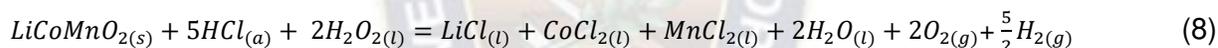
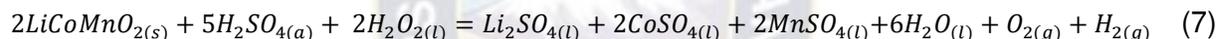
*Donde Ss es la masa de sólido seco.

✓ **Molido y Tamizado**

El molido se realiza en un mortero de capacidad de 1 kg de acero, el material catódico es tamizado donde se logra disminuir y homogeneizar tamaño de partícula. Visualmente se obtiene un polvo más fino de un diámetro de partícula de 106 micrómetros (58).

✓ **Lixiviación ácida**

Los ácidos fuertes utilizados en el experimento de lixiviación son principalmente soluciones de Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico. La fórmula de reacción se muestra como reacciones, y la velocidad de reacción se acelera añadiendo una solución de H₂O₂ (58).



2.9.1.3 Proceso Biometalúrgico

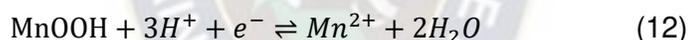
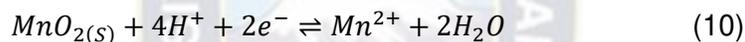
La necesidad de procesos que cumplan con una alta eficiencia, bajo costo y poco equipamiento ha incrementado en el último tiempo. La biometalúrgia es similar a la hidrometalurgia con la diferencia que los ácidos orgánicos e inorgánicos provienen de microorganismos. Esta producción de ácidos promueve la lixiviación de metales bajo un previo pretratamiento de baterías. El uso de bacterias como *Acidithiobacillus thiooxidans* para producción de Ácido Sulfúrico y Férrico ha sido utilizado en investigaciones pasadas para un proceso de biolixiviación de las baterías con el fin de extraer los metales. Comparado la pirometalúrgia e hidrometalúrgia, este proceso tiene ventajas y desventajas. Las principales desventajas son que el proceso de lixiviación toma más tiempo que los otros dos, con un promedio, en el caso de las *Acidithiobacillus thiooxidans*, de 6 días a 10 días. Otra gran desventaja es que las concentraciones de metales para ser lixiviados deben ser menores comparadas a las de los otros procesos. El principal problema es que, al trabajar con microorganismos, estos son difícil de cultivar y mantener. Las condiciones de estos deben ser

constantemente monitoreadas y precisas para que los microorganismos puedan sobrevivir y cumplir su función como biolixiviantes. Así mismo como la hidrometalurgia, el impacto en el ambiente es en el agua residual. Estos microorganismos al producir ácidos cambian el pH del agua causando que ésta se contamine (59).

2.9.1.4 Proceso Electroquímico

a) Lixiviación electro-asistida

La lixiviación electro asistida disuelve el mineral de Manganeseo en una solución debido a que el potencial es controlado. Este método se basa en principio de que el Dióxido de Manganeseo puede ser utilizado como electrodo debido a que es semi-conductor. Voltametrías en electrodos de pasta de Carbón muestran que la reducción de Manganeseo ocurre a 0Mv respecto al electrodo de referencia de Mercurio/Sulfato Mercurioso. La concentración de ácido, temperatura de reacción y potencial son factores que afectan la cinética de reacción y nivel de extracción de Manganeseo del mineral. La tasa de reducción incrementa con la acidez. La reacción propuesta es la siguiente:



La presencia de iones de Fe^{2+} y Mn^{2+} incrementa velocidad de reacción debido a acción química reductiva de ion Fe^{2+} . La temperatura juega un papel importante, debido a condiciones de operación óptimas que se encontraron para recuperar el 100% de Manganeseo en 45 minutos fueron: 70°C y una solución 1,2M. La cantidad de Manganeseo lixiviado por electrólisis fue aproximadamente 5 veces más que el recuperado solo con lixiviación química sin un potencial aplicado.

En la Figura 2.13, se puede observar un esquema general de una electrólisis de Manganeseo con una membrana aniónica, un cátodo de Aluminio y un ánodo de Plomo-Plata.

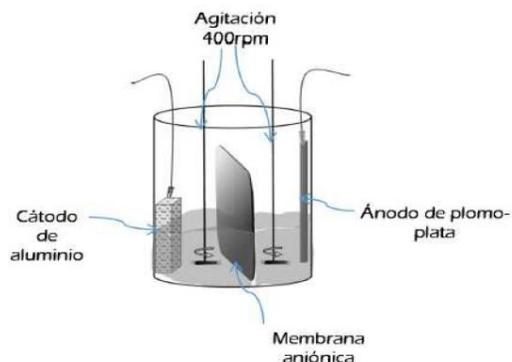


Figura 2.13. Esquema de lixiviación electro-asistida

Una vez analizada la información de trabajos anteriores, se concluye que el uso de reactivos como Dióxido de Azufre resulta dañino para la salud; por otro lado, utilizar reactivos orgánicos hace referencia a incrementar la temperatura lo que incrementa costos de operación. Consecuentemente, se toma la decisión de cambiar aspectos de recuperación de Mn mediante un proceso oxidativo, utilizando como agente Ácido Nítrico, para poder eliminar el Azufre presente en la muestra debido a los minerales con los que viene acompañado la Pirolusita (60).

2.9.2 Ventajas y desventajas de procesos de recuperación de Manganeso de baterías de Ion Litio

Tabla 2.11. Resumen de ventajas y desventajas de procesos de recuperación de Manganeso de baterías de Ion Litio

Proceso	Ventajas	Desventajas	Problemas ambientales
Pirometalúrgico	Alta capacidad de reciclaje de baterías, sistema de operación.	Altas Temperaturas, alto consumo de energía, bajo nivel de recuperación de metales.	Gases residuales, polvo.
Hidrometalúrgico	Bajo consumo de energía, alto nivel de extracción de metales, alta pureza de metales.	Alto consumo de agentes químicos, proceso de recuperación largo.	Agua residual.
Biometalúrgico	Bajo consumo de energía, alto nivel de extracción de metales.	Largo tiempo de reacción, dificultad de cultivo de bacterias.	Aguas residuales.
Electroquímico	Buena capacidad, pureza, rendimiento.	Consumo de mucha energía.	Gases que se producen.

En la Tabla 2.11, se muestran ventajas y desventajas de procesos de recuperación de Manganeso de baterías de Ion Litio. Las ventajas del proceso Hidrometalúrgico son: bajo

consumo de energía debido a que es posible el ahorro de energía eléctrica durante este proceso, también se tiene alto nivel de extracción de metales a la hora de recuperar el metal deseado y alta pureza de metales donde se puede recuperar un alto contenido. Como desventajas se tienen: alto consumo de agentes químicos y proceso de recuperación largo.

2.10 Lixiviación

Es un proceso hidrometalúrgico que consta de separación de minerales valiosos de los no valiosos utilizando agua como medio de transporte y a su vez químicos específicos para la separación de los mismos (61).

El agua es el principal reactivo para formación de soluciones acuosas, sin embargo, se conocen diversos reactivos capaces de disolver metales contenidos en minerales o concentrados como ácidos, bases y sales; estos reactivos deben de tener ciertas cualidades para poder ser utilizados en lixiviación como, por ejemplo:

- ✓ Costo
- ✓ Capacidad para disolver selectivamente el metal deseado.
- ✓ Facilidad de manejo y obtención.
- ✓ Grado debido a que corroe al equipo de proceso.
- ✓ Facilidad de reutilización.

Los reactivos más utilizados para dicho proceso son principalmente Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), Ácido Nítrico (HNO_3) y Ácido Clorhídrico (HCl), sin embargo, con frecuencia también son utilizados reactivos gaseosos como Oxígeno, donde la cantidad de Oxígeno que se puede disolver en fase acuosa depende de la presión parcial de oxígeno en equilibrio con disolución; al aumentar la presión aumenta la solubilidad, pero también la temperatura de sistema es uno de los factores que influyen, al aumentar dicha temperatura la solubilidad de gas disminuye.

Es importante establecer condiciones de lixiviación en las que la disolución de elementos deseados sea lo más rápido posible, esto se logra a través de ciertas variables que controlan el régimen de lixiviación como son concentración de reactivo, temperatura y agitación, además de que los minerales deben ser finamente molidos para lograr una óptima exposición y un buen contacto con solución lixivante.

2.10.1 Tipos de lixiviación

Tabla 2.12. Diferentes tipos de lixiviación

Rangos de Aplicación y resultados	Tipos de Lixiviación			
	En Botaderos	En Pilas	Percolación	Agitación
Ley de mineral	Baja Ley	Baja-mediana	Media-alta	Alta Ley
Tonelaje	Grande	Gran a mediano	Amplio rango	Amplio rango
Inversión	Mínima	Media	Media a alta	Alta
Granulometría	Corrido de mina	Chancado grueso	Chancado medio	Molienda húmeda
Recuperaciones típicas	40 a 50%	50 a 70%	70 a 80%	80 a 90%
Tiempo de tratamiento	Varios años	Varias semanas	Varios días	Varias horas
Calidad de soluciones	Diluidas (1-2g/L Cu).	Diluidas (1-6g/L Cu).	Concentradas (20-40g/L Cu).	Medianas (5-15g/L Cu).
Problemas principales en su aplicación	Recuperación incompleta. Re precipitación de Fe y Cu. Canalizaciones. Evaporación. Pérdidas de soluciones. Soluciones muy diluidas.	Recuperación incompleta. Requiere de grandes áreas. Canalizaciones. Re precipitaciones. Evaporación.	Bloqueo por finos. Requiere de más inversión. Manejo de materiales. Necesidad de mayor control en la planta.	Molienda. Lavado en contracorriente. Tranque de relaves. Inversión muy alta. Control de la planta es más sofisticado.

Fuente: Estudio del comportamiento térmico en Pilas de Biolixiviación. Universidad de Chile. Facultad de ciencias Físicas y Matemáticas. Departamento de Ingeniería Civil Mecánica.

En la Tabla 2.12, se muestran diferentes tipos de lixiviación a alta, mediana y baja ley con recuperaciones típicas entre 40-90%, los tiempos de tratamiento son variados y pueden ser desde varias horas, días, semanas o años.

2.11 Diagrama Eh-pH

Los diagramas Eh-pH también se conocen como diagramas de Pourbaix, en honor al autor del famoso manual de diagramas de Pourbaix. El tipo más simple de estos diagramas se basa en un sistema químico que consta de un elemento y una solución de Agua, por ejemplo, el sistema Mn-H₂O. El sistema puede contener varios tipos de especies como iones disueltos, Óxidos condensados, Hidróxidos Óxidos, etc. El diagrama Eh-pH muestra áreas de estabilidad de estas especies en coordenadas de pH potencial redox. Generalmente, el eje de potencial redox se basa en el electrodo de hidrógeno estándar (SHE) escala designada Eh, pero también se pueden usar otras escalas. El potencial redox de sistema representa su capacidad para cambiar electrones. El sistema tiende a eliminar electrones de especie cuando el potencial es

alto ($E > 0$). Estas condiciones existen cerca del ánodo en una celda electroquímica, pero también se pueden generar algunos agentes oxidantes ($Mn + 2H_2O_2 = MnO_2 + 2H_2O$). En condiciones reductoras, cuando el potencial es bajo ($E < 0$), el sistema es capaz de suministrar electrones a la especie, por ejemplo, con un electrodo de cátodo o con algunos agentes reductores (62).

$$Eh = E^\circ - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (13)$$

El pH de sistema describe su capacidad para suministrar protones ($H(+a)$) a la especie. En condiciones ácidas ($pH < 7$), la concentración de protones es alta y en condiciones causticas ($pH > 7$) la concentración de protones es baja.

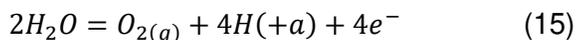
$$pH = -\log[H^+] \quad (14)$$

Generalmente, existe una gran cantidad de especies diferentes simultáneamente en región acuosa, mezclas en condiciones fijas de Eh-pH. Los diagramas de Pourbaix simplifican esta situación mostrando solo especies predominantes cuyo contenido es más alto en cada área de estabilidad. Las líneas en los diagramas representan las condiciones de Eh-pH donde el contenido de especie adyacente es la misma en estado de equilibrio. Sin embargo, estas especies siempre existen en pequeñas cantidades en ambos lados de estas líneas y pueden tener un efecto en las aplicaciones prácticas.

Las líneas en diagramas también se pueden representar con ecuaciones de reacción química. Estas reacciones se pueden dividir en tres grupos según los tipos de reacción:

1. **Líneas Horizontales.** Estas líneas representan reacciones que están involucradas con electrones, pero son independientes del pH. Ni iones $H(+a)$, ni iones $OH(-a)$ participan en estas reacciones.
2. **Líneas Diagonales.** Con pendiente positiva o negativa. Estas líneas representan reacciones que están involucradas tanto con electrones como con iones $H(+a)$ y $OH(-a)$.
3. **Líneas Verticales.** Estas líneas representan reacciones que están involucradas con iones $H(+a)$ u $OH(-a)$, pero son independientes de Eh. En otras palabras, los electrones no participan en estas reacciones.

El área de estabilidad química de Agua se muestra en diagramas Eh-pH con puntos líneas. El límite superior de estabilidad de Agua se basa en el potencial cuando la generación de Oxígeno comienza en el ánodo. Está especificado por la reacción:



El límite inferior de estabilidad se basa en formación de Hidrógeno en el cátodo. Se especifica por la reacción:

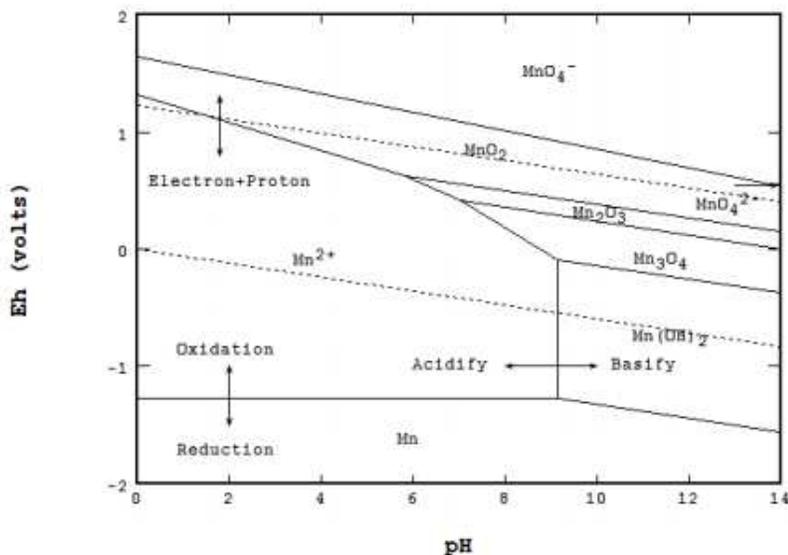
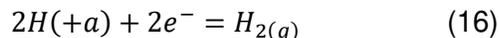


Figura 2.14. Diagrama Eh-pH de un sistema Mn-Agua. Concentración de Manganeso disuelto 0,001M

En la Figura 2.14, se muestra un diagrama Eh-pH para un componente (excluyendo tres H(+1) esenciales, componentes O(-2) y e(-1) de metal, en este caso Manganeso). El diagrama muestra que las especies oxidadas residen en áreas altas de Eh, mientras que las especies reducidas están en áreas bajas de Eh. El diagrama de metal comienza, en el borde izquierdo, desde iones metálicos (Mn⁺²) a pH bajo, que reaccionan progresivamente con OH⁻ a medida que aumenta el pH para producir metal, Hidróxidos Mn(OH)₂ u Óxidos (63).

2.11.1 Diagrama de Pourbaix para Manganeso a 25°C

Se construye el diagrama Eh-pH para el sistema Manganeso-Agua a 25°C. Para construirlo es útil seguir los siguientes pasos:

1. Recopilar valores de **energías libres de Gibbs de formación estándar ($\Delta G^\circ f$)** de todas las especies implicadas.
2. Escribir ecuaciones de diferentes **reacciones** en que intervienen estas especies.
3. Calcular **condiciones de equilibrio** de distintas reacciones.

4. Realizar **representación del diagrama de Pourbaix** a partir de condiciones de equilibrio calculadas previamente.

✓ **Energías libres de Gibbs de formación estándar**

Establecer una lista de todas las especies que se van a considerar en el sistema Manganeso-Agua. Se busca en literatura valores de energías libres de Gibbs de formación estándar (ΔG°) a 25°C de todas las especies (64), (65). Con estos valores se realiza una tabla, indicando también el número de oxidación de especies de Manganeso (es decir, carga aparente con que el elemento Manganeso está funcionando en esa especie) y estado (acuoso, sólido o gas).

Tabla 2.13. Energías libres de Gibbs de formación estándar (ΔG°) a 25°C para sistema Manganeso-Agua

Especies	Número de Oxidación	Estado	ΔG°
H^+		ac	0
H_2		g	0
O_2		g	0
H_2O		l	-237,178
OH^-		ac	-157,293
MnO_4^-	+7	ac	-107,4
MnO_2	+4	s	-111,1
MnO_4^{2-}	+6	ac	-120,4
Mn^{2+}	+2	s	-54,5
$Mn(OH)_2$	+2	s	-147,3

(ASTM G., 2015) ac = acuoso, s= sólido, l= líquido y g= gas.

En la Tabla 2.13, se muestra un ejemplo para el sistema Manganeso-Agua a 25°C. Se debe considerar en este caso las cinco especies de Manganeso:

- ✓ Especies sólidas: MnO_2 , Mn^{2+} y $Mn(OH)_2$.
- ✓ Especies acuosas: MnO_4^- y MnO_4^{2-} .

El Manganese posee una gran variedad de estados de oxidación, por lo que el número de especies que constituye son numerosas. Se eligen cinco especies que pueden ser obtenidas en laboratorio de una manera sencilla como se aprecia en la Figura 2.15 y se interpreta qué ocurre en términos de química redox mediante diagrama de Pourbaix simplificado como se aprecia en la Figura 2.16. Las especies elegidas son las siguientes:



Figura 2.15. Cinco especies de Manganese

Tabla 2.14. Ecuaciones de Nernst de cada una de las ecuaciones de Manganese en equilibrio redox

Equilibrio Redox	Valor de E°	Ecuación de Nernst
$4H^+ + MnO_4^- + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	$E^\circ = 1,69V$	$E = 1,69 - 0,08pH$
$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	$E^\circ = 0,56V$	$E = 0,56$
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 4OH^-$	$E^\circ = 2,24V$	$E = 2,24 - 0,12pH$
$4H^+ + MnO_2 + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	$E^\circ = 1,23V$	$E = 1,23 - 0,12pH$
$MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + 2OH^-$	$E^\circ = 1,23V$	$E = 0,752 - 0,06pH$

En la Tabla 2.14, se muestran los equilibrios redox, se determinan las ecuaciones de Nernst dependientes de pH que corresponden a cada uno de los equilibrios.

A partir de esta información es posible construir diagrama de Pourbaix de Manganese.

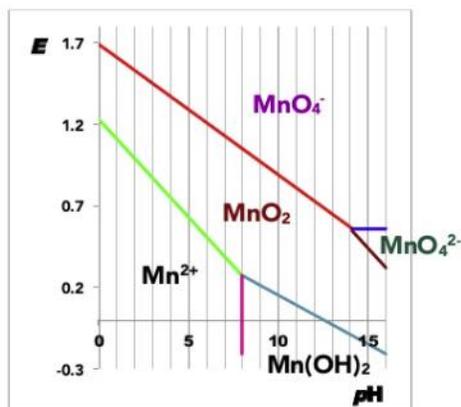


Figura 2.16. Diagrama de Pourbaix para Manganeseo

2.12 Modelo cinético de lixiviación de Manganeseo

De acuerdo a los resultados experimentales se debe analizar la Cinética de proceso de lixiviación usando modelo núcleo contráctil, que es típico cuando la reacción se produce exclusivamente primero en la superficie de la partícula de mineral; como se aprecia en la Figura 2.17, después la zona de reacción se desplaza hacia el interior de sólido inerte denominado ceniza (66).

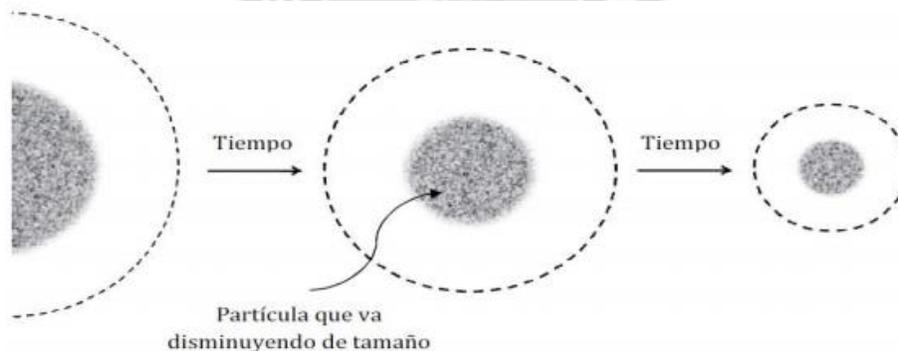


Figura 2.17. Modelo de núcleo decreciente

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

En el modelo de núcleo sin reaccionar para control por reacción química en reacciones heterogéneas se expresa velocidad de reacción en superficie de mineral mediante una ecuación de primer orden (67):

$$N_A \int_s = -C_s K'' \quad (17)$$

$$N_A \int_s = \frac{1}{A} \frac{d}{dt} \quad (18)$$

Igualando las ecuaciones (17) y (18) se tiene:

$$\frac{1}{A} \frac{d}{dt} = -C_s K' \quad (19)$$

Expresando la ecuación (19) en términos de número de moles sin reaccionar es:

$$\frac{dn}{dt} = -AC_s K' \quad (20)$$

Donde:

A: es el área superficial (cm²).

C_s: es la concentración en la superficie (mol/cm³).

K': es la constante de velocidad de reacción para la superficie expresado en cm/s.

n: es el número de moles remanentes en el núcleo sin reaccionar (mol).

t: es el tiempo (s).

Para el caso de una partícula de mineral forma geométrica esférica, la ecuación (20) se expresa como:

$$\frac{dn}{dt} = -4\pi r^2 C_s K' \quad (21)$$

El número total de moles n, en la esfera sin reaccionar es:

$$n = \frac{\text{Volumen esfera}}{\text{Volumen molar}}$$

$$n = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3}{V}$$

$$n = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3}{V} \quad (22)$$

Donde:

V: es el volumen molar (cm³/mol).

Diferenciando la ecuación (22) n con respecto al tiempo se tiene:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{4\pi r^2}{V} \frac{dr}{dt} \quad (23)$$

Igualando las ecuaciones (24) y (26) se obtiene:

$$\frac{4\pi r^2}{V} \frac{dr}{dt} = -4\pi r^2 C_s K'$$

$$\frac{d}{d} = -C_s V K'' \quad (27)$$

Por definición la conversión fraccional se escribe como:

$$X_A = \frac{m_o - m_t}{m_o} \quad (28)$$

Donde:

m_o : masa inicial.

m_t : masa final.

X_A : conversión de A.

La densidad se define como:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Donde:

ρ : densidad de partícula sólida.

m : masa de sólido.

V : volumen de esfera ($V = \frac{4}{3}\pi r^3$)

Despejando $m = V \cdot \rho$, de donde la masa de una partícula de una esfera será:

$$m_o = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \quad (29)$$

$$m_f = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \quad (30)$$

Reemplazando las ecuaciones (29) y (30) en la ecuación (28) se tiene:

$$X_A = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 \rho}$$

Simplificando y despejando

$$X_A = \frac{r_0^3 - r^3}{r_0^3}$$

$$X_A = 1 - \frac{r^3}{r_0^3} \quad (31)$$

$$X_A - 1 = -\left(\frac{r}{r_0}\right)^3$$

$$\left(\frac{r}{r_0}\right)^3 = 1 - X_A$$

$$\frac{r}{r_0} = (1 - X_A)^{1/3}$$

$$r = r_0(1 - X_A)^{1/3} \quad (32)$$

Diferenciando la ecuación (27) con respecto al tiempo, tenemos:

$$\frac{dX_A}{dt} = -\frac{3r^2}{r_0^3} \frac{dr}{dt} \quad (33)$$

Expresando en términos de X_A , reemplazando la ecuación (32) en (33) se obtiene

$$\frac{dX_A}{dt} = -\frac{3}{r_0^3} [r_0(1 - X_A)^{1/3}]^2 \frac{dr}{dt}$$

$$\frac{dX_A}{dt} = -\frac{3}{r_0} (1 - X_A)^{2/3} \frac{dr}{dt} \quad (34)$$

Reemplazando la ecuación (27) en ecuación (34) tenemos:

$$\frac{dX_A}{dt} = -\frac{3}{r_0} (1 - X_A)^{2/3} (-C_s V K')$$

$$\frac{1}{3} \frac{dX_A}{dt} = \frac{C_s V K'}{r_0} (1 - X_A)^{2/3} \quad (35)$$

Denominaremos K a los términos que contiene las constantes como:

$$K = \frac{C_s V K'}{r_o}$$

La K viene a ser la constante de la velocidad de reacción expresada en (s⁻¹), por lo que la ecuación diferencial (31) se escribe en la forma:

$$\frac{1}{3} \frac{dX_A}{dt} = K(1 - X_A)^{2/3}$$

$$\frac{1}{3} dX_A = K(1 - X_A)^{2/3} dt \quad (36)$$

Para resolver la ecuación diferencial (44) integramos utilizando las condiciones de límite:

$$X_A = 0, \quad t = 0$$

$$X_A = X_A, \quad t = t$$

Después de integrar y reemplazar condiciones de límite se llega a obtener la siguiente expresión final:

$$1 - (1 - X_A)^{1/3} = kt \quad (37)$$

Donde:

X_A : es la conversión fraccional en el sólido.

t : es el tiempo de lixiviación.

K : es la constante de velocidad de reacción expresada en s⁻¹.

Este modelo representa con mayor aproximación al comportamiento real de lixiviación de mineral de Manganeso. El modelo cinético elegido es para lixiviación sin productos de reacción sólidos, es decir, no se forman productos sólidos sobre la superficie de partícula y la reacción de lixiviación es de primer orden.

2.12.1 Energía de Activación

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

$$v = K[A]^n \quad (38)$$

Donde k es la constante cinética, A es el reactivo y n es el orden de reacción. Ni la concentración de reactivo ni el orden de reacción dependen de la temperatura, por tanto, concluimos que si la velocidad de reacción depende de la temperatura es porque la constante cinética k depende de la temperatura. Para muchas reacciones, esta dependencia de k respecto de la temperatura se puede expresar según una ecuación empírica, la ecuación de Arrhenius (60).

$$K = A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad (39)$$

Donde:

K : constante de velocidad

A : factor de frecuencia de colisiones

Ea : energía de activación (Kcal/mol)

R : 1,987(Cal/mol k)

T : Temperatura (K)

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

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

En este caso es cómodo trabajar con la ecuación de Arrhenius transformada en la forma:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (40)$$

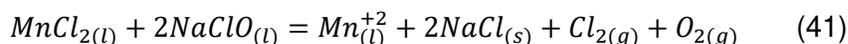
Si la Energía de activación es mayor 10Kcal/mol el proceso será controlado por la etapa controlante de la Reacción Química de la ecuación (37).

2.13 Obtención de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II)

2.13.1 Precipitación con Hipoclorito de Sodio y Sulfato de Amonio

✓ Separación de Manganeso

La separación de Manganeso de licor de lixiviación se lleva a cabo mediante tratamiento con solución de Hipoclorito de Sodio (cantidad estequiométrica) a diferentes valores de pH y temperaturas. Se estudia la cantidad de consumo de Hipoclorito de Sodio (68).



Efecto de pH

El comportamiento de precipitación de Manganeso es examinado para realizar una serie de pruebas a varios valores de pH (1,38-2,5) de solución de alimentación a 30°C durante 1 hora, utilizando cantidad estequiométrica exacta de solución de Hipoclorito de Sodio (68), como se aprecia en la Figura 2.18 a.

Efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio

Diferentes concentraciones de Hipoclorito de Sodio que varían se estudian de [0,30-2,0]M sobre precipitación de Manganeso con pH de alimentación de 1,5 a 30°C durante 1 hora (68), como se aprecia en la Figura 2.18 b.

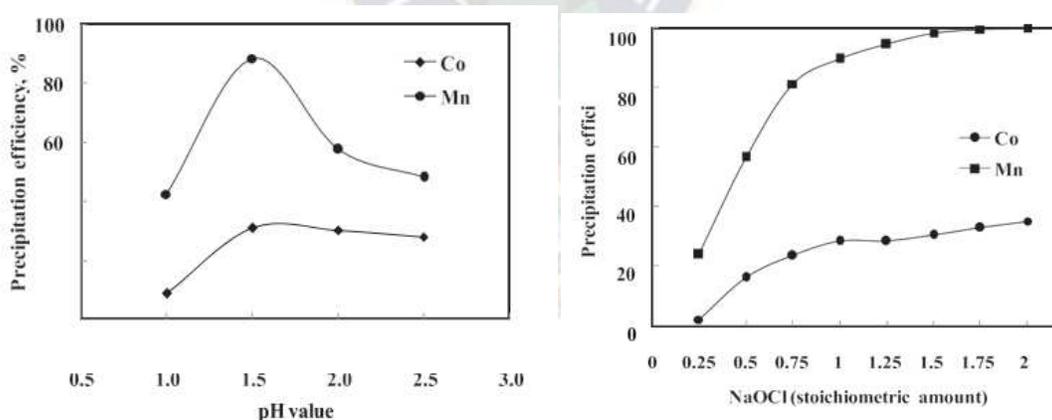


Figura 2.18. a) Efecto de pH sobre precipitación de Manganeso usando NaClO a 30°C durante 1 hora. b) Efecto de concentración de NaClO sobre precipitación de Manganeso a pH de alimentación de 1,5 y 30°C durante 1 hora

Efecto de temperatura

Para obtener selectividad los estudios se llevan a cabo variando temperaturas (35-60)°C a pH de alimentación de 1,5 y concentración de Hipoclorito de Sodio de 1,5M durante 1 hora (68), como se aprecia en la Figura 2.20.

Efecto de tiempo

El efecto de tiempo sobre precipitación de Manganeso se estudia variando el tiempo de (20-60) min, mientras que otros parámetros se mantienen a pH de alimentación 1,5; concentración de Hipoclorito de Sodio 1,5M y temperatura de 30°C (68), como se aprecia en la Figura 2.21.

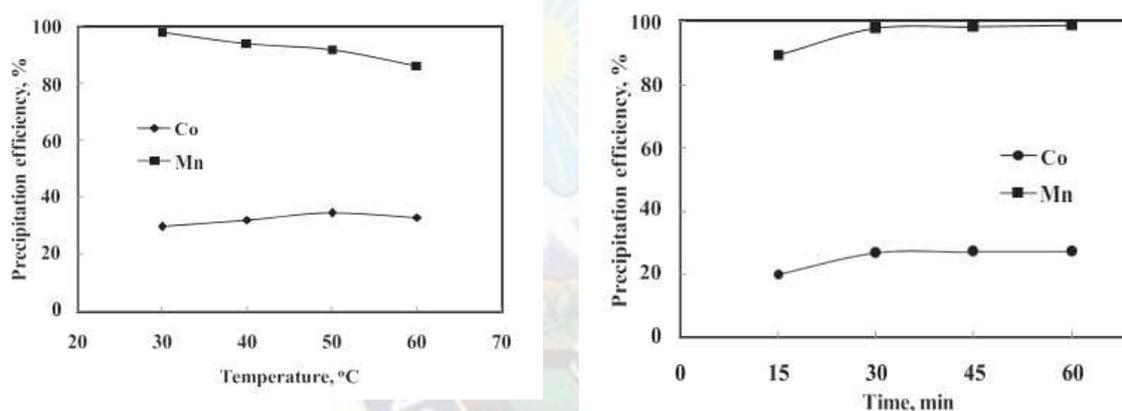
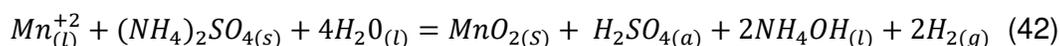


Figura 2.19. a) Efecto de temperatura en precipitación de Manganeso a pH de alimentación de 1,5 y concentración de NaClO 1,5M durante 1 hora. b) Efecto de tiempo sobre precipitación de Manganeso a pH de alimentación de 1,5 y concentración de NaClO 1,5M a 30°C

✓ Precipitación de Óxido de Manganeso (IV)

El licor de lixiviación después de la separación de Mn^{+2} se usa para precipitación de Óxido de Manganeso (IV). El pH de solución es ajustado a 5,5 agregando solución de NaOH 2M y el Óxido de Manganeso (IV) se precipita selectivamente con solución saturada de $(NH_4)_2SO_4$ (Sulfato de Amonio) para formar el precipitado de color grisáceo. El sólido obtenido se seca a temperatura ambiente (69).



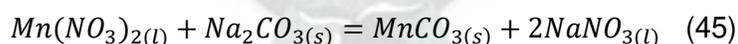
2.13.2 Precipitación con Ácido Oxálico y Carbonato de Sodio

✓ Precipitación de Oxalato de Cobalto

El Oxalato de Cobalto, se precipita mediante adición de Ácido Oxálico gota a gota se deja caer a la solución de lixiviación, generado en condiciones óptimas. Se examina la temperatura sobre eficiencia de precipitación de Cobalto, con aumento de temperatura de 308°K (35°C) a 323°K (50°C). Con aumento adicional de temperatura de reacción, la disolución de Oxalato de Cobalto precipitada finalmente se convierte en el predominante factor que causa una disminución en su recuperación. El pH de solución aumenta ligeramente hasta 1,52 inicialmente durante la precipitación, pero no hay cambios después del aumento inicial. Las condiciones óptimas para recuperar Oxalato de Cobalto ($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) son: Ácido Oxálico 1M, equilibrio pH 1,5; temperatura 323°K y tiempo de 2 horas (69).

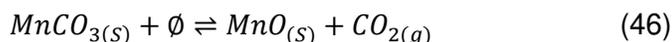
✓ Precipitación de Carbonato de Manganeso

El licor de lixiviación después de precipitación de Cobalto se usa para precipitación de Manganeso. El pH de solución agotada de Cobalto es ajustado a 7,5 agregando solución de NaOH 2M y el Manganeso se precipita selectivamente con solución saturada de Na_2CO_3 (Carbonato de Sodio) para formar precipitado de MnCO_3 (Carbonato de Manganeso) de color rosa parduzco claro. El sólido obtenido se seca a temperatura ambiente (69).



✓ Proceso de descomposición térmica para recuperar Óxido de Manganeso (II)

Se realiza el proceso de molido de muestra de MnCO_3 hasta obtener una muestra fina y posteriormente se realiza el proceso de calcinación que consiste en descomposición de Carbonato de Manganeso con liberación de Dióxido de Carbono en el rango de 200 – 300°C para dar MnO_2 (70).



2.14 Diseño experimental

2.14.1 Tipos de diseño experimental

2.14.1.1 Diseños factoriales

Se utilizan principalmente para comprender si los factores son importantes para el proceso. Esto puede tomar la forma de cribado de algunos factores importantes de entre muchas posibilidades, o caracterizar cómo los factores conocidos interactúan y afectan individualmente el proceso. Estos diseños se utilizan a menudo como punto de partida para un modelado de superficies de respuesta más complejo (71).

2.14.1.2. Diseños de superficie de respuesta

Son conjuntos de técnicas avanzadas de diseño de experimentos que ayudan a entender mejor y optimizar la respuesta. La metodología del diseño de superficie de respuesta se utiliza con frecuencia para refinar los modelos después de haber determinado los factores importantes utilizando diseños de cribado o diseños factoriales, especialmente si se sospecha que existe curvatura en la superficie de respuesta (72), como se aprecia en la Figura 2.20 y Figura 2.21.

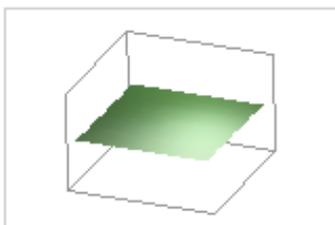


Figura 2.190. Superficie de respuesta sin curvatura



Figura 2.201. Superficie de respuesta con curvatura

La diferencia entre una ecuación de superficie de respuesta y la ecuación de un diseño factorial es la adición de los términos elevados al cuadrado (o cuadráticos) que permiten modelar la curvatura en la respuesta para:

Entender o mapear una región de una superficie de respuesta. Las ecuaciones de superficie de respuesta modelan una respuesta de interés en función a cambios en las variables que afectan a ésta.

Encontrar los niveles de variables que optimizan una respuesta.

Seleccionar las condiciones operativas para cumplir con criterios de selección.

Los pasos a seguir en un diseño de superficie de respuesta son:

1. **Definir los objetivos de la optimización**, plantear el problema a resolver y seleccionar la variable respuesta a evaluar.
2. **Escoger factores de interés** y la región de operabilidad en función de la información o conocimiento sobre el proceso a estudiar y las posibilidades instrumentales.
3. **Elaborar un diseño experimental** de superficie de respuesta, llevarlo a cabo y obtener los datos.
4. **Ajustar un modelo matemático** de primer/segundo orden y evaluar si son adecuados.
5. En caso de que cierto modelo sea adecuado, **localizar el óptimo buscado para la respuesta**, utilizando herramientas gráficas y/o matemáticas.
6. **Validar experimentalmente** midiendo la respuesta utilizando los niveles óptimos de los factores obtenidos, y comprobar si se encuentra en consonancia con lo predicho por el modelo.

Existen dos tipos de diseños de superficie de respuesta:

✓ **Diseños centrales compuestos**

Los diseños centrales compuestos pueden ajustarse a un modelo cuadrático completo. Suelen utilizarse cuando el plan del diseño requiere de un experimento secuencial, porque estos diseños pueden incluir información de un experimento factorial planificado correctamente. El diseño central compuesto es el experimento diseñado de superficie de respuesta que más se utiliza. Los diseños centrales compuestos son un diseño factorial o factorial fraccionado con puntos centrales, ampliado con un grupo de puntos axiales (también denominados puntos de estrella) que permiten estimar la curvatura. Se puede utilizar un diseño central compuesto para:

Estimar eficientemente los términos de primer orden y segundo orden.

Modelar una variable de respuesta con curvatura al agregar puntos centrales y axiales a un diseño factorial previamente ejecutado.

Los diseños centrales compuestos son especialmente útiles en los experimentos secuenciales, porque frecuentemente permiten ampliar experimentos factoriales anteriores al agregar puntos axiales y centrales (72).

✓ **Diseños de Box-Behnken**

Los diseños de Box-Behnken por lo general tienen menos puntos de diseño que los diseños centrales compuestos y, por consiguiente, resulta menos costoso ejecutarlos con el mismo número de factores. Pueden estimar eficientemente los coeficientes de primer y segundo orden; sin embargo, no pueden incluir corridas de un experimento factorial. Los diseños de Box-Behnken siempre tienen 3 niveles por factor, a diferencia de los diseños centrales compuestos, que pueden tener hasta 5. Otra diferencia con respecto a los diseños centrales compuestos es que los diseños de Box-Behnken nunca incluyen corridas donde todos los factores estén en su valor extremo (72).

2.14.2.3 Diseños de mezcla

Se utilizan cuando la respuesta cambia en función de las proporciones relativas de los componentes. Todos los componentes deben ingresarse en las mismas unidades de medida y cada ejecución debe sumar el mismo total (71).

✓ **Diseño Simple**

Estos tipos de diseños requieren que la diferencia entre baja y alta sea la misma para todos los componentes. Si los componentes no cumplen con este requisito, entonces se debe utilizar un diseño personalizado más adecuado. Los diseños simples incluyen un aumento automático por defecto.

✓ **Diseño de enrejado simple**

Este diseño se puede utilizar para 2 a 30 componentes. Un diseño de mezcla simple-reticular de grado m consta de $m+1$ puntos de valores igualmente espaciados entre 0 y 1 para cada componente. Si $m=2$, las fracciones posibles son 0, 1/2, 1. Para $m=3$, los valores posibles son 0, 1/3, 2/3, 1. Los puntos incluyen los componentes puros y suficientes puntos entre ellos para estimar una ecuación de grado m . Este diseño se diferencia de un diseño de centroide simple por tener suficientes puntos para estimar un modelo cúbico completo.

2.14.2.4 Diseños personalizados

Se utilizan cuando el proceso requiere ajustes en el experimento que no pueden adaptarse a un diseño estándar (71). Algunas de las razones incluyen:

- ✓ Un modelo de orden superior al cuadrático para estimar la superficie de respuesta.
- ✓ Las réplicas deben extenderse por todo el diseño en lugar de solo el punto central.
- ✓ La diferencia entre el máximo y mínimo de todos los componentes de la mezcla no es la misma.
- ✓ Variables de mezcla y proceso en el mismo diseño.
- ✓ Dos mezclas independientes en un mismo diseño.
- ✓ Restricciones además de los límites de factor y/o componente.
- ✓ Demasiadas carreras en los diseños estándar.
- ✓ Ya se han recopilado datos.
- ✓ Combinaciones de los anteriores.

2.14.2 Software Design-Expert 12

Es un software de diseño de experimentos y optimización de procesos. El Software cuenta con gráficas de contorno 2-D y 3-D rotatorios, para visualizar fácilmente las superficies de respuestas (71).

Es una herramienta con aplicaciones en ingeniería de desarrollo y/o gerencia de producción para mejorar un producto o proceso. El software estadístico Design-Expert permite identificar fácilmente factores e interacciones que afectan significativamente respuestas de interés, así como combinaciones factibles de implementar para maximizar o minimizar factores de diseño. Design-Expert permite visualizar regiones de operación de un proceso de distinta naturaleza.

Design-Expert incluye opciones de diseños experimentales y diseños de optimización, permitiendo manipular variables categóricas en conjunto con variables numéricas y/o mezcla. El software construye y propone un protocolo aleatorizado de trabajo experimental a ejecutar.

2.15 Conversiones de composición elemental y mineralógica para mayor recuperación de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) mediante el Software HSC Chemistry 6.0

Las conversiones de composición entre análisis de sustancias (mineralogía) y análisis elementales son necesarias para el módulo de mineralogía que convierte fácilmente composiciones elementales en composiciones mineralógicas (73).

Este módulo ofrece tres herramientas para convertir análisis elementales en mineralógicos:

1. Método de resolución

Usa matriz-álgebra para resolver la mineralogía. Es útil si cantidades dadas de elementos se ajustan exactamente a sustancias dadas. El número de composiciones desconocidas también deben ser igual o menor que el número de columnas de balance de elementos.

2. Método iterativo automático

Ajusta automáticamente elementos dados a sustancias dadas cambiando el contenido de especies para alcanzar composiciones de elementos dadas.

3. Método iterativo manual

Puede ser necesario si el mismo elemento existe en varias especies.



Capitulo 3 . Metodología



3.1. Obtención y caracterización de baterías

3.1.1 Acopio de baterías de Ion Litio

Las baterías de Ion Litio usadas provenientes de teléfonos celulares son recolectadas de diferentes locales de servicios técnicos donde se reparan celulares (principalmente de la calle Eloy Salmón) en la ciudad de La Paz. También se las recolecta de personas particulares.



Figura 3.1. Baterías de Ion Litio usadas

En la figura 3.1, se muestran las baterías de Ion Litio recolectadas de diferentes marcas, las cuales son almacenadas en un lugar seco y sin exposición a la luz del sol para evitar problemas posteriores.

3.1.2 Caracterización y clasificación de baterías de Ion litio

Las baterías de Ion Litio se clasifican de acuerdo a marca y material de placa que soporta al material catódico: aluminio (ión litio) y polímero.

3.1.3 Descarga de baterías de Ion litio

La descarga consiste en primer lugar en medición del voltaje de baterías para ver el estado de carga. Después se realiza la preparación de solución de NaCl al 5% en peso. Se introducen completamente las baterías en solución salmuera durante 24 horas para poder descargar el remanente de carga de la batería. De esta manera se puede evitar problemas de cortocircuito y posibles incendios durante el desmantelamiento de baterías (^{1 2 3 4}), como se aprecia en la Figura 3.2.

¹ Evaluación del proceso de recuperación de Litio y Cobalto presentes en baterías gastadas de Ion-Li de vehículos eléctricos e híbridos por medio de un proceso de lixiviación ácida. Andrés Guevara C. y Stefanny Vargas P., 2019.

² Recycling of exhausted Li-ion batteries. Applications technologies of recovered metals. Franco Dubois, Jorge E. Sambeth y Miguel A. Peluso, 2020.

³ Conminución y análisis granulométrico para un proceso de recuperación de Cobalto a partir de baterías de teléfonos móviles. Juan P. Sánchez-Echeverri, Juan F. Betancur-Pulgarín, Luz Marina Ocampo-Carmona, 2016.

⁴ Recuperación "verde" de metales de baterías de Ion-Litio utilizando cáscara naranja. Nicolás Maldonado Velásquez, 2019.



Figura 3.2. Descarga de baterías de Ion Lítio

✓ **Primera prueba**

Para la primera prueba de descarga de baterías se prepara una solución de NaCl al 5% a temperatura ambiente 14,5°C. Se tomaron datos experimentales en laboratorio, midiendo con ayuda de voltímetro los voltajes obtenidos cada cierto tiempo y midiendo también temperatura.

✓ **Segunda Prueba**

Para la segunda prueba de descarga de baterías se prepara una solución de NaCl al 5% temperatura ambiente 15,5°C. Se tomaron datos experimentales en laboratorio, midiendo con ayuda de voltímetro los voltajes obtenidos cada cierto tiempo y midiendo también temperatura.

3.1.4 Secado de baterías de Ion litio

Las baterías de Ion Lítio descargadas se dejan secando a temperatura ambiente durante 12 horas sin exposición al sol, para facilitar el proceso de desmantelamiento y asegurar la estabilidad química de la batería y minimizar riesgos de explosión ⁽⁵⁾, como se aprecia en la Figura 3.3.



Figura 3.3. Secado de baterías de Ion Lítio

⁵ Recycling of exhausted Li-ion batteries. Applications technologies of recovered metals. Franco Dubois, Jorge E. Sambeth y Miguel A. Peluso, 2020.

3.1.5 Desmantelamiento de baterías de Ion Litio

El desmantelamiento de baterías de Ion Litio se realiza de forma manual, separando diferentes componentes de éstas: ánodos, cátodos, cajas metálicas, separadores, diferentes materiales de plástico como etiquetas, conectores, cintas adhesivas y otros.

Con ayuda de un alicate y uso de guantes de látex, se lleva a cabo el desmantelamiento de cada una de las baterías. Primero se retira la etiqueta, la tapa protectora superior de plástico, los dispositivos de seguridad y carga, y los terminales positivo y negativo. Posteriormente, la tapa de la caja metálica es retirada con alicate de corte, pero para poder retirar fácilmente la celda enrollada que contiene al ánodo, cátodo y separador es necesario cortar casi toda la caja metálica.

Luego, se retiran las cintas adhesivas que mantienen unida a la celda enrollada y se la desenrolla cuidadosamente para evitar cortes y fricciones que sobrecalienten al electrolito y se produzca un incendio. El electrolito es muy volátil por lo cual se evapora completamente en pocos minutos. Se separa el cátodo y el ánodo del separador.

El proceso de desmantelamiento se lleva a cabo en la cámara extractora de gases, ya que el electrolito es demasiado tóxico y nocivo para la salud en contacto prolongado como se aprecia en la Figura 3.4. Este proceso se realiza durante 2 horas ⁽⁶⁾.



Figura 3.4. Cámara extractora de gases donde se lleva a cabo el proceso de desmantelamiento

El desmantelamiento es de forma diferenciada con respecto a las diferentes marcas recolectadas y el material que soporta al cátodo (Aluminio o polímero).

⁶ Recuperación “verde” de metales de baterías de Ion-Litio utilizando cáscara naranja. Nicolás Maldonado Velásquez, 2019.



Figura 3.5. Componentes de las LIBs: a) Cátodo, b) Ánodo, c) Separador (plástico)

En la Figura 3.5 a), se muestra el cátodo (aluminio o polímero) obtenido después de proceso de desmantelamiento. En la Figura 3.5 b), se muestra el ánodo (cobre) obtenido después de proceso de desmantelamiento. En la Figura 3.5 c), se muestra el separador (plástico) obtenido después de proceso de desmantelamiento.

3.1.6 Medición de componentes químicos

Se toman muestras de material catódico de diferentes marcas de baterías de Ion Litio recolectadas para analizar composición, con el fin de seleccionar las que tengan mayor contenido de manganeso. El método de medición es por espectroscopia de absorción atómica (EAA), la medición se realiza en el Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA), cuyo resultado se muestra en anexo A.

3.2 Planteamiento de procedimiento para recuperación de Manganeso

3.2.1 Recolección de material catódico

Para obtención de material catódico (masa negra) de cátodos recolectados de desmantelamiento de baterías de Ion Litio. Se realiza preparación de solución de NaOH al 5% en peso con Agua destilada (lixiviación básica) como se aprecia en la Figura 3.6 a) y 3.6 b). Se introducen completamente los cátodos en solución y se separa el colector de corriente (lámina de Aluminio) al que está adherido el material catódico como se aprecia en la Figura 3.6 c). Este proceso se realiza durante 2 horas ⁽⁷⁾.

⁷ Evaluación del proceso de recuperación de Litio y Cobalto presentes en baterías gastadas de Ion-Li de vehículos eléctricos e híbridos por medio de un proceso de lixiviación ácida. Andrés Guevara C. y Stefanny Vargas P., 2019.

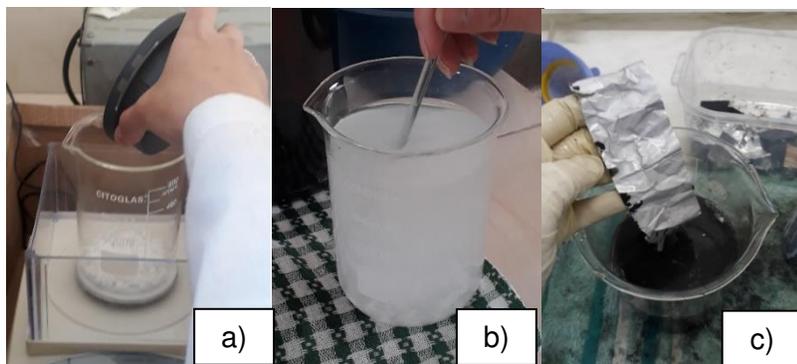


Figura 3.6. a) Muestra de Hidróxido de Sodio, b) Solución de Hidróxido de Sodio al 5% en peso, c) Separación de material catódico de lámina de Aluminio

3.2.2 Filtración de material catódico

Después de obtención de material catódico (masa negra), éste se lava con abundante Agua destilada para eliminar restos de Hidróxido de Sodio de etapa anterior. Posteriormente el material catódico se recupera por filtración, separando el material catódico (masa negra) del líquido residual como se aprecia en la Figura 3.7. Este proceso se lleva a cabo durante 1/2 hora ⁽⁸⁾.



Figura 3.7. Filtración de material catódico

3.2.3 Secado de material catódico

El secado de material catódico obtenido después de filtración se realiza en un secador de bandejas con entrada de aire caliente (el aire es calentado por una resistencia con aletas). Se introducen las muestras de material catódico en cada una de las bandejas de acero de 12,7 cm de lado, como se aprecia en la Figura 3.8. Posteriormente, cada cierto tiempo se retiran

⁸ Evaluación del proceso de recuperación de Litio y Cobalto presentes en baterías gastadas de Ion-Li de vehículos eléctricos e híbridos por medio de un proceso de lixiviación ácida. Andrés Guevara C. y Stefanny Vargas P., 2019.

las bandejas del secador para ser pesadas en una báscula y realizar recolección de datos de masas, tiempo.

Con datos obtenidos, se construyen curvas de secado de material catódico. La temperatura de secado es de 60°C para evaporar el líquido residual. Este proceso se realiza durante 24 horas (⁹,¹⁰).



Figura 3.8. Secador de bandejas

3.2.4 Molido y Tamizado

Se realiza el molido y tamizado de material catódico obtenido después de secado durante 1 hora, ambos procedimientos se realizan en el Instituto de Investigación de Metalurgia y Materiales.

Se realiza el molido de forma manual en mortero de acero de 1kg de capacidad donde se introduce el material catódico. El material catódico es molido y tamizado para homogeneizar tamaño de partícula porque el molido mecánico no es factible debido al tamaño de partícula necesario para el proceso y pérdidas de cantidades de material catódico, como se aprecia en la Figura 3.9 a).

El material catódico es tamizado en equipo de tamizaje Ro-Tap®, hasta un tamaño de partícula de 106 μm , todo el material es homogeneizado a ese tamaño, esto permite separar residuos de Aluminio y plástico de material catódico para que no afecten el rendimiento de lixiviación propuesto (¹¹), como se aprecia en la Figura 3.9 b).

⁹ Gratz, Eric, et al. A closed loop process for recycling spent lithium-ion batteries. En: Journal of Power Sources, 2019.

¹⁰ Nayl, A. A., et al. Acid leaching of mixed spent Li-ion batteries. En: Arabian Journal of Chemistry, 2019.

¹¹ Recycling of exhausted Li-ion batteries. Applications technologies of recovered metals. Franco Dubois, Jorge E. Sambeth y Miguel A. Peluso, 2020.



Figura 3.9. a) Molido de material catódico. b) Tamizado de material catódico

3.2.5 Medición de componentes químicos

Se toman muestras de material catódico de proceso de molido y tamizado las cuales son analizadas por difracción de rayos X (XRD) para conocer compuestos presentes en la muestra y por espectroscopia de absorción atómica (EAA) para conocer contenido de manganeso. Ambas mediciones son realizadas en el Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA), cuyo resultado se muestra en anexo B.

3.2.6 Evaluación de parámetros termodinámicos

3.2.6.1 Identificación de zonas de estabilidad para lixiviación de Manganeso

El análisis termodinámico para proceso de lixiviación se basa en análisis de energía libre de Gibbs de reacciones que podrían ocurrir durante este proceso a diferentes temperaturas y de análisis de diagrama de Pourbaix o diagrama de Eh-pH para determinar zonas de estabilidad de diferentes compuestos de Manganeso. Además de establecer valores de algunos parámetros de lixiviación como concentración de ácido, agente reductor y temperatura.

3.2.6.1.1 Diagrama de Pourbaix para Manganeso

Mediante Software HSC Chemistry 6.0, se realiza una base de datos de entalpía, entropía y calores específicos de varias especies, que permiten calcular energía de Gibbs o entalpía de reacción de posibles reacciones durante lixiviación a diferentes temperaturas y estudio de diagrama E-pH con el objetivo de conocer todas las zonas de estabilidad de Manganeso.

3.2.7 Lixiviación ácida de Manganeso de material catódico

En base a revisión bibliográfica, pruebas exploratorias aplicando el método de prueba y error así como, ensayos de laboratorio, se logra establecer variables de proceso como:

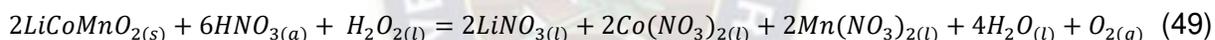
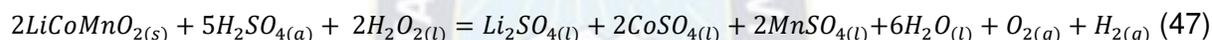
Tipo de Agente Lixivante, Concentración de Agente Lixivante, Volumen de Agente Reductor H_2O_2 , Temperatura de Lixiviación, Relación Sólido/Líquido y Tiempo de Lixiviación.

El tamaño de partícula usado es de 106 μm con Número 140 de Serie Fina. Esta distribución de tamaño de partícula permite la clasificación de material y adaptabilidad al diseño propuesto (¹²). El grado de molienda debe ser suficiente para exponer la superficie de mineral valioso a la acción de solución lixivante. Las partículas crean área interfacial entre el sólido y el líquido y una distancia para que el soluto se difunda a través de la partícula y alcance la superficie. El régimen de experimentación para lixiviación es Batch y no se evalúan flujos de entrada y de salida.

Esto permite identificar rangos de variables de proceso para diseño experimental.

3.2.7.1 Pruebas exploratorias

El material catódico tipo LMO proveniente del desmantelamiento de baterías cuyo contenido promedio de Manganeso es de 13,08% es tratado con agentes lixiviantes (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico) para pasar de Mn^0 a Mn^{+2} mediante oxidación de acuerdo a las reacciones:



3.2.7.1.1 Materiales y equipos

En la Tabla 3.1, se muestran materiales y equipos para realizar pruebas experimentales de lixiviación. El proceso de lixiviación por agitación, se realiza empleando un Matraz redondo de fondo plano de tres bocas con agitador magnético (con calefacción incluida) para introducir 100ml de agua destilada junto con agentes lixiviantes (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico). La calefacción consta de siete niveles que son: 50-100-150-200-250-300 y 360°C y el agitador magnético con una capacidad de rotación hasta 11rpm que se fijará en ese nivel para todas las pruebas. Los agentes lixiviantes son calentados hasta una temperatura por debajo del nivel de variable deseado (¹³), debido a que al añadir el material catódico existe un aumento de temperatura de 10°C aproximadamente, lo cual se mide con un termómetro de Mercurio, mismo que consta de una escala de -10 a 110°C. La adición del agente reductor Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) se realiza gota a gota con un gotero dosificando hasta 3mL de

¹² Recycling of exhausted Li-ion batteries. Applications technologies of recovered metals. Franco Dubois, Jorge E. Sambeth y Miguel A. Peluso, 2020.

¹³ Influencing variables in the leaching process for the recovery of metals contained in galvanic sludges. Laura Lombana, Angie Saavedra y Felipe Correa, 2018.

capacidad (30 gotas), debido a que la reacción es exotérmica. La velocidad de agitación es constante durante todo el proceso, como se aprecia en la Figura 3.10. El proceso se realiza durante 1 hora ⁽¹⁴⁾.

El sistema empleado para realizar pruebas experimentales de lixiviación consta de:

Tabla 3.1. Materiales y equipos para realizar pruebas experimentales de lixiviación

Materiales	Medida de rango/ Marca	Equipos	Medida de rango/ Marca
Matraz redondo de fondo plano de tres bocas (Balón de tres bocas).	500mL (Glasscobel)	Agitador magnético con calefacción.	50-360°C y 3-11RPM (Fisatom)
Vasos de precipitados	100mL /SanaiLab), 600mL (SanaiLab) y 1000mL (Glacier)	pH-metro de sobremesa	Resolución 0,01 Escala - 2,00-16,00 (pH 700 - Oakton)
Matraz aforado	100mL	Bomba de vacío	0,5HP
Matraz Erlenmeyer de vacío o Kitasato	1000mL (Schott Duran)	Horno Mufia	1730W (Modelo Q318M21) – 1200
Probeta	500mL		
Pipeta graduada	0-100mL (Germany)		
Propipeta de goma	(Boeco)		
Papel filtro	50µm		
Piseta	500mL		
Termómetro de Mercurio	Resolución 0,5 -10 a 110°C		
Gotero	3mL		



Figura 3.10. Balón de tres bocas para realizar pruebas experimentales de lixiviación

¹⁴ Recycling of exhausted Li-ion batteries. Applications technologies of recovered metals. Franco Dubois, Jorge E. Sambeth y Miguel A. Peluso, 2020.

Después de realizar cada lixiviación se toman muestras para determinar el contenido de Manganeso mediante mediciones por espectroscopia de absorción atómica (EAA) en el Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA). El porcentaje de manganeso lixiviado se determina mediante la ecuación 50:

$$\%X_{Lix} = \frac{C_{Mn}V_{sol}}{m_{Mn}} \times 100\% \quad (50)$$

Donde:

$\%X_{Lix}$: porcentaje de manganeso lixiviado o la eficiencia de la lixiviación (%).

C_{Co} : concentración de manganeso en el lixiviado (g/L).

V_{sol} : volumen de la solución lixivante (L).

m_{Mn} : masa de manganeso en el material catódico (g).

3.2.7.2 Planteamiento de Diseño Experimental

Para planteamiento de diseño experimental, se utiliza el Software Design Expert 12 con el objetivo de encontrar nivel de variables más significativas de proceso y establecer modelo de correlación para ajuste que permita obtener la mayor recuperación de Manganeso a partir de material catódico por lixiviación ácida.

De acuerdo a bibliografía, cuando se requiere encontrar la mejor respuesta de proceso variando un número de variables, sin conocer la influencia de variables sobre la respuesta, se aconseja el diseño de Superficie de Respuesta (SRM).

Para construir la matriz de diseño de superficie de respuesta se toma en cuenta las variables y rangos mostradas en la Tabla 3.2.

En la Tabla 3.2, se muestran las variables como: tipo de agente lixivante, concentración de agente lixivante, volumen de agente reductor, temperatura de lixiviación, relación sólido/líquido y tiempo de lixiviación de tipo numérico y categórico a diferentes niveles como: bajo, alto y central para establecer el modelo de correlación para ajuste que permita obtener la mayor recuperación de Manganeso a partir de material catódico por lixiviación ácida.

Tabla 3.2. Variables y rangos de matriz de diseño de superficie de respuesta

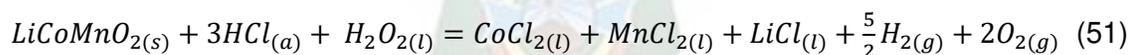
Variable/Factor	Unidad	Tipo	Nivel bajo	Nivel Alto	Punto Central
Tipo de Agente Lixivante	-	Categorico	1 (HCl)	3 (HNO ₃)	2 (H ₂ SO ₄)
Concentración de Agente Lixivante	M	Numérico	1	3	2
Volumen de Agente Reductor H ₂ O ₂	% v/v	Numérico	0	15	10
Temperatura de Lixiviación	°C	Numérico	60	80	70
Relación Sólido/Líquido	g/L	Numérico	50	200	100
Tiempo de Lixiviación	h	Numérico	1	3	2
Respuesta del modelo					
Recuperación de Mn	%	Numérico			No especificado

3.2.8 Precipitación de Manganeso lixiviado

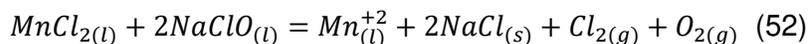
La solución lixiviada de Manganeso cuya concentración promedio se encuentra en 13,08%, se trata con ácidos (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico) en dos pruebas para precipitar Mn⁺² a Mn⁰ en forma de sales de Manganeso mediante la acción de agentes oxidantes y agentes precipitantes.

3.2.8.1 Precipitación con Hipoclorito de Sodio y Sulfato de Amonio

Se utiliza como agente lixivante Ácido Clorhídrico que actúa en el material catódico de acuerdo a la reacción:



El Cloruro de Manganeso formado en estado líquido junto con el Hipoclorito de Sodio en estado líquido (agente oxidante) forman el Ion Mn⁺² líquido de acuerdo a la siguiente reacción:



Se estudia el efecto de pH, efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio, efecto de temperatura y efecto de tiempo en función al porcentaje de Mn⁺² en solución.

Efecto de pH

El comportamiento de precipitación de Manganeso se examina mediante desarrollo de pruebas en un rango de pH (1,38-2,5) de solución de alimentación a 30°C durante 1 hora utilizando solución de Hipoclorito de Sodio [0,30-2,0]M.

Efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio

Se estudian diferentes concentraciones de Hipoclorito de Sodio que varían de [0,30-2,0]M sobre precipitación de Manganeso con pH de alimentación de 1,5 a 30°C durante 1 hora.

Efecto de temperatura

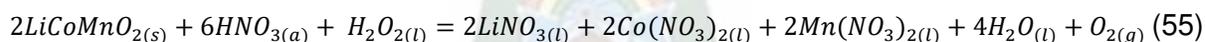
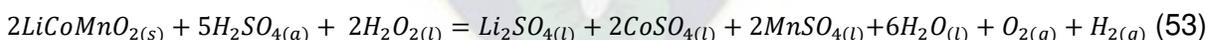
Para obtener selectividad los estudios se llevan a cabo variando temperaturas (35-60)°C a pH de alimentación de 1,5 y concentración de Hipoclorito de Sodio de 1,5M durante 1 hora.

Efecto de tiempo

El efecto del tiempo sobre precipitación de Manganeso se investiga variando tiempo de (20-60) min, mientras que otros parámetros se mantienen, pH de alimentación 1,5; concentración de Hipoclorito de Sodio 1,5M y temperatura de 30°C.

3.2.8.2 Precipitación con Ácido Oxálico y Carbonato de Sodio

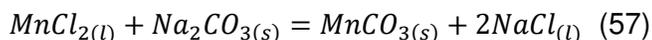
Se utilizan como agentes lixiviantes Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico que actúan en el material catódico de acuerdo a las reacciones 53, 54 y 55:



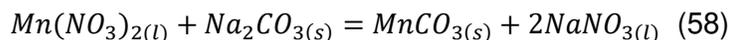
El Sulfato de Manganeso formado en estado líquido junto con Carbonato de Sodio en estado sólido (agente precipitante) forman el precipitado de Carbonato de Manganeso de acuerdo a la siguiente reacción:



El Cloruro de Manganeso formado en estado líquido junto con Carbonato de Sodio en estado sólido (agente precipitante) forman el precipitado de Carbonato de Manganeso de acuerdo a la siguiente reacción:



El Nitrato de Manganeso formado en estado líquido junto con Carbonato de Sodio en estado sólido (agente precipitante) forman el precipitado de Carbonato de Manganeso de acuerdo a la siguiente reacción:



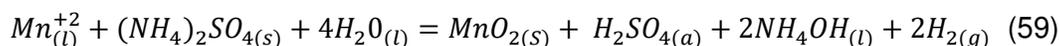
Se efectúa ajuste de pH de solución de lixiviación a 1,52 y posteriormente se precipita Oxalato de Cobalto mediante adición de Ácido Oxálico 1M para lograr separar Manganeso del Cobalto. Se usa la solución después de precipitación de Oxalato de Cobalto ajustándola a pH de 7,5 agregando solución Hidróxido de Sodio 2M y el Manganeso se precipita selectivamente con solución saturada de Carbonato de Sodio para formar precipitado de Carbonato de Manganeso de color rosa parduzco claro. Se filtra la solución para secar el sólido a temperatura ambiente.

3.2.9 Obtención de mayor recuperación de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) en baterías de Ion Litio recicladas

El material catódico tipo LMO proveniente del desmantelamiento de baterías cuyo contenido promedio de Manganeso es de 13,08% es tratado con agentes lixiviantes (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico) para pasar de Mn^0 a Mn^{+2} . Posteriormente, se realiza la precipitación de Manganeso lixiviado cuya concentración promedio se encuentra en 109292,41(mg/kg) y se trata con agente lixivante (Ácido Clorhídrico) para la primera prueba con el fin de obtener Mn^{+2} a MnO_2 (IV) mediante la acción de un agente oxidante y un agente precipitante y para la segunda prueba se trata con agentes lixiviantes (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico, Ácido Nítrico) para precipitar Mn^{+2} a MnO (II) mediante la acción de un agente oxidante y un agente precipitante y proceso de descomposición térmica para obtener la mayor recuperación de Óxido de Manganeso (IV) (primera prueba) y Óxido de Manganeso (II) (segunda prueba). Finalmente, se efectúa proceso de secado para eliminar la humedad asociada al óxido obtenido.

3.2.9.1 Recuperación de Óxido de Manganeso (IV) con Hipoclorito de Sodio y Sulfato de Amonio

El Mn^{+2} líquido obtenido de la precipitación actúa junto con el agente precipitante Sulfato de Amonio para formar Óxido de Manganeso (IV) mediante la siguiente reacción:



Se realiza filtración de cada una de las muestras y posteriormente secado a 60°C, 55°C y 50°C en secador de bandejas con entrada de aire caliente (el aire es calentado por resistencia con aletas), las bandejas son de acero de 12,7 cm de lado.

Ecuaciones a usar para construcción de curvas de secado:

✓ **Humedad base seca:**

$$X_i = \frac{\text{masa}_{\text{húmeda}} - \text{masa}_{\text{seca}}}{\text{masa}_{\text{seca}}} \quad (60)$$

$$X_{\text{medio}} = \frac{X_i + X_{i+1}}{2} \quad (61)$$

✓ **Velocidad de secado:**

$$N_i = \frac{S_s}{\text{Área}} \left(\frac{\Delta X}{\Delta t} \right) \quad (62)$$

*Donde **Ss** es masa de sólido seco.

Se puede verificar presencia de compuesto debido a que al añadir solución de Sulfato de Amonio se verifica formación de sólido negro, color característico de Óxido de Manganeso (IV).

3.2.9.2 Recuperación de Óxido de Manganeso (II) mediante descomposición térmica

El Carbonato de Manganeso obtenido de la precipitación actúa mediante reacción de descomposición térmica para formar Óxido de Manganeso (II) y Óxido de Carbono (II) de acuerdo a la siguiente reacción:



Se realiza proceso de molienda de cada una de las muestras en mortero hasta obtener sólido fino y posteriormente descomposición térmica, se lleva a cabo en una mufla a temperatura entre 200 – 300°C obteniendo como resultado un sólido de color grisáceo oscuro debido a que a medida que la temperatura se incrementa el sólido cambia de color, este proceso ocurre debido a que el Carbonato de Manganeso se descompone con la liberación de Óxido de Carbono (II) y Óxido de Manganeso (II).

3.2.10 Medición de componentes químicos

Se toman muestras de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) para determinar la composición del compuesto obtenido mediante medición por fluorescencia de rayos X (FRX) en equipo Thermo Scientific Niton XL3t Goldo y patrones de medición de Óxido de Manganeso II y IV de 99% de pureza. La medición es realizada en el Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA).

3.2.11 Reconstrucción mineralógica de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) mediante el Software HSC Chemistry 6.0

Para determinar la pureza de los Óxidos de Manganeso obtenidos en base a las mediciones de FRX se reconstruyen las estructuras cristalinas mediante el Software HSC 6.0 Chemistry y el módulo de mineralogy iterations (Iteraciones mineralógicas).

3.2.12 Diagrama de flujo de proceso de recuperación de Manganeso a partir de baterías de Ion Litio recicladas

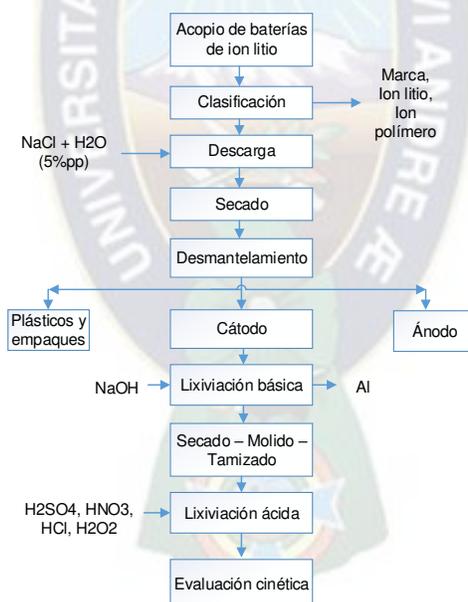


Figura 3.11. Diagrama de Flujo de proceso de recuperación de Manganeso de baterías de Ion Litio recicladas

En la Figura 3.11, se muestra el diagrama de flujo de proceso de recuperación de Manganeso de baterías de Ion Litio recicladas desde acopio de las mismas, realizando clasificación de acuerdo a marca y material de placa que soporta al material catódico, las baterías de Ion Litio son descargadas en salmuera al 5% en peso de Cloruro de Sodio. Posteriormente, se realiza proceso de secado hasta que no se aprecie rastros de cristales de sal en el exterior de cada

una de las baterías, el desmantelamiento de baterías de Ión Litio se realiza de forma manual, separando diferentes componentes de éstas: Cátodo, ánodo, plásticos y empaques, dicho proceso se lleva a cabo en cámara extractora de gases, debido a que el electrolito es demasiado tóxico y nocivo para la salud en contacto prolongado. Luego, se realiza lixiviación básica para obtención de material catódico (masa negra) de cátodos recolectados del desmantelamiento de baterías de Ión Litio, el secado de material catódico obtenido después de filtración al vacío se realiza en secador de bandejas con entrada de aire caliente, el material catódico es molido y tamizado para homogeneizar tamaño de partícula. Se realiza el proceso de lixiviación ácida de material catódico empleando Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), Ácido Clorhídrico (HCl), Ácido Nítrico (HNO_3) y Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) como reactivos con el objetivo de recuperar Manganeseo a partir de cátodo de baterías de Ion Litio y obtenidos los niveles de variables adecuadas para proceso de lixiviación se aplica éstos otra lixiviación para establecer cinética de proceso.

3.3 Planteamiento de modelo cinético

3.3.1 Evaluación de cinética de lixiviación

Obtenidos los niveles de variables adecuadas para el proceso de lixiviación se establece las variables cinéticas del proceso como: la constante de velocidad cinética y la energía de activación de Arrhenius. Para esto se toman muestras del lixiviado en intervalos de una hora para conocer el contenido de Manganeseo y el progreso de la lixiviación mediante mediciones por espectroscopia de absorción atómica (EAA) en el Instituto de Investigaciones Geológicas y del Medio Ambiente (IGEMA), como se muestra en Anexo B.

Para establecer la función de ajuste por regresión lineal adecuada de la ecuación cinética se utiliza el factor de correlación como unidad de medida. A partir de los datos obtenidos de la regresión lineal se determina la constante de velocidad cinética y la energía de activación de Arrhenius.

Capitulo 4 . Resultados y Discusión



4.1. Obtención y caracterización de baterías

4.1.1 Acopio de baterías de Ion Litio

La cantidad de baterías de ion litio recolectadas es de 475 unidades con una masa aproximada de 14 kilogramos y una masa unitaria entre 10-30g.

4.1.2 Caracterización y clasificación de baterías de Ion Litio

Las baterías se clasifican de acuerdo a tipo de material como se muestra en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1. Clasificación de baterías de acuerdo a tipo de material

Marca	Aluminio	Polímero	Total	Porcentaje [%]
Samsung	148	40	188	39,58%
LG	16		16	3,37%
Nokia	45		45	9,47%
Sony	35		35	7,37%
Sony Erickson	37	7	44	9,26%
Huawei	28		28	5,89%
Motorola	13		13	2,74%
Alcatel	9		9	1,89%
Otros	85	12	97	20,42%
	419	59	475	100%

En la Tabla 4.1, se muestra la clasificación de baterías de acuerdo a tipo de material. Se recolectan 419 unidades de baterías de Aluminio y 59 unidades de baterías de Polímero, obteniéndose un total 475 unidades de baterías. La marca “Samsung” tiene un porcentaje de 39,58%, seguido de “Otros” con un porcentaje de 20,42% y “LG” con un porcentaje de 3,37%.

4.1.3 Descarga de baterías de Ion Litio

Se realiza la descarga de baterías de Ion Litio para ambas pruebas a temperatura ambiente (14,5°C) y (15,5°C), tomando voltaje inicial 0,26V y 3,93V con un tiempo de inicial de 0 segundos. Durante este proceso cada cierto tiempo se mide el voltaje para saber si se está llevando a cabo la descarga mediante el descenso del mismo. Para la primera prueba el voltaje desciende hasta llegar a 0,23V y se mantiene constante a partir de 1,5 hasta 55,5 minutos, no se logra descarga completa debido a que el voltaje se mantiene constante. Para la segunda prueba el voltaje desciende hasta llegar a 3,45V a un tiempo de 7,5 minutos, en esta prueba

la descarga se cumple debido a que el voltaje no se mantiene constante, pero por falta de tiempo no se pudo completar la descarga, como se aprecia en la Figura 4.1 a) y Figura 4.1 b).

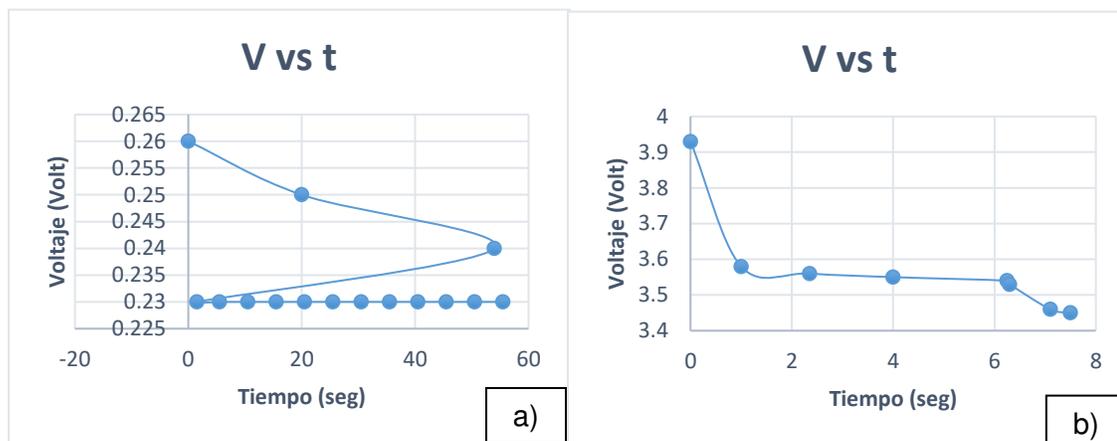


Figura 4.1. a) Descarga de baterías Voltaje vs Tiempo a Temperatura (14,5°C). b) Descarga de baterías Voltaje vs Tiempo a temperatura (15,5°C)

Cálculos, datos de laboratorio y tablas, se encuentran en Anexo A.

4.1.4 Secado de baterías de Ion Litio

Las baterías de Ion Litio provenientes del proceso de descarga se dejan secando a temperatura ambiente (18°C), durante 12 horas, para facilitar el proceso de desmantelamiento y asegurar la estabilidad química de la batería y minimizar riesgos de explosión.

4.1.5 Desmantelamiento de baterías de Ion Litio

El proceso de desmantelamiento consiste en:

En la Tabla 4.2, se muestran cantidades de baterías que quedan después de desmantelamiento, la marca Samsung con una masa de 1,93kg; LG con una masa de 0,14kg y Nokia con una masa de 0,39kg; obteniendo una masa total de 4,80kg.

Tabla 4.2. Cantidad de baterías posterior a desmantelamiento

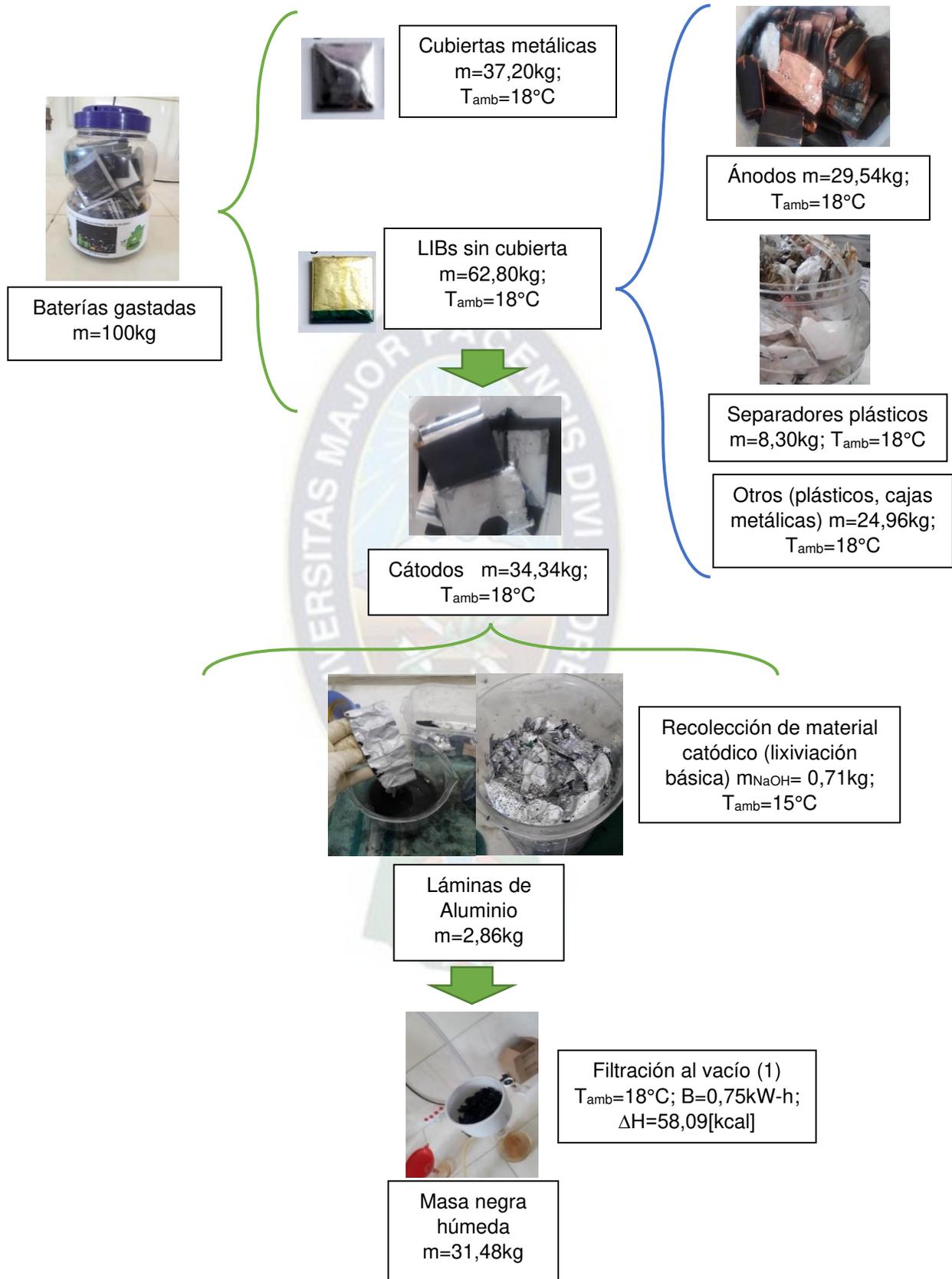
Marca	Aluminio [kg]	Masa [kg]
Samsung	0,148	1,93
LG	0,016	0,14
Nokia	0,045	0,39
Sony	0,035	0,54
Sony Ericsson	0,035	0,24
Huawei	0,028	0,37
Motorola	0,006	0,14
Alcatel	0,006	0,18
Otros	0,085	0,87
	0,404	4,80

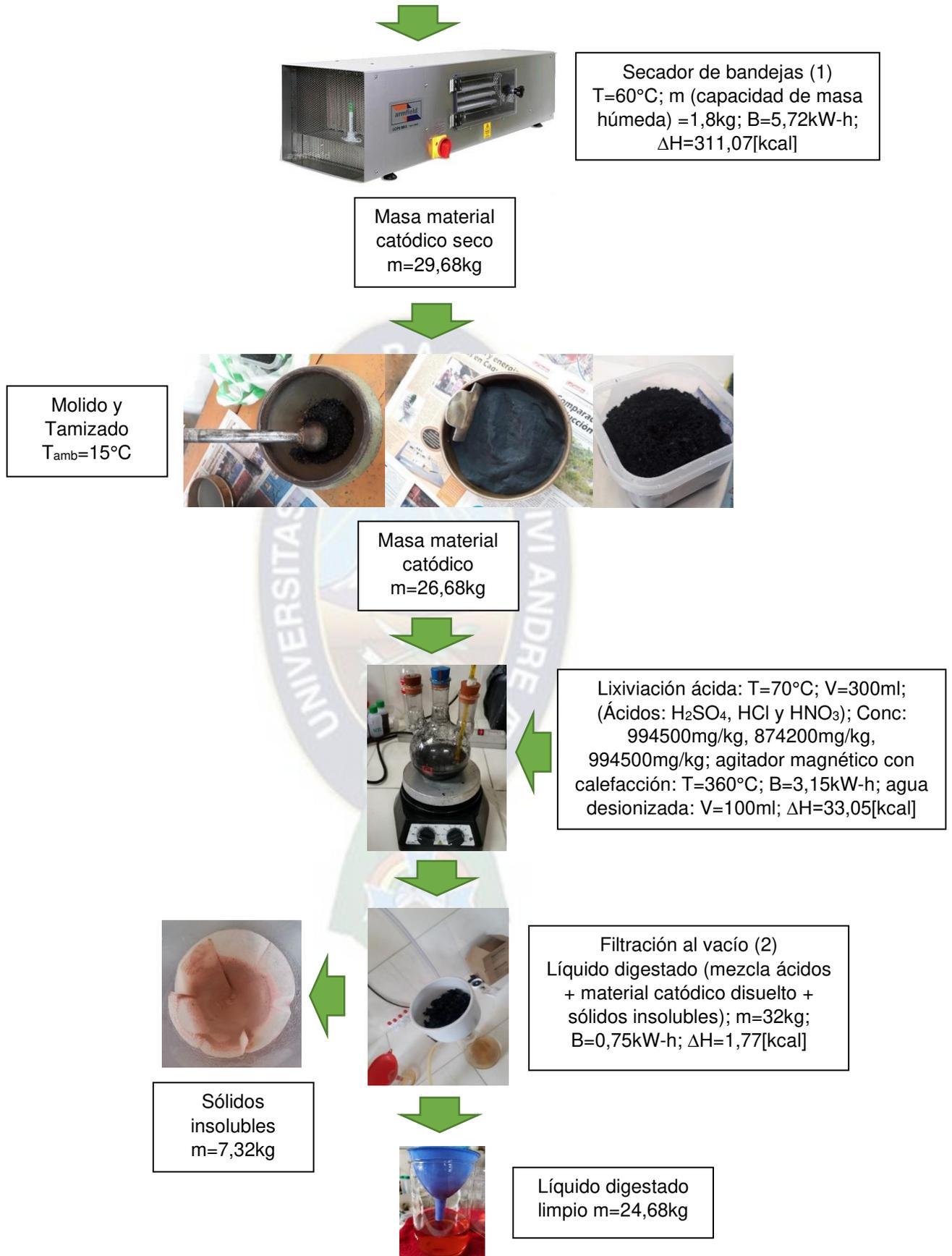
Tabla 4.3. Residuos generados

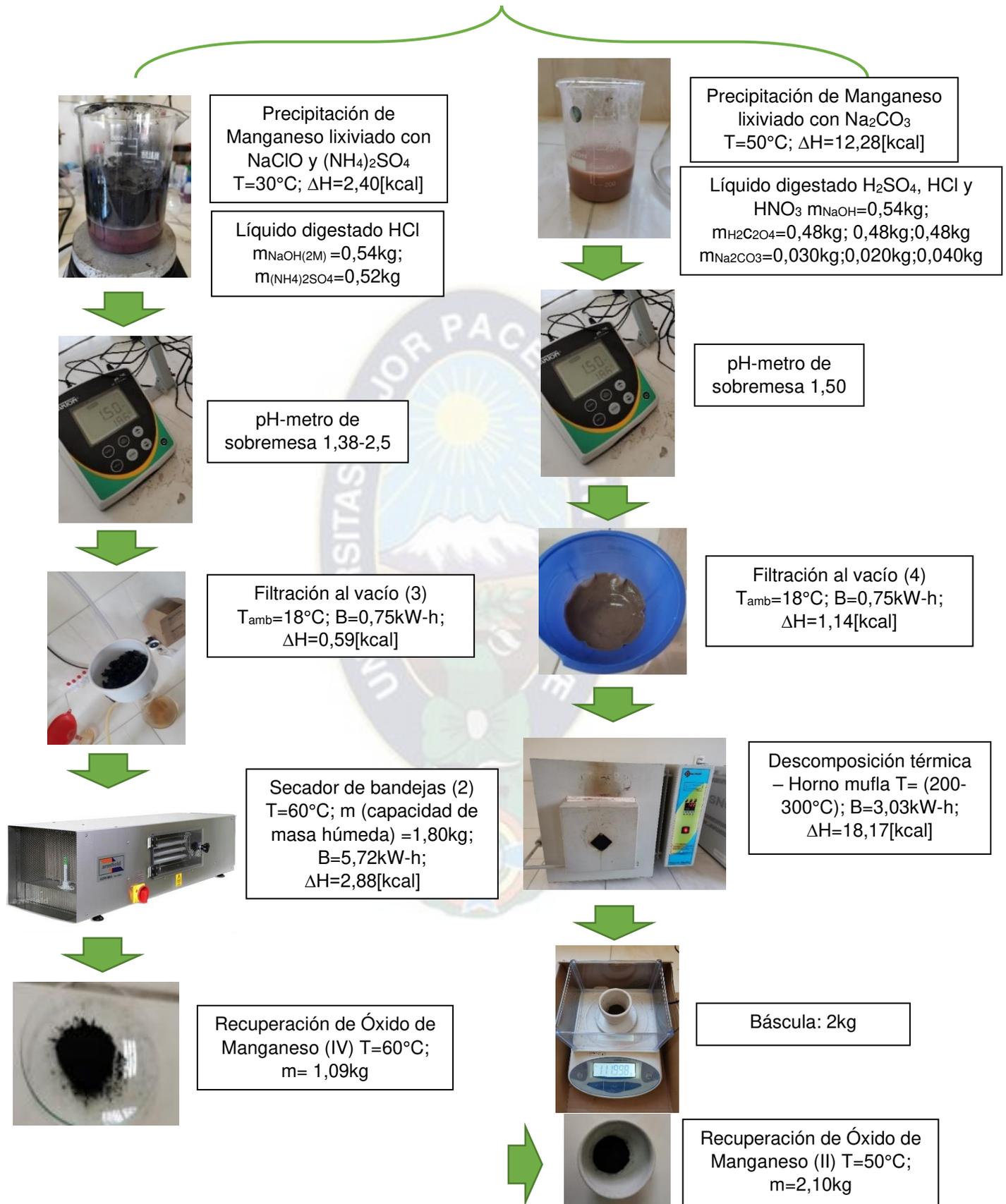
Residuo	Masa [kg]	Porcentaje [%]
Cátodos	4,80	34,34%
Ánodos	4,13	29,54%
Separadores plásticos	1,16	8,30%
otros (plásticos, cajas metálicas)	3,49	24,96%
Láminas de Aluminio	0,40	2,86%
	13,98	100%

En la Tabla 4.3, se pueden observar residuos generados de Cátodos con una masa y porcentaje de 4,80kg y 34,34%, Ánodos con una masa y porcentaje de 4,13kg y 29,54%, Separadores plásticos con una masa y porcentaje de 1,16kg y 8,30%, Otros con una masa y porcentaje de 3,49kg y 24,96% y Láminas de Aluminio con una masa y porcentaje de 0,40kg y 2,86%. Se obtiene una masa total de 13,98kg.

4.1.5.1. Balance de masa y energía de baterías de Ion Lito







4.1.6 Medición de componentes químicos

Se tienen muestras de material catódico de diferentes marcas de baterías de Ion Litio analizadas en composición y se seleccionan las que tienen mayor contenido de Manganeseo.

Tabla 4.4. Contenido de Manganeseo en muestras de material catódico

Marca	%Mn
Samsung	9,61
LG	8,48
Nokia	38,45
*Otras	8,90
Sony	2,48

*Otras: incluyen baterías de marcas Huawei, Sony Erickson, Motorola y Alcatel.

En la Tabla 4.4, se puede observar contenido de Manganeseo en muestras de material catódico. En marca Nokia se encuentra mayor contenido de Manganeseo, pero debido a que es escasa la recolección de esta marca de batería, se decide trabajar las Nokia conjuntamente con marcas Samsung, LG, *Otras y Sony por tener mayor cantidad de Manganeseo en cuestión de material catódico. La mezcla de materiales catódicos de estos cinco grupos de marcas de baterías tiene una masa de 4,80kg.

Tabla 4.5. Composición química de material catódico

	%m/m
Mn	10,93
Li	4,32
Co	34,74
Ni	1,45
Cu	0,15

En la tabla 4.5, se muestra la composición química de material catódico resultante, medido por espectroscopia de absorción atómica. El análisis cualitativo es por difracción de rayos X (XRD) con el fin de conocer compuestos presentes en la muestra de material catódico obtenido. Se obtiene 10,93%*m/m* de Manganeso.

4.2 Planteamiento de procedimiento para recuperación de Manganeso

4.2.1 Recolección de material catódico

La lixiviación básica es realizada en campana extractora de gases de laboratorio de análisis de IIDEPROQ para mayor seguridad debido a que desprende H₂ gas inflamable. El proceso es exotérmico.

Cálculos, se encuentran en Anexo A.

4.2.2 Filtración del material catódico

El material catódico (masa negra) se recupera por filtración separando del líquido residual.

Tabla 4.6. Masas obtenidas de filtración de material catódico

Marca	Masa [kg]	Porcentaje [%]
Samsung	1,94	42,17%
LG	0,15	3,26%
Nokia	0,38	8,26%
*Otras	1,46	31,74%
Sony	0,67	14,57%
	4,60	100%

En la Tabla 4.6, se muestran masas obtenidas después de proceso de filtración de material catódico con una masa total de 4,60kg.

4.2.3 Secado de material catódico

El secado de material catódico es diferenciado según marca de baterías teniendo cinco grupos: Samsung, LG, Nokia, *Otras y Sony.

Se comienza con secado de material catódico de baterías *Otras, se utilizan bandejas de forma cuadrada de 12,7 cm de lado de acero. La masa a secar es de 0,25 kilogramos a 60 °C y tiempo de secado de tres horas aproximadamente.

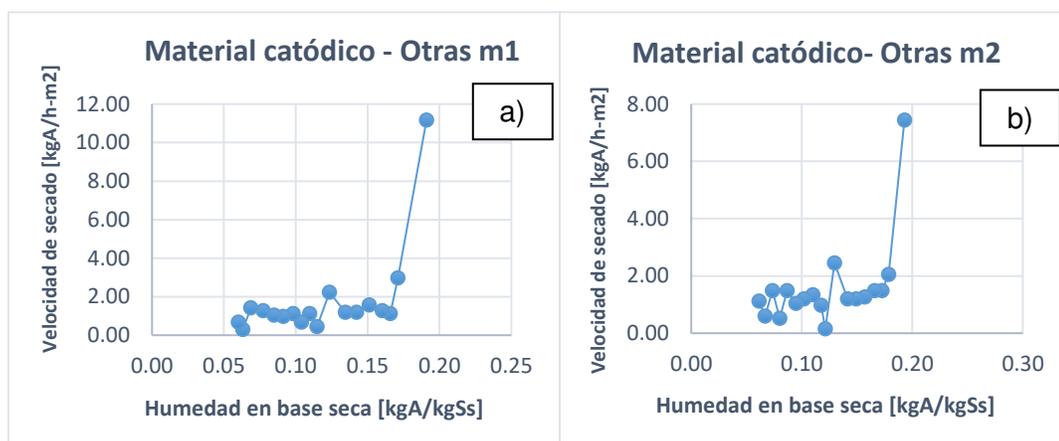


Figura 4.2. a) Curva de secado de material catódico baterías otras-m1, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías otras-m2, masa 0,25kg a temperatura 60°C

En la Figura 4.2 a) y la Figura 4.2 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

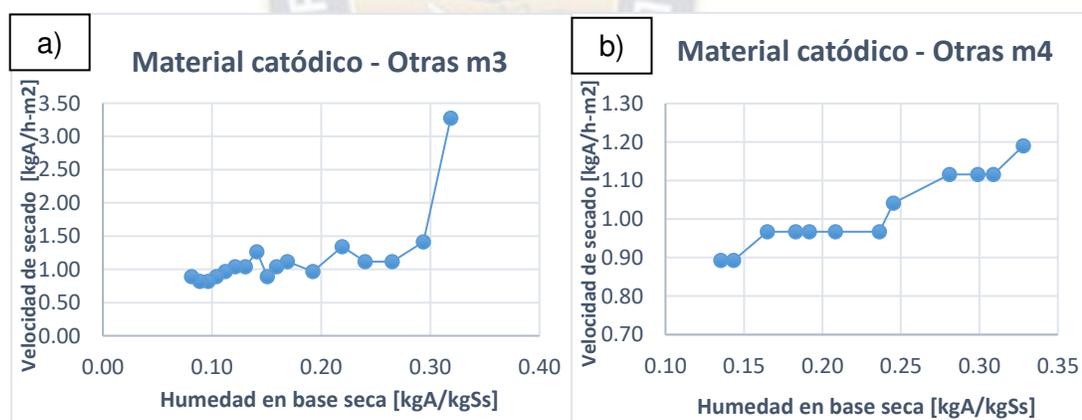


Figura 4.3. a) Curva de secado de material catódico baterías otras-m3, masa 0,20kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías otras-m2, masa 0,25kg a temperatura 60°C

En la Figura 4.3 a) y la Figura 4.3 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

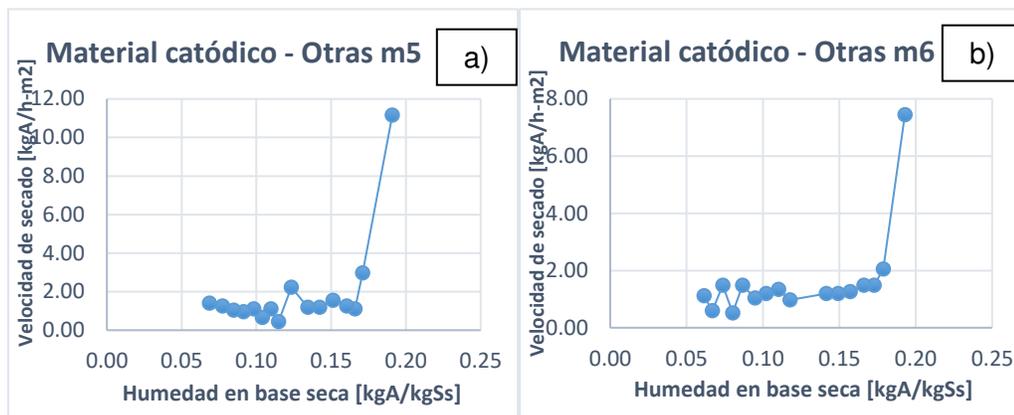


Figura 4.4. a) Curva de secado de material catódico baterías otras-m5, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías otras-m6, masa 0,25kg a temperatura 60°C

En la Figura 4.4 a) y la Figura 4.4 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

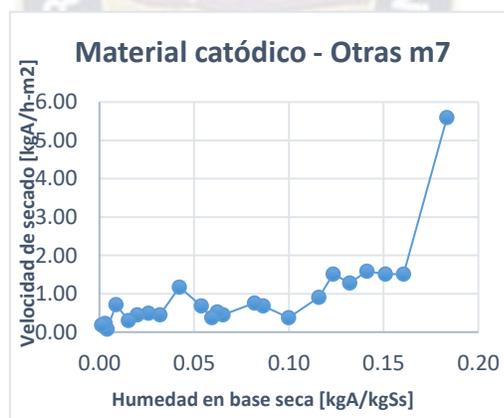


Figura 4.5. Curva de secado de material catódico baterías otras-m7, masa 0,25kg y temperatura 60°C

En la Figura 4.5, se muestra que la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

La masa seca final de material catódico de baterías 'Otras' es 1,45 kilogramos.

Se continúa con secado de material catódico de baterías Samsung+LG, se utilizan bandejas de forma cuadrada de 12,7 cm de lado de acero. La masa a secar es de 0,25 kilogramos a 60 °C y tiempo de secado de tres horas aproximadamente.

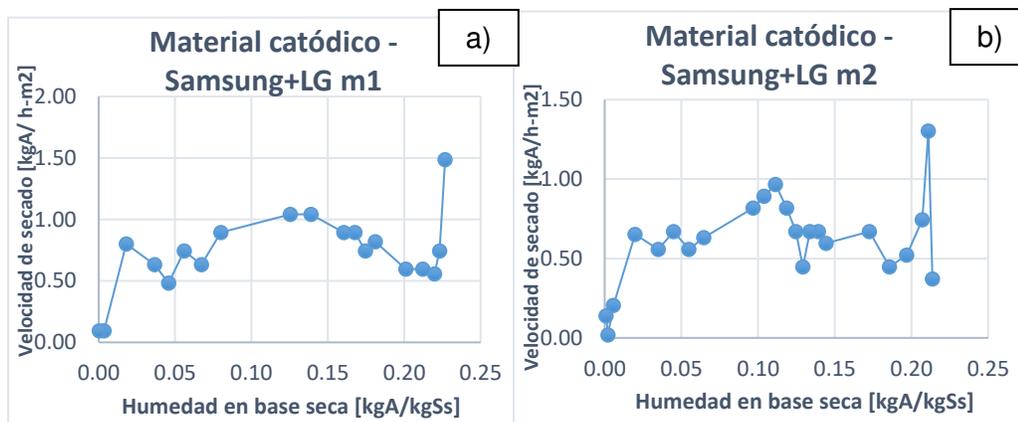


Figura 4.6. a) Curva de secado de material catódico baterías Samsung+LG-m1, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Samsung+LG-m2, masa 0,25kg a temperatura 60°C

En la Figura 4.6 a) y la Figura 4.6 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

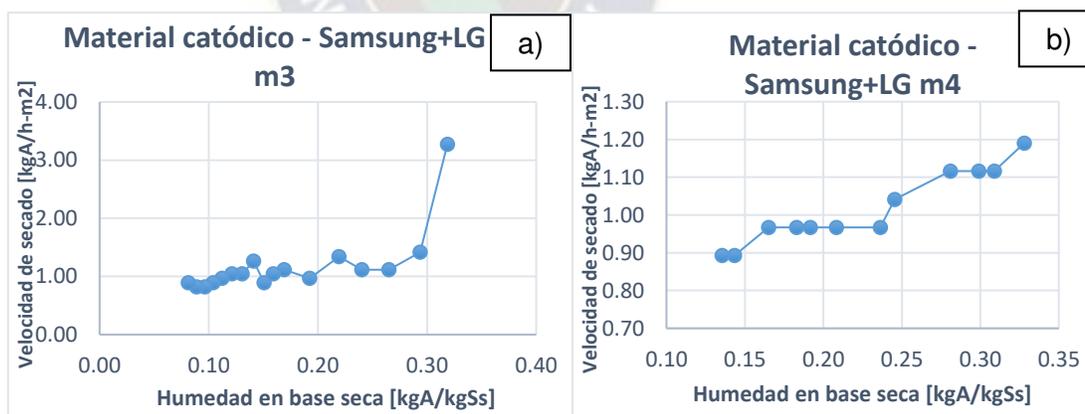


Figura 4.7. a) Curva de secado de material catódico baterías Samsung+LG-m3, masa 0,20kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Samsung+LG-m4, masa 0,25kg a temperatura 60°C

En la Figura 4.7 a) y la Figura 4.7 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

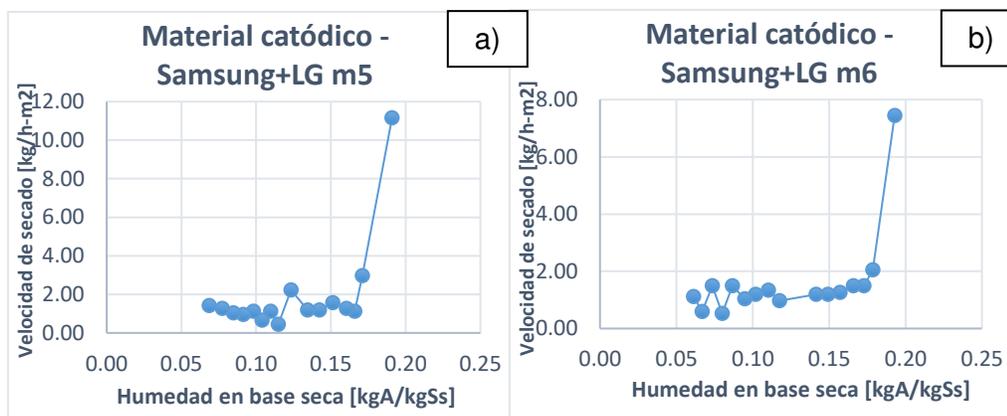


Figura 4.8. a) Curva de secado de material catódico baterías Samsung+LG-m5, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico Samsung+LG-m6, masa 0,25kg a temperatura 60°C

En la Figura 4.8 a) y la Figura 4.8 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

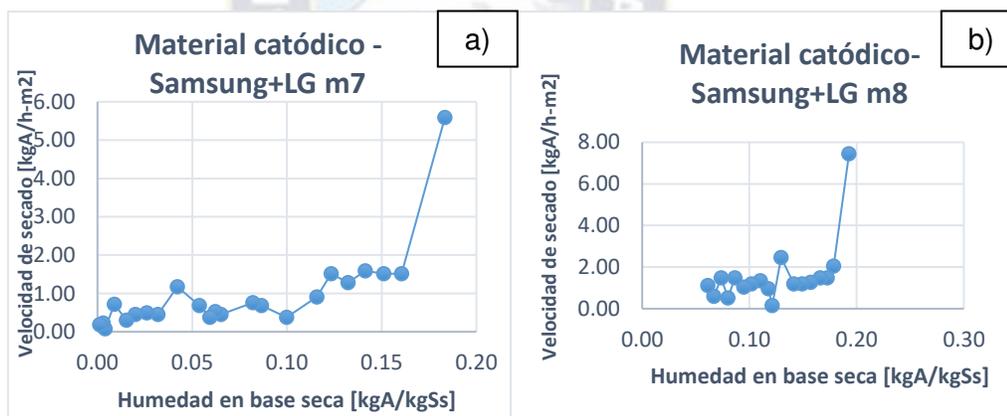


Figura 4.9. a) Curva de secado de material catódico Samsung+LG-m7, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Samsung+LG-m7, masa 0,25kg a temperatura 60°C

En la Figura 4.9 a) y la Figura 4.9 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

La masa seca final de material catódico de baterías Samsung+LG es 1,98 kilogramos.

Se continúa con secado de material catódico de baterías Nokia, se utilizan bandejas de forma cuadrada de 12,7 cm de lado de acero. La masa a secar es de 0,25 kilogramos a 60 °C y tiempo de secado de tres horas aproximadamente.

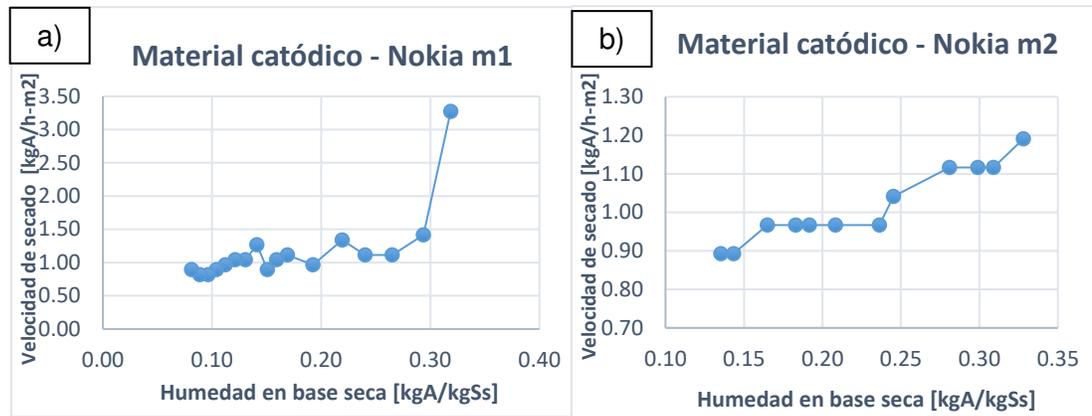


Figura 4.10. a) Curva de secado de material catódico baterías Nokia-m1, masa 0,20kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Nokia-m2, masa 0,25kg a temperatura 60°C.

En la Figura 4.10 a) y la Figura 4.10 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

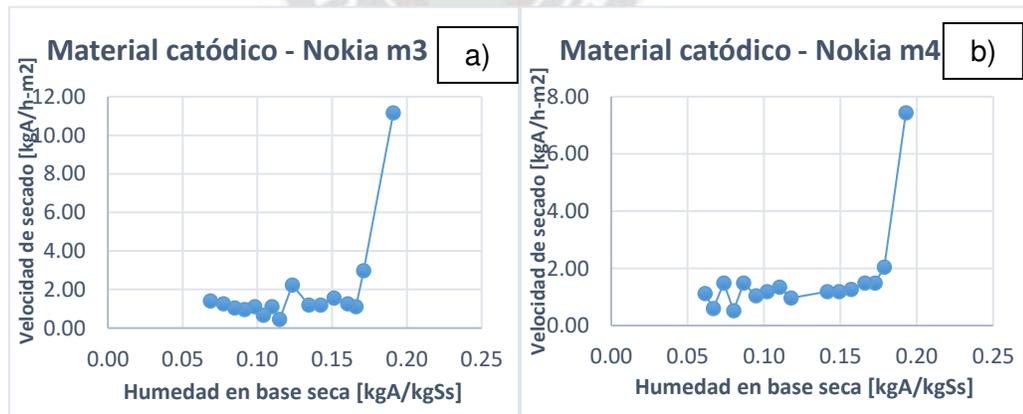


Figura 4.11. a) Curva de secado de material catódico baterías Nokia-m3, masa 0,25kg a temperatura de 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Nokia-m4, masa 0,25kg a temperatura de 60°C

En la Figura 4.11 a) y la Figura 4.11 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

La masa seca final de material catódico de baterías Nokia es 0,38 kilogramos.

Se continúa con secado de material catódico de baterías Sony, se utilizan bandejas de forma cuadrada de 12,7 cm de lado de acero. La masa a secar es de 0,25 kilogramos a 60 °C y tiempo de secado de tres horas aproximadamente.

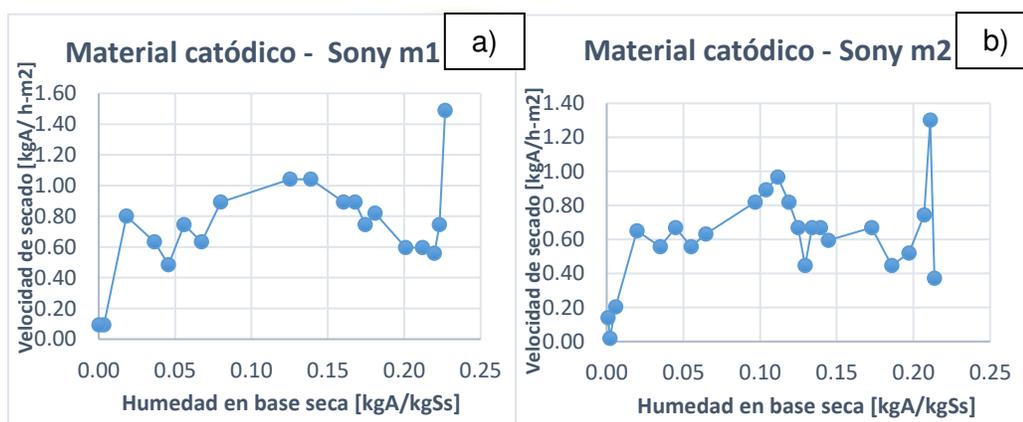


Figura 4.12. a) Curva de secado de material catódico baterías Sony-m1, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Sony-m2, masa 0,25kg a temperatura 60°C

En la Figura 4.12 a) y la Figura 4.12 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

En la Figura 4.13 a) y la Figura 4.13 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

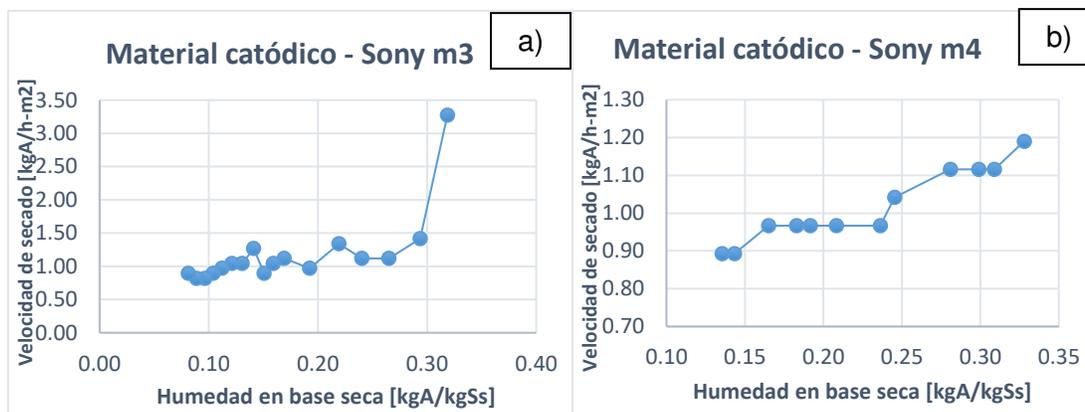


Figura 4.13. a) Curva de secado de material catódico baterías Sony-m3, masa 0,20kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico baterías Sony m-4, masa 0,25kg a temperatura 60°C

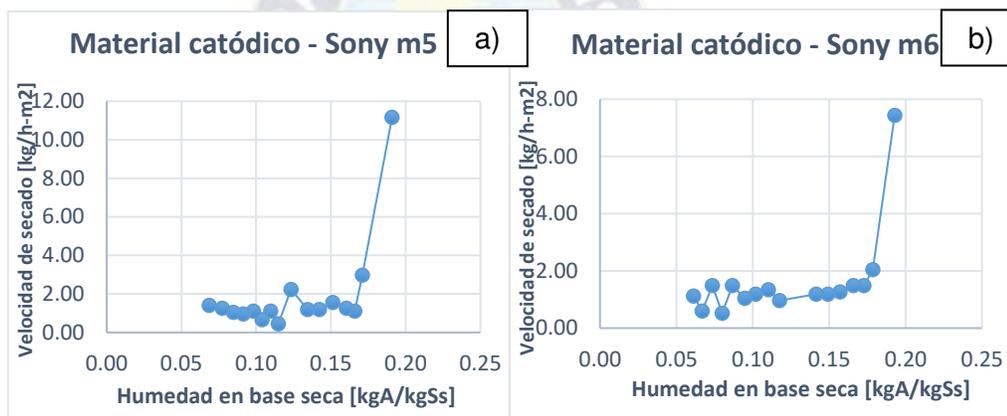


Figura 4.14. a) Curva de secado de material catódico baterías Sony-m5, masa 0,25kg a temperatura 60°C. b) Curva de secado de material catódico Sony-m6, masa 0,25kg a temperatura 60°C

En la Figura 4.14 a) y la Figura 4.14 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

La masa seca final de material catódico de baterías Sony es 0,60 kilogramos.

En la Tabla 4.7, se muestran masas secas obtenidas después de proceso de secado de material catódico con una masa total de 4,41kg.

Las masas secas obtenidas son:

Tabla 4.7. Masas secas obtenidas de material catódico

Marca	Masa [kg]	Porcentaje [kg]
Samsung	1,86	42,18%
LG	0,12	2,72%
Nokia	0,38	8,62%
*Otras	1,45	32,88%
Sony	0,60	13,60%
	4,41	100%

4.2.4 Molido y Tamizado

En el proceso de molido y tamizado existen pérdidas de masas, las cuales son:

En la Tabla 4.8, se muestran masas finales de material catódico para baterías Samsung+LG, Nokia, *Otras y Sony con un total de 4,31kg obteniendo una pérdida de masa de 0,10kg de material catódico después de proceso de molido y tamizado.

Tabla 4.8. Masas finales

Marca	Masa [kg]	Porcentaje [kg]
Samsung+LG	1,95	45,24%
Nokia	0,37	8,58%
*Otras	1,42	32,95%
Sony	0,57	13,23%
Total	4,31	100%

4.2.5 Medición de componentes químicos

Se tienen muestras de material catódico de proceso de molido y tamizado, analizadas para conocer contenido de manganeso.

En la Tabla 4.9, se muestra contenido de Manganeso de material catódico en marcas Samsung+LG con 41,15%, Nokia con 44,56% y *Otras con 9,20%.

Tabla 4.9. Contenido de Manganeseo en muestras de material catódico

Marca	%Mn
Samsung+LG	41,15
Nokia	44,56
*Otras	9,20

*Otras: incluyen baterías de marcas Huawei, Sony Erickson, Motorola y Alcatel.

4.2.6 Evaluación de parámetros termodinámicos

4.2.6.1 Identificación de zonas de estabilidad para la lixiviación de Manganeseo

El material catódico está compuesto en su gran mayoría por Óxido de Litio Manganeseo LiMnO_2 , en menor proporción por Óxido de Manganeseo (IV) MnO_2 y Óxido de Cobalto (II) CoO .

El análisis termodinámico es en base a compuesto de Óxido de Litio Cobalto Manganeseo y se lo realiza con el programa HSC Chemistry 6.0, que tienen una base de datos de entalpía, entropía y calores específicos de varias especies, los cuales permiten determinar la energía de Gibbs o entalpía de reacción de las posibles reacciones durante lixiviación a diferentes temperaturas y estudio de diagrama E-pH con el objetivo de conocer todas las zonas de estabilidad del Manganeseo. El programa no cuenta con datos para Óxido de Litio Cobalto Manganeseo (LiCoMnO_2), mediante exhaustiva investigación se establecen las siguientes propiedades termodinámicas:

En La Tabla 4.10, se muestran propiedades termodinámicas de Óxido de Litio Cobalto Manganeseo: como estado sólido, valores de temperatura, valores de entalpías de formación, valores de entropías y valores de capacidades caloríficas.

El Óxido de Litio Cobalto Manganeseo tiene entalpía de formación de $-520,90(\text{kJ/mol})$, entropía de $109,55(\text{J/mol K})$ y capacidad calorífica de $150,47(\text{J/mol K})$.

Tabla 4.10. Propiedades termodinámicas de Óxido de Litio Cobalto Manganese

ELEMENTO	ESTADO	T [°K]	ΔH_f [kJ/mol]	ΔS_f [J/mol K]	
Li	Sólido	298,15	0,00	28,00	
Co	Sólido	298,15	0,00	28,45	
MnO ₂	Sólido	298,15	-520,90	53,10	
Total			-520,90	109,55	

Cp [J/mol K]	A	B*10 ⁻³ T	C*10 ⁵ T ⁻²	D*10 ⁻⁶ T ²	Total
Li	38,953	-70,980	-3,202	119,264	24,80
Co	87,71	21,4	19,92	0,000	71,57
MnO ₂	69,454	10,209	-16,234	0,000	54,10
					150,47

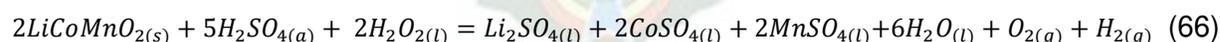
4.2.6.1.1 Diagrama de Pourbaix para Manganese

Mediante Software HSC Chemistry 6.0, se realiza análisis termodinámico para cada uno de los agentes lixiviantes (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico). Se efectúan valores termodinámicos como: entalpía, entropía y energía libre de gibbs de reacciones que son realizadas durante la lixiviación a tres niveles de temperatura y se realiza estudio de diagrama de Pourbaix para conocer todas las zonas de estabilidad de Manganese.

Diagrama de Pourbaix, valores de energía libre de gibbs y valores de pH para diferentes compuestos de Manganese, se encuentran en Anexo B.

4.2.6.1.1.1 Análisis termodinámico con agente lixiviante Ácido Sulfúrico

Las posibles reacciones de material catódico con Ácido Sulfúrico son:

**Tabla 4.11.** Valores termodinámicos para reacción 1 sin adición de Peróxido de Hidrógeno

T[°C]	ΔH [kJ]	ΔS [J/K]	ΔG [kJ/mol]
60	-143,825	-71,685	-119,943
70	-147,096	-81,360	-119,178
80	-150,333	-90,658	-118,317

Fuente: HSC Chemistry 6.0.

En la Tabla 4.11, se muestran valores termodinámicos a temperaturas de 60, 70 y 80°C. La reacción 1 entre MnO_2 y H_2SO_4 sin adición de Peróxido de Hidrógeno, es posible debido a que todos los valores de ΔG son negativos a temperaturas dadas, por lo que la solución de Ácido Sulfúrico puede lixiviar Manganeso que se encuentra en material catódico y los valores de ΔH son negativos que significa que la reacción es exotérmica.

Tabla 4.12. Valores termodinámicos para reacción 2 con adición de Peróxido de Hidrógeno

T[°C]	$\Delta H[\text{kJ}]$	$\Delta S[\text{J/K}]$	$\Delta G[\text{kJ/mol}]$
60	-169,854	27,146	-178,898
70	-171,480	22,338	-179,145
80	-173,087	17,721	-179,345

Fuente: HSC Chemistry 6.0.

En la Tabla 4.12, se muestran valores termodinámicos a temperaturas de 60, 70 y 80°C. La reacción 2 entre MnO_2 y H_2SO_4 con adición de Peróxido de Hidrógeno, es posible debido a que todos los valores de ΔG son negativos a las temperaturas dadas, por lo que la solución de Ácido Sulfúrico puede lixiviar Manganeso que se encuentra en material catódico y los valores de ΔH son negativos que significa que la reacción es exotérmica.

Las reacciones 3 y 4, no son reconocidas debido a que el programa no cuenta con datos para Óxido de Litio Manganeso (LiMnO_2).

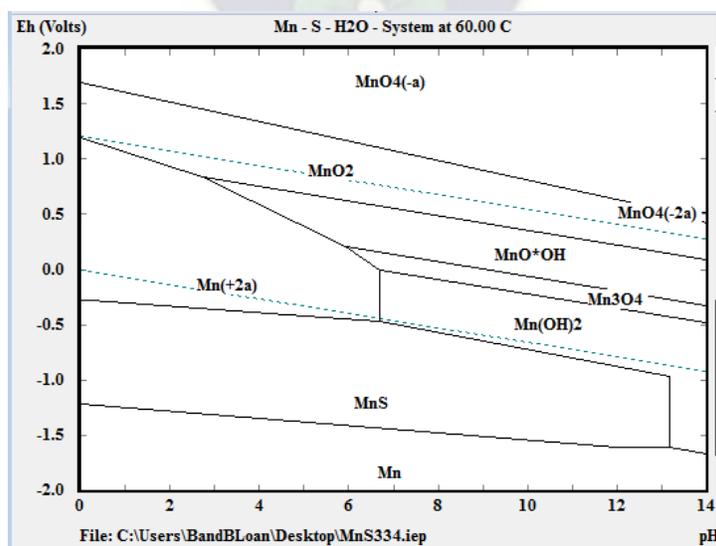


Figura 4.15. El Diagrama E-pH muestra zonas de estabilidad del sistema Mn-S-H₂O

Fuente: HSC Chemistry 6.0.

La Figura 4.15, muestra que especies en equilibrio en solución acuosa son MnO^*OH , Mn_3O_4 y $Mn(OH)_2$, mientras que especies sólidas son: MnO_2 y catiónicas son Mn^{+2} .

Las especies que se encuentran en equilibrio a pH 7 son Mn^{+2} y $Mn(OH)_2$.

Las líneas punteadas representan la línea de estabilidad del agua.

4.2.6.1.1.2 Análisis termodinámico con agente lixiviante Ácido Clorhídrico

Las posibles reacciones de material catódico con Ácido Clorhídrico son:



Tabla 4.13. Valores termodinámicos para reacción 5 sin adición de Peróxido de Hidrógeno

T[°C]	ΔH [kJ]	ΔS [J/K]	ΔG [kJ/mol]
60	-380,774	130,783	-424,325
70	-383,166	123,708	-425,598
80	-385,591	116,738	-426,800

Fuente: HSC Chemistry 6.0.

En la Tabla 4.13, se muestran valores termodinámicos a temperaturas de 60, 70 y 80°C. La reacción 5 entre MnO_2 y HCl sin adición de Peróxido de Hidrógeno, es posible debido a que todos los valores de ΔG son negativos a temperaturas dadas, por lo que la solución de Ácido Clorhídrico puede lixiviar Manganese que se encuentra en material catódico y los valores de ΔH son negativos que significa que la reacción es exotérmica.

Tabla 4.14. Valores termodinámicos para reacción 6 con adición de Peróxido de Hidrógeno

T[°C]	ΔH [kJ]	ΔS [J/K]	ΔG [kJ/mol]
60	-540,022	45,246	-555,089
70	-541,079	42,118	-555,525
80	-542,152	39,034	-555,931

Fuente: HSC Chemistry 6.0.

En la Tabla 4.14, se muestran valores termodinámicos a temperaturas de 60, 70 y 80°C. La reacción 6 entre MnO_2 y HCl con adición de Peróxido de Hidrógeno, es posible debido a que todos los valores de ΔG son negativos a las temperaturas dadas, por lo que la solución de Ácido Clorhídrico puede lixiviar Manganese que se encuentra en material catódico y los valores de ΔH son negativos que significa que la reacción es exotérmica.

Las reacciones 7 y 8, no son reconocidas debido a que el programa no cuenta con datos para Óxido de Litio Manganeso (LiMnO_2).

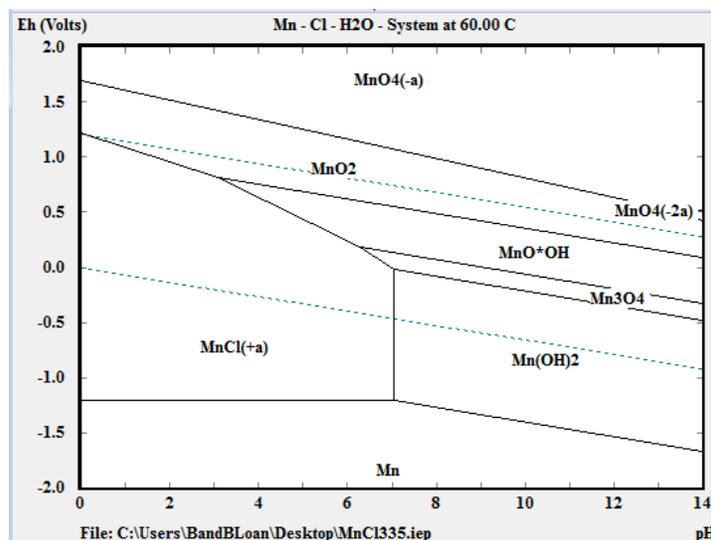


Figura 4.16. El Diagrama E-pH muestra zonas de estabilidad del sistema Mn-Cl-H₂O

Fuente: HSC Chemistry 6.0.

La Figura 4.16, muestra que especies en equilibrio en solución acuosa son MnO^+OH y Mn_3O_4 mientras que especies sólidas son: MnO_2 y $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Las especies que se encuentran en equilibrio a pH 7 son Mn^{+2} y $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Las líneas punteadas representan la línea de estabilidad del Agua.

4.2.6.1.1.3 Análisis termodinámico con agente lixivante Ácido Nítrico

Las posibles reacciones de material catódico con Ácido Nítrico son:

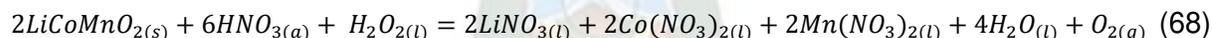


Tabla 4.15. Valores termodinámicos para reacción 9 sin adición de Peróxido de Hidrógeno

T[°C]	$\Delta\text{H}[\text{kJ}]$	$\Delta\text{S}[\text{J/K}]$	$\Delta\text{G}[\text{kJ/mol}]$
60	-1017,419	-593,888	-819,655
70	-1019,505	-600,058	-813,685
80	-1021,626	-606,155	-807,654

Fuente: HSC Chemistry 6.0.

En la Tabla 4.15, se muestran valores termodinámicos a temperaturas de 60, 70 y 80°C. La reacción 9 entre MnO_2 y HNO_3 sin adición de Peróxido de Hidrógeno, es posible debido a que todos los valores de ΔG son negativos a las temperaturas dadas, por lo que la solución de Ácido Nítrico puede lixiviar Manganese que se encuentra en material catódico y los valores de ΔH son negativos que significa que la reacción es exotérmica.

Tabla 4.16. Valores termodinámicos para la reacción 10 con adición de Peróxido de Hidrógeno

T[°C]	$\Delta H[\text{kJ}]$	$\Delta S[\text{J/K}]$	$\Delta G[\text{kJ/mol}]$
60	-606,667	-234,002	-528,709
70	-607,700	-237,057	-526,354
80	-608,749	-240,072	-523,968

Fuente: HSC Chemistry 6.0.

En la Tabla 4.16, se muestran valores termodinámicos a temperaturas de 60, 70 y 80°C. La reacción 10 entre MnO_2 y HNO_3 con adición de Peróxido de Hidrógeno, es posible debido a que todos los valores de ΔG son negativos a temperaturas dadas, por lo que la solución de Ácido Nítrico puede lixiviar Manganese que se encuentra en el material catódico y los valores de ΔH son negativos lo que significa que la reacción es exotérmica.

Las reacciones 11 y 12, no son reconocidas debido a que el programa no cuenta con datos para Óxido de Litio Manganese (LiMnO_2).

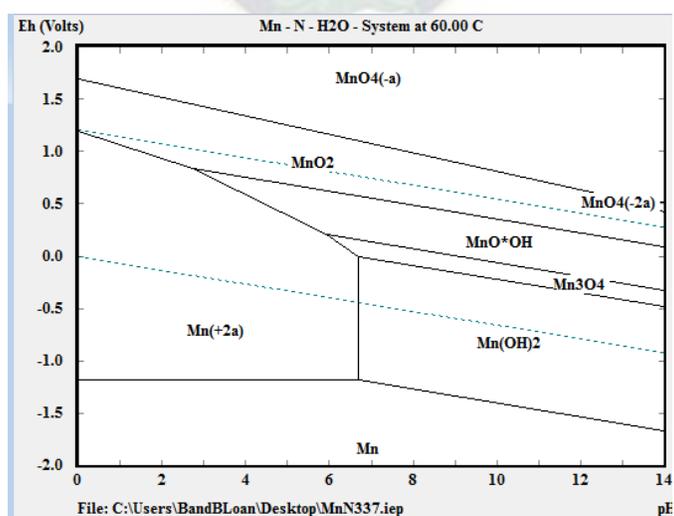


Figura 4.17. El Diagrama E-pH muestra zonas de estabilidad del sistema Mn-N-H₂O

Fuente: HSC Chemistry 6.0.

La Figura 4.17, muestra que especies en equilibrio en solución acuosa son MnO^*OH y Mn_3O_4 mientras que especies sólidas son: MnO_2 y $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y catiónicas son Mn^{+2} .

Las especies que se encuentran en equilibrio a pH 7 son Mn^{+2} y $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Las líneas punteadas representan la línea de estabilidad del agua.

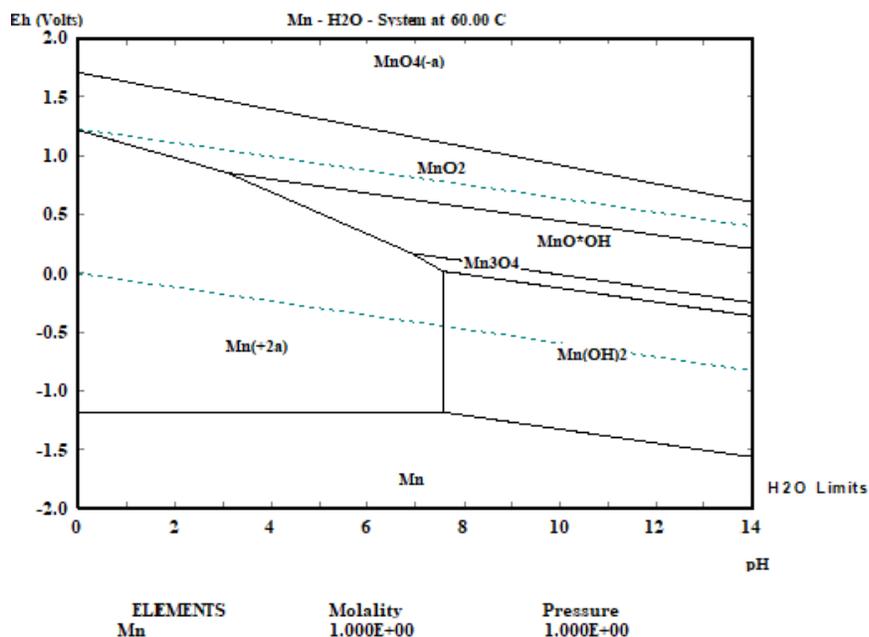


Figura 4.18. El Diagrama E-pH muestra zonas de estabilidad del sistema Mn-H₂O

La Figura 4.18, muestra que especies en equilibrio en solución acuosa son MnO^*OH y Mn_3O_4 mientras que especies sólidas son: MnO_2 y $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y catiónicas son Mn^{+2} .

Las especies que se encuentran en equilibrio a pH 7 son Mn^{+2} y $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Las líneas punteadas representan la línea de estabilidad del agua.

4.2.7 Lixiviación ácida de Manganeso de material catódico

Identificadas las posibles reacciones para lixiviación a diferentes temperaturas y estudio de diagrama E-pH con el objetivo de conocer todas las zonas de estabilidad del Manganeso, se realiza el proceso de lixiviación ácida mediante pruebas exploratorias y pruebas experimentales.

4.2.7.1 Pruebas exploratorias

Se estudia la variación de la concentración de agente lixiviante, variación de concentración de agente reductor H_2O_2 , variación de temperatura de lixiviación, variación de ratio sólido-líquido y tiempo de lixiviado en función al porcentaje de Mn^{+2} lixiviado.

4.2.7.1.1 Variación de concentración de agente lixivante

Las pruebas mantienen constante: la concentración de Agente Reductor (H_2O_2), Temperatura de lixiviación (70°C), Ratio Sólido/Líquido (100g/L) y Tiempo de lixiviación (2h); variando el tipo y concentración de Agente lixivante.

Los resultados se muestran en la figura 4.19.

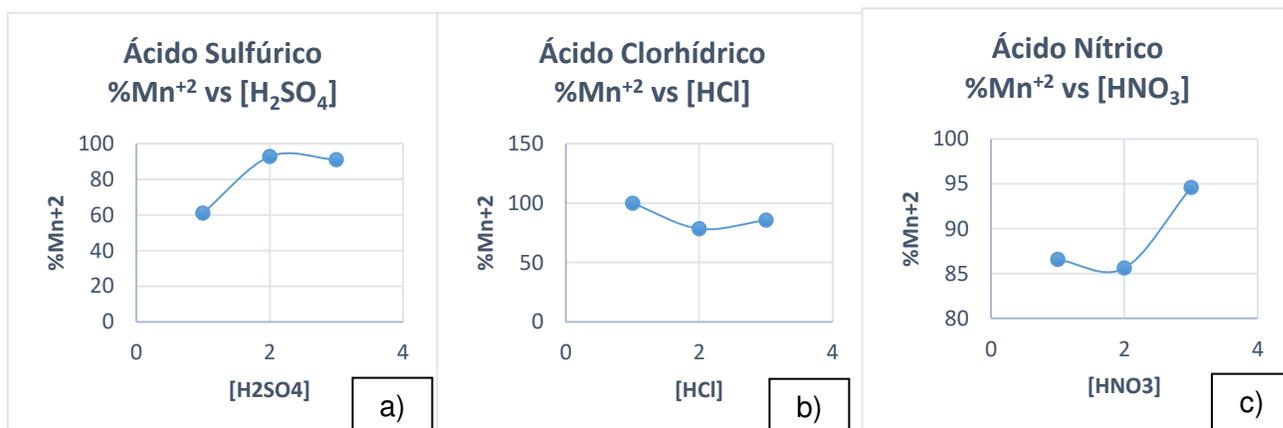


Figura 4.19. a), b) y c) Eficiencia de lixiviación de Manganese variando concentración de agente lixivante

En la Figura 4.19 a), se muestra variación de concentración de ácido a 1M, 2M y 3M. A concentración de 2M el 92,78% de Manganese es lixiviado siendo más alto que a 3M, se puede observar que 2M es la concentración óptima de solución de Ácido Sulfúrico. En la Figura 4.19 b), para Ácido Clorhídrico, a concentración de 3M el 85,60% de Manganese es lixiviado siendo más alto que a 2M, se puede observar que 3M es la concentración óptima de solución. En la Figura 4.14 c), para Ácido Nítrico, a concentración de 3M el 94,57% de manganese es lixiviado siendo más alto que a 1M, se puede observar que a 3M es concentración óptima de solución. Las posteriores pruebas se realizan a 2M de Ácido Sulfúrico, 3M de Ácido Clorhídrico, 3M de Ácido Nítrico, manteniendo constantes los demás parámetros: concentración de agente reductor $10\%v/v \text{H}_2\text{O}_2$, temperatura 70°C , ratio: sólido/líquido 100g/L , tiempo de lixiviación 2 horas y agitación constante.

4.2.7.1.2 Variación de concentración de agente reductor H_2O_2

En este tipo de prueba se mantiene constante: Concentración de Agente Lixiviante, Temperatura de lixiviación, Ratio Sólido/Líquido y Tiempo de lixiviación; variando Concentración de Agente Reductor.

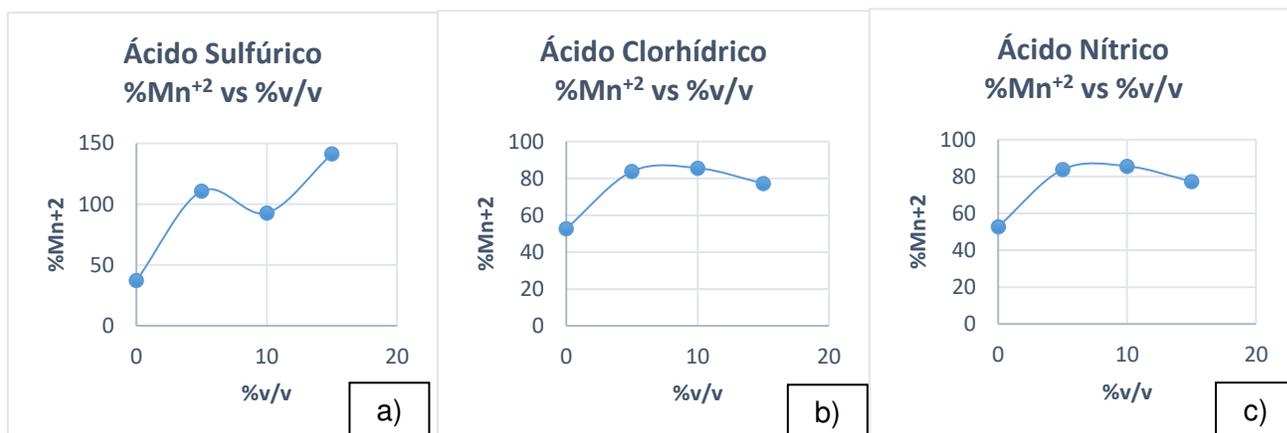


Figura 4.20. a), b) y c) Eficiencia de lixiviación de Manganeso variando concentración de agente reductor

En la Figura 4.20 a), se muestran concentraciones de H_2O_2 analizadas, con el agente lixiviante Ácido Sulfúrico a 0%v/v, 5%v/v, 10%v/v y 15%v/v con respecto a volumen de solución de agente lixiviante (100ml). La concentración de solución de H_2SO_4 es de 2M, se obtiene que en ausencia de H_2O_2 la eficiencia de Manganeso es del 37,15%, va aumentando con la presencia de H_2O_2 al 5% (110,72%), H_2O_2 al 10% (92,78%) y H_2O_2 al 15% (141,23%), de igual manera en las Figuras 4.20 b) y Figura 4.20 c), para concentración 3M de solución de Ácido Clorhídrico y 3M de solución de Ácido Nítrico, la eficiencia de Manganeso va en aumento con la presencia de H_2O_2 . Para ácido Sulfúrico, el porcentaje de Manganeso lixiviado a concentración de 10% H_2O_2 es mucho más alto que a 5%, por tanto 10%v/v es valor óptimo de concentración de H_2O_2 de igual manera ocurre para Ácido Clorhídrico. Para Ácido Nítrico, la mayor eficiencia de lixiviación de Manganeso se obtiene con agente reductor a 5% debido a que el contenido de Manganeso es menor (12,79 g/L Mn) comparado con agente reductor a 10% (12,97 g/L Mn) por tanto el valor óptimo de agente reductor es a 10%, debido a que a éste ratio se obtiene mayor cantidad de Manganeso en lixiviado. Las pruebas se analizan a temperatura de 70°C, ratio: sólido/líquido 100g/L, tiempo de lixiviación 2 horas y agitación constante.

4.2.7.1.3 Variación de temperatura de lixiviación

En este tipo de prueba se mantiene constante: Concentración de Agente Lixivante, Concentración de Agente Reductor, Ratio Sólido/Líquido y Tiempo de lixiviación; variando Temperatura de lixiviación.

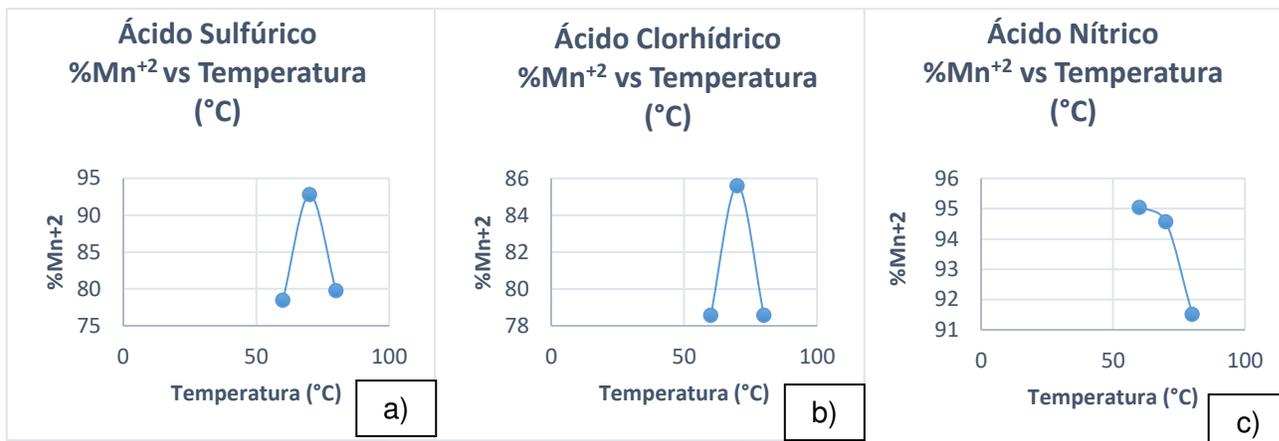


Figura 4.21. a), b) y c) Eficiencia de lixiviación de Manganeso variando temperatura de lixiviación

En la Figura 4.21 a), Figura 4.21 b) y Figura 4.21 c), se muestran variaciones de temperaturas a 60°C, 70°C y 80°C para Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico. Para Ácido Sulfúrico, la eficiencia de Manganeso a 60°C es 78,47%, a 70°C es 92,78% y a 80°C es 79,76%. El porcentaje de Manganeso lixiviado a temperatura de 70°C es más alto que a 80°C, por tanto 70°C es valor óptimo de temperatura. De igual manera para Ácido Clorhídrico, el porcentaje de Manganeso lixiviado a temperatura de 70°C es 85,60% más alto que a 60°C y 80°C, por tanto 70°C es valor óptimo de temperatura y para Ácido Nítrico, el porcentaje de Manganeso lixiviado a temperatura de 70°C es 94,57% más alto que a 80°C, por tanto 70°C es valor óptimo de temperatura. Las pruebas se analizan a concentración de 2M de H₂SO₄, 3M de HCl y 3M de HNO₃, concentración de H₂O₂ de 10%v/v, ratio: sólido/líquido 100g/L, tiempo de lixiviación 2 horas y agitación constante.

4.2.7.1.4 Variación de ratio sólido-líquido

En este tipo de prueba se mantiene constante: Concentración de Agente Lixivante, Concentración de Agente Reductor, Temperatura de lixiviación y Tiempo de lixiviación; variando Ratio Sólido/Líquido.

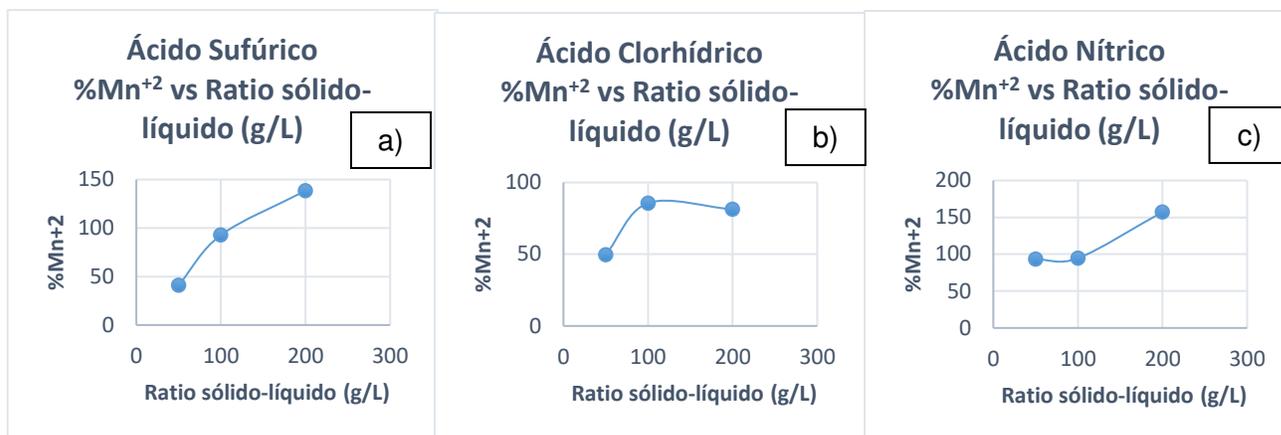


Figura 4.22. a), b) y c) Eficiencia de lixiviación de Manganeso variando ratio sólido/líquido

En la Figura 4.22 a), Figura 4.22 b) y Figura 4.22 c), se muestra la variación de ratio a 50g/L, 100g/L y 200g/L para Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico. Para Ácido Sulfúrico, la eficiencia de lixiviación de Manganeso aumenta con el aumento de ratio sólido-líquido: a 50g/L es 41,07%, a 100g/L es 92,78% y a 200g/L es 138,47%. La mayor eficiencia de lixiviación de Manganeso se obtiene con ratio de 200g/L (138,47%), pero sobrepasa el 100% por tanto el valor óptimo de ratio sólido-líquido es 100g/L (92,78%) debido a que se encuentra debajo de 100% y se obtiene mayor cantidad de Manganeso lixiviado. Para Ácido Clorhídrico, la mayor eficiencia de lixiviación de Manganeso se obtiene con ratio de 100g/L (85,60%) por tanto es valor óptimo de ratio sólido-líquido y se obtiene mayor cantidad de Manganeso lixiviado. Para Ácido Nítrico, la mayor eficiencia de lixiviación de Manganeso se obtiene con ratio de 200g/L (157,26%), pero sobrepasa el 100% por tanto el valor óptimo de ratio sólido-líquido es 100g/L (94,57%) debido a que se encuentra debajo de 100% y se obtiene mayor cantidad de Manganeso lixiviado. Las pruebas se analizan a concentración de 2M de la solución de H₂SO₄, 3M de HCl y 3M de HNO₃, concentración de H₂O₂ de 10%v/v, temperatura de 70°C, tiempo de lixiviación 2 horas y agitación constante.

4.2.7.1.5 Variación de tiempo de lixiviación

En este tipo de prueba se mantiene constante: Concentración de Agente Lixivante, Concentración de Agente Reductor, Temperatura de lixiviación y Ratio Sólido/Líquido; variando Tiempo de lixiviación.

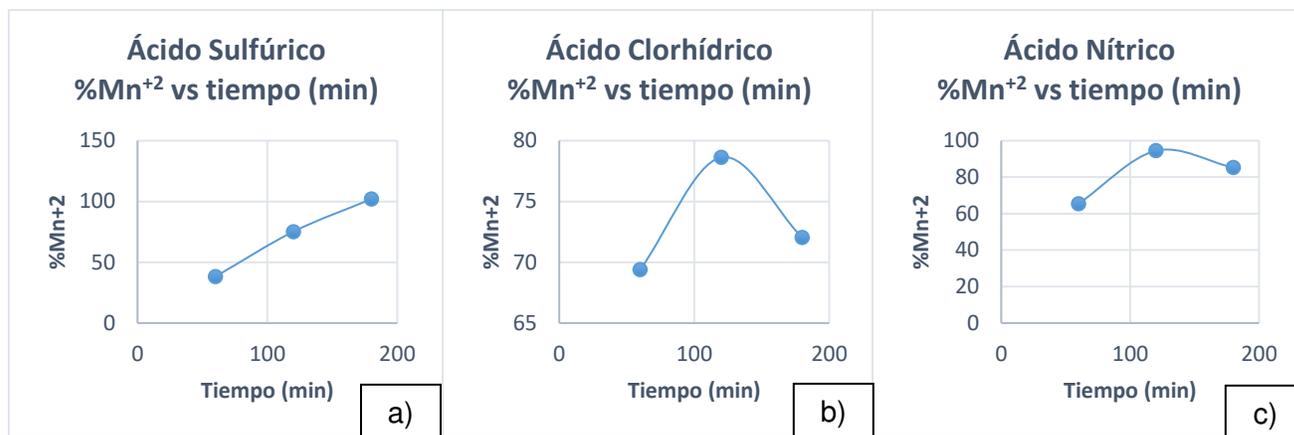


Figura 4.23. a), b) y c) Eficiencia de lixiviación de Manganese variando tiempo de lixiviación

En la Figura 4.23 a), Figura 4.23 b) y Figura 4.23 c), se muestran variaciones de tiempo de lixiviado a 60 minutos, 120 minutos y 180 minutos para Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico. Para Ácido Sulfúrico, la eficiencia de lixiviación de Manganese aumenta con el aumento de tiempo de lixiviación: a 60 minutos es del 38,22%, a 120 minutos es del 75,17% y a 180 minutos es del 101,93%. La mayor eficiencia de lixiviación de Manganese se obtiene con tiempo de 180 minutos, pero sobrepasa el 100% por tanto el valor óptimo de tiempo es 120 minutos debido a que se encuentra por debajo de 100% y se obtiene mayor cantidad de Manganese lixiviado. Para Ácido Clorhídrico, la mayor eficiencia de lixiviación de Manganese se obtiene con tiempo de 120 minutos (78,63%) por tanto es valor óptimo de tiempo y se obtiene mayor cantidad de manganese lixiviado. De igual manera para Ácido Nítrico, la mayor eficiencia se obtiene con tiempo de 120 minutos (94,46%) por tanto es valor óptimo de tiempo y se obtiene mayor cantidad de manganese lixiviado. Las pruebas se analizan a concentración de 2M de H₂SO₄, 3M de HCl y 3M de HNO₃, concentración de H₂O₂ de 10%v/v, ratio: sólido/líquido 100g/L, temperatura de 70°C y agitación constante.

Cálculos, datos de laboratorio y tablas complementarias, se muestran en Anexo C.

Tabla 4.17. Variables de diseño para lixiviación de Manganeso

Variables cuantitativas	Unidad	Tipo	Nivel bajo	Nivel Alto	Punto Central
Concentración de Agente Lixivante	[M]	Numérico	1	3	2
Volumen de Agente Reductor H ₂ O ₂	[% v/v]	Numérico	0	15	10
Temperatura de Lixiviación	[°C]	Numérico	60	80	70
Relación Sólido/Líquido	[g/L]	Numérico	50	200	100
Tiempo de Lixiviación	[h]	Numérico	1	3	2
Respuesta del modelo					
Recuperación de Mn	[%]	Numérico			No especificado
Variables categóricas	Unidad	Tipo	Nivel bajo	Nivel Alto	Punto Central
Tipo de agente lixivante	Tipo	Categórica	No aplica	No aplica	No aplica

En la Tabla 4.17, se muestran valores de parámetros cuantitativos de lixiviación de Manganeso de material catódico de baterías, encontrados en el momento de la realización de pruebas exploratorias donde se realizarán combinaciones con el tipo de agente lixivante (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico), los cuales son de tipo categórico debido a que no presentan unidades y por lo tanto no presentan niveles de aplicación. Dichos agentes lixiviantes presentan concentraciones: 1-2-3 M, las cuales son de tipo numérico. También se toma en cuenta el Volumen de Agente Reductor H₂O₂: 0-15-10 %v/v de tipo numérico. La temperatura de lixiviación se estudia en tres niveles: 60-70-80°C de tipo numérico. La variable Relación Sólido/Líquido: 50-100-200g/L, las cuales son de tipo numérico y el Tiempo de Lixiviación: 1-2-3h que corresponde al tipo numérico.

4.2.7.2 Diseño experimental

En base a los rangos identificados en la etapa de pruebas exploratorias y pruebas experimentales efectuadas con diseño de superficie de respuesta propuesto por el Software Design Expert 12 estableciendo la respuesta del proceso como el porcentaje de recuperación de Mn⁺² se obtienen los resultados mostrados en la tabla 4.18.

Tabla 4.18. Pruebas realizadas con el diseño de superficie de respuesta ajustado al modelo cuadrático

Corridas	A:[Ag. Lix.] [M]	B:V. Ag. Red. [% v/v]	C:Temp. Lix. [°C]	D:S/L [g/L]	E:t Lix. [h]	F:tipo Ag. Lix.	Recuperación Mn [%]
1	1	15	70,7	200	3	HCl	91,13
2	2,9	0	61,4	200	3	H2SO4	45,2
3	1	0	68	50	1	H2SO4	42,6
4	3	14,625	80	200	2,86	H2SO4	99,02
5	3	7,8	60	200	1,38	HCl	85,59
6	1,84	0	60	200	1	HNO3	24,3
7	2	7,5	70	125	2	HCl	91,56
8	2,47	15	80	89	3	HNO3	85,23
9	1,67	5,48607	60	200	2,92644	HNO3	97,81
10	2	7,5	70	125	2	HNO3	98,42
11	3	7,275	60	50	3	HNO3	99,45
12	1	15	60,1	50	1,27	HNO3	94,46
13	1	15	80	144,5	1,3	H2SO4	96,78
14	3	0	80	116	1	HCl	52,71
15	1,1	15	60	139,427	3	HCl	95,67
16	2,54	15	60	167	2,25	HNO3	98,01
17	2,5	0	76,5	200	1	H2SO4	43,29
18	1	0	67,9	200	1,62	HCl	45,98
19	1	7,725	80	50	2,61	HCl	98,76
20	1	5,4	80	157,763	1	HNO3	95,52
21	1,51	15	63,1	50	3	H2SO4	90,13
22	2,43	0,675	77	192,5	3	HCl	84,45
23	3	15	61,2	152,75	1	H2SO4	93,02
24	1	0	60,8	93,5	3	HNO3	46,32
25	2	7,5	70	125	2	H2SO4	95,14
26	1	0	80	177,5	3	H2SO4	21,56
27	3	3,75	69	83,75	1	HNO3	65,44
28	2	7,5	70	125	2	HCl	86,28
29	3	15	69,7	50	2,32	HCl	77,29
30	2,8	9,9	80	50	1	H2SO4	93,14
31	1	8,025	60	200	1,68	H2SO4	99,45
32	1,89	0	80	50	1,8083	HNO3	43,56
33	3	0	80	200	2,75	HNO3	25,72
34	3	0	75,6	53	3	H2SO4	44,29
35	1,6	15	79,9	188	1	HCl	88,78
36	2,89	15	80	200	1	HNO3	80,32
37	1,87	1,875	60,2606	50	1	HCl	91,78
38	3	0	60	56	1,76	H2SO4	54,62

4.2.7.2.1 Resumen de ajuste

En base a la tabla 4.18 se efectúa un análisis de respuesta del diseño para determinar el modelo de ajuste para el proceso, aplicando el Software Design Expert 12 para las funciones de ajuste lineal, factorial, cuadrático y cúbico cuyos resultados se muestra en la Tabla 4.19.

Tabla 4.19. Resumen de ajuste de modelos sugeridos para el diseño

Fuente	Valor de p secuencial	Falta de ajuste de valor de p	Ajuste R ²	Predicho R ²	
Lineal	0,0001	0,1606	0,4979	0,3430	Sugerido
2FI	0,9357	0,1217	0,2114	-5,8206	
Cuadrático	0,0147	0,2488	0,8453	-7,6322	Sugerido
Cúbico	0,2488		0,9783		Aleatorizado

En la Tabla 4.19, se muestran las funciones de ajuste lineal, factorial, cuadrático y cúbico. El Software Design Expert 12 sugiere como modelos de ajuste el lineal y el cuadrático debido a que el valor de p secuencial en ambos modelos son 0,0001 y 0,0147 valores inferiores a 0,0500 pero el modelo cuadrático tiene mayor valor de p secuencial y falta de ajuste de 0,2488 para elegirlo como modelo. El Software Design Expert 12 utiliza como unidad de medida de ajuste el factor de correlación R² con un valor de 0,8453 para el modelo cuadrático siendo éste el más cercano a uno. El Software Design Expert no sugiere el modelo cúbico porque el valor de p secuencial es 0,2488 valor superior a 0,1000 que señala que los términos del modelo son insignificantes, aunque el ajuste R² sea 0,9783.

4.2.7.2.2 Suma de cuadrados de modelo secuencial

También se efectúa el análisis de suma de cuadrados de modelo secuencial para validar el ajuste del modelo sugerido en la Tabla 4.19 y establecer mediante estadísticos de grupo el mejor ajuste de modelo.

La Tabla 4.20, muestra como mejor función de ajuste para la respuesta del diseño el modelo cuadrático, los factores de dispersión y el representante de grupo del modelo planteado.

Tabla 4.20. Comparación entre modelos

Fuente	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor de F	Valor de p	
Media vs Total	2.157E+05	1	2,157E+05			
Lineal vs Media	14105,56	7	2015,08	6,24	0,0001	Sugerido
2FI vs Lineal	4615,14	20	230,76	0,4551	0,9357	
Cuadrático vs 2FI	4573,54	5	914,71	9,20	0,0147	Sugerido
Cúbico vs Cuadrático	483,36	4	120,84	8,67	0,2488	Aleatorizado
Residual	13,94	1	13,94			
Total	2,395E+05	38	6301,65			

La Tabla 4.21, muestra la respuesta del modelo cuadrático ajustado con R^2 de 0,9791 que es el que se ajusta al diseño deseado debido a que es el más cercano a uno.

Tabla 4.21. Respuesta de modelo cuadrático ajustado

Desviación Estándar	9,97	R^2	0,9791
Media	75,34	Ajuste R^2	0,8453
C.V.%	13,24	Predicho R^2	-7,6322
		Precisión adecuada	8,6513

4.2.7.2.3 Anova para modelo cuadrático

En base al modelo cuadrático establecido mediante ajuste y análisis estadístico, se realiza el ANOVA para determinar si el modelo elegido es significativo y la falta de ajuste es no significativo. El resultado del ANOVA desarrollado aplicando el Software Design Expert 12 se muestra en la tabla 4.22.

Tabla 4.22. ANOVA del modelo cuadrático

	Suma de cuadrados	df	Cuadrado medio	Valor de F	Valor de p	
Modelo	23294,24	32	727,94	7,32	0,0174	significativo
A-[Ag. Lix.] [M]	25,39	1	25,39	0,2553	0,6349	
B-V. Ag. Lix. [%v/v]	9517,74	1	9517,74	95,69	0,0002	
C-Temp. Lix. [°C]	162,01	1	162,01	1,63	0,2579	
D-S/L [g/L]	37,64	1	37,64	0,3784	0,5654	

E-t Lix. [h]	199,91	1	199,91	2,01	0,2155	
F-tipo Ag. Lix.	458,66	2	229,33	2,31	0,1952	
AB	127,68	1	127,68	1,28	0,3086	
AC	63,96	1	63,96	0,6431	0,4590	
AD	80,45	1	80,45	0,8089	0,4097	
AE	184,33	1	184,33	1,85	0,2315	
AF	413,89	2	206,94	2,08	0,2201	
BC	23,25	1	23,25	0,2338	0,6492	
BD	731,94	1	731,94	7,36	0,0421	
BE	1,54	1	1,54	0,0155	0,9058	
BF	1443,66	2	721,83	7,26	0,0332	
CD	134,34	1	134,34	1,35	0,2976	
CE	126,86	1	126,86	1,28	0,3100	
CF	51,20	2	25,60	0,2574	0,7827	
DE	40,76	1	40,76	0,4098	0,5502	
DF	150,00	2	75,00	0,7541	0,5174	
EF	444,22	2	222,11	2,23	0,2028	
A ²	230,37	1	230,37	2,32	0,1885	
B ²	3917,49	1	3917,49	39,39	0,0015	
C ²	4,36	1	4,36	0,0439	0,8424	
D ²	6160	1	61,60	0,6193	0,4669	
E ²	112,69	1	112,69	1,13	0,3358	
Residual	497,30	5	99,46			
Falta de ajuste	483,36	4	120,84	8,67	0,2488	No significativo
Error puro	13,94	1	13,94			
Cor Total	23791,54	37				

En la Tabla 4.22, se muestra el modelo cuadrático definido. El valor de F de modelo 7,32 señala que el modelo es significativo, solo existe 1,74% de probabilidad de que un valor de F tan grande se produzca. Los valores de p inferiores a 0,0500 indican que los términos del modelo son significativos, en este caso los valores de B,BD,BF y B² son significativos. Los valores superiores a 0,1000 señalan que los términos de modelo son insignificantes.

La falta de ajuste de valor de F de 8,67 señala que no es significativa en relación con el error puro. Existe un 24,88% de probabilidad de que se produzca una falta de ajuste de valor de F tan grande.

4.2.7.2.4 Ecuación de diseño

En base a ANOVA del modelo cuadrático e interpretación de resultados, los términos del modelo cuadrático que representan la respuesta de proceso de lixiviación de Mn son los siguientes:

$$\begin{aligned} \text{Recuperación} = & +93,87 - 2,00*A + 20,95*B - 2,85*C + 0,306*D + 3,82*E + 4,02*F[1] - 1,82*F[2] - \\ & 3,36*AB - 2,23*AC - 2,46*AD + 3,89*AE + 2,90*AF[1] + 4,09*AF[2] - 1,30*BC + 7,84*BD + 0,3267*BE - \\ & 14,02*BF[1] + 6,84*BF[2] + 3,12*CD - 2,99*CE + 0,8573*CF[1] - 2,08*CF[2] + 1,69*DE - 3,59*DF[1] + \\ & 3,50*DF[2] + 5,84*EF[1] - 6,20*EF[2] - 6,70*A^2 - 27,95*B^2 + 1,21*C^2 + 3,98*D^2 + 5,19*E^2. \quad (69) \end{aligned}$$

4.2.7.2.5 Diagnóstico de la recuperación

Establecida la ecuación del modelo de respuesta se efectúa la gráfica de residuos normalizada para ver la dispersión respecto de la recta para cada valor predicho (cuánto se alejan del ajuste).

La Figura 4.24 a), muestra el gráfico de Residuos Normalizado donde se observa que los puntos no presentan una desviación de ajuste significativa para el modelo cuadrático. La Figura 4.24 b), muestra el gráfico de Residuos versus Corrida donde podemos observar que todos los puntos se encuentran dentro de los límites indicados, lo cual significa que se obtuvo un modelo ajustado al diseño para obtener la mayor recuperación de Manganeso a partir de material catódico por lixiviación ácida.

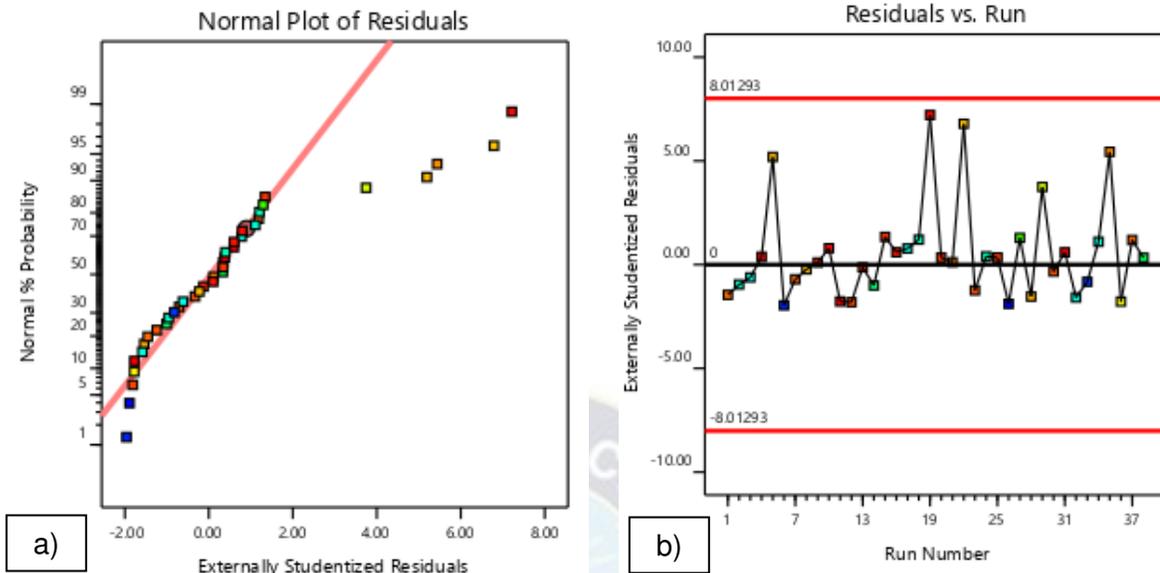
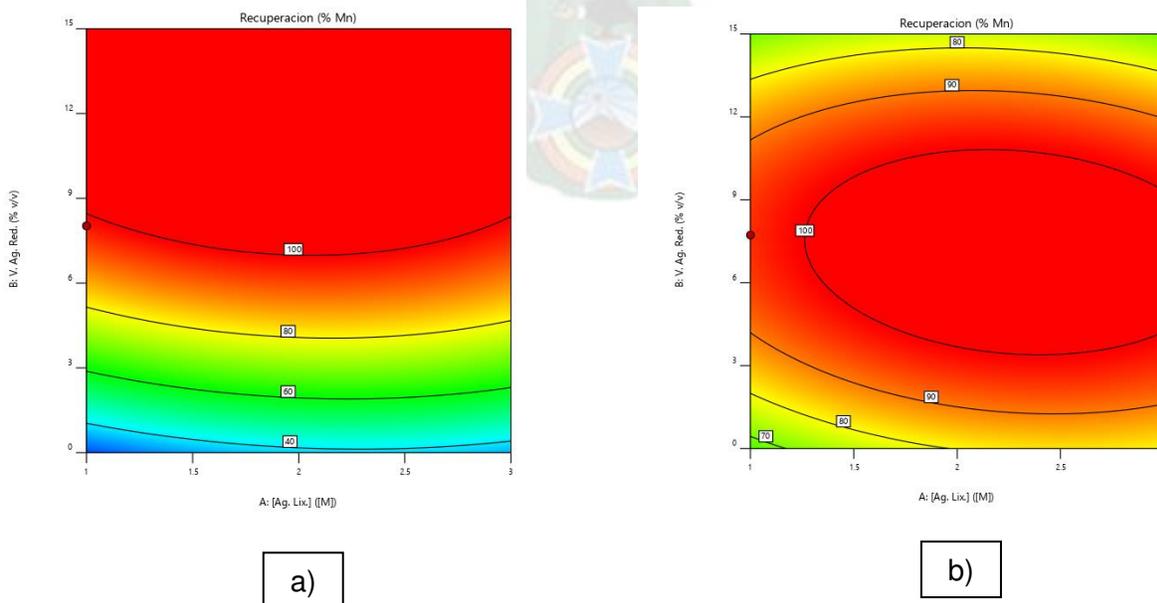


Figura 4.24. a) Gráfico de Residuos Normalizado. b) Gráfico Residuos versus Corrida

4.2.7.2.6 Gráficos de modelo

Establecido el gráfico de residuos normalizado y el gráfico de residuos versus corrida se efectúan los gráficos de modelo para cada agente lixivante:

En la Figura 4.25 a), se muestra el mayor porcentaje de recuperación de Manganeso en la lixiviación con el agente lixivante Ácido Sulfúrico con un valor de 99,45%, en la Figura 4.25 b), Ácido Clorhídrico con un valor de 98,76% y en la Figura 4.25 c), Ácido Nítrico con un valor de 99,45%.



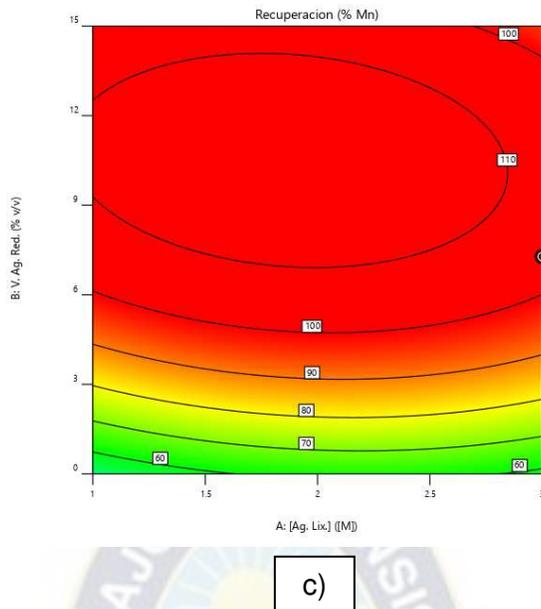


Figura 4.25. a) Gráfica de porcentaje de recuperación (%Mn²⁺) para Ácido Sulfúrico, b) Gráfica de porcentaje de recuperación (%Mn²⁺) para Ácido Clorhídrico, c) Gráfica de porcentaje de recuperación (%Mn²⁺) para Ácido Nítrico

Tabla 4.23. Ajuste en función a variables

	Ácido Sulfúrico	Ácido Clorhídrico	Ácido Nítrico
Agente lixivante [M]	1M	1M	3M
Agente Reductor [%v/v]	8,025%v/v	7,725%v/v	7,275%v/v
Temperatura de lixiviación [°C]	60°C	80°C	60°C
Ratio S/L [g/L]	200g/L	50g/L	50g/L
Tiempo de lixiviación [h]	1,68h	2,61h	3h
Recuperación (Mn ²⁺) [%]	99,45%	98,76%	99,45%

En la Tabla 4.23, se muestra el ajuste en función a cada una de las variables como: Agente lixivante Ácido Sulfúrico y Ácido Clorhídrico a 1M de concentración y Ácido Nítrico a 3M. Agente reductor para Ácido Sulfúrico 8,025%v/v, Ácido Clorhídrico 7,725%v/v y Ácido Nítrico 7,275%v/v. Temperatura de lixiviación para los tres agentes lixiviantes a 60°C y 80°C. Ratio S/L para Ácido Sulfúrico a 200g/L y 50g/L para Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico. Tiempo de lixiviación de 1,68h; 2,61h y 3h. Y una recuperación (Mn²⁺) de 99,45% y 98,76%.

4.2.7.2.7 Optimización numérica

Una vez establecida la función de respuesta que presenta mejor ajuste en función a variables se determina las mejores condiciones de proceso desde el punto de vista del nivel de variables. El proceso requiere dos etapas: 1) Establecimiento de condiciones de optimización. 2) Selección de soluciones del sistema en función a la deseabilidad o restricciones operativas.

4.2.7.2.7.1 Establecimiento de condiciones

Las condiciones establecidas para el sistema en función a objetivos se muestran en la tabla 4.24.

Tabla 4.24. Condiciones de cada una de las variables tomadas durante la realización de modelo

Nombre	Objetivo	Límite inferior	Límite superior	Menor peso	Mayor peso	Importancia
A:[Ag. Lix.] [M]	minimizar	1	3	1	1	3
B:V. Ag. Red. [%v/v]	minimizar	0	15	1	1	3
C:Temp. Lix. [°C]	Objetivo=70	60	80	1	1	3
D:S/L [g/L]	maximizar	50	200	1	1	3
E:t Lix. [h]	minimizar	1	3	1	1	3
F:tipo Ag. Lix.	en el rango	HCl	HNO ₃	1	1	3
Recuperación [%]	objetivo = 99,45	21,56	99,45	1	10	5

La Tabla 4.24, muestra las condiciones para las soluciones del sistema. El objetivo de la concentración del agente lixiviante es minimizar para gastar menos ácido y ahorrar costos de los mismos, de igual manera para el agente reductor H₂O₂. En cuanto a la temperatura de lixiviación el objetivo es mantener un valor constante para evitar fugas en el sistema y a la vez la obtención de una mayor recuperación de Manganeso. El objetivo de la Relación Sólido/Líquido es maximizar para tratar la mayor cantidad de sólido (material catódico) en la menor cantidad de líquido porque mientras menos agua se utilice se generarán menos residuos. El objetivo de tiempo de lixiviación es minimizar para llevar a cabo el proceso en el menor tiempo posible y menor consumo energético. El objetivo del tipo de agente lixiviante es para conocer con cuál de los tres ácidos se puede hallar un mayor porcentaje de Manganeso

durante la lixiviación ácida. El objetivo de la recuperación es maximizar para recuperar la mayor tasa de recuperación de Manganeso.

4.2.7.2.7.2 Selección de soluciones

Una vez determinadas las condiciones de proceso, el Software Design Expert 12 calcula el factor de deseabilidad y presenta los niveles de variables y respuesta más cercanos a las condiciones establecidas.

En la Tabla 4.25, se muestra las soluciones para el proceso de Manganeso. Agentes lixiviantes: Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico a 1M de concentración. Agente reductor a 7,217%v/v; 6,244%v/v y 6,716%v/v. Temperatura de lixiviación para los tres agentes lixiviantes de 70°C. Ratio S/L de 196g/L; 199,999g/L y 199,601g/L. Tiempo de lixiviación de 1,117h y 1h con recuperación de Manganeso del 99,450%; 87,424% y 99,450%.

Tabla 4.25. Soluciones para el proceso de lixiviación de Manganeso

Número	[Ag. Lix.] [M]	V. Ag. Red. [%v/v]	Temp. Lix. [°C]	S/L [g/L]	t Lix. [h]	Tipo Ag. Lix.	Recuperación [%]	Deseabilidad
80	1,000	7,217	70,000	196,003	1,117	H ₂ SO ₄	99,450	0,894
98	1,000	6,244	70,000	199,999	1,000	HCl	87,424	0,885
31	1,000	6,716	70,000	199,601	1,000	HNO ₃	99,450	0,910

4.2.8 Precipitación de Manganeso lixiviado

Establecida la lixiviación ácida de Manganeso con agentes lixiviantes (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico) se procede a trabajar para precipitación de Manganeso lixiviado en dos pruebas para precipitar Mn⁺² a Mn⁰ en forma de sales de Manganeso mediante la acción de agentes oxidantes y agentes precipitantes.

4.2.8.1 Precipitación con Hipoclorito de Sodio y Sulfato de Amonio

Se realiza la precipitación utilizando 100ml de solución de licor de lixiviación de Ácido Clorhídrico, el Cloruro de Manganeso en estado líquido proveniente de dicha solución se trata con 80ml de agente oxidante Hipoclorito de Sodio y se forma el Mn⁺² líquido, el Mn⁺² es tratado con 36ml de agente precipitante Sulfato de Amonio para precipitar Óxido de Manganeso (IV), como se muestra en la Figura 4.26.

Se estudia el efecto de pH, efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio, efecto de temperatura y efecto de tiempo en función al porcentaje de Mn^{+2} líquido.

✓ **Efecto de pH**

En la Tabla 4.26, se muestra que la eficiencia de precipitación de Manganese se incrementa inicialmente de 30,20% a 70,68% con un aumento de pH de 1,38 a 1,85 y luego disminuye a 45,49% con un aumento adicional de pH a 2,5. La máxima eficiencia de precipitación de Manganese se observa a pH de 1,85 debido a menor solubilidad de Manganese.

Tabla 4.26. Datos para gráfica de porcentaje de precipitado obtenido de Manganese versus pH

pH	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	[mg/L]	[g]	x	%pp (Mn)
1,38	30	20	3950	0,395	0,301962304	30,196
1,85	30	20	9246	0,9246	0,70682113	70,682
2,5	30	20	5950	0,595	0,45485461	45,485

✓ **Efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio**

Tabla 4.27. Datos para gráfica de porcentaje de precipitado obtenido de Manganese versus concentración de Hipoclorito de Sodio

Concentración [M]	Temperatura [°C]	pH	Tiempo [min]	[mg/L]	[g]	x	%pp (Mn^{+2})
0,30	30	1,5	20	2638,81	0,263881	0,201726873	20,173
1,55	30	1,5	20	10571,19	1,057119	0,808126807	80,813
2	30	1,5	20	11889,82	1,188982	0,908930998	90,893

En la Tabla 4.27, se muestra porcentaje de eficiencia de precipitación de Manganese que aumenta con incremento de concentración de Hipoclorito de Sodio y se incrementa bruscamente de 20,17% a 80,81% con aumento de concentración de Hipoclorito de Sodio de

0,30M a 1,55M y de 80,81% a 90,89% con aumento de concentración de Hipoclorito de Sodio de 1,55M a 2M.

✓ **Efecto de la temperatura**

En la Tabla 4.28, se muestra que la eficiencia de precipitación de Manganeso disminuye de 90,34% a 85,37% al incrementar temperatura y también disminuye de 85,37% a 60,32% al incrementar temperatura. La tendencia a la baja de eficiencia de precipitación de Manganeso se debe a la descomposición de Hipoclorito de Sodio en temperaturas más altas, que inhibe la precipitación de Manganeso.

Tabla 4.28. Datos para gráfica de porcentaje de precipitado obtenido de Manganeso versus temperatura

Temperatura [°C]	Concentración [M]	pH	Tiempo [min]	[mg/L]	[g]	x	%pp(Mn ⁺²)
35	1,5	1,5	20	11817,83	1,181783	0,903427639	90,343
45	1,5	1,5	20	11167,45	1,116745	0,85370859	85,371
60	1,5	1,5	20	7890,3	0,78903	0,60318308	60,318

✓ **Efecto de tiempo**

Tabla 4.29. Datos para gráfica de porcentaje de precipitado obtenido de Manganeso versus tiempo

Tiempo [min]	Concentración [M]	pH	Temperatura [°C]	[mg/L]	[g]	x	%pp(Mn ⁺²)
20	1,5	1,5	30	9159,09	0,915909	0,700177195	70,018
35	1,5	1,5	30	11857,12	1,185712	0,906431208	90,643
60	1,5	1,5	30	11780,26	1,178026	0,900555557	90,056

En la Tabla 4.29, se muestra que la eficiencia de precipitación de Manganeso aumenta de 70,02% a 90,64% al incrementar el tiempo y disminuye de 90,64% a 90,06% al incrementar el tiempo, se mantiene una tendencia constante.

En la Tabla 4.30, se muestran dos etapas para precipitación de Manganeso: Primera etapa donde se realiza el uso de Hipoclorito de Sodio como agente oxidante para separar Mn^{+2} y posteriormente el uso de Sulfato de Amonio como agente precipitante para precipitar MnO_2 .

Tabla 4.30. Etapas de precipitación con Hipoclorito de Sodio y Sulfato de Amonio

Primera etapa: Uso de Hipoclorito de Sodio como agente oxidante				
[S/L] = 48,9975g/L	Efecto de pH	Efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio [M]	Efecto de temperatura [°C]	Efecto de tiempo [h]
Volumen NaClO [ml]	80ml	80ml	80ml	80ml
pH	No constante	Inicial: 0,70 Regulado: 1,50 (constante)	Inicial: 0,75 Regulado: 1,50 (constante)	Inicial: 0,80 Regulado: 1,50 (constante)
Concentración [M]	-	No constante	1,5M	1,5M
Temperatura [°C]	30°C	30°C	No constante	30°C
Tiempo [h]	1 hora	1 hora	1 hora	No constante
Segunda etapa: Uso de Sulfato de Amonio como agente precipitante				
Volumen $(NH_4)_2SO_4$ [ml]			35mL	
Masa $(NH_4)_2SO_4$ [kg]			0,01655kg	
pH			7,5	

Se procede a la realización de filtrado para posteriormente realizar proceso de secado.

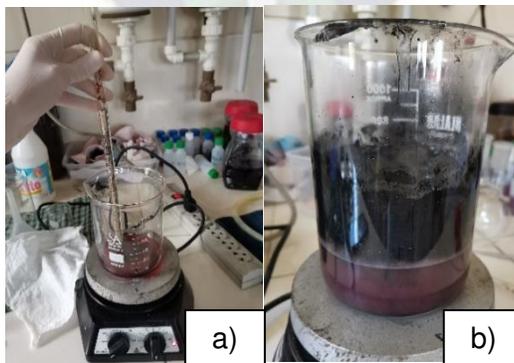


Figura 4.26. a) Proceso de agitación de solución a temperatura de 30°C durante 1 hora añadiendo gota a gota 64ml de Hipoclorito de Sodio. b) Formación de precipitado de Óxido de Manganeso (IV)

Para analizar efecto de cada una de las variables de operación por separado, mostrando las gráficas correspondientes es necesario mantener el resto de variables como constantes, cabe mencionar que los datos graficados son resultado de pruebas realizadas en laboratorio, por tanto, las curvas obtenidas para cada variable son tendencias probables.

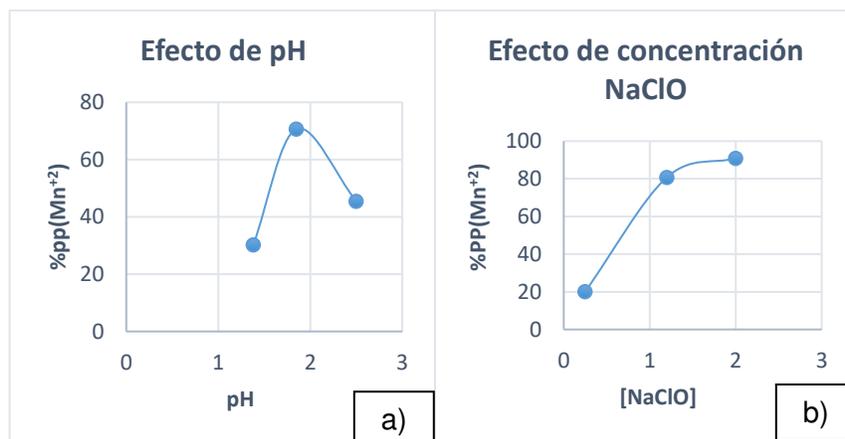


Figura 4.27. a) Efecto de pH sobre precipitación de Manganeso usando NaClO a 30°C durante 1 hora. b) Efecto de concentración de NaClO sobre precipitación de Manganeso a pH de alimentación de 1,5 y 30°C durante 1 hora

En la Figura 4.27 a), se muestra se muestra que la eficiencia de precipitación de Manganeso se incrementa inicialmente de 30,20% a 70,68% con un aumento de pH de 1,38 a 1,85 y luego disminuye a 45,49% con un aumento adicional de pH a 2,5. La máxima eficiencia de precipitación de Manganeso se observa a pH de 1,85 debido a menor solubilidad de Manganeso. En la Figura 4.27 b), se muestra se muestra el porcentaje de eficiencia de precipitación de Manganeso que aumenta de 20,17% a 80,81% con incremento de concentración de Hipoclorito de Sodio de 0,30M a 1,55M y de 80,81% a 90,89% con aumento de concentración de Hipoclorito de Sodio de 1,55M a 2M.

En la Figura 4.28 a), se muestra que la eficiencia de precipitación de Manganeso disminuye de 90,34% a 85,37% al incrementar la temperatura y de 85,37% a 60,32%. La tendencia a la baja de eficiencia de precipitación de Manganeso se debe a descomposición de Hipoclorito de Sodio en temperaturas más altas, que inhibe precipitación de Manganeso. En la Figura 4.28 b), se muestra que la eficiencia de precipitación de Manganeso incrementa de 70,02% a 90,64% al aumentar el tiempo y disminuye de 90,64% a 90,06% al aumentar el tiempo, se mantiene una tendencia contante.

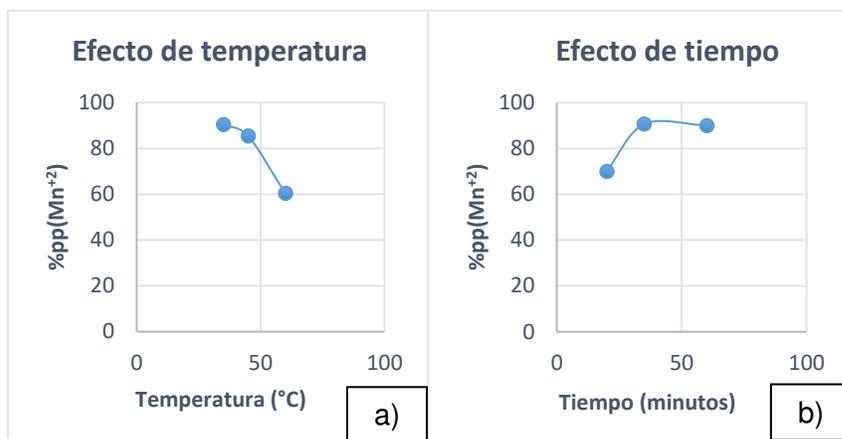


Figura 4.28. a) Efecto de temperatura en precipitación de Manganeso a pH de alimentación de 1,5 y concentración de NaClO 1,5M durante 1 hora. b) Efecto de tiempo sobre precipitación de Manganeso a pH de alimentación de 1,5 y concentración de NaClO 1,5M a 30°C

Cálculos, datos de laboratorio y tablas para efecto de pH, efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio, efecto de temperatura y efecto de tiempo, se muestran en Anexo C.

4.2.8.2 Precipitación con Ácido Oxálico y Carbonato de Sodio

Se realiza precipitación con los tres ácidos (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico) con volúmenes de solución de licor de lixiviación de 400ml, 230ml y 400ml. Posteriormente, se efectúa precipitación de Oxalato de Cobalto mediante el uso de Ácido Oxálico como agente precipitante. El líquido de solución de Oxalato de Cobalto donde se tiene el Manganeso se trata con agente precipitante Carbonato de Sodio para precipitar Carbonato de Manganeso, como se aprecia en la Figura 4.31 y 4.32.

En la Tabla 4.31, se muestran dos etapas para precipitación de Manganeso: Primera etapa donde se realiza el uso de Ácido Oxálico como agente precipitante para precipitar CoC_2O_4 y posteriormente el uso de Carbonato de Sodio como agente precipitante para precipitar MnCO_3 .

Tabla 4.31. Etapas de precipitación con Ácido Oxálico y Carbonato de Sodio

Primera etapa: Uso de Ácido Oxálico como agente precipitante para precipitar Oxalato de Cobalto				
	Volumen H ₂ C ₂ O ₄ [ml]			54ml
	Masa H ₂ C ₂ O ₄ [kg]			0,00486kg
	[S/L]	pH	Temperatura [°C]	Tiempo [h]
		Inicial: 1,09		
Ácido Sulfúrico	48,50155g/L	Regulado: 1,49-1,52 (1,50)	50°C	2 horas
	Volumen H ₂ C ₂ O ₄ [ml]			24ml
	Masa H ₂ C ₂ O ₄ [kg]			0,00216kg
	[S/L]	pH	Temperatura [°C]	Tiempo [h]
		Inicial: 0,79		
Ácido Clorhídrico	48,9975g/L	Regulado: 1,49-1,52 (1,49)	50°C	2 horas
	Volumen H ₂ C ₂ O ₄ [ml]			66ml
	Masa H ₂ C ₂ O ₄ [kg]			0,00594kg
	[S/L]	pH	Temperatura [°C]	Tiempo [h]
		Inicial: 0,88		
Ácido Nítrico	56,6075g/L	Regulado: 1,49-1,52 (1,50)	50°C	2 horas
Segunda etapa: Uso de Carbonato de Sodio como agente precipitante para precipitar Carbonato de Manganeso				
	Volumen Na ₂ CO ₃ [ml]			12ml
Ácido Sulfúrico	Masa Na ₂ CO ₃ [kg]			0,01535kg
	pH			7,5
	Volumen Na ₂ CO ₃ [ml]			7ml
Ácido Clorhídrico	Masa Na ₂ CO ₃ [kg]			0,001535kg
	pH			7,5
	Volumen Na ₂ CO ₃ [ml]			14ml
Ácido Nítrico	Masa Na ₂ CO ₃ [kg]			0,001535kg
	pH			7,5

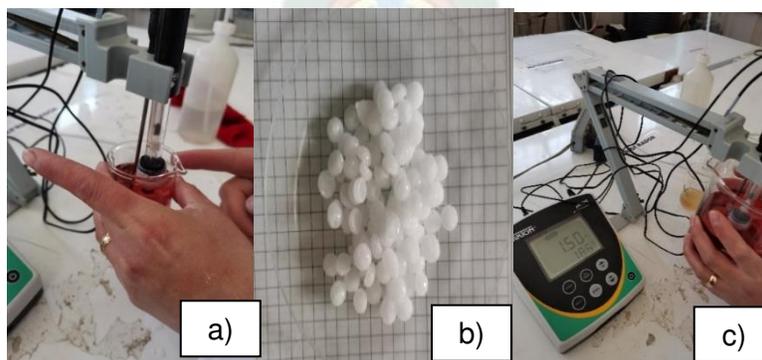


Figura 4.29. a) Medición de pH inicial. b) Hidróxido de Sodio (2M) para regular pH. c) Medición de pH final

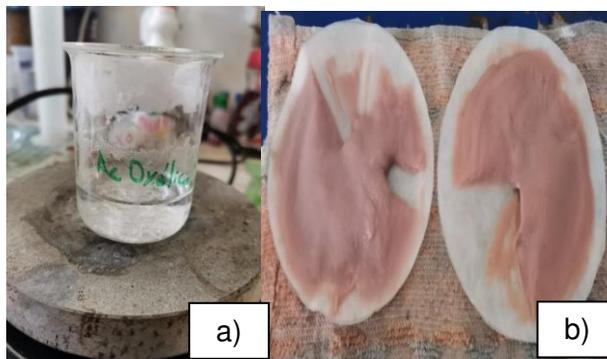


Figura 4.30. a) Ácido Oxálico (1M) para precipitar Oxalato de Cobalto. b) Presencia de Oxalato de Cobalto color rosado pálido

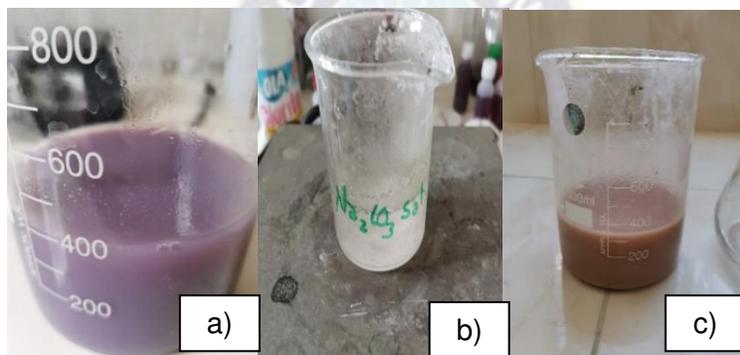


Figura 4.31. a) Líquido filtrado se regula con adición de Hidróxido de Sodio (NaOH) 2M a pH 7 que indica presencia de precipitado de color morado. b) Adición de Carbonato de Sodio. c) Agitación hasta que indique presencia de precipitado de color rosa parduzco de Carbonato de Manganeso.

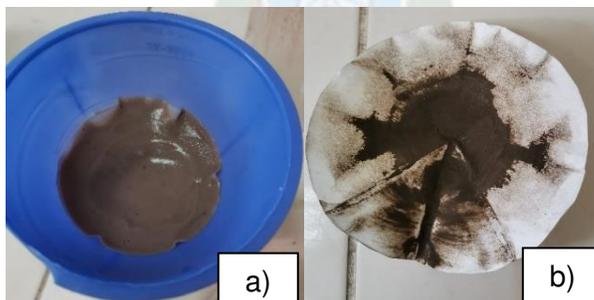


Figura 4.32. a) Filtrado de solución para separar sólido. b) Carbonato de Manganeso secado a temperatura ambiente

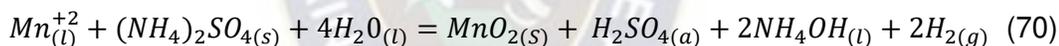
Cálculos para esta prueba se muestran en Anexo D.

4.2.9 Obtención de mayor recuperación de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) en baterías de Ion Litio recicladas

Identificadas las posibles reacciones para lixiviación a diferentes temperaturas y estudio de diagrama E-pH con el objetivo de conocer todas las zonas de estabilidad del Manganeso, se realiza el proceso de lixiviación ácida mediante pruebas exploratorias y pruebas experimentales. Establecida la lixiviación ácida de Manganeso con agentes lixiviantes (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico) se procede a trabajar para precipitación de Manganeso lixiviado en dos pruebas para precipitar Mn^{+2} a Mn^0 en forma de sales de Manganeso mediante la acción de agentes oxidantes y agentes precipitantes. Finalmente, se efectúa proceso de secado (primera prueba) y proceso de calcinación (segunda prueba) para obtener la mayor tasa de recuperación de Óxido de Manganeso (IV) (primera prueba) y Óxido de Manganeso (II) (segunda prueba).

4.2.9.1 Recuperación de Óxido de Manganeso (IV) con Hipoclorito de Sodio y Sulfato de Amonio

El Mn^{+2} líquido obtenido de la precipitación actúa junto con el agente precipitante Sulfato de Amonio para formar Óxido de Manganeso (IV) mediante la siguiente reacción:



Se realiza filtración de cada una de las muestras y posteriormente secado a 60°C, 55°C y 50°C en secador de bandejas con entrada de aire caliente (el aire es calentado por resistencia con aletas), las bandejas son de acero de 12,7 cm de lado.

4.2.9.1.1 Secado de masas para efecto de pH, efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio, efecto de temperatura y efecto de tiempo

- ✓ Para efecto de pH, se realizan cuatro pruebas a temperaturas de 60°C, 55°C, 50°C y 45°C.

Tabla 4.32. Proceso de secado para efecto de pH

	Temperatura de secado [°C]	Masa inicial [kg]	Tiempo de secado [min]	Proceso	Masa final [kg]
Primera prueba	60°C	0,149566kg	40 minutos	Cada 4min se	0,149087kg
Segunda prueba	55°C	0,142173kg	82 minutos	retira la bandeja y se pesa en	0,140669kg
Tercera prueba	50°C	0,138467kg	44 minutos	balanza externa	0,137862kg
Cuarta prueba	45°C	0,151504kg	64 minutos	al sistema.	0,150851kg

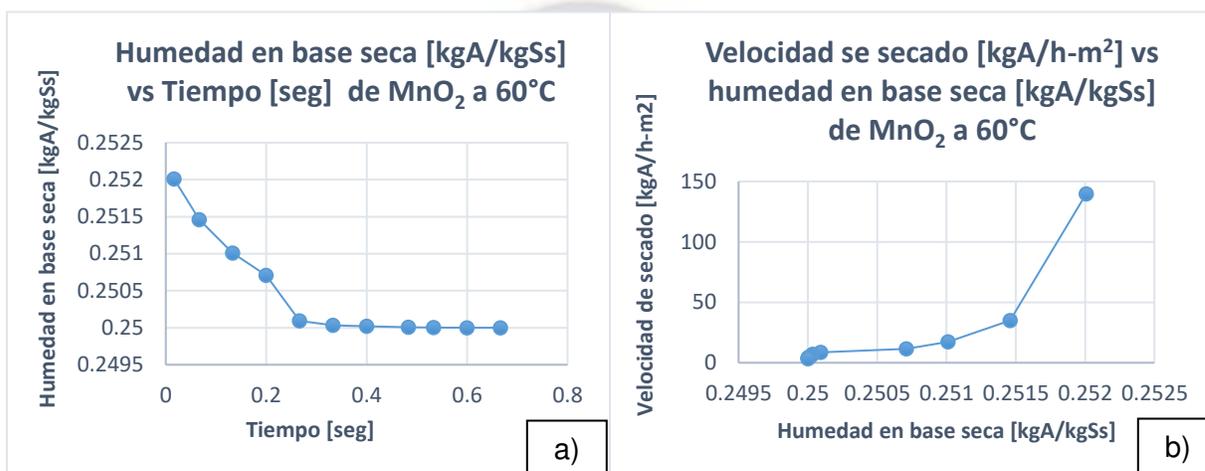


Figura 4.33. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 60°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 60°C

En la Figura 4.33 a), se muestra la humedad en base seca de MnO_2 durante el secado. Al inicio del desecado el proceso de pérdida de humedad se puede ver que es drástico observado en la curva que se puede apreciar. Cuando han transcurrido 0,26 segundos del desecado la gráfica empieza a ser uniforme y al final del desecado se puede ver que las variaciones entre la humedad no son significativas. En la Figura 4.33 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

En la Figura 4.35 a), se muestra la humedad en base seca de MnO_2 durante el secado. Al inicio del desecado el proceso de pérdida de humedad se puede ver que es drástico observado en la curva que se puede apreciar. Cuando han transcurrido 0,48 segundos del desecado la gráfica empieza a ser uniforme y al final del desecado se puede ver que las variaciones entre la humedad no son significativas. En la Figura 4.35 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

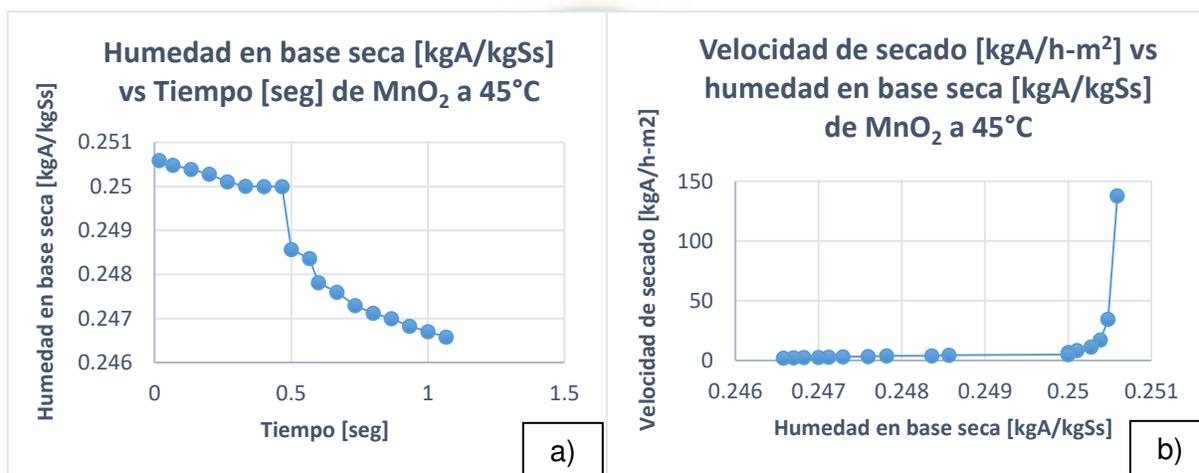


Figura 4.36. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 45°C. b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 45°C

En la Figura 4.36 a), se muestra la humedad en base seca de MnO_2 durante el secado. Al inicio del desecado el proceso de pérdida de humedad se puede ver que es drástico observado en la curva que se puede apreciar. Cuando han transcurrido 0,73 segundos del desecado la gráfica empieza a ser uniforme y al final del desecado se puede ver que las variaciones entre la humedad no son significativas. En la Figura 4.36 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

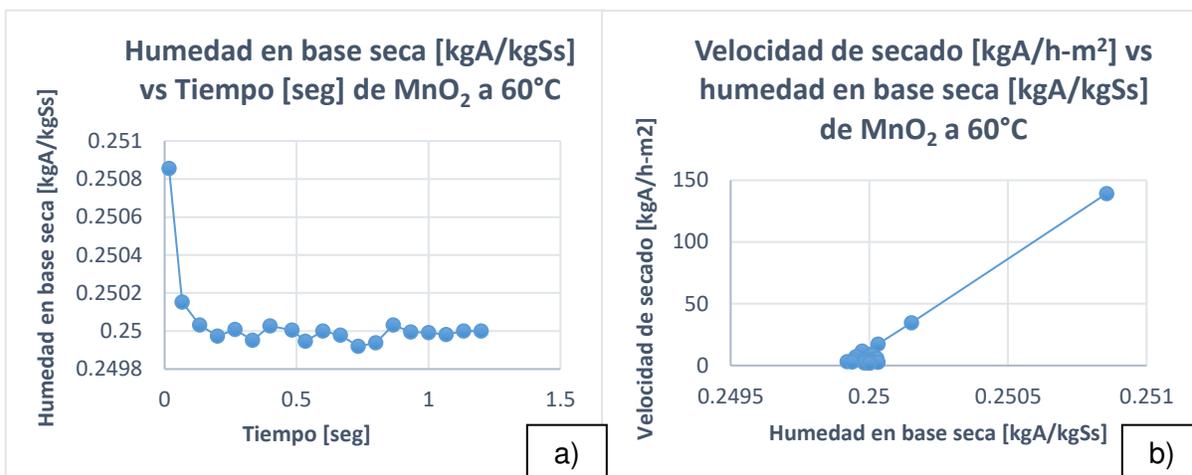
Tabla 4.33. Datos de masas antes de secado y después de secado

Antes de secado		
$m_1(\text{bandeja})=0,147987\text{kg}$	$m_1(\text{papel filtro + sólido}) =0,001579\text{kg}$	$m_1(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,149566\text{kg}$
$m_2(\text{bandeja})=0,139324\text{kg}$	$m_2(\text{papel filtro + sólido}) =0,002849\text{kg}$	$m_2(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,142173\text{kg}$
$m_3(\text{bandeja})=0,136581\text{kg}$	$m_3(\text{papel filtro + sólido}) =0,001886\text{kg}$	$m_3(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,138467\text{kg}$
$m_4(\text{bandeja})=0,147978\text{kg}$	$m_4(\text{papel filtro + sólido}) =0,003526\text{kg}$	$m_4(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,151504\text{kg}$
Después de secado		
$m_1(\text{papel filtro + sólido}) =0,001573\text{kg}$		$m_1(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,149087\text{kg}$
$m_2(\text{papel filtro + sólido}) =0,002831\text{kg}$		$m_2(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,140669\text{kg}$
$m_3(\text{papel filtro + sólido}) =0,001882\text{kg}$		$m_3(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,137862\text{kg}$
$m_4(\text{papel filtro + sólido}) =0,003524\text{kg}$		$m_4(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,150851\text{kg}$

- ✓ Para efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio, se realizan tres pruebas a temperaturas de 60°C, 55°C y 50°C.

Tabla 4.34. Proceso de secado para efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio

	Temperatura de secado [°C]	Masa inicial [kg]	Tiempo de secado [min]	Proceso	Masa final [kg]
Primera prueba	60°C	0,140489kg	72 minutos	Cada 4min se retira la bandeja	0,140297kg
Segunda prueba	55°C	0,138262kg	84 minutos	y se pesa en balanza externa	0,137920kg
Tercera prueba	50°C	0,149381kg	68 minutos	al sistema.	0,149269kg



En la Figura 4.38 a), se muestra la humedad en base seca de MnO_2 durante el secado. Al inicio del desecado el proceso de pérdida de humedad se puede ver que es drástico observado en la curva que se puede apreciar. La gráfica no es uniforme debido a que se puede observar que las variaciones entre la humedad si son significativas. En la Figura 4.38 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

Tabla 4.35. Datos de masas antes de secado y después de secado

Antes de secado		
$m_1(\text{bandeja})=0,139317\text{kg}$	$m_1(\text{papel filtro + sólido}) =0,001256\text{kg}$	$m_1(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,140489\text{kg}$
$m_2(\text{bandeja})=0,136569\text{kg}$	$m_2(\text{papel filtro + sólido}) =0,001753\text{kg}$	$m_2(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,138262\text{kg}$
$m_3(\text{bandeja})=0,147986\text{kg}$	$m_3(\text{papel filtro + sólido}) =0,001434\text{kg}$	$m_3(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,149381\text{kg}$
Después de secado		
$m_1(\text{papel filtro + sólido}) =0,001259\text{kg}$	$m_1(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,140297\text{kg}$	
$m_2(\text{papel filtro + sólido}) =0,001758\text{kg}$	$m_2(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,137920\text{kg}$	
$m_3(\text{papel filtro + sólido}) =0,001427\text{kg}$	$m_3(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,149269\text{kg}$	

- ✓ Para efecto de temperatura, se realizan tres pruebas para a temperaturas de 60°C , 55°C y 50°C .

Tabla 4.36. Proceso de secado para efecto de temperatura

	Temperatura de secado [$^\circ\text{C}$]	Masa inicial [kg]	Tiempo de secado [min]	Proceso	Masa final [kg]
Primera prueba	60°C	0,140435kg	44 minutos	Cada 4min se retira la bandeja y se pesa en balanza externa al sistema.	0,140384kg
Segunda prueba	55°C	0,137856kg	64 minutos		0,137811kg
Tercera prueba	50°C	0,149381kg	72 minutos		0,149311kg

En la Figura 4.40 a), se muestra la humedad en base seca de MnO_2 durante el secado. Al inicio del desecado el proceso de pérdida de humedad se puede ver que es drástico observado en la curva que se puede apreciar. La gráfica no es uniforme debido a que se puede observar que las variaciones entre la humedad si son significativas. En la Figura 4.40 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

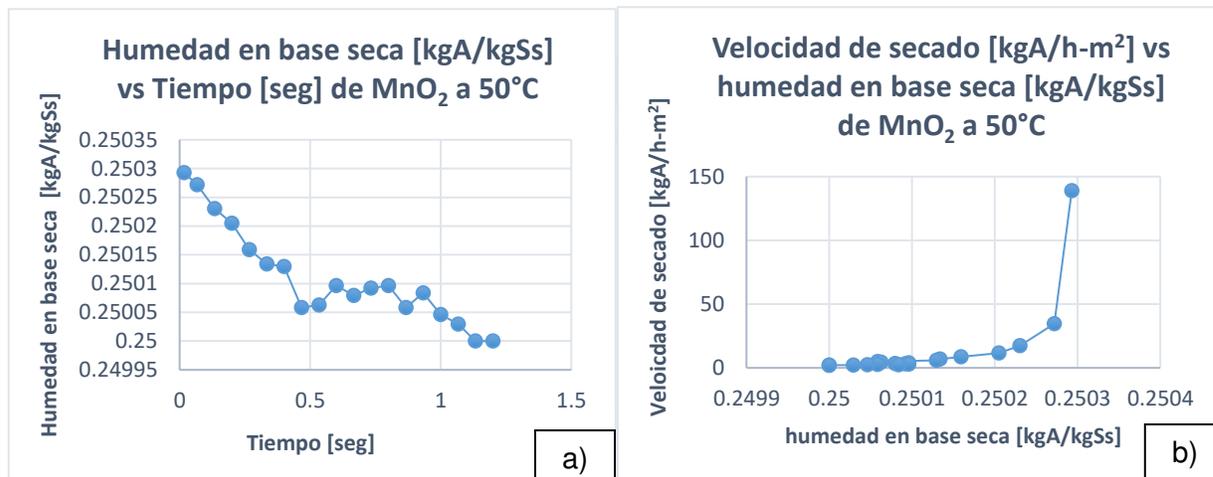


Figura 4.41. a) Curva de humedad en base seca vs Tiempo a 50°C . b) Curva de velocidad de secado vs Humedad en base seca a 50°C

En la Figura 4.41 a), se muestra la humedad en base seca de MnO_2 durante el secado. Al inicio del desecado el proceso de pérdida de humedad se puede ver que es drástico observado en la curva que se puede apreciar. La gráfica no es uniforme debido a que se puede observar que las variaciones entre la humedad si son significativas. En la Figura 4.41 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

Tabla 4.37. Datos de masas antes de secado y después de secado

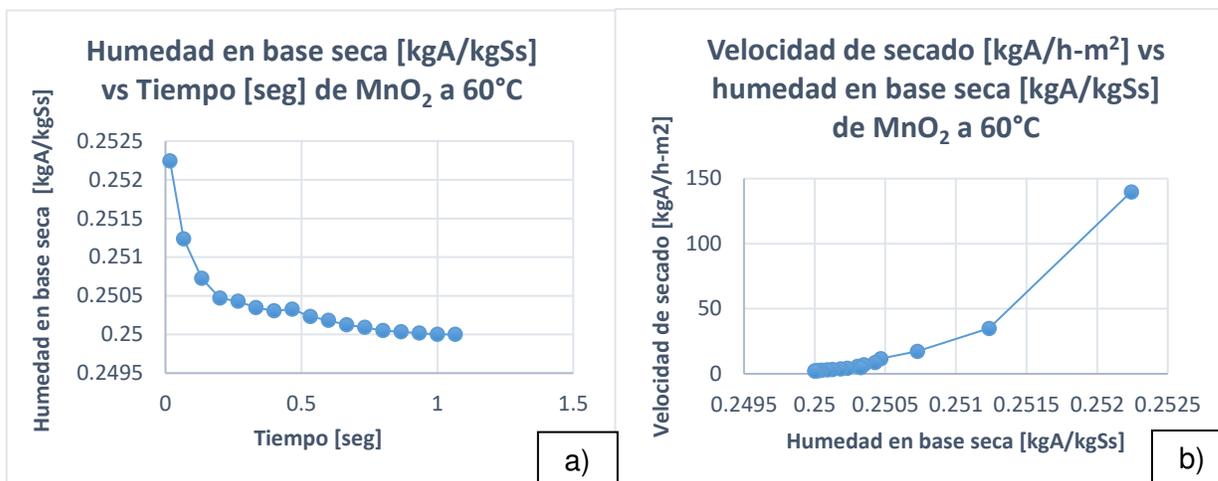
Antes de secado		
$m_1(\text{bandeja})=0,139272\text{kg}$	$m_1(\text{papel filtro + sólido}) =0,001383\text{kg}$	$m_1(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,140435\text{kg}$
$m_2(\text{bandeja})=0,136513\text{kg}$	$m_2(\text{papel filtro + sólido}) =0,001563\text{kg}$	$m_2(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,138856\text{kg}$
$m_3(\text{bandeja})=0,147947\text{kg}$	$m_3(\text{papel filtro + sólido}) =0,001598\text{kg}$	$m_3(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,149381\text{kg}$
Después de secado		
$m_1(\text{papel filtro + sólido}) =0,001376\text{kg}$		$m_1(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,140384\text{kg}$
$m_2(\text{papel filtro + sólido}) =0,001548\text{kg}$		$m_2(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,137811\text{kg}$
$m_3(\text{papel filtro + sólido}) =0,001601\text{kg}$		$m_3(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,149311\text{kg}$

✓ Para efecto de tiempo, se realizan tres pruebas a temperaturas de 60°C, 55°C y 50°C.

Tabla 4.38. Proceso de secado para efecto de tiempo

	Temperatura de secado [°C]	Masa inicial [kg]	Tiempo de secado [min]	Proceso	Masa final [kg]
Primera prueba	60°C	0,140705kg	64 minutos	Cada 4min se retira la bandeja	0,140202kg
Segunda prueba	55°C	0,138941kg	68 minutos	y se pesa en balanza externa	0,137686kg
Tercera prueba	50°C	0,152053kg	84 minutos	al sistema.	0,149387kg

En la Figura 4.42 a), se muestra la humedad en base seca de MnO_2 durante el secado. Al inicio del desecado el proceso de pérdida de humedad se puede ver que es drástico observado en la curva que se puede apreciar. Cuando han transcurrido 0,47 segundos del desecado la gráfica empieza a ser uniforme y al final del desecado se puede ver que las variaciones entre la humedad no son significativas. En la Figura 4.42 b), la velocidad de secado disminuye mientras avanza el proceso de secado, es decir, mientras aumenta la humedad en base seca del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.



del material catódico debido a que se elimina en primer lugar el agua libre en el material catódico.

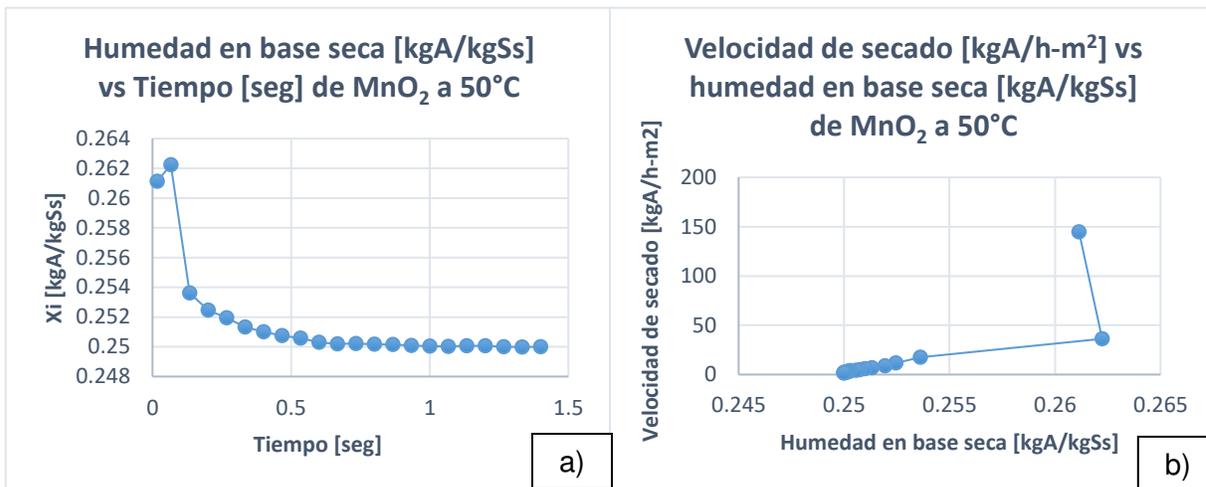


Tabla 4.39. Datos de masas antes de secado y después de secado

Antes de secado		
$m_1(\text{bandeja})=0,139282\text{kg}$	$m_1(\text{papel filtro + sólido}) =0,001644\text{kg}$	$m_1(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,140705\text{kg}$
$m_2(\text{bandeja})=0,136521\text{kg}$	$m_2(\text{papel filtro + sólido}) =0,002662\text{kg}$	$m_2(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,138941\text{kg}$
$m_3(\text{bandeja})=0,147928\text{kg}$	$m_3(\text{papel filtro + sólido}) =0,004461\text{kg}$	$m_3(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,152053\text{kg}$
Después de secado		
$m_1(\text{papel filtro + sólido}) =0,001627\text{kg}$	$m_1(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,140202\text{kg}$	
$m_2(\text{papel filtro + sólido}) =0,002623\text{kg}$	$m_2(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,137686\text{kg}$	
$m_3(\text{papel filtro + sólido}) =0,004514\text{kg}$	$m_3(\text{bandeja + papel filtro + sólido}) =0,149387\text{kg}$	

Datos de laboratorio y tablas, se encuentran en Anexo D.

4.2.9.2 Recuperación de Óxido de Manganeso (II) mediante descomposición térmica

El Carbonato de Manganeso obtenido de la precipitación actúa mediante reacción de descomposición térmica para formar Óxido de Manganeso (II) y Óxido de Carbono (II) de acuerdo a la siguiente reacción:



Se realiza proceso de molienda de cada una de las muestras en mortero hasta obtener sólido fino y posteriormente descomposición térmica, se lleva a cabo en una mufla a temperatura entre 200 – 300°C obteniendo como resultado un sólido de color grisáceo oscuro debido a que medida que la temperatura se incrementa el sólido cambia de color, este proceso ocurre debido a que el Carbonato de Manganeso se descompone con la liberación de Óxido de Carbono (II) y Óxido de Manganeso (II).

Después de realizar precipitación de Carbonato de Manganeso y filtrado se procede a proceso de descomposición térmica para recuperar Óxido de Manganeso (II).



En la Tabla 4.40, se muestra el proceso que se realiza para llevar a cabo la descomposición térmica mediante los tres agentes lixiviantes (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico). Iniciando por el sólido de Carbonato de Manganeso que se somete a un Horno Mufla de 200 – 300°C durante 60 minutos, el peso de la masa se realiza cada 15 minutos hasta descomposición de Óxido de Manganeso (II).

Tabla 4.40. Proceso de descomposición térmica mediante los tres agentes lixiviantes

Ácido Sulfúrico			
Primera prueba		Segunda prueba	
Masa crisol [kg]	0,110451kg	Masa crisol [kg]	0,110451kg
Masa crisol+sólido [kg]	0,111998kg	Masa crisol+sólido [kg]	0,110742kg
Masa sólido sin crisol [kg]	0,001547kg	Masa sólido sin crisol [kg]	0,000291kg
Masa calcinada MnO [kg]	0,069148kg	Masa calcinada MnO [kg]	0,069063kg
masa MnO [%]	61,74%	%masa MnO [%]	62,36%
Ácido Clorhídrico			
Primera prueba			
Masa crisol [kg]			0,110451kg
Masa crisol+sólido [kg]			0,111876kg
Masa sólido sin crisol [kg]			0,001425kg
Masa calcinada MnO [kg]			0,0069771kg
masa MnO [%]			70,48%
Ácido Nítrico			
Primera prueba		Segunda prueba	
Masa crisol [kg]	0,110451kg	Masa crisol [kg]	0,110451kg
Masa crisol+sólido [kg]	0,110877kg	Masa crisol+sólido [kg]	0,111626kg
Masa sólido sin crisol [kg]	0,000426kg	Masa sólido sin crisol [kg]	0,001175kg
Masa calcinada MnO [kg]	0,069148kg	Masa calcinada MnO [kg]	0,069615kg
masa MnO [%]	62,36%	masa MnO [%]	62,36%

Datos de laboratorio y tablas, se muestran en Anexo E.

4.2.10 Determinación de pureza

Se tienen muestras de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II), analizadas para conocer la composición del compuesto obtenido.

En la Tabla 4.41, se pueden observar muestras obtenidas para determinar pureza de Óxidos de Manganeso. A continuación, se reconstruyen estructuras cristalinas mediante el Software HSC 6.0 Chemistry y el módulo de mineralogy iterations (Iteraciones mineralógicas) para Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II).

Tabla 4.41. Muestras de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) para determinación de pureza

%m/m	Co	Mn	Fe	Ni	S	Ca	Zn
MnO₂ (HCl)	5,9	37,12	0,11	0,26	1,39	0,79	-
MnO (H₂SO₄)	1,75	49,36	-	0,083	1,48	0,31	-
MnO (HCl)	3,24	53,66	-	0,11	-	0,72	-
MnO (HNO₃)	1,94	39,69	-	0,066	0,2	2,83	0,92

4.2.11 Reconstrucción mineralógica de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) mediante el Software HSC Chemistry 6.0

Mediante un análisis de Fluorescencia de rayos X y aplicación de la metodología de Remineralización, se obtienen los resultados mostrados en la Tablas 4.44 y la Tabla 4.45:

Tabla 4.42. Reconstrucción mineralógica de Óxido de Manganeso (IV) mediante el Software HSC Chemistry 6.0

Substance Name	Target	Amount	Content	Ca	Co	Fe	Mn	Ni	O	S
Species	Element	kg	wt-%	wt-%	wt-%	wt-%	wt-%	wt-%	#wt-%	wt-%
Target =>			100	0,79	5,9	0,11	56,13	0,26	35,42	1,39
Result =>		1000	100	0,79	5,90	0,11	56,13	0,26	35,42	1,39
MnO ₂ (Pirolusita)	Mn	888,20	88,82				56,13		32,69	
CoO (Monóxido de Cobalto)	Co	75,00	7,50		5,90				1,60	
NiO (Bunsenita)	Ni	3,30	0,33					0,26	0,07	
Fe ₂ O ₃ (Hematita)	Fe	1,60	0,16			0,11			0,05	
SO (Anhídrido Hiposulfuroso)	S	20,90	2,09						0,70	1,39
CaO (Cal Viva)	Ca	11,00	1,10	0,79					0,31	

En la tabla 4.42, se muestra la obtención de Óxido de Manganeso (IV) a 88,82% de pureza con 7,5% de Óxido de Cobalto (II) como la impureza más importante, se recomienda aplicar procesos de refinación electrolítica o pirometalúrgica para incrementar la pureza del Óxido de Manganeso (IV) debido a que se trabajó con material real y no fabricado.

Tabla 4.43. Reconstrucción mineralógica de Óxido de Manganeso (II) mediante el Software HSC Chemistry 6.0

Substance Name	Target	Amount	Content	Ca	Co	Mn	Ni	O	S	Zn
Species	Element	kg	wt-%	wt-%	wt-%	wt-%	wt-%	#wt-%	wt-%	wt-%
Target =>			100	0,97	1,73	72,42	0,09	23,03	0,84	0,92
Result =>		1000	100	0,97	1,73	72,42	0,09	23,03	0,84	0,92
MnO (Manganosita)	Mn	935,10	93,51			72,42		21,09		
CoO (Monóxido de Cobalto)	Co	22,00	2,20		1,73			0,47		
NiO (Bunsenita)	Ni	1,10	0,11				0,09	0,02		
SO ₂ (Anhídrido Sulfuroso)	S	16,80	1,68					0,84	0,84	
CaO (Cal Viva)	Ca	13,60	1,36	0,97				0,39		
ZnO (Zincita)	Zn	11,40	1,14					0,22		0,92

En la tabla 4.43, se muestra la obtención de Óxido de Manganeso (II) a 93,51% de pureza con 2,2% de Óxido de Cobalto (II) como la impureza más importante. Se puede aplicar este proceso para síntesis de absorbentes de Manganeso – Litio debido a que el porcentaje obtenido es el adecuado.

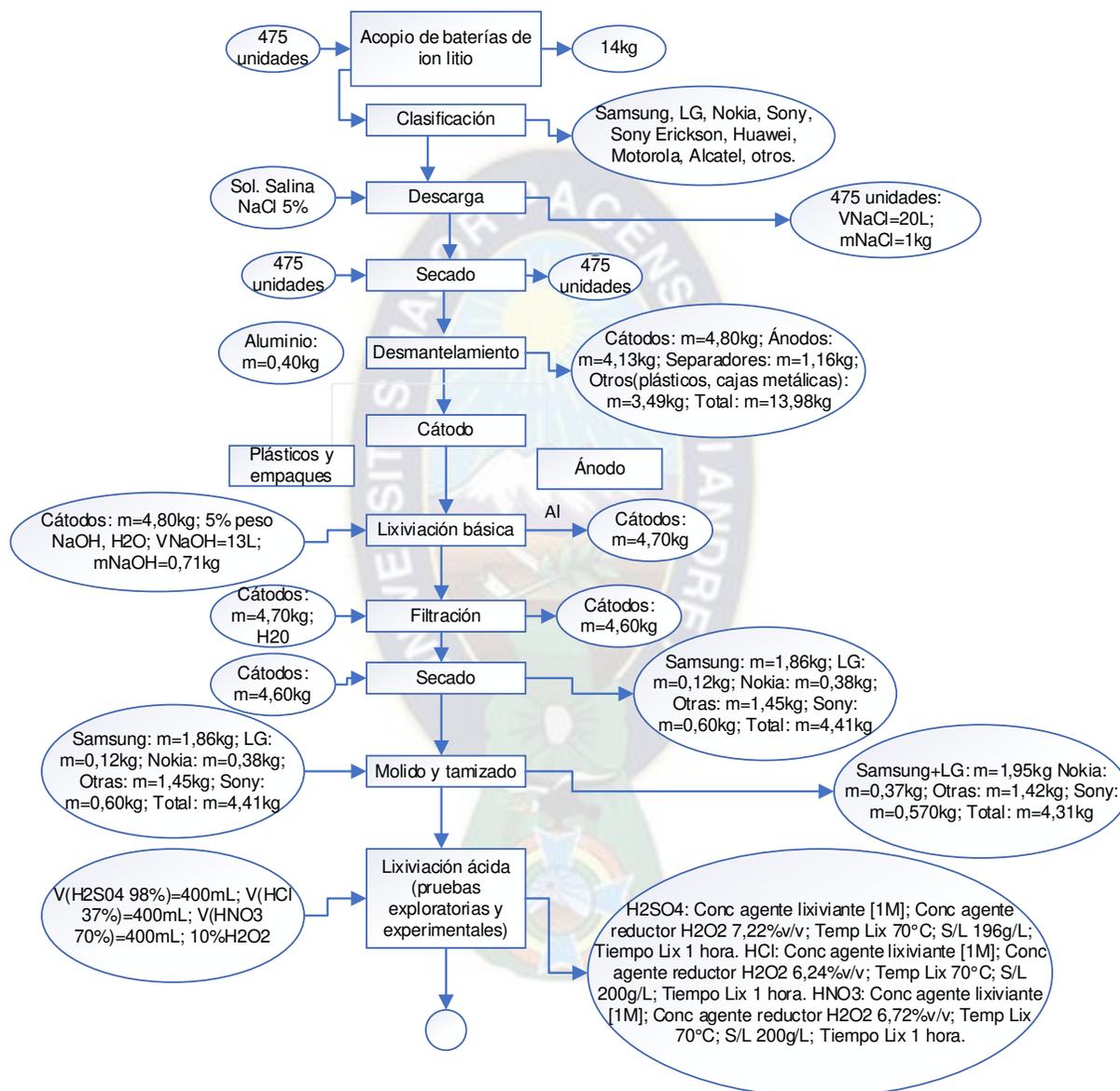
Tabla 4.44. Comparación de ambos procesos para obtención de pureza de Manganeso

Precipitación con Hipoclorito de Sodio y Sulfato de Amonio	Óxido de Manganeso (IV)	Óxido de Cobalto (II)
	88,82%	7,5%
Precipitación con Ácido Oxálico y Carbonato de Sodio	Óxido de Manganeso (II)	Óxido de Cobalto (II)
	93,51%	2,2%

En la Tabla 4.44, se muestra que mediante lixiviación ácida con agente lixiviante Ácido Clorhídrico para posterior separación de Manganeso con agente oxidante Hipoclorito de Sodio y precipitación con Sulfato de Amonio se logra obtener Óxido de Manganeso (IV) al 88,82% con una impureza de Óxido de Cobalto (II) de 7,5% y utilizando lixiviación ácida con una mezcla de ácidos (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico) y precipitación con Ácido

Oxálico y Carbonato de Sodio se obtiene Óxido de Manganeso (II) al 93,51% con una impureza de Óxido de Cobalto (II) de 2,2%.

4.2.12 Diagrama de flujo de proceso de recuperación de Manganeso de baterías de Ion Lito recicladas



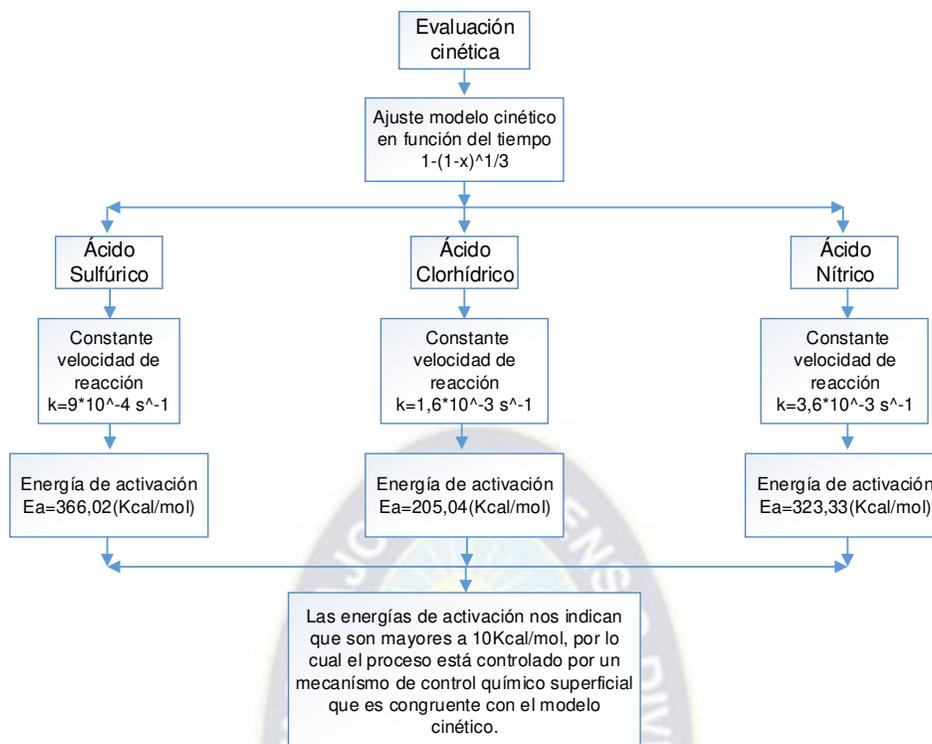


Figura 4.45. Diagrama de Flujo de proceso de recuperación de Manganeseo de baterías de Ion Litio recicladas

4.3 Planteamiento de modelo cinético

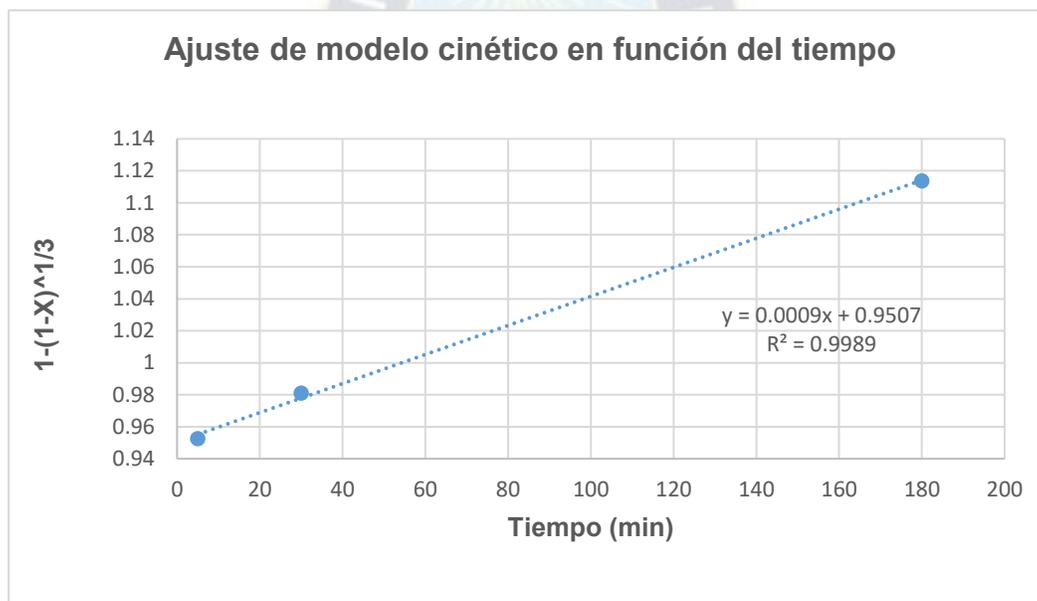
Realizado el proceso de lixiviación ácida mediante pruebas exploratorias y pruebas experimentales. Se establecen las variables cinéticas obtenidas de la lixiviación como: la constante de velocidad cinética y la energía de activación de Arrhenius, tomando muestras de lixiviado en intervalos de una hora para conocer el contenido de Manganeseo. Se utiliza el factor de correlación para establecer la función de ajuste por regresión lineal adecuada de la ecuación cinética. Obtenidos los datos de la regresión lineal se determina la constante de velocidad y la energía de activación de Arrhenius.

4.3.1 Evaluación de cinética de lixiviación con agente lixivante Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico

En la Tabla 4.45, se muestra el modelo cinético obtenido a partir de agente lixivante Ácido Sulfúrico. Mediante el modelo $1-(1-x)^{1/3}$ se obtiene el mayor contenido de Manganeseo con 94,29% en un tiempo de 30 minutos.

Tabla 4.45. Modelo Cinético para Ácido Sulfúrico

Muestra	[mg/l]	[g]	X	%X	$1-(1-x)^{1/3}$
SCL-5	11221,37	1,122137	0,85783057	85,7830567	0,9526102
SCL-10	13225,19	1,322519	1,0110149	101,10149	1,0036716
SCL-20	12111,96	1,211196	0,92591275	92,5912746	0,9753042
SCL-30	12334,61	1,233461	0,94293348	94,2933482	0,9809778
SCL-60	19770,99	1,977099	1,51141612	151,141612	1,170472
SCL-90	15451,65	1,545165	1,1812192	118,12192	1,0604064
SCL-120	17544,53	1,754453	1,34121182	134,121182	1,1137373
SCL-180	17544,53	1,754453	1,34121182	134,121182	1,1137373

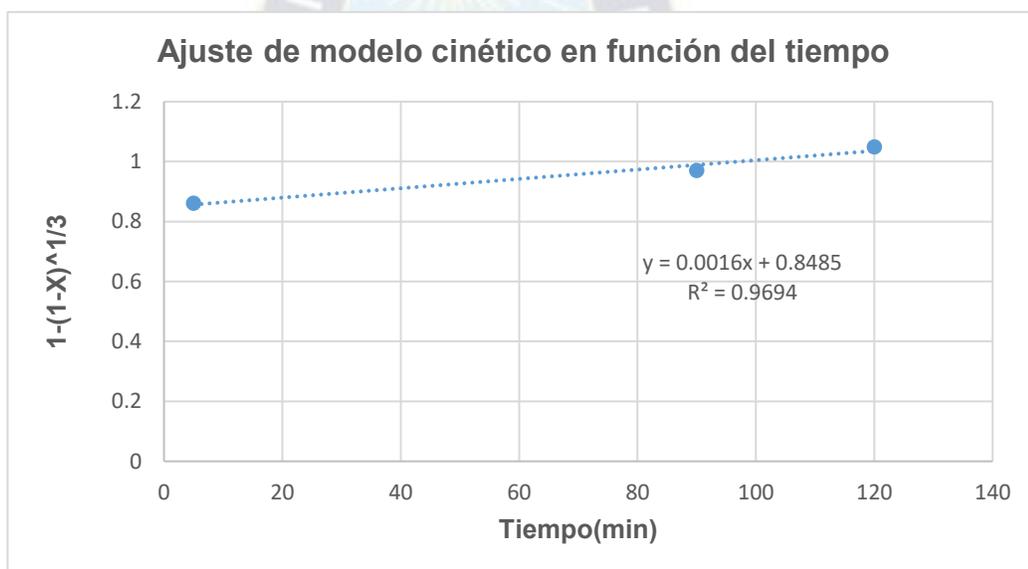
**Figura 4.46.** Gráfico de ajuste de modelo cinético: $1-(1-x)^{1/3}$ en función de tiempo

En la Figura 4.46, se observa el ajuste de modelo cinético $1-(1-x)^{1/3}$ en función de tiempo utilizando el factor de correlación por regresión lineal adecuada de la ecuación cinética.

En la Tabla 4.46, se muestra el modelo cinético obtenido a partir de agente lixiviante Ácido Clorhídrico. Mediante el modelo $1-(1-x)^{1/3}$ se obtiene el mayor contenido de Manganeso con 91,16% en un tiempo de 45 minutos.

Tabla 4.46. Modelo Cinético para Ácido Clorhídrico

Muestra	[mg/l]	[g]	X	%X	$1-(1-x)^{1/3}$
CCL-5	7628,87	0,762887	0,58319776	58,3197762	0,8610659
CCL-10	11065,29	1,106529	0,84589885	84,5898851	0,948633
CCL-20	11924,40	1,192440	0,91157451	91,1574506	0,9705248
CCL-30	11580,76	1,158076	0,88530455	88,530455	0,9617682
CCL-45	11924,40	1,192440	0,91157451	91,1574506	0,9705248
CCL-60	11924,40	1,192440	0,91157451	91,1574506	0,9705248
CCL-90	11924,40	1,192440	0,91157451	91,1574506	0,9705248
CCL-120	15017,18	1,501718	1,14800564	114,800564	1,0493352

**Figura 4.47.** Gráfico de ajuste de modelo cinético: $1-(1-x)^{1/3}$ en función de tiempo

En la Figura 4.47, se observa el ajuste de modelo cinético $1-(1-x)^{1/3}$ en función de tiempo utilizando el factor de correlación por regresión lineal adecuada de la ecuación cinética.

En la Tabla 4.47, se muestra el modelo cinético obtenido a partir de agente lixiviante Ácido Nítrico. Mediante el modelo $1-(1-x)^{1/3}$ se obtiene el mayor contenido de Manganeso con 91,16% en un tiempo de 20 minutos.

Tabla 4.47. Modelo Cinético para Ácido Nítrico

Muestra	[mg/l]	[g]	X	%X	$1-(1-x)^{1/3}$
NCL-5	9862,54	0,986254	0,75395324	75,3953241	0,91798441
NCL-10	11752,58	1,175258	0,89843953	89,8439528	0,96614651
NCL-20	11924,40	1,192440	0,91157451	91,1574506	0,97052484
NCL-30	11924,40	1,192440	0,91157451	91,1574506	0,97052484
NCL-45	11924,40	1,192440	0,91157451	91,1574506	0,97052484
NCL-60	13642,61	1,364261	1,04292505	104,292505	1,01430835
NCL-90	21374,57	2,137457	1,63400365	163,400365	1,21133455
NCL-120	13642,61	1,364261	1,04292505	104,292505	1,01430835

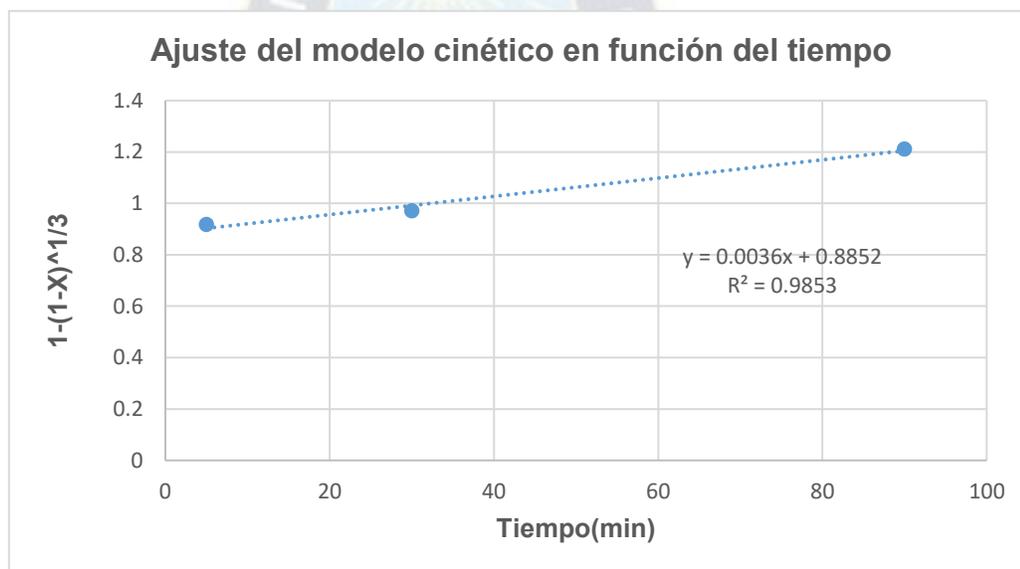


Figura 4.48. Gráfico de ajuste de modelo cinético: $1-(1-x)^{1/3}$ en función de tiempo

En la Figura 4.48, se observa el ajuste de modelo cinético $1-(1-x)^{1/3}$ en función de tiempo utilizando el factor de correlación por regresión lineal adecuada de la ecuación cinética.

4.3.1.1 Constante de velocidad cinética con agente lixiviante Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico

Obtenidos los datos de la regresión lineal se determina la constante de velocidad.

En la figura 4.43, se muestra el ajuste del modelo del núcleo sin reaccionar para la conversión de manganeso. Al ajustar el modelo cinético $1-(1-X)^{1/3}$ con resultados experimentales en

función del tiempo, se obtiene una ecuación lineal como $Y = 0,9507 + 0,0009X$, de donde deducimos que la pendiente de la ecuación es la constante de velocidad de reacción K es $9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

El valor de R^2 es mayor a 0,95, lo que indica que para un nivel de confianza del 95% la ecuación que representa la cinética es lineal y de primer orden.

En la figura 4.44, se muestra el ajuste del modelo del núcleo sin reaccionar para la conversión de manganeso. Al ajustar el modelo cinético $1-(1-X)^{1/3}$ con resultados experimentales en función del tiempo, se obtiene una ecuación lineal como $Y = 0,8485 + 0,0016X$, de donde deducimos que la pendiente de la ecuación es la constante de velocidad de reacción K es $1,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

El valor de R^2 es mayor a 0,95, lo que nos indica estadísticamente que la ecuación ajustada es totalmente lineal.

En la figura 4.45, se muestra el ajuste del modelo del núcleo sin reaccionar para la conversión de manganeso. Al ajustar el modelo cinético $1-(1-X)^{1/3}$ con resultados experimentales en función del tiempo, se obtiene una ecuación lineal como $Y = 0,8852 + 0,0036X$, de donde deducimos que la pendiente de la ecuación es la constante de velocidad de reacción K es $3,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

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

4.3.1.2 Energía de activación de Arrhenius con agente lixivante **Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico**

Obtenidos los datos de la regresión lineal se determina la energía de activación de Arrhenius. Se trabaja con la ecuación de Arrhenius transformada en la forma:

$$n \frac{k_1}{k_2} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (72)$$

Se determina el valor de la Energía de Activación mediante la Ecuación de Arrhenius:

$$\ln \left(\frac{t_1 \frac{1-(1-X_2)^{1/3}}{1}}{t_2 \frac{1-(1-X_1)^{1/3}}{1}} \right) = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (73)$$

$$\ln \left(\frac{60}{120} \frac{1 - (1 - 0,3822)^{\frac{1}{3}}}{1 - (1 - 0,7517)^{\frac{1}{3}}} \right) = \frac{E_a}{1,987} \left(\frac{1}{343,15} - \frac{1}{333,15} \right)$$

$$E_a = 366,02 \left[\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right]$$

Tras despejar damos el resultado final: $E_a=366,02$ [Kcal/mol], lo que nos indica que el proceso de la lixiviación de Manganeso está controlado por un mecanismo de Control Químico Superficial que es congruente con el modelo cinético establecido y confirmamos que la Reacción Química es la etapa controlante en la lixiviación de Manganeso con Ácido Sulfúrico y Peróxido de Hidrógeno.

Se determina el valor de la Energía de Activación mediante la Ecuación de Arrhenius:

$$\ln \left(\frac{t_1}{t_2} \frac{1 - (1 - X_2)^{\frac{1}{3}}}{1 - (1 - X_1)^{\frac{1}{3}}} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (74)$$

$$\ln \left(\frac{60}{120} \frac{1 - (1 - 0,6940)^{\frac{1}{3}}}{1 - (1 - 0,7863)^{\frac{1}{3}}} \right) = \frac{E_a}{1,987} \left(\frac{1}{343,15} - \frac{1}{333,15} \right)$$

$$E_a = 205,04 \left[\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right]$$

Tras despejar damos el resultado final: $E_a=205,04$ [Kcal/mol], lo que nos indica que el proceso de la lixiviación de Manganeso está controlado por un mecanismo de Control Químico Superficial que es congruente con el modelo cinético establecido y confirmamos que la Reacción Química es la etapa controlante en la lixiviación de Manganeso con Ácido Clorhídrico y Peróxido de Hidrógeno.

Se determina el valor de la Energía de Activación mediante la Ecuación de Arrhenius:

$$\ln \left(\frac{t_1}{t_2} \frac{1 - (1 - X_2)^{\frac{1}{3}}}{1 - (1 - X_1)^{\frac{1}{3}}} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (75)$$

$$\ln \left(\frac{60}{120} \frac{1 - (1 - 0,6544)^{\frac{1}{3}}}{1 - (1 - 0,9447)^{\frac{1}{3}}} \right) = \frac{E_a}{1,987} \left(\frac{1}{343,15} - \frac{1}{333,15} \right)$$

$$E_a = 323,33 \left[\frac{\text{Kcal}}{\text{mol}} \right]$$

Tras despejar damos el resultado final: $E_a=323,33$ [Kcal/mol], lo que nos indica que el proceso de la lixiviación de Manganeso está controlado por un mecanismo de Control Químico Superficial que es congruente con el modelo cinético establecido y confirmamos que la Reacción Química es la etapa controlante en la lixiviación de Manganeso con Ácido Nítrico y Peróxido de Hidrógeno.



Capitulo 5 . Conclusiones y Recomendaciones



5.1. Conclusiones

- ✓ Mediante proceso de acopio a partir de locales de servicios técnicos se logró obtener 475 unidades (aproximadamente 14kg) de RLIB's de las cuales 88,21% corresponden a baterías de Aluminio (Ion Litio) y 11,79% corresponden a baterías de Polímero. Las baterías fueron llevadas a un proceso de descarga y posterior secado a temperatura ambiente (18°C) que por procesos de desmantelamiento y pesaje se logró obtener la composición siguiente: cátodos 34,34%, ánodos 29,54%, separadores plásticos 8,30%, otros (plásticos, cajas metálicas) 24,96% y láminas de Aluminio 2,86%.
- ✓ Mediante aplicación de método de absorción atómica a muestras de 10g de material catódico provenientes de distintos tipos de baterías se determinaron porcentajes de Manganeseo entre: 8,48-38,45%.
- ✓ Se logró identificar zonas de estabilidad para lixiviación de Manganeseo mediante evaluación de parámetros termodinámicos con el Software HSC Chemistry 6.0 y estudio de Diagrama de Pourbaix, obteniendo rango de temperaturas de estabilidad de 50-70°C (Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico); entalpías de formación de $\Delta H(\text{H}_2\text{SO}_4) = -171,480[\text{kJ}]$, $\Delta H(\text{HCl}) = -541,079[\text{kJ}]$, $\Delta H(\text{HNO}_3) = -607,700[\text{kJ}]$; entropías de $\Delta S(\text{H}_2\text{SO}_4) = 22,338[\text{J/K}]$, $\Delta S(\text{HCl}) = 42,118[\text{J/K}]$, $\Delta S(\text{HNO}_3) = -237,057[\text{J/K}]$; energías libre de gibbs de $\Delta G(\text{H}_2\text{SO}_4) = -179,145[\text{kJ/mol}]$, $\Delta G(\text{HCl}) = -555,525[\text{kJ/mol}]$, $\Delta G(\text{HNO}_3) = -526,354[\text{kJ/mol}]$, rangos de pH de estabilidad Mn^{+2} de 1-7,6. La reacción de Cobalto-Manganeseo sólido lixiviado a Manganeseo líquido tiene una entalpía de formación de $\Delta H = -520,900[\text{kJ}]$; entropía de $\Delta S = 109,550[\text{J/K}]$ y energía libre de gibbs de $\Delta G = -229,012[\text{kJ/mol}]$, cuyo proceso es espontáneo. El Cobalto coexiste dentro del rango de pH de Manganeseo con un pH de 1,5.
- ✓ Mediante pruebas exploratorias aplicando el Software Design Expert 12 y planteando un diseño de superficie de respuesta, se obtuvo un modelo de ajuste de respuesta cuadrático y ecuación de diseño para recuperación de Manganeseo como:

$$\text{Recuperación} = +93,87 - 2,00 \cdot A + 20,95 \cdot B - 2,85 \cdot C + 0,306 \cdot D + 3,82 \cdot E + 4,02 \cdot F[1] - 1,82 \cdot F[2] - 3,36 \cdot AB - 2,23 \cdot AC - 2,46 \cdot AD + 3,89 \cdot AE + 2,90 \cdot AF[1] + 4,09 \cdot AF[2] - 1,30 \cdot BC + 7,84 \cdot BD + 0,3267 \cdot BE - 14,02 \cdot BF[1] + 6,84 \cdot BF[2] + 3,12 \cdot CD - 2,99 \cdot CE + 0,8573 \cdot CF[1] - 2,08 \cdot CF[2] + 1,69 \cdot DE - 3,59 \cdot DF[1] + 3,50 \cdot DF[2] + 5,84 \cdot EF[1] - 6,20 \cdot EF[2] - 6,70 \cdot A^2 - 27,95 \cdot B^2 + 1,21 \cdot C^2 + 3,98 \cdot D^2 + 5,19 \cdot E^2$$
; con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0,8453$; desviación estándar de 9,97; media de 75,34 y factores más

relevantes del proceso como: la concentración de agente reductor; temperatura de lixiviación; ratio S/L y tiempo de lixiviación.

- ✓ Mediante proceso de lixiviación ácida, pruebas exploratorias y pruebas experimentales así como la aplicación del módulo de optimización del Software Design Expert 12 en función al porcentaje de Mn^{+2} lixiviado y condiciones específicas del proceso, se obtuvieron porcentajes de lixiviación de Manganeso de: 99,45% utilizando Ácido Sulfúrico, 98,76% utilizando Ácido Clorhídrico y 99,45% utilizando Ácido Nítrico con una concentración de ácidos de 1M, la concentración de agente reductor (H_2O_2 a 50%) de 7,217%v/v; 6,244%v/v y 6,716%v/v; temperatura de lixiviación de 70°C; ratios S/L de 196g/L; 199,999g/L y 199,601g/L y tiempo de lixiviación de 1h.
- ✓ Mediante aplicación de las mejores variables de proceso se plantea el proceso de recuperación de manganeso a partir de material catódico como: contacto del material catódico con agentes lixiviantes, agitación a 11rpm, calentamiento hasta 50°C, adición del agente reductor, calentamiento hasta 70°C durante 1 hora. Posteriormente, la solución resultante es separada del material insoluble mediante filtración y es llevada a un proceso de precipitación de Manganeso lixiviado, aplicando agentes precipitantes consistentes en mezclas de Hipoclorito de Sodio con Sulfato de Amonio y Ácido Oxálico con Carbonato de Amonio, logrando obtener posterior a proceso de secado a 60°C por 1 hora, 88,82% de pureza de Óxido de Manganeso (IV) y mediante proceso de descomposición térmica de Carbonato de Manganeso a 300°C por 1 hora, 93,51% de pureza de Óxido de Manganeso (II).
- ✓ Mediante pruebas experimentales tomando muestras de lixiviado en intervalos de una hora para conocer el contenido de Manganeso, ajuste y regresión lineal de la ecuación cinética $1-(1-X)^{1/3}$ que representa el modelo cinético del núcleo sin reaccionar se obtuvo factores de correlación R^2 mayores a 0,95 estableciendo funciones de ajuste como: $Y = 0,9507 + 0,0009X$ (Ácido Sulfúrico); $Y = 0,8485 + 0,0016X$ (Ácido Clorhídrico); $Y = 0,8852 + 0,0036X$ (Ácido Nítrico) y recuperaciones de Manganeso de 94,29% para Ácido Sulfúrico y 91,16% para Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico.
- ✓ Las funciones de ajuste permitieron determinar las constantes cinéticas de velocidad de reacción como: $k(H_2SO_4)=9 \times 10^{-4}[s^{-1}]$; $k(HCl)=1,6 \times 10^{-3}[s^{-1}]$; $k(HNO_3)=3,6 \times 10^{-3}[s^{-1}]$ y energías de activación de Arrhenius de $E_a(H_2SO_4)=366,02[Kcal/mol]$; $E_a(HCl)=205,04[Kcal/mol]$; $E_a(HNO_3)=323,33[Kcal/mol]$, respectivamente.

5.2. Recomendaciones

- ✓ Con el objetivo de desarrollar un proceso de reciclaje de baterías de Ión Litio más amplio se recomienda acopiar RLIB's de fuentes distintas a servicios técnicos para lograr estimar de mejor manera la población de baterías en la Ciudad de La Paz.
- ✓ Para los procesos de descarga, secado y desmantelamiento se recomienda disminuir el contacto directo del operador con los materiales debido a la alta inflamabilidad, toxicidad y complejidad del material mediante implementación de maquinaria y/o dispositivos de control adecuado para disminuir el tiempo de proceso y el tiempo de exposición a los materiales.
- ✓ Se recomienda tratar componentes distintos al material catódico considerados residuos del proceso como ánodos, separadores plásticos, Otros (plásticos, cajas metálicas) y láminas de Aluminio con el fin de aplicarlos en campos como (nanotecnología, industria química, industria petrolera, industria de la chatarra) para estudiar la factibilidad de recuperación y aprovechamiento de otros metales presentes en las RLIB's como el Níquel, Zinc, Cobre y Carbón grafito.
- ✓ Para incrementar las capacidades metrológicas de IIDEPROQ y el conocimiento técnico de los estudiantes se recomienda desarrollar y validar métodos analíticos alternativos para determinación de Manganeso.
- ✓ Se recomienda el uso de guantes, barbijos, velando la protección y la salud de las personas, de igual manera es muy importante el uso de la campana de gases.
- ✓ Es necesario revisar otros métodos de lixiviación que empleen diversos ácidos o solventes de distinta naturaleza, agentes reductores como el ácido ascórbico y la D-glucosa.
- ✓ El proyecto identificó que para procesos de lixiviación de Manganeso utilizando ácidos inorgánicos es posible modelarlo mediante modelos de superficie de respuesta, sin embargo, se recomienda estudiar éste y otros modelos utilizando ácidos de origen orgánicos.
- ✓ Con el fin de continuar con la recuperación de los metales en su estado puro, se recomienda desarrollar procesos de purificación de los compuestos por procesos hidro o electrometalúrgicos.
- ✓ Se recomienda desarrollar investigaciones que permitan disminuir el tiempo de lixiviación de 2 horas utilizando otras técnicas y/o metodologías.
- ✓ Se recomienda desarrollar estudios específicos para la recuperación de electrolito de las RLIB's para minimizar los impactos y efectos ambientales asociados.

- ✓ Se recomienda estudiar la cinética de lixiviación utilizando ácidos orgánicos.



Bibliografía

1. Yuzo, A. (2018). Entendiendo al Manganeso (Mn). *Comunidades Autlan*.
2. Ecured. (2021). Manganeso. *Enciclopedia Cubana Ecured* .
3. Briceño, G. (2018). Manganeso. *Euston*.
4. Alfred, M. (2018). *Economía del Manganeso* . New York: Cosimo .
5. Manzanares, A. D. (2014). *Lixiviación de Manganeso del concentrado de Plomo y Plata para la producción de Sulfato de Manganeso*. Lima: Universidad Nacional de San Marcos.
6. Encalada, P. Ñ. (2021). *Incidencia del tipo de gasolinas, aditivos y equipos optimizadores de combustible comercializadores en la ciudad de Cuenca, sobre las emisiones contaminantes emitidas al aire*. Cuenca: Universidad Politecnica Salesiana.
7. Rockledge. (2019). Manganeso . *National Institutes of Health*.
8. Shouzhong, Y. (2017). El surgimiento de las baterías de Iones de Litio en los centros de datos. *Vertiv*, 8.
9. Pulgarín, B. (2016). *Conminución y análisis granulométrico para un proceso de recuperación de Cobalto a partir de baterías de teléfonos móviles* . UN.
10. Zang, J. (2018). *Topology in Magnetism* . Spring .
11. Hongyu, X. G. (2017). *Bioactivity of Engineered Nanoparticles*. Springer.
12. Fernández Protomastro, G. (2013). *Minería Urbana y la gestión de los residuos electrónicos*. Buenos Aires: Isalud.
13. Velásquez, N. M. (2019). *Recuperación "verde" de metales de baterías de ion-litio utilizando cáscara de naranja* . Quito : Universidad San Francisco de Quito.
14. Ledlberica, F. s. (2020). Tipos de baterías de iones de litio . *Soluciones energéticas renovables*.
15. Mogalahalli V.Readdy, A. M. (2020). Brief History of Early Lithium-Battery Development . *Materials MDPI* , 9.
16. Calvo, E. J. (2018). Almacenamiento de energía: Presente y futuro de baterías de litio . *Ciencia e Investigación* , 18.
17. Hutchins, M. (2021). Batería de flujo basada en manganeso . *pv magazine* , 2.

18. García, G. (2020). Esta es "la batería de litio perfecta", gracias al manganato de litio y a la tecnología
19. Solón, F. (2021). Cuál es el estado de situación de las baterías de Litio? *TUNUPA 116: EL ABC del Litio*.
20. Romano Espinoza, D. C. (2015). *Caracterización de las pilas y baterías provenientes de programas de devolución voluntaria* . Sao Paulo : Unicersidad de Sao Paulo.
21. Oliveira Aquino, J. C. (2015). *Gerenciamiento de descarte de pilas y baterías en Goiania* . Goiás : Universidad Católica de Goiás.
22. Gómez, M. G. (2015). *Posibilidades de tratamiento de residuos de pilas y baterías*. Murcia : Universidad de Murcia .
23. La Graca, M. B. (2015). *Gestión de Resíduos Tóxicos, Tratamiento, Eliminación y Recuperación de Suelos* . México D.F : Mc Graw Hill.
24. Europea, U. (2020). Reciclaje de Baterías de Ion Litio para la recuperación de metales pesados peligrosos. *Econoinnovación - Unión Europea*.
25. Kochhar, A. (2019). Reciclaje de baterías de ions de litio: su presente y su futuro. *Bnamericas*.
26. Álvarez, G. U. (2019). Minería Submarina: La metalurgia extractiva de los nódulos de manganeso . *Minería Chilena* .
27. Christov, C. (2018). Extracción, cristalización y procesos de obtención de compuestos de Litio. *Condorchem envitech* .
28. Neira Guio, Ariatna Yizel. (2018). *Obtención de materiales catódicos basados en los sistemas LiCoO₂ y LiMn₂O₄ con aplicación en baterías secundarias*. Tunja: Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia.
29. Jing Xie and Yi-Chun Lu . (2020). A retrospective on lithium-ion batteries . *Nature communications* , 4.
30. J.Li. (2015). Reciclaje de baterías de iones de litio gastadas: una revisión crítica . *Environ.Sci.Technol.* , 1129-1165.
31. NL Hamidah, G. N. (2016). Análisis electroquímico del efecto aditivo de electrolitos en la didusión iónica para baterías de iones de litio de alto rendimiento. *Iónicos* , 33-41.

32. Pistoia, G. (2014). *Lithium-Ion Batteries Advances and Applications*.
33. Pavoni. (2012). *The lithium-Ion Battery Value* .
34. WX Xu, Z. W. (2015). Deposición capa por capa de multicapa híbrida orgánico-inorgánica en un separador de polietileno microporoso para mejorar el rendimiento electroquímico de la batería de iones de litio. *Interfaces* , 20678-20686.
35. Y. Lee, M. R. (2015). Efecto del recubrimiento superficial de polidopamina en separadores de polietileno en función de su porosidad para baterías de iones de litio de alta potencia . *Electrochim* , 433-438.
36. SH Wang, S. H. (2015). Electrolito en gel a base de poli (óxido de etileno) -co- poli (óxido de propileno) con alta conductividad iónica e integridad mecánica para baterías de iones de litio . *Interfaces* , 8477-8485.
37. Slim, C. (2020). *Almacenamiento de energías renovables en baterías* . Ciudad de México : Capacítate para el empleo.
38. Cheng, X. B. (2019). Recent Advances in Energy Chemistry between Solid-State Electrolyte and Safe Lithium-Metal Anodes . *Chem*, 5(1) , 74-96.
39. Duan, J. y. (2020). Shaping the Contact between Li Metal Anode and Solid-State Electrolytes . *Advanced Functional Materials* , 1908701.
40. Sharova, V. y. (2020). Evaluation of Lithium-Ion Battery Cell Value Chain . *Working Paper Forschungsforderung* , 168.
41. Jingyi. (2021). Batería de óxido de manganeso de litio (LMO) - Fabricante de LiMn₂O₄. *Large*.
42. Saúl Cabrera . (2012). Perspectivas en el procesamiento de Materiales-Electrodos para Baterías de Ión-Litio en Bolivia. *Revista Boliviana de Química*, 24.
43. N.Bensalah, H. (2016). Review on Synthesis, Characterizations, and Electrochemical Properties of Cathode Materials for Lithium Ion Batteries . *Journal of Cathode Material Science and Engineering* , 1000258.
44. Isidor, B. (2017). *Types of Lithium-ion Batteries - Battery University* . Cadex Electronics.
45. Mpoweruk. (2018). *Energy Sources and Storage and History of Technology* . Electropaedia.

46. Montenegro, I. J. (2019-2030). Plan Nacional Maestro - Desarrollo de la cadena ampliada de Industrialización de los Recursos Evaporíticos. *YLB Corporación*, 100.
47. Janjic, R. (2016). Recycling Lithium - Ion Battery. *7th International Scientific Conference on Defensive Technologies* (pág. 6). Serbia: Faculty Of Engineering University of Kragujevac.
48. Frando Dubois, J. E. (2017). Reciclado de baterías de ión-Li agotadas. Aplicaciones tecnológicas de los metales recuperados . *El Litio en la Argentina* , 13.
49. Graetz, J. (2015). *Electronic Environments and Electrochemical Properties of Lithium Storage Materials*. California : Institute of Technology Pasadena.
50. Jang, D. H., Shin, Y. J., & Oh, S. M. (2016). *Electrochem Soc*.
51. Xia, Y. Y., Zhou, Y. H., & Yoshio, M. (2017). *Electrochem Soc*.
52. Ravet, N., Chouinard, Y., Magnan, J. F., Besner, S., & Gauthier, M. (2017). *Power Sources*.
53. Lee, K., Manesh, K., & Kim, K. (2019). *Nanotechnol* . Nanosci.
54. An, L. (2019). *Reciclaje de baterías de iones de litio gastadas*. Hong Kong: Springer Nature Suiza AG 2019.
55. Alafara A.Baba, L. I. (2016). Hydrometallurgical Processing og Manganese Ores: A Review. *Scientific Research*, 19.
56. T. Zhang, Y. (2016). *Chemical and process mineralogical characterizations of spent lithium-ion batteries*. Waste Manag.
57. C. Liu, J. L. (2019). *Recycling of spent lithium-ion battteries in view of lithium recovery: A critical review* . J. Clean.
58. Coronado, A. M. (2019). *Evaluación del proceso de recuperación de litio y cobalto presentes en baterías gastadas de lón-Li de vehículos eléctricos e híbridos por medio de un proceso de lixiviación ácida* . Bogotá : Universidad de América .
59. Zheng, X. Z. (2018). *A Mini-Review on Metal Recycling from spend Lithium Ion Batteries*. *Engineering*.

60. Paredes, B. R. (2017). *Cinética de lixiviación de mineral de manganeso en solución de ácido sulfúrico utilizando agente reductor mazorca de maíz*. Puno: Escuela Profesional de Ingeniería Química.
61. Blanco, Y. R. (2016). *Recuperación de Litio con Lixiviación Ultrasónica*. México D.F.: Intituto Politécnico Nacional.
62. Petri Kobylin, L. M. (2020). E-pH (Pourbaix) Diagrams Module . *Metso: Outotec* , 16.
63. Huang, H.-H. (2016). The Eh-pH Diagram and Its Advances . *MDPI metals* , 30.
64. Bard, A., Parsons, R., & Jordan, J. (2015). *Standard potentials in aqueous solution*. Marcel Dekker.
65. Lide, D. (2015). *Handbook of Chemistry and physics*. Press LLC.
66. López, H. U. (2017). *Lixiviación ácida de Pirolusita MnO₂; usando ácido nítrico como agente oxidante*. . Ciudad de México : Instituto Politécnico Nacional.
67. Yoplac, G. (2019). *Cinética de degradación de las antocianinas en el secado de la cáscara de berries*. Lima.
68. SP Barik, G. L. (2017). *Lixiviación y separación de Co y Mn de materiales de electrodos de baterías de iones de litio gastadas utilizando ácido clorhídrico: laboratorio y estudio a escala piloto*. India: ELSEVIER.
69. Meshram, P. (2015). Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching . *Chemical Engineering Journal* , 10.
70. Discounter, L. (2018). *Químicos A-Z M*.
71. Datanalysis. (2019). Design Expert Version 12 . *Stat Ease statistics made easy*.
72. Martínez, C. G. (2019). Metodología de supercicie de respuesta (RSM). *R Pubs by R Studio*.
73. Roine, A. (2016). HSC Mineralogy Iterations. *Utotec*, 8.

ANEXO A

Descarga de baterías de Ion Litio

Se preparan 20 L de solución salina, la masa de Cloruro de Sodio utilizada es de 1,01 kilogramos.

$$m_{NaCl} = 20000ml \text{ NaCl} * \frac{1g}{1ml} * \frac{5g \text{ NaCl } p}{100g \text{ H}_2\text{O}} * \frac{100g \text{ NaCl } p.a}{99,5g \text{ NaCl } p} = 1005,02g \text{ NaCl} * \frac{1kg}{1000g}$$

$$= 1,01kg \text{ NaCl}$$

Para evitar problemas de cortocircuito y posibles incendios durante el desmantelamiento de baterías se procede a descarga durante aproximadamente 7 horas, sumergiendo en salmuera al 5% en peso de Cloruro de Sodio.

1. Primera prueba

- ✓ Solución de NaCl al 5%.
- ✓ Temperatura ambiente: 14,5°C.

Tabla 1A. Datos experimentales de descarga de baterías de Ion Litio tomados en laboratorio

t [seg]	Volt [V]
0	0,26
20	0,25
54	0,24
1,5	0,23
5,5	0,23
10,5	0,23
15,5	0,23
20,5	0,23
25,5	0,23
30,5	0,23
35,5	0,23
40,5	0,23
45,5	0,23
50,5	0,23
55,5	0,23

En la Tabla 1A, se muestran datos experimentales de baterías tomados en laboratorio. Se mide con ayuda de un voltímetro, diferentes voltajes obtenidos cada cierto tiempo. Se puede observar que a medida que el tiempo asciende, el voltaje va en descenso.

2. Segunda prueba

- ✓ Solución de NaCl al 5%.
- ✓ Temperatura ambiente: 15,5°C

Tabla 2A. Datos experimentales de descarga de baterías de Ion Litio tomados en laboratorio

t [seg]	Volt [V]
0	3,93
1	3,58
2,35	3,56
4	3,55
6,25	3,54
6,3	3,53
7,1	3,46
7,5	3,45

En la Tabla 2A, se muestran datos experimentales de baterías tomados en laboratorio. Se mide con ayuda de un voltímetro, diferentes voltajes obtenidos cada cierto tiempo. Se puede observar que a medida que el tiempo asciende, el voltaje va en descenso.

Medición de componentes químicos

Tabla 3A. Composición de diferentes marcas de baterías de Ion Litio

Marcas de baterías de Ion Litio	Mn [%]	Código
Samsung	9,61	2 – A
Nokia	38,45	2 – B
LG	8,48	2 – C

En la Tabla 3A, se muestra la composición de diferentes marcas de baterías de Ion Litio, obteniendo que la de mayor contenido de Manganeseo son las Nokia con 38,45% de Manganeseo.

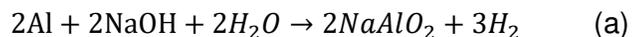
Recolección de material catódico

Se prepara 13L de solución de Hidróxido de Sodio, la masa de Hidróxido de Sodio al 99% de pureza utilizada es de 0,71kg.

$$m = 13000ml * \frac{1g}{1ml} * \frac{5gNaOH}{100gH2O} * \frac{100g}{99gNaOH} = 656,57g * \frac{1kg}{1000g} = 0,66kg$$

$$m = (0,66 + 0,052)kg = 0,71kg$$

Las reacciones que se llevan a cabo durante este procedimiento son:



ANEXO B

Medición de componentes químicos

Tabla 1B. Contenido de Manganeseo en muestras de material catódico

Marcas de baterías de Ion Litio	Mn [%]	Código
Samsung	38,17	S – 2
LG	2,98	LG – 2
Nokia	44,56	N – 2
*Otras (Huawei, Sony Erickson, Motorola y Alcatel)	8,90	OT – 2

En la Tabla 1B, se muestra contenido de Manganeseo de material catódico en marcas Samsung con 38,17%, LG con 44,56% y “Otras” con 8,90%.

Diagrama de Pourbaix para Manganeseo

En la Figura 1B, se muestran los valores de energía libre de gibbs que el Software HSC Chemistry 6.0 lee para cada uno de los compuestos de Manganeseo como: MnO con un valor de -86,093kcal/mol y MnO₂ con un valor de -110,108kcal/mol.

ΔG negativo a temperaturas altas, significa que las reacciones son espontáneas.

En la Figura 2B, se muestran los valores de pH que el Software HSC Chemistry 6.0 lee para cada uno de los compuestos de Manganeseo como: Mn a pH 7,00 y MnO₂ a pH 7,63.

E-pH Diagram Basic Settings

File Edit Insert Delete Format Labels Help

	Species	DeltaG / T1 kcal/mol	Delta kca
1	Mn	0.000	
2	Mn(G)	0.366	
3	MnO	-86.093	
4	MnO2	-110.108	
5	Mn2O3	-208.370	
6	Mn3O4	-303.717	
7	Mn(OH)2	-144.928	
8	MnO*OH	-133.556	
9	HMnO2(-a)	-117.518	
10	Mn(+3a)	-19.052	
11	Mn(+2a)	-54.696	
12	Mn2(+2a)	-52.707	
13	MnO2(-2a)	-98.762	
14	MnO4(-a)	-104.138	
15	MnO4(-2a)	-115.954	
16	MnOH(+a)	-96.165	
17			
18			
19			
20			

H-H Haug, K Anttila and A Roine

Temperature C
 60.000 80.000
 70.000 90.000

Dielectric Constant: 66.735
DeltaG of H2O: -55.327
Ion Strength: 0.000
Correction Factor: 1.000
Max Eh: 2.000
Min Eh: -2.000
Max pH: 14.000
Min pH: 0.000

Element	Molality m mol/kg H2O	Pressure p bar
Mn	1.000E+00	1.000E+00

Species Labels Lines

Exit File Open C:\HSC6\EpH\Mn11.iep Combine >> Diagram >>

Figura 1B. El Software HSC Chemistry 6.0 muestra valores de energía libre de gibbs para diferentes compuestos de Manganeso.

E-pH Diagram Basic Settings

File Edit Insert Delete Format Labels Help

	Labels	Area No	X pH	Y V	Fo
1	Mn - H2O - System at 60.00 C				Time
2	C:\HSC6\EpH\Mn2512.iep				Time
3	pH				Time
4	Eh (Volts)				Time
5	X-heading 2				Time
6	X-axis Numbers				Time
7	Y-axis Numbers				Time
8					Time
9	O2 Formation				Time
10	H2 Formation				Time
11	Mn	1	7.0000	-1.8363	Time
12	MnO2	2	7.6339	0.8080	Time
13	Mn3O4	3	8.6745	0.0099	Time
14	Mn(OH)2	4	10.7882	-0.7716	Time
15	MnO*OH	5	10.4038	0.1925	Time
16	Mn(+2a)	6	3.7882	-0.7015	Time
17	MnO4(-a)	7	7.0000	1.7207	Time
18					
19					
20					

Species Labels Lines

Exit File Open C:\HSC6\EpH\Mn2512.iep

Figura 2B. El Software HSC Chemistry 6.0 muestra valores de pH para diferentes compuestos de Manganeso.

Evaluación de cinética de lixiviación

En la Tabla 2B, se observan las muestras tomadas de la lixiviación para conocer el contenido de Manganeso y establecer variables cinéticas del proceso como: la constante de velocidad cinética y la energía de activación de Arrhenius.

Tabla 2B. Muestras tomadas del lixiviado para conocer contenido de Manganeso y establecer cinética de lixiviación

Código Lab.	Código Cliente	Mn [mg/L]	Código Lab.	Código Cliente	Mn [mg/L]	Código Lab.	Código Cliente	Mn [mg/L]
34-OTM3	SCL-5	11221,37	48-OTM3	CCL-5	7628,87	56-OTM3	NCL-5	9862,54
35-OTM3	SCL-10	13225,19	49-OTM3	CCL-10	11065,29	57-OTM3	NCL-10	11752,58
36-OTM3	SCL-20	12111,96	50-OTM3	CCL-20	11924,40	58-OTM3	NCL-20	11924,40
37-OTM3	SCL-30	12334,61	51-OTM3	CCL-30	11580,76	59-OTM3	NCL-30	11924,40
38-OTM3	SCL-60	19770,99	52-OTM3	CCL-45	11924,40	60-OTM3	NCL-45	11924,40
39-OTM3	SCL-90	15451,65	53-OTM3	CCL-60	11924,40	61-OTM3	NCL-60	13642,61
40-OTM3	SCL-120	17544,53	54-OTM3	CCL-90	11924,40	62-OTM3	NCL-90	21374,57
41-OTM3	SCL-180	17544,53	55-OTM3	CCL-120	15017,18	63-OTM3	NCL-120	13642,61

ANEXO C

Pruebas exploratorias de lixiviación ácida de Manganeso de material catódico

1. Variación de concentración de agente lixiviante para Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico

Cálculos

$$Conc_{H_2SO_4} = \frac{1,83gH_2SO_4 \text{ sol}}{1ml} \times \frac{1000ml}{1L} \times \frac{96gH_2SO_4}{100g\text{sol}} \times \frac{1molH_2SO_4}{98,08gH_2SO_4} = 17,91M$$

$$V_{H_2SO_4} = \frac{100ml \times 2M}{17,91M} = 11,17ml$$

$$\%Lixiv_{H_2SO_4} = \frac{12136,15 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{H_2SO_4} = 92,78\%$$

$$Conc_{HCl} = \frac{1,19gHCl \text{ sol}}{1ml} \times \frac{1000ml}{1L} \times \frac{37gHCl}{100g\text{sol}} \times \frac{1molHCl}{36,458gHCl} = 15,66M$$

$$V_{HCl} = \frac{100ml \times 3M}{15,66M} = 19,16ml$$

$$\%Lixiv_{HCl} = \frac{11197,18 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{HCl} = 85,60\%$$

$$Conc_{HNO_3} = \frac{1,19gHCl \text{ sol}}{1ml} \times \frac{1000ml}{1L} \times \frac{37gHCl}{100g \text{ sol}} \times \frac{1molHCl}{36,458gHCl} = 15,66M$$

$$V_{HNO_3} = \frac{100ml \times 3M}{15,66M} = 19,16ml$$

$$\%Lixiv_{HNO_3} = \frac{12370,89 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{HNO_3} = 94,57\%$$

En la Tabla 1C, se muestra la variación de la concentración de ácido a 1M, 2M y 3M. A concentración de 2M el 92,78% de Manganeseo es lixiviado siendo más alto que a 3M, se puede observar que 2M es la concentración óptima de solución de Ácido Sulfúrico. Para Ácido Clorhídrico, a concentración de 3M el 85,60% de Manganeseo es lixiviado siendo más alto que a 2M, se puede observar que 3M es la concentración óptima de solución. Para Ácido Nítrico, a concentración de 3M el 94,57% de manganeseo es lixiviado siendo más alto que a 1M, se puede observar que a 3M es la concentración óptima de solución. Las posteriores pruebas se realizan a 2M de Ácido Sulfúrico, 3M de Ácido Clorhídrico, 3M de Ácido Nítrico, manteniendo constantes los demás parámetros: concentración del agente reductor 10%v/v de H₂O₂, temperatura 70°C, ratio: sólido/líquido 100g/L, tiempo de lixiviación 2 horas y agitación constante.

Tabla 1C. Variación de concentración de agente lixiviante

Muestra	[mg/l]	[g]	X	%Mn
SM-1	8000,00	0,800000	0,61156922	61,16
SM-2	12136,15	1,213615	0,92776198	92,78
SM-3	11901,41	1,190141	0,90981701	90,98
CM-1	13075,12	1,307512	0,9995426	99,95
CM-2	10258,22	1,025822	0,7842015	78,42
CM-3	11197,18	1,119718	0,8559813	85,60
NM-1	11321,50	1,132150	0,8654851	86,55
NM-2	11197,18	1,119718	0,8559813	85,60
NM-3	12370,89	1,237089	0,9457069	94,57

2. Variación de concentración de agente reductor H₂O₂ para Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico

Cálculos

$$\%Lixiv_{10\%} = \frac{12136,15 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{10\%} = 92,78\%$$

$$\%Lixiv_{10\%} = \frac{11197,18 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{10\%} = 85,60\%$$

$$\%Lixiv_{10\%} = \frac{12370,89 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{10\%} = 94,57\%$$

Tabla 2C. Variación de concentración de agente reductor H₂O₂

Muestra	[mg/l]	[g]	X	%Mn
SPM-0	4859,15	0,485915	0,37146332	37,15
SPM-5	14483,57	1,448357	1,10721321	110,72
SPM-10	12136,15	1,213615	0,92776198	92,78
SPM-15	18474,18	1,847418	1,41227999	141,23
CP-0	6894,37	0,689437	0,5270481	52,70
CP-5	10956,36	1,095636	0,8375716	83,76
CP-10	11197,18	1,119718	0,8559813	85,60
CP-15	10110,11	1,011011	0,772879	77,29
NP-0	3178,86	0,317886	0,29085826	24,30
NP-5	12794,72	1,279472	1,17068697	97,81
NP-10	12970,89	1,297089	0,9457069	94,57
NP-15	10279,36	1,027936	0,94053741	78,58

En la Tabla 2C, se muestran concentraciones de H₂O₂ analizadas, con el agente lixiviante Ácido Sulfúrico a 0%v/v, 5%v/v, 10%v/v y 15%v/v con respecto a volumen de solución de agente lixiviante (100ml). La concentración de solución de H₂SO₄ es de 2M, se obtiene que en ausencia de H₂O₂ la eficiencia de Manganeseo es del 37,15%, va aumentando con la presencia de H₂O₂ al 5% (110,72%), H₂O₂ al 10% (92,78%) y H₂O₂ al 15% (141,23%), de igual manera para concentración 3M de solución de Ácido Clorhídrico y 3M de solución de Ácido Nítrico, la eficiencia de Manganeseo va en aumento con la presencia de H₂O₂. Para ácido Sulfúrico, el porcentaje de Manganeseo lixiviado a concentración de 10% H₂O₂ es mucho más alto que a 5%, por tanto 10%v/v es valor óptimo de concentración de H₂O₂ de igual manera ocurre para Ácido Clorhídrico. Para Ácido Nítrico, la mayor eficiencia de lixiviación de Manganeseo se obtiene con agente reductor a 5% debido a que el contenido de Manganeseo es menor (12,79 g/L Mn) comparado con agente reductor a 10% (12,97 g/L Mn) por tanto el valor óptimo de agente reductor es a 10%, debido a que a éste ratio se obtiene mayor cantidad de Manganeseo en lixiviado. Las pruebas se analizan a temperatura de 70°C, ratio: sólido/líquido 100g/L, tiempo de lixiviación 2 horas y agitación constante.

3. Variación de temperatura de lixiviación para Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico

Cálculos

$$\%Lixiv_{T=70} = \frac{12136,15 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{T=70} = 92,78 \%$$

$$\%Lixiv_{T=70} = \frac{11197,18 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{T=70} = 85,60\%$$

$$\%Lixiv_{T=70} = \frac{12370,89 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{T=70} = 94,57 \%$$

Tabla 3C. Variación de temperatura de lixiviación

Muestra	mg/l	g	X	%Mn
ST-60	10264,23	1,026423	0,7846609	78,47
ST-70	12136,15	1,213615	0,92776198	92,78
ST-80	10432,93	1,043293	0,79755736	79,76
CT-60	10279,36	1,027936	0,7858175	78,58
CT-70	11197,18	1,119718	0,8559813	85,60
CT-80	10279,36	1,027936	0,7858175	78,58
NT-60	11125,61	1,112561	0,8505101	85,05
NT-70	12370,89	1,237089	0,9457069	94,57
NT-80	11971,86	1,197186	0,9152026	91,52

En la Tabla 3C, se muestran variaciones de temperaturas a 60°C, 70°C y 80°C para Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico. Para Ácido Sulfúrico, la eficiencia de Manganeseo a 60°C es 78,47%, a 70°C es 92,78% y a 80°C es 79,76%. El porcentaje de Manganeseo lixiviado a temperatura de 70°C es más alto que a 80°C, por tanto 70°C es valor óptimo de temperatura. De igual manera para Ácido Clorhídrico, el porcentaje de Manganeseo lixiviado a

temperatura de 70°C es 85,60% más alto que a 60°C y 80°C, por tanto 70°C es valor óptimo de temperatura y para Ácido Nítrico, el porcentaje de Manganeso lixiviado a temperatura de 70°C es 94,57% más alto que a 80°C, por tanto 70°C es valor óptimo de temperatura. Las pruebas se analizan a concentración de 2M de H₂SO₄, 3M de HCl y 3M de HNO₃, concentración de H₂O₂ de 10%v/v, ratio: sólido/líquido 100g/L, tiempo de lixiviación 2 horas y agitación constante.

4. Variación de ratio sólido-líquido para Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico

Cálculos

$$\%Lixiv_{SSL=100} = \frac{12136,15 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{SSL=100} = 92,78 \%$$

$$\%Lixiv_{CSL=100} = \frac{11197,18 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{CSL=100} = 85,60 \%$$

$$\%Lixiv_{NSL=100} = \frac{12370,89 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{NSL=100} = 94,57 \%$$

En la Tabla 4C, se muestra la variación de ratio a 50g/L, 100g/L y 200g/L para Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico. Para Ácido Sulfúrico, la eficiencia de lixiviación de Manganeso aumenta con el aumento de ratio sólido-líquido: a 50g/L es 41,07%, a 100g/L es 92,78% y a 200g/L es 138,47%. La mayor eficiencia de lixiviación de Manganeso se obtiene con ratio de 200g/L (138,47%), pero sobrepasa el 100% por tanto el valor óptimo de ratio sólido-líquido es 100g/L (92,78%) debido a que se encuentra debajo de 100% y se obtiene mayor cantidad de Manganeso lixiviado. Para Ácido Clorhídrico, la mayor eficiencia de lixiviación de Manganeso se obtiene con ratio de 100g/L (85,60%) por tanto es valor óptimo de ratio sólido-líquido y se obtiene mayor cantidad de Manganeso lixiviado. Para Ácido Nítrico, la mayor eficiencia de lixiviación de Manganeso se obtiene con ratio de 200g/L (157,26%), pero sobrepasa el 100% por tanto el valor óptimo de ratio sólido-líquido es 100g/L (94,57%) debido

a que se encuentra debajo de 100% y se obtiene mayor cantidad de Manganeseo lixiviado. Las pruebas se analizan a concentración de 2M de la solución de H₂SO₄, 3M de HCl y 3M de HNO₃, concentración de H₂O₂ de 10%v/v, temperatura de 70°C, tiempo de lixiviación 2 horas y agitación constante.

Tabla 4C. Variación de ratio sólido-líquido

Muestra	[mg/l]	[g]	X	%Mn
SSL-50	5371,95	0,537195	0,41066491	41,07
SSL-100	12136,15	1,213615	0,92776198	92,78
SSL-200	18113,82	1,811382	1,38473185	138,47
CSL-50	6489,15	0,648915	0,4960706	49,61
CSL-100	11197,18	1,119718	0,8559813	85,60
CSL-200	10631,16	1,063116	0,8127113	81,27
NSL-50	12184,42	1,218442	0,931452	93,14
NSL-100	12370,89	1,237089	0,9457069	94,57
NSL-200	20571,99	2,057199	1,5726495	157,26

5. Variación de tiempo de lixiviación para Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico

Cálculos

$$\%Lixiv_{t=120} = \frac{9833,33 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{t=120} = 75,17 \%$$

$$\%Lixiv_{t=120} = \frac{10286,00 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{t=120} = 78,63\%$$

$$\%Lixiv_{t=120} = \frac{12357,00 \frac{mg}{L} \times \frac{1L}{1000ml} \times 100ml \times \frac{1g}{1000mg}}{10g \times 130811,03 \frac{mg}{Kg} \times \frac{1g}{1000mg} \times \frac{1Kg}{1000g}} \times 100\%$$

$$\%Lixiv_{t=120} = 94,46 \%$$

Tabla 5C. Variación del tiempo de lixiviación

Muestra	[mg/l]	[g]	X	%Mn
STL-60	5000,00	0,500000	0,38223076	38,22
STL-120	9833,33	0,983333	0,75172025	75,17
STL-180	13333,33	1,333333	1,01928178	101,93
CTL-60	9077,91	0,907791	0,6939713	69,40
CTL-120	10286,00	1,028600	0,7863251	78,63
CTL-180	9423,08	0,942308	0,7203582	72,03
NTL-60	8560,16	0,856016	0,6543913	65,44
NTL-120	12357,00	1,235700	0,9446451	94,46
NTL-180	11148,92	1,114892	0,852292	85,23

En la Tabla 5C, se muestran variaciones de tiempo de lixiviado a 60 minutos, 120 minutos y 180 minutos para Ácido Sulfúrico, Ácido Clorhídrico y Ácido Nítrico. Para Ácido Sulfúrico, la eficiencia de lixiviación de Manganeso aumenta con el aumento de tiempo de lixiviación: a 60 minutos es del 38,22%, a 120 minutos es del 75,17% y a 180 minutos es del 101,93%. La mayor eficiencia de lixiviación de Manganeso se obtiene con tiempo de 180 minutos, pero sobrepasa el 100% por tanto el valor óptimo de tiempo es 120 minutos debido a que se encuentra por debajo de 100% y se obtiene mayor cantidad de Manganeso lixiviado. Para Ácido Clorhídrico, la mayor eficiencia de lixiviación de Manganeso se obtiene con tiempo de 120 minutos (78,63%) por tanto es valor óptimo de tiempo y se obtiene mayor cantidad de manganeso lixiviado. De igual manera para Ácido Nítrico, la mayor eficiencia se obtiene con tiempo de 120 minutos (94,46%) por tanto es valor óptimo de tiempo y se obtiene mayor cantidad de manganeso lixiviado. Las pruebas se analizan a concentración de 2M de H₂SO₄, 3M de HCl y 3M de HNO₃, concentración de H₂O₂ de 10%v/v, ratio: sólido/líquido 100g/L, temperatura de 70°C y agitación constante.

ANEXO D

Precipitación de Manganeso Lixiviado

1. Precipitación de Hipoclorito de Sodio y Sulfato de Amonio

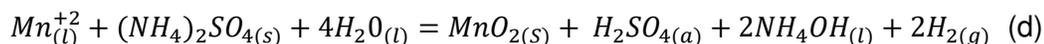
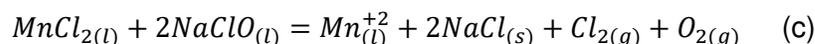
Cálculos

Ácido clorhídrico

Preparación de Hidróxido de Sodio (NaOH) 2M.

$$\frac{2 \text{ mol}}{\text{l}} * \frac{40 \text{ g NaOH}}{1 \text{ mol NaOH}} * \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} * 100 \text{ ml} = 8 \text{ g NaOH} * \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,008 \text{ kg}$$

Reacciones:



Preparación de Hipoclorito de Sodio:

Volumen de Hipoclorito de Sodio:

$$100 \text{ mL sol. lixiv.} * \frac{97,9950 \text{ g}}{2 \text{ l}} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ mol Mn}^{2+}}{54,94 \text{ g}} = 0,03891 \text{ mol Mn}^{+2}$$

$$V \text{ ml} * \frac{1 \text{ mol}}{\text{L}} = V \text{ ml}$$

$$0,03891 \text{ mol Mn}^{+2} * \frac{1 \text{ mol NaClO}}{1 \text{ mol Mn}^{2+}} * \frac{74,5 \text{ g NaClO}}{1 \text{ mol NaClO}} * \frac{1 \text{ L NaClO}}{36 \text{ g NaClO}} = 0,08052 \text{ L H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$V = 0,08052 \text{ L NaClO} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$V = 80,522 \text{ mL NaClO}$$

$$V \simeq 80 \text{ mL NaClO}$$

Preparación de Sulfato de Amonio:

Solubilidad:

$$\frac{33,1g \text{ sol}}{100g \text{ H}_2\text{O}} * \frac{1g \text{ H}_2\text{O}}{mL \text{ H}_2\text{O}} = \frac{0,331g}{mL \text{ H}_2\text{O}} * 50mL \text{ H}_2\text{O} = 16,55g \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4 * \frac{1kg}{1000g}$$

$$= 0,017kg \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$$

Volumen de Sulfato de Amonio:

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$100mL \text{ sol. lixiv.} * \frac{97,9950g}{2l} * \frac{1L}{1000mL} * \frac{1mol \text{ Mn}^{2+}}{54,94g}$$

$$= \frac{16,55g \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4}{50ml} * \frac{1mol \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4}{132,14g \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4} * \frac{100g \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4 \text{ p. a}}{99g \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4 \text{ p}} * \frac{1000ml}{1l} * V$$

$$0,08918mol = \frac{2,5302mol}{L} * V$$

$$V = 0,03525L * \frac{1000mL}{1L}$$

$$V = 35,2462mL \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$$

$$V \approx 35ml \text{ (NH}_4\text{)}_2\text{SO}_4$$

✓ Efecto de pH

Tabla 1D. Datos para gráfica de porcentaje de precipitado obtenido de Manganeso versus pH

pH	Temperatura [°C]	Tiempo [min]	[mg/L]	[g]	x	%pp (Mn ⁺²)
1,38	30	20	3950	0,395	0,301962304	30,196
1,85	30	20	9246	0,9246	0,70682113	70,682
2,5	30	20	5950	0,595	0,45485461	45,485

En la Tabla 1D, se muestra que la eficiencia de precipitación de Manganeso se incrementa inicialmente de 30,20% a 70,68% con un aumento de pH de 1,38 a 1,85 y luego disminuye a 45,49% con un aumento adicional de pH a 2,5. La máxima eficiencia de precipitación de Manganeso se observa a pH de 1,85 debido a menor solubilidad de Manganeso.

✓ Efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio

En la Tabla 2D, se muestra porcentaje de eficiencia de precipitación de Manganeso que aumenta con incremento de concentración de Hipoclorito de Sodio y se incrementa bruscamente de 20,17% a 80,81% con aumento de concentración de Hipoclorito de Sodio de 0,30M a 1,55M y de 80,81% a 90,89% con aumento de concentración de Hipoclorito de Sodio de 1,55M a 2M.

Tabla 2D. Datos para gráfica de porcentaje de precipitado obtenido de Manganeso versus concentración de Hipoclorito de Sodio

Concentración [M]	Temperatura [°C]	pH	Tiempo [min]	[mg/L]	[g]	x	%pp (Mn ⁺²)
0,30	30	1,5	20	2638,81	0,263881	0,201726873	20,173
1,55	30	1,5	20	10571,19	1,057119	0,808126807	80,813
2	30	1,5	20	11889,82	1,188982	0,908930998	90,893

✓ Efecto de la temperatura

Tabla 3D. Datos para gráfica de porcentaje de precipitado obtenido de Manganeso versus Temperatura.

Temperatura [°C]	Concentración [M]	pH	Tiempo [min]	[mg/L]	[g]	x	%pp (Mn ⁺²)
35	1,5	1,5	20	11817,83	1,181783	0,903427639	90,343
45	1,5	1,5	20	11167,45	1,116745	0,85370859	85,371
60	1,5	1,5	20	7890,3	0,78903	0,60318308	60,318

En la Tabla 3D, se muestra que la eficiencia de precipitación de Manganeso disminuye de 90,34% a 85,37% al incrementar temperatura y también disminuye de 85,37% a 60,32% al incrementar temperatura. La tendencia a la baja de eficiencia de precipitación de Manganeso

se debe a la descomposición de Hipoclorito de Sodio en temperaturas más altas, que inhibe la precipitación de Manganeso.

✓ **Efecto de tiempo**

En la Tabla 4D, se muestra que la eficiencia de precipitación de Manganeso aumenta de 70,02% a 90,64% al incrementar el tiempo y disminuye de 90,64% a 90,06% al incrementar el tiempo, se mantiene una tendencia constante.

Tabla 4D. Datos para gráfica de porcentaje de precipitado obtenido de Manganeso versus Tiempo

Tiempo [min]	Concentración [M]	pH	Temperatura [°C]	[mg/L]	[g]	x	%pp (Mn ⁺²)
20	1,5	1,5	30	9159,09	0,915909	0,700177195	70,018
35	1,5	1,5	30	11857,12	1,185712	0,906431208	90,643
60	1,5	1,5	30	11780,26	1,178026	0,900555557	90,056

2. Precipitación con Ácido Oxálico y Carbonato de Sodio

Cálculos

✓ **Ácido Sulfúrico**

Preparación de Hidróxido de Sodio (NaOH) 2M.

$$\frac{2\text{mol}}{L} * \frac{40\text{g NaOH}}{1\text{mol NaOH}} * \frac{1L}{1000\text{mL}} * 100\text{mL} = 8\text{g NaOH} * \frac{1\text{kg}}{1000\text{g}} = 0,008\text{kg}$$

Reacciones:



Preparación de Ácido Oxálico p.a. 1M.

Volumen de Ácido Oxálico:

$$400\text{mL sol. lixiv.} * \frac{79,6028\text{g}}{\text{L}} * \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} * \frac{1\text{mol Co}^{2+}}{58,933\text{g}} = 0,05403\text{mol Co}^{2+}$$

$$V\text{ml} * \frac{1\text{mol}}{\text{L}} = V\text{ml}$$

$$0,05403\text{mol Co}^{2+} * \frac{1\text{mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1\text{mol Co}^{2+}} * \frac{1\text{L H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1\text{mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 0,05403\text{L H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$V = 0,05403\text{L H}_2\text{C}_2\text{O}_4 * \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}}$$

$$V = 54,03\text{mL H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$V \approx 54\text{mL H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Masa de Ácido Oxálico:

$$m_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = 54\text{mL H}_2\text{C}_2\text{O}_4 * \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} * \frac{1\text{mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1\text{L H}_2\text{C}_2\text{O}_4} * \frac{90\text{g H}_2\text{C}_2\text{O}_4}{1\text{mol H}_2\text{C}_2\text{O}_4} * \frac{100\text{g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ p.a}}{99,6\text{g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ p}}$$

$$= 4,88\text{g H}_2\text{C}_2\text{O}_4 * \frac{1\text{kg}}{1000\text{g}} = 0,0049\text{kg H}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

Preparación de Carbonato de Sodio p.a.

Solubilidad:

$$\frac{30,7\text{g sol Na}_2\text{CO}_3 \text{ p}}{100\text{g H}_2\text{O}} * \frac{1\text{g H}_2\text{O}}{\text{mL H}_2\text{O}} = \frac{0,307\text{g Na}_2\text{CO}_3}{\text{mL H}_2\text{O}} * 50\text{mL H}_2\text{O} = 15,35\text{g Na}_2\text{CO}_3 * \frac{1\text{kg}}{1000\text{g}}$$

$$= 0,015\text{kg Na}_2\text{CO}_3$$

Volumen de Carbonato de Sodio:

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$400\text{mL sol. lixiv.} * \frac{48,50155\text{g}}{\text{L}} * \frac{1\text{mol Mn}^{2+}}{54,94\text{g}}$$

$$= \frac{15,35\text{g Na}_2\text{CO}_3}{50\text{mL}} * \frac{1\text{mol Na}_2\text{CO}_3}{106\text{g Na}_2\text{CO}_3} * \frac{100\text{g Na}_2\text{CO}_3 \text{ p.a}}{99,13\text{g Na}_2\text{CO}_3 \text{ p}} * \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}} * V$$

$$0,03531\text{mol} = \frac{2,9216\text{mol}}{\text{L}} * V$$

$$V = 0,01209\text{L Na}_2\text{CO}_3 * \frac{1000\text{mL}}{1\text{L}}$$

$$V = 12,0858L Na_2CO_3$$

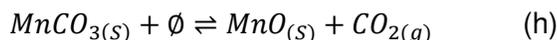
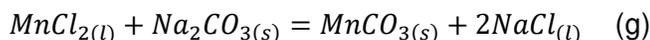
$$V \simeq 12mL Na_2CO_3$$

✓ Ácido Clorhídrico

Preparación de Hidróxido de Sodio (NaOH) 2M.

$$\frac{2mol}{L} * \frac{40g NaOH}{1mol NaOH} * \frac{1L}{1000mL} * 100mL = 8g NaOH * \frac{1kg}{1000g} = 0,008kg$$

Reacciones:



Preparación de Ácido Oxálico p.a. 1M.

Volumen de Ácido Oxálico:

$$230mL sol. lixiv. * \frac{62,54095g}{L} * \frac{1mol Co^{2+}}{58,933g} = 0,02441mol Co^{+2}$$

$$Vml * \frac{1mol}{l} = Vml$$

$$0,02441mol Co^{+2} * \frac{1mol H_2C_2O_4}{1mol Co^{2+}} * \frac{1L H_2C_2O_4}{1mol H_2C_2O_4} = 0,02441L H_2C_2O_4$$

$$V = 0,02441L H_2C_2O_4 * \frac{1000mL}{1L}$$

$$V = 24,41mL H_2C_2O_4$$

$$V \simeq 24mL H_2C_2O_4$$

Masa de Ácido Oxálico:

$$m_{H_2C_2O_4} = 24mL H_2C_2O_4 * \frac{1L}{1000mL} * \frac{1mol H_2C_2O_4}{1L H_2C_2O_4} * \frac{90g H_2C_2O_4}{1mol H_2C_2O_4} * \frac{100g H_2C_2O_4 p.a.}{99,6g H_2C_2O_4 p} \\ = 2,17g H_2C_2O_4 * \frac{1kg}{1000g} = 0,0022kg H_2C_2O_4$$

Preparación de Carbonato de Sodio p.a.

Solubilidad:

$$\frac{30,7g \text{ sol } Na_2CO_3}{100g H_2O} * \frac{1g H_2O}{mL H_2O} = \frac{0,307g Na_2CO_3}{mL H_2O} * 50mL H_2O = 15,35g Na_2CO_3 * \frac{1kg}{1000g}$$

$$= 0,015kg Na_2CO_3$$

Volumen de Carbonato de Sodio:

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$230mL \text{ sol. lixiv.} * \frac{48,9975g}{L} * \frac{1mol Mn^{2+}}{54,94g}$$

$$= \frac{15,35g Na_2CO_3}{50mL} * \frac{1mol Na_2CO_3}{106g Na_2CO_3} * \frac{100g Na_2CO_3 \text{ p.a.}}{99,13g Na_2CO_3 \text{ p}} * \frac{1000mL}{1L} * V$$

$$0,02051mol = \frac{2,9216mol}{L} * V$$

$$V = 0,00702L Na_2CO_3 * \frac{1000mL}{1L}$$

$$V = 7,02L Na_2CO_3$$

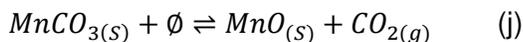
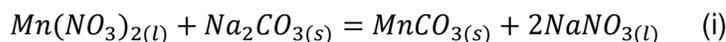
$$V \approx 7mL Na_2CO_3$$

✓ Ácido Nítrico

Preparación de Hidróxido de Sodio (NaOH) 2M.

$$\frac{2mol}{L} * \frac{40g NaOH}{1mol NaOH} * \frac{1L}{1000mL} * 100mL = 8g NaOH * \frac{1kg}{1000g} = 0,008kg$$

Reacciones:



Preparación de Ácido Oxálico p.a. 1M.

Volumen de Ácido Oxálico:

$$400mL \text{ sol. lixiv.} * \frac{96,66465g}{L} * \frac{1mol Co^{2+}}{58,933g} = 0,06561mol Co^{2+}$$

$$V_{ml} * \frac{1 \text{ mol}}{l} = V_{ml}$$

$$0,06561 \text{ mol } Co^{+2} * \frac{1 \text{ mol } H_2C_2O_4}{1 \text{ mol } Co^{2+}} * \frac{1 \text{ L } H_2C_2O_4}{1 \text{ mol } H_2C_2O_4} = 0,06561 \text{ L } H_2C_2O_4$$

$$V = 0,06561 \text{ L } H_2C_2O_4 * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$V = 65,61 \text{ mL } H_2C_2O_4$$

$$V \approx 66 \text{ mL } H_2C_2O_4$$

Masa de Ácido Oxálico:

$$m_{H_2C_2O_4} = 66 \text{ mL } H_2C_2O_4 * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ mol } H_2C_2O_4}{1 \text{ L } H_2C_2O_4} * \frac{90 \text{ g } H_2C_2O_4}{1 \text{ mol } H_2C_2O_4} * \frac{100 \text{ g } H_2C_2O_4 \text{ p.a.}}{99,6 \text{ g } H_2C_2O_4 \text{ p}}$$

$$= 5,96 \text{ g } H_2C_2O_4 * \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} = 0,0060 \text{ kg } H_2C_2O_4$$

Preparación de Carbonato de Sodio p.a.

Solubilidad:

$$\frac{30,7 \text{ g sol } Na_2CO_3}{100 \text{ g } H_2O} * \frac{1 \text{ g } H_2O}{\text{mL } H_2O} = \frac{0,307 \text{ g } Na_2CO_3}{\text{mL } H_2O} * 50 \text{ mL } H_2O = 15,35 \text{ g } Na_2CO_3 * \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}}$$

$$= 0,015 \text{ kg } Na_2CO_3$$

Volumen de Carbonato de Sodio:

$$V_1 C_1 = V_2 C_2$$

$$400 \text{ mL sol. lixiv.} * \frac{56,6075 \text{ g}}{L} * \frac{1 \text{ mol } Mn^{2+}}{54,94 \text{ g}}$$

$$= \frac{15,35 \text{ g } Na_2CO_3 \text{ p.a.}}{50 \text{ mL}} * \frac{1 \text{ mol } Na_2CO_3}{106 \text{ g } Na_2CO_3} * \frac{100 \text{ g } Na_2CO_3 \text{ p.a.}}{99,13 \text{ g } Na_2CO_3 \text{ p}} * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} * V$$

$$0,04121 \text{ mol} = \frac{2,9216 \text{ mol}}{L} * V$$

$$V = 0,01411 \text{ L } Na_2CO_3 * \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}}$$

$$V = 14,1053 \text{ L } Na_2CO_3$$

$$V \approx 14 \text{ mL } Na_2CO_3$$

ANEXO E

Obtención de la mayor recuperación de Óxido de Manganeso (IV) y Óxido de Manganeso (II) en baterías de Ion Litio recicladas

1. Recuperación de Óxido de Manganeso (IV) mediante Hipoclorito de Sodio y Sulfato de Amonio

Secado de masas

✓ Efecto de pH

Ecuaciones a usar para construcción de curvas de secado:

✓ *Humedad base seca*

$$X_i = \frac{\text{masa}_{\text{húmeda}} - \text{masa}_{\text{seca}}}{\text{masa}_{\text{seca}}} \quad (\text{k})$$

$$X_{\text{medio}} = \frac{X_i + X_{i+1}}{2} \quad (\text{l})$$

✓ *Velocidad de secado*

$$N_i = \frac{S_s}{\text{Área}} \left(\frac{\Delta X}{\Delta t} \right) \quad (\text{m})$$

*Donde **Ss** es masa de sólido seco.

En la Tabla 1E, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 60°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

En la Tabla 2E, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 55°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

Tabla 1E. Datos tomados en laboratorio para primera prueba de secado a temperatura de 60°C con variación de masas cada 4 minutos

t_i [min]	t [seg]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	S_s [kg]	A [m ²]	Δt [h]	N_A [kg/h*m ²]
1	0,01666667	0,149566	0,003212889	0,50080193	0,25200741	0,149087	0,016129	0,01666667	139,764507
4	0,06666667	0,149435	0,002334208	0,50058287	0,25145854	0,149087	0,016129	0,06666667	34,8650251
8	0,13333333	0,149328	0,001616506	0,5004038	0,25101015	0,149087	0,016129	0,13333333	17,4014279
12	0,20000000	0,149256	0,001133566	0,50028323	0,2507084	0,149087	0,016129	0,20000000	11,5870057
16	0,26666667	0,149109	0,000147565	0,50003689	0,25009223	0,149087	0,016129	0,26666667	8,66889604
20	0,33333333	0,149095	5,36599E-05	0,50001341	0,25003354	0,149087	0,016129	0,33333333	6,93348936
24	0,40000000	0,149092	3,35375E-05	0,50000838	0,25002096	0,149087	0,016129	0,40000000	5,77761718
29	0,48333333	0,149089	1,3415E-05	0,50000335	0,25000838	0,149087	0,016129	0,48333333	4,78123577
32	0,53333333	0,149088	6,70749E-06	0,50000168	0,25000419	0,149087	0,016129	0,53333333	4,33292226
36	0,60000000	0,149087	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	0,60000000	3,85142187
40	0,66666667	0,149087	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	0,66666667	3,46627968

Tabla 2E. Datos tomados en laboratorio para segunda prueba de secado a temperatura de 55°C con variación de masas cada 4 minutos

t_2 [min]	t [seg]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	S_s [kg]	A [m ²]	Δt [h]	N_A [kg/h·m ²]
1	0,0166667	0,142173	0,010691766	0,50265873	0,25667525	0,149087	0,016129	0,01666667	142,353311
4	0,0666667	0,141385	0,005089963	0,50126926	0,25317961	0,149087	0,016129	0,06666667	35,1036538
8	0,1333333	0,141379	0,00504731	0,50125865	0,25315298	0,149087	0,016129	0,13333333	17,5499806
12	0,2000000	0,141224	0,003945432	0,50098442	0,25246492	0,149087	0,016129	0,20000000	11,6681872
16	0,2666667	0,141155	0,002353042	0,50086224	0,25160764	0,149087	0,016129	0,26666667	8,72142454
20	0,3333333	0,141	0,002353042	0,50058757	0,25147031	0,149087	0,016129	0,33333333	6,97333128
24	0,4000000	0,140915	0,001748786	0,50043681	0,2510928	0,149087	0,016129	0,40000000	5,80238582
29	0,4833333	0,14085	0,001286709	0,50032147	0,25080409	0,149087	0,016129	0,48333333	4,79645307
32	0,5333333	0,140818	0,001059224	0,50026467	0,25066194	0,149087	0,016129	0,53333333	4,34432204
36	0,6000000	0,140761	0,000654018	0,50016345	0,25040873	0,149087	0,016129	0,60000000	3,8577187
40	0,6666667	0,14073	0,000433642	0,50010839	0,25027101	0,149087	0,016129	0,66666667	3,47003733
44	0,7333333	0,140722	0,000376771	0,50009418	0,25023547	0,149087	0,016129	0,73333333	3,1541314
48	0,8000000	0,140713	0,000312791	0,50007819	0,25019549	0,149087	0,016129	0,80000000	2,89082513
52	0,8666667	0,140717	0,000341227	0,50008529	0,25021326	0,149087	0,016129	0,86666667	2,6686435
56	0,9333333	0,140703	0,000241702	0,50006042	0,25015106	0,149087	0,016129	0,93333333	2,47741011
60	1,0000000	0,140698	0,000206158	0,50005153	0,25012885	0,149087	0,016129	1,00000000	2,3120441
64	1,0666667	0,14069	0,000149287	0,50003732	0,2500933	0,149087	0,016129	1,06666667	2,16723334
68	1,1333333	0,140687	0,00012796	0,50003199	0,25007997	0,149087	0,016129	1,13333333	2,03964031
72	1,2	0,140681	8,53066E-05	0,50002133	0,25005332	0,149087	0,016129	1,20000000	1,92612162
74	1,2333333	0,140676	4,97622E-05	0,50001244	0,2500311	0,149087	0,016129	1,23333333	1,87389779
78	1,3	0,140669	0,000000000	0,500000000	0,250000000	0,149087	0,016129	1,30000000	1,77757932
82	1,3666667	0,140669	0,000000000	0,500000000	0,250000000	0,149087	0,016129	1,36666667	1,69086814

Tabla 3E. Datos tomados en laboratorio para tercera prueba de secado a temperatura de 50°C con variación de masas cada 4 minutos

t_s [min]	t [seg]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	S_s [kg]	A [m ²]	t [h]	N_A [kg/h*m ²]
1	0,01666667	0,138467	0,004388446	0,50109471	0,25274158	0,149087	0,016129	0,01666667	140,171679
4	0,06666667	0,13813	0,001943973	0,50048552	0,25121475	0,149087	0,016129	0,06666667	34,831223
8	0,13333333	0,13806	0,001436219	0,5003588	0,25089751	0,149087	0,016129	0,13333333	17,3936187
12	0,20000000	0,138003	0,001022762	0,50025556	0,25063916	0,149087	0,016129	0,20000000	11,5838057
16	0,26666667	0,138001	0,000855928	0,50025194	0,25055393	0,149087	0,016129	0,26666667	8,68490006
20	0,33333333	0,13798	0,000855928	0,50021389	0,25053491	0,149087	0,016129	0,33333333	6,94739253
24	0,40000000	0,137967	0,000761631	0,50019034	0,25047598	0,149087	0,016129	0,40000000	5,78813208
29	0,48333333	0,137916	0,000333667	0,5000979	0,25021579	0,149087	0,016129	0,48333333	4,78520218
32	0,53333333	0,137908	4,35218E-05	0,5000834	0,25006346	0,149087	0,016129	0,53333333	4,33394949
36	0,60000000	0,137868	4,35218E-05	0,50001088	0,2500272	0,149087	0,016129	0,60000000	3,85184092
40	0,66666667	0,137863	7,25363E-06	0,50000181	0,25000453	0,149087	0,016129	0,66666667	3,46634254
44	0,73333333	0,137862	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	0,73333333	3,15116335

En la Tabla 3E, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 50°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

En la Tabla 4E, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 45°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

Tabla 4E. Datos tomados en laboratorio para cuarta prueba de secado a temperatura de 45°C con variación de masas cada 4 minutos

t_4 [min]	t [seg]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	Ss [kg]	A [m ²]	Δt [h]	N_A [kg/h*m ²]
1	0,01666667	0,151504	-0,002290369	0,49942806	0,24856885	0,149087	0,016129	0,01666667	137,857463
4	0,06666667	0,151453	-0,00262099	0,49934389	0,24836145	0,149087	0,016129	0,06666667	34,4356101
8	0,13333333	0,151321	-0,003490263	0,49912591	0,24781782	0,149087	0,016129	0,13333333	17,1801177
12	0,20000000	0,151267	-0,003845875	0,49903668	0,2475954	0,149087	0,016129	0,20000000	11,4431321
16	0,26666667	0,151194	-0,00432661	0,498916	0,2472947	0,149087	0,016129	0,26666667	8,57192582
20	0,33333333	0,151155	-0,004604545	0,49885151	0,24712348	0,149087	0,016129	0,33333333	6,85279282
24	0,40000000	0,151125	-0,00480397	0,49880189	0,24699896	0,149087	0,016129	0,40000000	5,70778312
28	0,46666667	0,15108	-0,005077346	0,49872743	0,24682504	0,149087	0,016129	0,46666667	4,88894077
30	0,50000000	0,15105	-0,005274908	0,49867779	0,24670144	0,149087	0,016129	0,50000000	4,56072633
34	0,56666667	0,151024	-0,005475951	0,49863475	0,2465794	0,149087	0,016129	0,56666667	4,02217959
36	0,60000000	0,151995	0,0009474	0,50023696	0,25059218	0,149087	0,016129	0,60000000	3,86054482
40	0,66666667	0,151968	0,000770492	0,50019255	0,25048152	0,149087	0,016129	0,66666667	3,47295602
44	0,73333333	0,151945	0,000619028	0,50015471	0,25038687	0,149087	0,016129	0,73333333	3,15603969
48	0,80000000	0,151918	0,000441222	0,50011028	0,25027575	0,149087	0,016129	0,80000000	2,89175251
52	0,86666667	0,151877	0,00017122	0,5000428	0,25010701	0,149087	0,016129	0,86666667	2,66751031
56	0,93333333	0,151852	6,5854E-06	0,50000165	0,25000412	0,149087	0,016129	0,93333333	2,47595482
60	1,00000000	0,151851	0,00000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,00000000	2,31085312
64	1,06666667	0,151851	0,00000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,06666667	2,1664248

✓ Efecto de concentración de Hipoclorito de Sodio

En la Tabla 5E, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 60°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

Tabla 5E. Datos tomados en laboratorio para primera prueba de secado a temperatura de 60°C con variación de masas cada 4 minutos

t_1 [min]	t [seg]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	Ss [kg]	A [m ²]	Δt [h]	N_A [kg/h*m ²]
1	0,0166667	0,140489	0,001368525	0,5003419	0,25085521	0,149087	0,016129	0,01666667	139,125492
4	0,0666667	0,140331	0,000242343	0,50006058	0,25015146	0,149087	0,016129	0,06666667	34,683797
8	0,1333333	0,140304	4,98942E-05	0,50001247	0,25003118	0,149087	0,016129	0,13333333	17,3335602
12	0,2000000	0,140291	-4,27664E-05	0,49998931	0,24997327	0,149087	0,016129	0,20000000	11,5530303
16	0,2666667	0,140299	1,42555E-05	0,50000356	0,25000891	0,149087	0,016129	0,26666667	8,66600804
20	0,3333333	0,140286	-7,84051E-05	0,4999804	0,2499510	0,149087	0,016129	0,33333333	6,93120048
24	0,4000000	0,140303	4,27664E-05	0,50001069	0,25002673	0,149087	0,016129	0,40000000	5,77775047
29	0,4833333	0,140298	7,12774E-06	0,50000178	0,25000445	0,149087	0,016129	0,48333333	4,78116062
32	0,5333333	0,140285	-8,55328E-05	0,49997862	0,24994654	0,149087	0,016129	0,53333333	4,33192309
36	0,6000000	0,140297	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	0,60000000	3,85142187
40	0,6666667	0,140292	-3,56387E-05	0,49999109	0,24997773	0,149087	0,016129	0,66666667	3,46597085
44	0,7333333	0,140279	-0,000128299	0,49996792	0,24991981	0,149087	0,016129	0,73333333	3,15015261
48	0,8000000	0,140283	-9,97883E-05	0,49997505	0,24993763	0,149087	0,016129	0,80000000	2,88784578
52	0,8666667	0,140304	4,98942E-05	0,50001247	0,25003118	0,149087	0,016129	0,86666667	2,66670158
56	0,9333333	0,140296	-7,12774E-06	0,49999822	0,24999555	0,149087	0,016129	0,93333333	2,47586994
60	1,0000000	0,140295	-1,42555E-05	0,49999644	0,24999109	0,149087	0,016129	1,00000000	2,31077077
64	1,0666667	0,140293	-2,85109E-05	0,49999287	0,24998218	0,149087	0,016129	1,06666667	2,16627038
68	1,1333333	0,140297	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,13333333	2,03898805
72	1,2000000	0,140297	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,20000000	1,92571093

En la Tabla 6E, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 55°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

Tabla 6E. Datos tomados en laboratorio para segunda prueba de secado a temperatura de 55°C con variación de masas cada 4 minutos.

t_2 [min]	t [seg]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	Ss [kg]	A [m ²]	Δt [h]	N_A [kg/h*m ²]
1	0,01666667	0,138262	0,002479698	0,50061916	0,25154943	0,149087	0,016129	0,01666667	139,510507
4	0,06666667	0,138046	0,000913573	0,50022829	0,25057093	0,149087	0,016129	0,06666667	34,7419571
8	0,13333333	0,137994	0,000536543	0,5001341	0,25033532	0,149087	0,016129	0,13333333	17,3546448
12	0,20000000	0,137969	0,000355278	0,5000888	0,25022204	0,149087	0,016129	0,20000000	11,5645277
16	0,26666667	0,137968	0,000348028	0,50008699	0,25021751	0,149087	0,016129	0,26666667	8,67323871
20	0,33333333	0,13796	0,000290023	0,5000725	0,25018126	0,149087	0,016129	0,33333333	6,93758573
24	0,40000000	0,137965	0,000326276	0,50008156	0,25020392	0,149087	0,016129	0,40000000	5,781845
29	0,48333333	0,137947	0,000195766	0,50004894	0,25012235	0,149087	0,016129	0,48333333	4,7834153
32	0,53333333	0,137955	0,00025377	0,50006343	0,2501586	0,149087	0,016129	0,53333333	4,3355984
36	0,60000000	0,13794	0,000145012	0,50003625	0,25009063	0,149087	0,016129	0,60000000	3,8528181
40	0,66666667	0,137938	0,00013051	0,50003263	0,25008157	0,149087	0,016129	0,66666667	3,46741063
44	0,73333333	0,137949	0,000210267	0,50005256	0,25013141	0,149087	0,016129	0,73333333	3,15281978
48	0,80000000	0,13795	0,000217517	0,50005437	0,25013595	0,149087	0,016129	0,80000000	2,89013715
52	0,86666667	0,137934	0,000101508	0,50002538	0,25006344	0,149087	0,016129	0,86666667	2,66704562
56	0,93333333	0,137938	0,00013051	0,50003263	0,25008157	0,149087	0,016129	0,93333333	2,47672188
60	1,00000000	0,137923	2,17517E-05	0,50000544	0,25001359	0,149087	0,016129	1,00000000	2,31097878
64	1,06666667	0,137927	5,07541E-05	0,50001269	0,25003172	0,149087	0,016129	1,06666667	2,16669969
68	1,13333333	0,13793	7,25058E-05	0,50001813	0,25004532	0,149087	0,016129	1,13333333	2,03935764
72	1,20000000	0,137926	4,35035E-05	0,50001088	0,25002719	0,149087	0,016129	1,20000000	1,92592037
76	1,26666667	0,137915	-3,62529E-05	0,49999094	0,24997734	0,149087	0,016129	1,26666667	1,82419238
80	1,33333333	0,137905	-0,000108759	0,49997281	0,24993203	0,149087	0,016129	1,33333333	1,7326686
84	1,40000000	0,13792	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,40000000	1,65060937

En la Tabla E7, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 50°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

Tabla E7. Datos tomados en laboratorio para tercera prueba de secado a temperatura de 50°C con variación de masas cada 4 minutos

t_3 [min]	t [seg]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	Ss [kg]	A [m ²]	Δt [h]	N_A [kg/h*m ²]
1	0,01666667	0,149381	0,000750323	0,50018751	0,25046892	0,149087	0,016129	0,01666667	138,911251
4	0,06666667	0,149315	0,000308168	0,50007703	0,2501926	0,149087	0,016129	0,06666667	34,689501
8	0,13333333	0,149306	0,000247875	0,50006196	0,25015492	0,149087	0,016129	0,13333333	17,3421382
12	0,20000000	0,149308	0,000261273	0,50006531	0,25016329	0,149087	0,016129	0,20000000	11,5618125
16	0,26666667	0,149298	0,00019428	0,50004857	0,25012142	0,149087	0,016129	0,26666667	8,66990806
20	0,33333333	0,149289	0,000133986	0,50003349	0,25008374	0,149087	0,016129	0,33333333	6,9348815
24	0,40000000	0,14926	-6,02938E-05	0,49998493	0,24996232	0,149087	0,016129	0,40000000	5,77626199
28	0,46666667	0,14929	0,000140686	0,50003517	0,25008793	0,149087	0,016129	0,46666667	4,95356972
32	0,53333333	0,149288	0,000127287	0,50003182	0,25007955	0,149087	0,016129	0,53333333	4,33422837
36	0,60000000	0,149283	9,37904E-05	0,50002345	0,25005862	0,149087	0,016129	0,60000000	3,85232493
40	0,66666667	0,149266	-2,00979E-05	0,49999498	0,24998744	0,149087	0,016129	0,66666667	3,46610552
44	0,73333333	0,149281	8,03918E-05	0,5000201	0,25005024	0,149087	0,016129	0,73333333	3,15179666
48	0,80000000	0,149279	6,69931E-05	0,50001675	0,25004187	0,149087	0,016129	0,80000000	2,88905018
52	0,86666667	0,149272	2,00979E-05	0,50000502	0,25001256	0,149087	0,016129	0,86666667	2,66650296
56	0,93333333	0,149263	-4,01959E-05	0,49998995	0,24997488	0,149087	0,016129	0,93333333	2,47566525
60	1,00000000	0,149258	-7,36925E-05	0,49998158	0,24995394	0,149087	0,016129	1,00000000	2,31042739
64	1,06666667	0,149269	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,06666667	2,1664248
68	1,13333333	0,149269	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,13333333	2,03898805

✓ **Efecto de temperatura**

En la Tabla 8E, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 60°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

Tabla 8E. Datos tomados en laboratorio para primera prueba de secado a temperatura de 60°C con variación de masas cada 4 minutos

t_1 [min]	t [seg]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	S_s [kg]	A [m ²]	Δt [h]	N_A [kg/h*m ²]
1	0,01666667	0,140435	0,000363289	0,50009081	0,25022705	0,149087	0,016129	0,01666667	138,777109
4	0,06666667	0,140433	0,000349043	0,50008725	0,25021814	0,149087	0,016129	0,06666667	34,6930428
8	0,13333333	0,140402	0,00012822	0,50003205	0,25008014	0,149087	0,016129	0,13333333	17,3369539
12	0,20000000	0,140409	0,000178083	0,50004452	0,2501113	0,149087	0,016129	0,20000000	11,5594096
16	0,26666667	0,140404	0,000142466	0,50003561	0,25008904	0,149087	0,016129	0,26666667	8,66878559
20	0,33333333	0,140396	8,54798E-05	0,50002137	0,25005342	0,149087	0,016129	0,33333333	6,93404084
24	0,40000000	0,140394	7,12332E-05	0,50001781	0,25004452	0,149087	0,016129	0,40000000	5,77816161
29	0,48333333	0,140389	3,56166E-05	0,5000089	0,25002226	0,149087	0,016129	0,48333333	4,78150114
32	0,53333333	0,140398	9,97265E-05	0,50002493	0,25006233	0,149087	0,016129	0,53333333	4,33392984
36	0,60000000	0,140379	-3,56166E-05	0,4999911	0,24997774	0,149087	0,016129	0,60000000	3,85107893
40	0,66666667	0,140384	0,00000000	0,5000000	0,25000000	0,149087	0,016129	0,66666667	3,46627968
44	0,73333333	0,140384	0,00000000	0,5000000	0,25000000	0,149087	0,016129	0,73333333	3,15116335

En la Tabla 9E, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 55°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

Tabla 9E. Datos tomados en laboratorio para segunda prueba de secado a temperatura de 55°C con variación de masas cada 4 minutos

t_2 [min]	t [seg]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	Ss [kg]	A [m ²]	Δt [h]	N_A [kg/h*m ²]
1	0,01666667	0,137856	0,000326534	0,50008162	0,25020408	0,149087	0,016129	0,01666667	138,764369
4	0,06666667	0,137828	0,000123357	0,50003084	0,2500771	0,149087	0,016129	0,06666667	34,6734865
8	0,13333333	0,137813	1,45126E-05	0,50000363	0,25000907	0,149087	0,016129	0,13333333	17,3320272
12	0,20000000	0,137825	0,000101588	0,5000254	0,25006349	0,149087	0,016129	0,20000000	11,5572
16	0,26666667	0,137824	9,43321E-05	0,50002358	0,25005896	0,149087	0,016129	0,26666667	8,66774282
20	0,33333333	0,137819	5,80505E-05	0,50001451	0,25003628	0,149087	0,016129	0,33333333	6,93356546
24	0,40000000	0,137803	-5,80505E-05	0,49998549	0,24996372	0,149087	0,016129	0,40000000	5,77629439
28	0,46666667	0,137803	-5,80505E-05	0,49998549	0,24996372	0,149087	0,016129	0,46666667	4,95110947
32	0,53333333	0,137807	-2,90253E-05	0,49999274	0,24998186	0,149087	0,016129	0,53333333	4,3325352
36	0,60000000	0,137803	-5,80505E-05	0,49998549	0,24996372	0,149087	0,016129	0,60000000	3,85086292
40	0,66666667	0,137803	-5,80505E-05	0,49998549	0,24996372	0,149087	0,016129	0,66666667	3,46577663
44	0,73333333	0,137818	5,07942E-05	0,5000127	0,25003175	0,149087	0,016129	0,73333333	3,1515635
48	0,80000000	0,137814	2,17689E-05	0,50000544	0,25001361	0,149087	0,016129	0,80000000	2,8887236
52	0,86666667	0,137782	-0,000210433	0,49994739	0,24986848	0,149087	0,016129	0,86666667	2,66496623
56	0,93333333	0,137801	-7,25631E-05	0,49998186	0,24995465	0,149087	0,016129	0,93333333	2,47546491
60	1,00000000	0,137811	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,00000000	2,31085312
64	1,06666667	0,137811	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,06666667	2,1664248

En la Tabla 10E, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 50°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

Tabla 10E. Datos tomados en laboratorio para tercera prueba de secado a temperatura de 50°C con variación de masas cada 4 minutos

t_3 [min]	t [seg]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	Ss [kg]	A [m ²]	Δt [h]	N_A [kg/h*m ²]
1	0,01666667	0,149381	0,00046882	0,50011718	0,250293	0,149087	0,016129	0,01666667	138,813686
4	0,06666667	0,149376	0,00043533	0,50010881	0,25027207	0,149087	0,016129	0,06666667	34,7005198
8	0,13333333	0,149366	0,00036836	0,50009207	0,25023022	0,149087	0,016129	0,13333333	17,3473583
12	0,20000000	0,14936	0,00032817	0,50008203	0,2502051	0,149087	0,016129	0,20000000	11,5637448
16	0,26666667	0,149349	0,0002545	0,50006362	0,25015906	0,149087	0,016129	0,26666667	8,67121267
20	0,33333333	0,149343	0,00021432	0,50005357	0,25013395	0,149087	0,016129	0,33333333	6,93627371
24	0,40000000	0,149342	0,00020762	0,5000519	0,25012976	0,149087	0,016129	0,40000000	5,78013137
28	0,46666667	0,149325	9,3764E-05	0,50002344	0,2500586	0,149087	0,016129	0,46666667	4,95298887
32	0,53333333	0,149326	0,00010046	0,50002511	0,25006279	0,149087	0,016129	0,53333333	4,3339378
36	0,60000000	0,149334	0,00015404	0,50003851	0,25009627	0,149087	0,016129	0,60000000	3,85290504
40	0,66666667	0,14933	0,00012725	0,50003181	0,25007953	0,149087	0,016129	0,66666667	3,46738239
44	0,73333333	0,149333	0,00014734	0,50003683	0,25009209	0,149087	0,016129	0,73333333	3,15232409
48	0,80000000	0,149334	0,00015404	0,50003851	0,25009627	0,149087	0,016129	0,80000000	2,88967878
52	0,86666667	0,149325	9,3764E-05	0,50002344	0,2500586	0,149087	0,016129	0,86666667	2,666994
56	0,93333333	0,149331	0,00013395	0,50003348	0,25008372	0,149087	0,016129	0,93333333	2,47674316
60	1,00000000	0,149322	7,3672E-05	0,50001842	0,25004604	0,149087	0,016129	1,00000000	2,31127873
64	1,06666667	0,149318	4,6882E-05	0,50001172	0,2500293	0,149087	0,016129	1,06666667	2,16667872
68	1,13333333	0,149311	0,00000000	0,50000000	0,2500000	0,149087	0,016129	1,13333333	2,03898805
72	1,20000000	0,149311	0,00000000	0,50000000	0,2500000	0,149087	0,016129	1,20000000	1,92571093

✓ **Efecto de tiempo**

En la Tabla 11E, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 60°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

Tabla 11E. Datos tomados en laboratorio para primera prueba de secado a temperatura de 60°C con variación de masas cada 4 minutos

t_i [min]	t [seg]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	S_s [kg]	A [m ²]	Δt [h]	N_A [kg/h*m ²]
1	0,01666667	0,140705	0,003587681	0,50089531	0,2522415	0,149087	0,016129	0,01666667	139,894332
4	0,06666667	0,140479	0,001975721	0,50049344	0,25123458	0,149087	0,016129	0,06666667	34,833973
8	0,13333333	0,140365	0,001162608	0,50029048	0,25072655	0,149087	0,016129	0,13333333	17,3817666
12	0,20000000	0,140307	0,000748919	0,50018716	0,25046804	0,149087	0,016129	0,20000000	11,575897
16	0,26666667	0,140298	0,000684726	0,50017112	0,25042792	0,149087	0,016129	0,26666667	8,68053227
20	0,33333333	0,14028	0,00055634	0,50013905	0,25034769	0,149087	0,016129	0,33333333	6,94220098
24	0,40000000	0,14027	0,000485014	0,50012122	0,25030312	0,149087	0,016129	0,40000000	5,78413745
28	0,46666667	0,140275	0,000520677	0,50013014	0,25032541	0,149087	0,016129	0,46666667	4,95827354
32	0,53333333	0,140254	0,000370893	0,50009271	0,2502318	0,149087	0,016129	0,53333333	4,33686702
36	0,60000000	0,140243	0,000292435	0,5000731	0,25018277	0,149087	0,016129	0,60000000	3,85423752
40	0,66666667	0,14023	0,000199712	0,50004992	0,25012482	0,149087	0,016129	0,66666667	3,46801029
44	0,73333333	0,140222	0,000142651	0,50003566	0,25008916	0,149087	0,016129	0,73333333	3,15228713
48	0,80000000	0,140213	7,84582E-05	0,50001961	0,25004904	0,149087	0,016129	0,80000000	2,88913298
52	0,86666667	0,14021	5,70605E-05	0,50001426	0,25003566	0,149087	0,016129	0,86666667	2,66674935
56	0,93333333	0,140206	2,85303E-05	0,50000713	0,25001783	0,149087	0,016129	0,93333333	2,47609065
60	1,00000000	0,140202	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,00000000	2,31085312
64	1,06666667	0,140202	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,06666667	2,1664248

En la Tabla 12E, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 55°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

Tabla 12E. Datos tomados en laboratorio para segunda prueba de secado a temperatura de 55°C con variación de masas cada 4 minutos

t_2 [min]	t [seg]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	Ss [kg]	A [m ²]	Δt [h]	N_A [kg/h*m ²]
1	0,01666667	0,138941	0,009114943	0,5022684	0,25569167	0,149087	0,016129	0,01666667	141,807815
4	0,06666667	0,138898	0,008802638	0,50219102	0,25549683	0,149087	0,016129	0,06666667	35,4249384
8	0,13333333	0,137873	0,001358163	0,50033931	0,25084874	0,149087	0,016129	0,13333333	17,3902376
12	0,20000000	0,137804	0,000857023	0,50021416	0,25053559	0,149087	0,016129	0,20000000	11,5790192
16	0,26666667	0,137773	0,000631873	0,50015792	0,2503949	0,149087	0,016129	0,26666667	8,67938738
20	0,33333333	0,137748	0,0004503	0,50011255	0,25028142	0,149087	0,016129	0,33333333	6,94036334
24	0,40000000	0,13773	0,000319568	0,50007988	0,25019972	0,149087	0,016129	0,40000000	5,78174812
29	0,48333333	0,13773	0,000319568	0,50007988	0,25019972	0,149087	0,016129	0,48333333	4,784895
32	0,53333333	0,137706	0,000145258	0,50003631	0,25009078	0,149087	0,016129	0,53333333	4,33442303
36	0,60000000	0,137707	0,000152521	0,50003813	0,25009532	0,149087	0,016129	0,60000000	3,8528904
40	0,66666667	0,137703	0,000123469	0,50003087	0,25007717	0,149087	0,016129	0,66666667	3,46734962
44	0,73333333	0,137699	9,44177E-05	0,5000236	0,25005901	0,149087	0,016129	0,73333333	3,15190716
48	0,80000000	0,137697	7,98919E-05	0,50001997	0,25004993	0,149087	0,016129	0,80000000	2,88914333
52	0,86666667	0,13769	2,90516E-05	0,50000726	0,25001816	0,149087	0,016129	0,86666667	2,66656264
56	0,93333333	0,137687	7,2629E-06	0,50000182	0,25000454	0,149087	0,016129	0,93333333	2,47595901
60	1,00000000	0,137669	-0,000123469	0,49996913	0,24992283	0,149087	0,016129	1,00000000	2,31013981
64	1,06666667	0,137686	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,06666667	2,1664248
68	1,13333333	0,137686	0,000000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,13333333	2,03898805

En la Tabla 13E, se muestran diferentes cálculos realizados para obtener curva de secado a 50°C, entre ellos se tiene la velocidad de secado representada como N_A [kg/h*m²].

Tabla 13E. Datos tomados en laboratorio para tercera prueba de secado a temperatura de 50°C con variación de masas cada 4 minutos

t_s [min]	m [kg]	X_i	X_f	X_{medio}	S_s [kg]	A [m ²]	Δt [h]	N_A [kg/h·m ²]
1	0,152053	0,01784627	0,50442211	0,26113419	0,149087	0,016129	0,01666667	144,82626
4	0,152317	0,01961349	0,50485575	0,26223462	0,149087	0,016129	0,06666667	36,3591414
8	0,150254	0,00580372	0,50144673	0,25362522	0,149087	0,016129	0,13333333	17,5827193
12	0,149976	0,00394278	0,50098376	0,25246327	0,149087	0,016129	0,20000000	11,6681106
16	0,149853	0,00311941	0,50077864	0,25194903	0,149087	0,016129	0,26666667	8,73325793
20	0,149704	0,00212201	0,50052994	0,25132597	0,149087	0,016129	0,33333333	6,96932889
24	0,149626	0,00159987	0,50039965	0,25099976	0,149087	0,016129	0,40000000	5,80023579
28	0,149567	0,00120492	0,50030105	0,25075299	0,149087	0,016129	0,46666667	4,96674276
32	0,149525	0,00092378	0,50023084	0,25057731	0,149087	0,016129	0,53333333	4,34285513
36	0,149457	0,00046858	0,50011712	0,25029285	0,149087	0,016129	0,60000000	3,85593342
40	0,149435	0,00032131	0,50008032	0,25020081	0,149087	0,016129	0,66666667	3,469064
44	0,149441	0,00036148	0,50009035	0,25022592	0,149087	0,016129	0,73333333	3,15401093
48	0,14943	0,00028784	0,50007195	0,2501799	0,149087	0,016129	0,80000000	2,89064498
52	0,149421	0,0002276	0,50005689	0,25014224	0,149087	0,016129	0,86666667	2,66788609
56	0,149406	0,00012719	0,50003179	0,25007949	0,149087	0,016129	0,93333333	2,47670131
60	0,149397	6,694E-05	0,50001673	0,25004184	0,149087	0,016129	1,00000000	2,31123984
64	0,149394	4,6858E-05	0,50001171	0,25002929	0,149087	0,016129	1,06666667	2,16667859
68	0,149403	0,0001071	0,50002677	0,25006694	0,149087	0,016129	1,13333333	2,039534
72	0,149401	9,3716E-05	0,50002343	0,25005857	0,149087	0,016129	1,20000000	1,92616211
76	0,149388	6,694E-06	0,50000167	0,25000418	0,149087	0,016129	1,26666667	1,82438826
80	0,149384	-2,0082E-05	0,49999498	0,24998745	0,149087	0,016129	1,33333333	1,73305283
84	0,149387	0,00000000	0,50000000	0,25000000	0,149087	0,016129	1,40000000	1,65060937

2. Recuperación de Óxido de Manganeso (II) mediante descomposición térmica

✓ Ácido Sulfúrico

Primera prueba

Se calcina una masa de 111,998 gramos hasta una temperatura de 300 °C durante aproximadamente 60 minutos, cada quince minutos se retira el crisol con la ayuda de unas pinzas y guantes de protección y se pesa en una balanza externa al sistema.

Masa que reacciona de MnO:

$$m_{MnO} = 111,998g MnCO_3 * \frac{1mol MnCO_3}{114,9g MnCO_3} * \frac{1mol MnO}{1mol MnCO_3} * \frac{70,94g MnO}{1mol MnO}$$

$$m_{MnO} = 69,148g MnO_p * \frac{100g MnO}{99g MnO_p} = 69,847g MnO * \frac{1kg}{1000g} = 0,070kg MnO$$

Segunda prueba

Se calcina una masa de 110,742 gramos hasta una temperatura de 300 °C durante aproximadamente 60 minutos, cada quince minutos se retira el crisol con la ayuda de unas pinzas y guantes de protección y se pesa en una balanza externa al sistema.

Masa que reacciona de MnO:

$$m_{MnO} = 110,742g MnCO_3 * \frac{1mol MnCO_3}{114,9g MnCO_3} * \frac{1mol MnO}{1mol MnCO_3} * \frac{70,94g MnO}{1mol MnO}$$

$$m_{MnO} = 68,373g MnO_p * \frac{100g MnO}{99g MnO_p} = 69,064g MnO * \frac{1kg}{1000g} = 0,069kg MnO$$

En la Tabla 14E, se muestran pesos iniciales (masas iniciales) pesadas antes de proceso de descomposición térmica, pesos finales (masas finales) pesadas después de proceso de descomposición térmica y porcentaje de masa recuperada de Óxido de Manganeso (II).

Tabla 14E. Datos finales para primera prueba de descomposición térmica a temperatura de 300°C con variación de masas cada 15 minutos

Tiempo [min]	Peso Inicial [g]	Peso final [g]	% m_{MnO}
0	111,998	69,064	61,67%
15	111,803	69,725	62,36%
30	111,827	69,740	62,36%
45	111,815	69,733	62,36%
60	111,796	69,721	62,36%
75	111,662	69,637	62,36%
90	111,614	69,607	62,36%

En la Tabla 15E, se muestran pesos iniciales (masas iniciales) pesadas antes de proceso de descomposición térmica, pesos finales (masas finales) pesadas después de proceso de descomposición térmica y porcentaje de masa recuperada de Óxido de Manganeso (II).

Tabla 15E. Datos finales para segunda prueba de descomposición térmica a temperatura de 300°C con variación de masas cada 10 minutos

Tiempo [min]	Peso Inicial [g]	Peso final [g]	% m_{MnO}
0	110,742	68,373	69,06%
10	110,685	68,338	69,03%
20	110,691	68,341	69,03%
30	110,693	68,343	69,03%
40	110,686	68,338	69,03%
50	110,642	68,311	69,00%
60	110,643	68,312	69,00%

✓ Ácido Clorhídrico

Prueba

Se calcina una masa de 111,876 gramos hasta una temperatura de 300 °C durante aproximadamente 60 minutos, cada quince minutos se retira el crisol con la ayuda de unas pinzas y guantes de protección y se pesa en una balanza externa al sistema.

Masa que reacciona de MnO:

$$m_{MnO} = 111,876g MnCO_3 * \frac{1mol MnCO_3}{114,9g MnCO_3} * \frac{1mol MnO}{1mol MnCO_3} * \frac{70,94g MnO}{1mol MnO}$$

$$m_{MnO} = 69,073g MnO_p * \frac{100g MnO}{99g MnO_p} = 69,771g MnO * \frac{1kg}{1000g} = 0,070kg MnO$$

Tabla 16E. Datos finales para prueba de descomposición térmica a temperatura de 300°C con variación de masas cada 15 minutos

Tiempo [min]	Peso Inicial [g]	Peso final [g]	% m_{MnO_2}
0	111,876	69,073	69,77%
15	111,494	69,837	69,53%
30	111,446	68,807	69,50%
45	111,447	68,808	69,50%
60	111,289	68,711	69,41%
75	111,305	68,720	69,42%
90	111,297	68,716	69,41%

En la Tabla 16E, se muestran pesos iniciales (masas iniciales) pesadas antes de proceso de descomposición térmica, pesos finales (masas finales) pesadas después de proceso de descomposición térmica y porcentaje de masa recuperada de Óxido de Manganeso (II).

✓ Ácido Nítrico

Primera prueba

Se calcina una masa de 110,877 gramos hasta una temperatura de 300 °C durante aproximadamente 60 minutos, cada quince minutos se retira el crisol con la ayuda de unas pinzas y guantes de protección y se pesa en una balanza externa al sistema.

Masa que reacciona de MnO:

$$m_{MnO} = 110,877g MnCO_3 * \frac{1mol MnCO_3}{114,9g MnCO_3} * \frac{1mol MnO}{1mol MnCO_3} * \frac{70,94g MnO}{1mol MnO}$$

$$m_{MnO} = 68,456g MnO_p * \frac{100g MnO}{99g MnO_p} = 69,147g MnO * \frac{1kg}{1000g} = 0,069kg MnO$$

Segunda prueba

Se calcina una masa de 110,877 gramos hasta una temperatura de 300 °C durante aproximadamente 70 minutos, cada quince minutos se retira el crisol con la ayuda de unas pinzas y guantes de protección y se pesa en una balanza externa al sistema.

Masa que reacciona de MnO:

$$m_{MnO} = 110,877g MnCO_3 * \frac{1mol MnCO_3}{114,9g MnCO_3} * \frac{1mol MnO}{1mol MnCO_3} * \frac{70,94g MnO}{1mol MnO}$$

$$m_{MnO} = 68,456g MnO_p * \frac{100g MnO}{99g MnO_p} = 69,147g MnO * \frac{1kg}{1000g} = 0,069kg MnO$$

Tabla 17E. Datos finales para primera prueba de descomposición térmica a temperatura de 300°C con variación de masas cada 15 minutos

Tiempo [min]	Peso Inicial [g]	Peso final [g]	% m_{MnO}
0	110,877	68,456	69,15%
15	110,594	68,281	68,97%
30	110,546	68,252	68,94%
45	110,547	68,252	68,94%
60	110,405	68,165	68,85%
75	110,397	68,160	68,85%
90	110,389	68,155	68,84%
105	110,387	68,154	68,84%

En la Tabla 17E, se muestran pesos iniciales (masas iniciales) pesadas antes de proceso de descomposición térmica, pesos finales (masas finales) pesadas después de proceso de descomposición térmica y porcentaje de masa recuperada de Óxido de Manganeso (II).

Tabla 18E. Datos finales para segunda prueba de descomposición térmica a temperatura de 300°C con variación de masas cada 10 minutos

Tiempo [min]	Peso Inicial [g]	Peso final [g]	% m_{MnO_2}
0	111,626	68,918	69,62%
10	111,465	68,819	69,51%
25	111,451	68,811	69,51%
40	111,439	68,803	69,50%
55	111,262	68,694	69,39%
70	111,242	68,682	69,38%

En la Tabla 18E, se muestran pesos iniciales (masas iniciales) pesadas antes de proceso de descomposición térmica, pesos finales (masas finales) pesadas después de proceso de descomposición térmica y porcentaje de masa recuperada de Óxido de Manganeso (II).