

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

**PRODUCCIÓN DE DIÓXIDO DE MANGANESO POR  
OZONIZACIÓN Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES  
DE INTERCAMBIO IÓNICO**

TESIS QUE PRESENTA  
Roberto Contreras Bustos  
PARA LA OBTENCIÓN DEL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS

NOVIEMBRE DE 1999

Asesor: Dra. Gretchen T. Lapidus

---

**A TODOS LOS NIÑOS PERO EN ESPECIAL A  
MI HIJO ROBERTO C. V.  
A QUIEN QUIERO MUCHO.**

**A MI MADRE, A MI FAMILIA,  
A SOL Y A LA MEMORIA  
DE MI ABUELO TAURINO BUSTOS**

---

## ÍNDICE

Título	Página No.
Resumen	1
Capítulo 1	3
1.1.- Introducción	3
1.2.- Antecedentes	8
1.21.- Producción de dióxido de manganeso	8
1.22.- Ozono	11
1.23.- Reacciones de oxidación de manganeso con ozono	12
1.24.- Intercambio iónico	15
1.25.- La reacción de intercambio iónico	16
1.26.- Propiedades del zinc y del cadmio	19
1.3.- Metodología, resultados y discusión	24
Capítulo 2.- Oxidación de Mn(II) a MnO <sub>2</sub> , en soluciones ácidas de sulfato de manganeso, por ozono	26
2.1.- Objetivo	26
2.2.- Metodología	27
2.21.- Condiciones experimentales	27
2.22.- Materiales	28
2.23.- Procedimiento experimental	28
2.231.- Ozono	28
2.232.-Análisis de ozono	29

2.233.- Oxidación de Mn(II)	29
2.234.- Análisis con EDTA	30
2.235.- Análisis en el EAA	31
2. 3.- Resultados y discusión	34
2.31.- Potencial y concentración de Mn	34
2.32.- Velocidad de agitación	37
2.33.- Presión parcial de ozono	42
2.34.- Concentración de ácido sulfúrico	47
2.35.- Temperatura	53
2.36.- Presencia de semillas	56
2.37.- Presencia de Zn	57
2.4.- Conclusiones	60
Capítulo 3.- Caracterización del dióxido de manganeso producido por ozonización.	61
3.1.- Objetivo	61
3.2.- Metodología	62
3.21.- Condiciones experimentales	62
3.22.- Análisis del precipitado	63
3.23.- Procedimiento experimental	63
3.24.- Análisis de Mn en las muestras de OMD	64
3.25.- Análisis de MnO <sub>2</sub>	64
3.26.- Determinación de sulfatos	65

3.27.- Análisis de agua	65
3.28.- Análisis por difracción de rayos X	66
3.29.- Microscopía Electrónica de Barrido	66
3.30.- Área superficial	67
3.3.- Resultados y discusión	68
3.31.- Análisis químico	68
3.32.- Contenido de agua	70
3.33.- Análisis por difracción de rayos X	72
3.34.- Fotografías de Microscopía Electrónica de Barrido	76
3.35.- Área superficial	78
3.4.- Conclusiones	80
Capítulo 4.- Características de intercambiador iónico del OMD con cadmio y potasio y su relación con las variables de ozonización.	81
4.1.- Objetivo	81
4.2.- Metodología	82
4.21.- Condicionnes experimentales	82
4.22.- Materiales	83
4.23.- Procedimiento experimental	83
4.24.- Análisis en el EAA	84
4.25.- Análisis por difracción de rayos X	84
4.26.- Microscopía Electrónica de Barrido	84
4.3.- Resultados y discusión	87

4.31.- Cadmio en el OMD	87
4.32.- Concentracion inicial de Cd durante el intercambio iónico	89
4.33.- Microfotografías y difracción de rayos X del OMD con y sin cadmio	93
4.34.- El pH de solución durante el intercambio iónico	97
4.35.- Temperatura y acidez en la ozonización	100
4.4.- Conclusiones	105
Capítulo 5.- El agua combinada y las características de intercambio iónico del dióxido de manganeso producido por ozonización.	106
5.1.- Objetivo	106
5.2.- Metodología	107
5.21.- Materiales	107
5.22.- Procedimiento experimental	107
5.221.- Producción de OMD	107
5.222.- Muestras precalentadas	107
5.223.- Intercambio iónico	107
5.224.- Análisis de las muestras de OMD	108
5.225.- Análisis térmico diferencial	108
5.226.- Análisis por difracción de rayos X	109
5.227.- Microscopía Electrónica de Barrido	109
5.228.- Área superficial y diámetro de poro	109

5.3.- Resultados y discusión	110
5.31.- Intercambio iónico con cadmio	110
5.32.- Análisis térmico diferencial	113
5.33.- Difracción de rayos X	123
5.34.- Fotografías en el SEM	126
5.35.- Área superficial	129
5.4.- Conclusiones	134
Capítulo 6.- Eliminación de cadmio y zinc de soluciones de sulfato, empleando OMD.	135
6.1.- Objetivo	135
6.2.- Metodología	136
6.21.- Condiciones experimentales	136
6.22.- Materiales	137
6.23.- Procedimiento experimental	137
6.24.- Análisis en el EAA	137
6.3.- Resultados y discusión	141
6.31.- Tiempo para alcanzar el equilibrio	141
6.32.- El pH de la solución	144
6.33.- Relación molar $MnO_2$ -[Cd(II)]	147
6.34.- Temperatura	149
6.35.- Reversibilidad de la reacción	151
6.4.- Conclusiones	153

Capítulo 7 - Intercambio iónico del OMD con soluciones, usando diferentes aniones acomplejantes de zinc.	154
7.1.- Objetivo	154
7.2.- Metodología	155
7.21.- Condiciones experimentales	155
7.22.- Materiales	156
7.23.- Procedimiento experimental	156
7.3.- Resultados y discusión	159
7.31.- Tiempo	159
7.32.- Concentración de nitrato	161
7.33.- Efecto de aniones	163
7.34.- Efecto del pH	167
7.4.- Conclusiones	171
Conclusiones generales	172
Bibliografía	173

## RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio de los temas siguientes: oxidación de Mn(II) a MnO<sub>2</sub>, en soluciones ácidas de sulfato de manganeso por ozono; caracterización de partículas de dióxido de manganeso obtenido por ozonización (OMD); características de intercambio iónico del OMD con cadmio y potasio y su relación con las variables de ozonización; el agua combinada y las características de intercambiador iónico del OMD; eliminación de cadmio y zinc de soluciones de sulfato empleando OMD; intercambio iónico del OMD con soluciones de zinc usando diferentes aniones acomplejantes. De los estudios anteriores se llegó a las conclusiones siguientes: La reacción de intercambio iónico entre el OMD y el cadmio en solución ocurre al ser intercambiados el ion hidrógeno del OMD y el ion cadmio de la solución. El agua combinada es la principal responsable del intercambio iónico ocurrido entre el OMD y la solución, ya que es la aportadora del ion hidrógeno que se intercambia por el cadmio en solución, sin embargo no toda el agua combinada participa en el intercambio, porque el agua esta distribuida en todo el grano de OMD, mientras que la reacción de intercambio ocurre superficialmente. La que aporta más de los iones hidrógeno es el agua que se elimina entre 100 y 200 °C, debido a que es la que se presenta en mayor cantidad respecto al agua que se puede eliminar a temperaturas mayores y probablemente es la que se encuentra en las inmediaciones de la superficie. Las muestras con mayor contenido de esta agua son las producidas a alta acidez y baja temperatura durante la ozonización, debido a que su formación más rápida tiende a necesitar de más agua. El OMD puede emplearse con mayor ventaja que otros dióxido, para la eliminación de iones de soluciones en casi todo el intervalo de pH. El intercambio sigue la ecuación de Langmuir para iones divalentes que se obtuvo a partir de la ecuación de la

constante de equilibrio de la reacción de intercambio. La reacción de intercambio ocurre aunque estén presentes diferentes aniones.

## Capítulo 1

### 1.1. INTRODUCCIÓN

El ozono se puede emplear para eliminar por precipitación oxidante al  $Mn^{2+}$  de soluciones de zinc<sup>(1)</sup> o de aguas de desecho industrial<sup>(2, 3)</sup>. También se ha empleado para fabricar  $MnO_2$  con mejores características de descarga eléctrica que se puede usar en las baterías<sup>(4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12)</sup>.

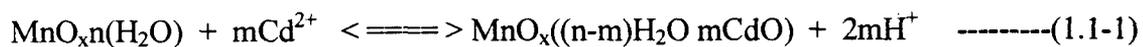
En el presente trabajo se propone al ozono como oxidante de  $Mn^{2+}$ , para obtener un dióxido de manganeso con características de intercambio iónico controladas. Como las partículas de  $MnO_2$  producidas por ozonización (OMD), tienen diferentes características químicas y físicas según las condiciones usadas en la ozonización<sup>(7, 8, 9, 10, 11, 12)</sup>, es de esperarse que sus propiedades de intercambio iónico también sean diferentes. Por eso uno de los propósitos del presente estudio es relacionar las condiciones de ozonización con la capacidad de intercambio iónico para poder encontrar el precipitado con mayor capacidad.

Por lo anterior estudiamos el efecto de las variables de ozonización sobre las características físicas y químicas de los precipitados.

En algunos estudios se han calentado precipitados de  $MnO_2$  eliminando tanto el agua adsorbida como el agua estructural<sup>(13, 14)</sup>, causando con ello la disminución del intercambio iónico de los precipitados. Algunos autores han opinado que el intercambio iónico del  $MnO_2$  se debe a que éste adsorbe el agua en la superficie de las partículas al contacto con ésta, creando una nueva superficie. El oxígeno del agua se enlaza con el manganeso mientras los hidrógenos del agua quedan expuestos y son los que se intercambian por los iones metálicos de la solución<sup>(13, 14)</sup>. De ser esto cierto entonces no tendría influencia el que las partículas se calentaran para eliminar el agua que poseen, por

que volverían a hidratarse cuando se ponen en contacto con soluciones acuosas. En el presente estudio se propone que el agua que contienen las partículas sea la responsable del intercambio iónico del MnO<sub>2</sub>. El agua que se presenta en el precipitado es de dos tipos: el agua adsorbida y el agua combinada (estructural)<sup>(15, 16, 17)</sup>. Al sumergir las partículas en la solución, el agua adsorbida pasa a formar parte del agua de la solución (Figura 1.1-1). En cambio el agua combinada, que se mantiene en la partícula, será la principal responsable del intercambio iónico, efectuándose la reacción de intercambio de acuerdo al esquema de la Figura 1.1-2.

En forma más concreta la reacción de intercambio iónico sería:



Debido a que el contenido de agua estructural en el OMD puede controlarse dependiendo de las condiciones del mismo proceso, esto permite estudiar el efecto del agua sobre el intercambio iónico.

Para determinar el intercambio iónico de las partículas, se eligieron los iones de Cd y Zn, porque el primer catión es un contaminante altamente peligroso para los seres vivos y por lo tanto indeseable en las aguas<sup>(18, 19, 20, 21)</sup>. El segundo se recupera por procesos hidrometalúrgicos donde el concentrado del mineral es lixiviado y posteriormente electro-recuperado. Después de la lixiviación se obtiene un licor de zinc, el cuál está contaminado con otros iones metálicos en solución y en otros casos se obtienen licores con baja concentración de zinc. Para el primer punto es necesario separar el zinc de los otros iones ya que las impurezas son indeseables en la electro-recuperación y en el segundo caso el licor se tiene que concentrar para poder aumentar la eficiencia en la electro-recuperación.

Debido a que los cationes pueden estar disueltos en soluciones que contengan diferentes aniones se estudia el efecto de los últimos sobre el intercambio iónico. Hasta el presente no se ha hecho un estudio que reporte este efecto.

Resumiendo lo anterior el presente proyecto tiene los **OBJETIVOS** siguientes:

(a) Estudiar la naturaleza de la oxidación del ion  $Mn(II)$  presente en solución, por efecto del ozono inyectado y en condiciones ácidas, (b) caracterizar el OMD obtenido a diferentes condiciones de ozonización, (c) la relación entre las variables de ozonización y las características de intercambio iónico del OMD, (d) si el agua contenida en el OMD tiene un papel importante en las propiedades de intercambio iónico, (e) si es posible eliminar iones metálicos presentes en soluciones empleando el OMD y (f) el efecto de diferentes aniones sobre las propiedades de intercambio iónico del OMD.

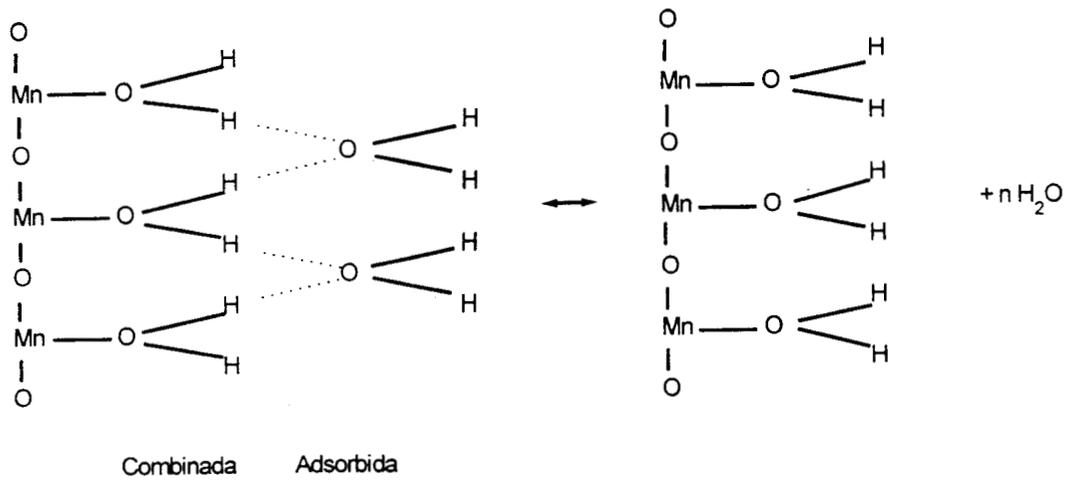


Figura 1.1-1.- Comportamiento del agua adsorbida en el OMD al contacto con la solución.

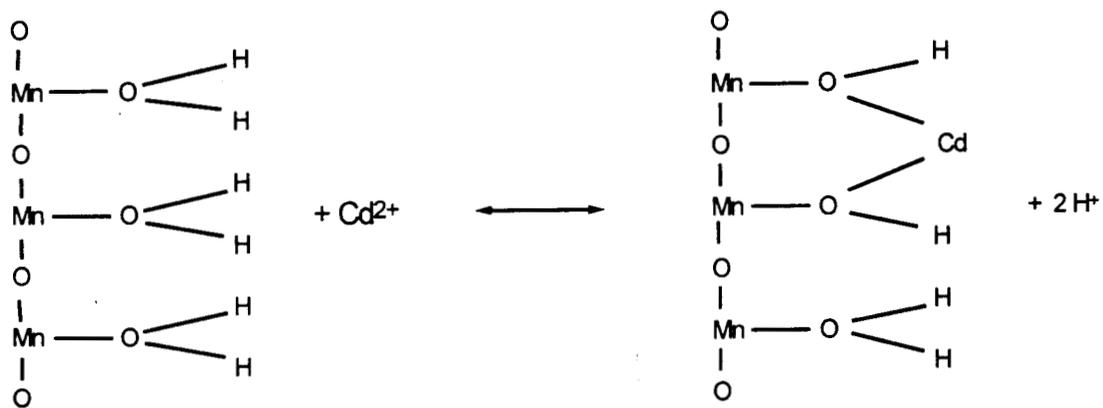


Figura 1.1-2.- Reacción de intercambio iónico entre el OMD y el cadmio de la solución.

## 1.2.- ANTECEDENTES

### 1.21.- Producción de dióxido de manganeso.

Las fuentes de dióxido de manganeso son: el dióxido de manganeso natural (NMD), el producido electrolíticamente (EMD) y el dióxido de manganeso químico (CMD)<sup>(22)</sup>. El NMD puede encontrarse en depósitos minerales que difieren en concentración y tipo. Los tipos de dióxido de manganeso que pueden encontrarse son: Alfa, Beta, Gama, Mu, Épsilon y Delta<sup>(23)</sup> entre otros, dependiendo del método de preparación y de la temperatura de secado, también se sabe que los dióxidos de manganeso contienen algo de agua en su estructura con fórmula empírica  $(\text{MnO}_x)_2(\text{OH})$ .

La pirolusita o Beta  $\text{MnO}_2$  de estructura tetragonal es la forma cristalina más estable. La forma Alfa  $\text{MnO}_2$  tiene un grado de simetría menor (Figuras 1.2-1 y 1.2-2) y presenta un grado de cristalinidad mayor cuando se incluye otros iones tales como:  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Na}^+$ , en su estructura. La forma cristalina Gama  $\text{MnO}_2$  es moderadamente cristalino. La variación de los difractogramas de diferentes muestras se debe probablemente a la distorsión de la estructura debido a la existencia de impurezas. El término Delta  $\text{MnO}_2$  es usado para un material no cristalino y muestra dos líneas en el difractograma de rayos X. Épsilon  $\text{MnO}_2$  es una forma desequilibrada de Alfa  $\text{MnO}_2$ . Ro  $\text{MnO}_2$  es un dióxido de manganeso artificial del tipo Gama que presenta varios picos angostos en el difractograma de rayos X y da buenos resultados en las pilas secas.

El EMD es producido por electrólisis de soluciones provenientes de la lixiviación de minerales de manganeso o de soluciones de sulfato de manganeso<sup>(23, 24)</sup>, mientras que el CMD<sup>(22)</sup> se obtiene de la calcinación y oxidación con cloro del mineral de carbonato de manganeso

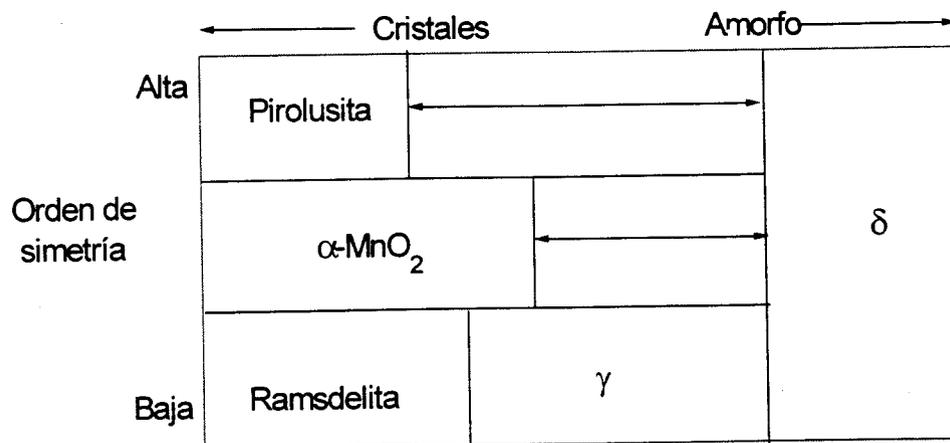


Figura 1.2-1.- Grado de cristalización y orden de simetría de varios dióxidos de manganeso<sup>(23)</sup>.

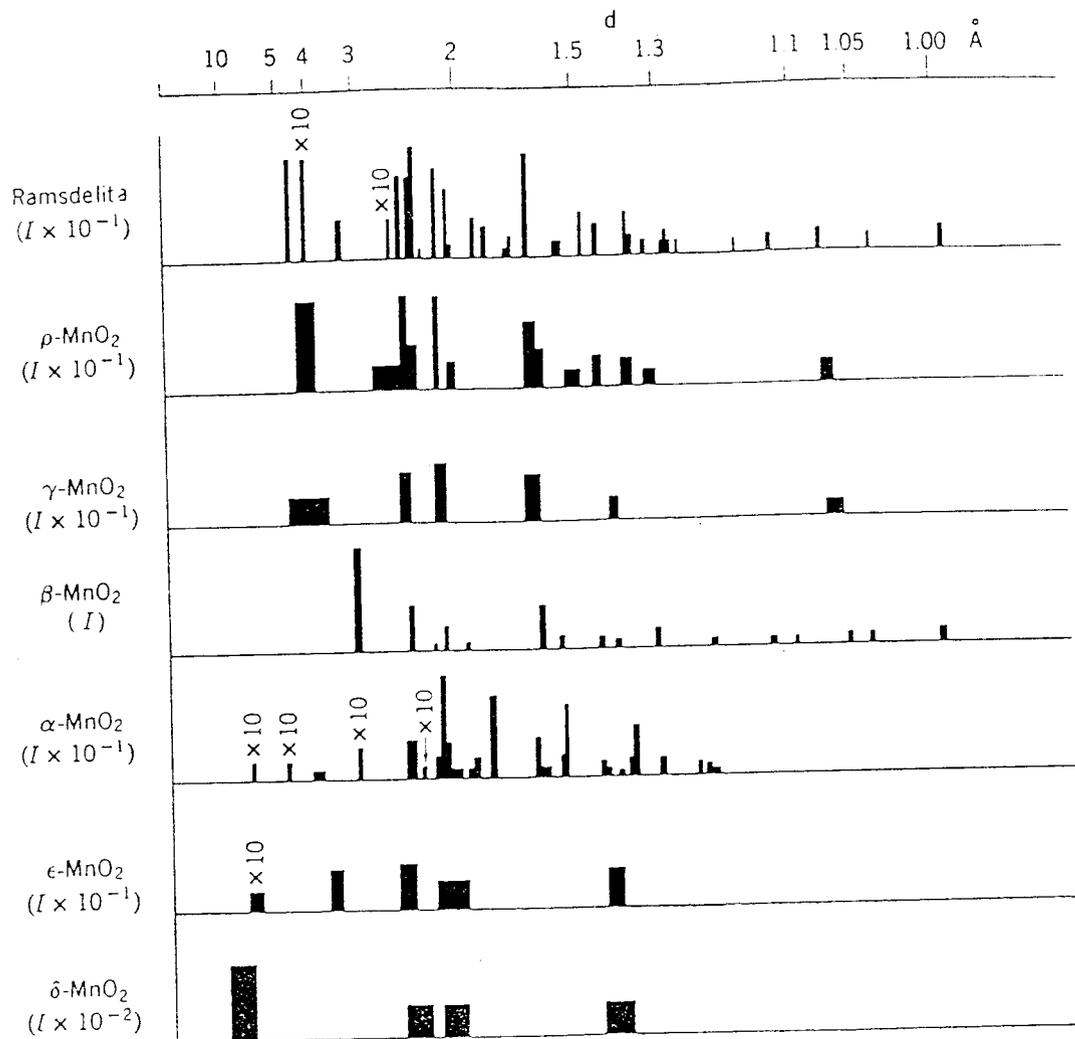


Figura 1.2-2.- Líneas de difracción de varios dióxidos de manganeso <sup>(23)</sup>.

El dióxido de manganeso se utiliza sobre todo para la producción de baterías, para reactivos químicos y ferroaleaciones. Algunos investigadores, con el afán de incrementar las propiedades tanto de descarga eléctrica del dióxido como de intercambio iónico, han insertado por varios métodos, diferentes iones en la red, lo cual en algunos casos ha tenido éxito<sup>(11, 12, 17, 25-29)</sup>.

#### 1.22.- Ozono.

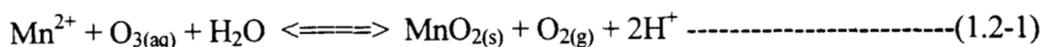
El ozono en solución acuosa posee gran importancia para la protección ambiental de aguas y para el tratamiento de aguas residuales<sup>(2, 3, 30, 31, 32)</sup>, donde se usa para controlar el sabor y el aroma. La eliminación del color, del hierro y del manganeso presentes en las aguas también es posible mediante el uso del ozono. La aplicación del ozono se ha expandido a otros campos como la agricultura, la industria textil (como blanqueador), la salud (como esterilizador), la industria de los cosméticos. También se usa como oxidante de combustibles en la propulsión de cohetes. La utilización del ozono en la hidrometalurgia es todavía limitada, pero, recientemente sus aplicaciones en los Procesos hidrometalúrgicos, como la separación de cobalto-níquel, la oxidación de As(III) a As(V), la precipitación oxidante de vanadio y la oxidación de sulfato ferroso, están en estudio<sup>(4, 5, 33-38)</sup>. Bolton y colaboradores<sup>(1)</sup> indican en su trabajo sobre la hidrometalurgia del zinc que el manganeso presente en la solución ácida de zinc puede separarse oxidándolo con ozono.

Oxidantes como el ácido hipocloroso, el cloro, el ácido brómico o el bromo pueden oxidar el Mn(II). Sin embargo, el ozono tiene las siguientes ventajas: no contamina la solución por la introducción de especies no deseadas al sistema, puede aplicarse en soluciones alcalinas o ácidas y tiene un mayor potencial que los otros oxidantes (Figura 1.2-3). Dicho

potencial es suficiente para oxidar el Mn(II), inclusive en condiciones altamente ácidas (Figura 1.2-4).

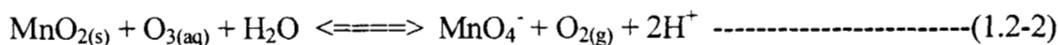
### 1.23.- Reacciones de oxidación de manganeso con ozono.

La oxidación de Mn(II) a MnO<sub>2</sub> por ozono puede predecirse empleando el diagrama de potencial-pH para el manganeso en soluciones ácidas (Figura 1.2-4). La reacción de oxidación puede representarse con la reacción siguiente.



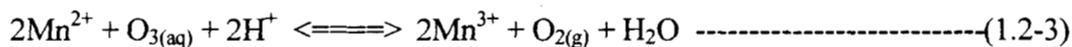
$$\Delta G^{\circ} = -163.47 \text{ KJ mol}^{-1}$$

La misma figura indica que la oxidación de MnO<sub>2</sub> a MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> puede ocurrir también de acuerdo con la reacción siguiente:



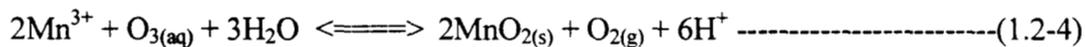
$$\Delta G^{\circ} = 89.24 \text{ KJ mol}^{-1}$$

El Mn(III) es más estable a concentraciones de ácido altas<sup>(40-42)</sup>. La reacción de oxidación de Mn(II) a Mn(III) puede representarse de la manera siguiente:



$$\Delta G^{\circ} = -109.41 \text{ KJ mol}^{-1}$$

y la formación de MnO<sub>2</sub> por oxidación de Mn(III) queda representada por:



$$\Delta G^{\circ} = -217.53 \text{ KJ mol}^{-1}$$

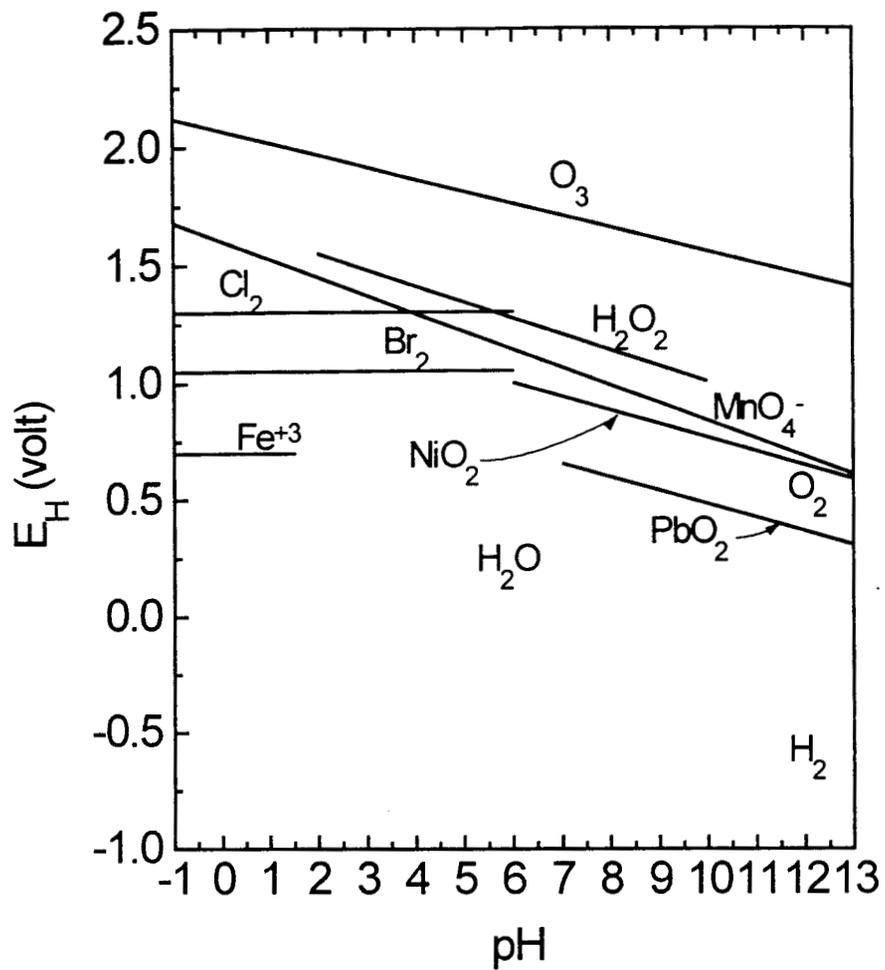


Figura 1.2-3.- Diagrama de potencial-pH para diferentes oxidantes a 25 °C<sup>(39)</sup>.

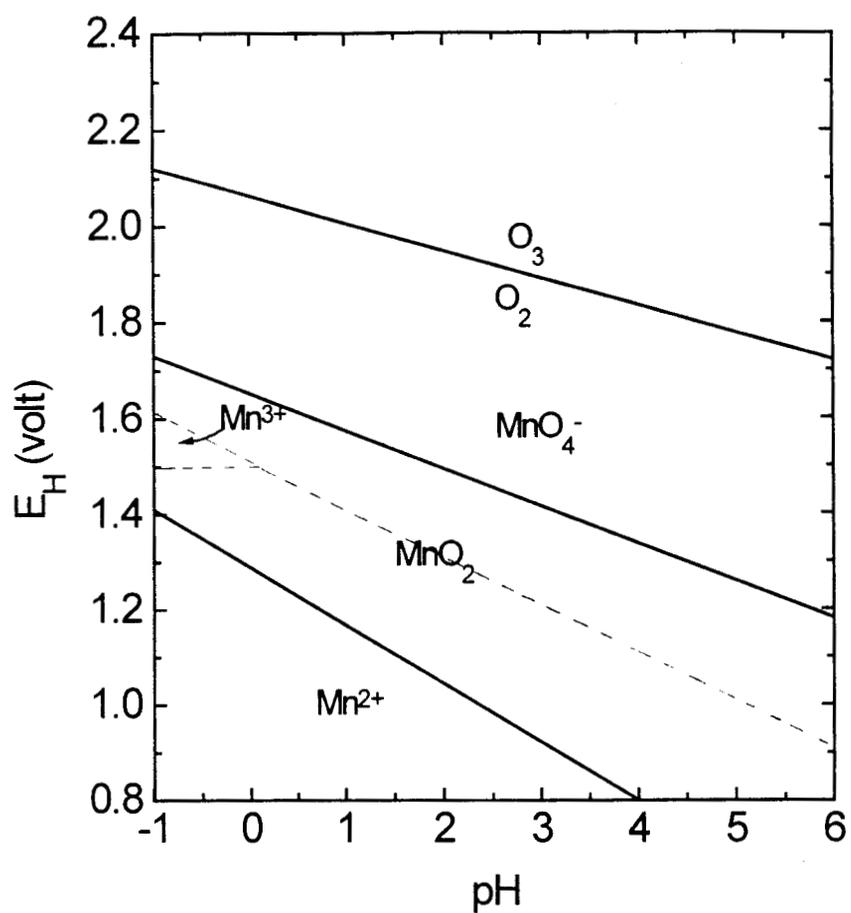


Figura 1.2-4.- Diagrama de potencial solución ácida para manganeso a 25 °C<sup>(39)</sup>. ( [Mn] 0.01 M )

Las reacciones (1.2-1), (1.2.-2) y (1.2-4) no son favorecidas por un incremento de la concentración de ácido mientras que la reacción (1.2-3) sí.

#### 1.24.- Intercambio iónico.

Desde hace mucho tiempo se conocen las características de intercambiador iónico de los hidroxio-óxido metálicos. Su estudio fue ampliado a partir de 1955 cuando Kraus y Phillips<sup>(43)</sup> publicaron sus resultados acerca de las propiedades de intercambio iónico del hidroxio-óxido de circonio. Estos autores señalaron que tanto los hidróxidos como los hidroxio-óxidos pueden comportarse como intercambiadores aniónicos o catiónicos dependiendo de la acidez de la solución y de la tendencia de los sólidos a adoptar un carácter anfotérico. El hidroxio-óxido de circonio pierde sus propiedades de intercambiador aniónico en soluciones básicas convirtiéndose en un intercambiador catiónico.

Al igual que el óxido de circonio, se han estudiado otros óxidos como el de estaño<sup>(44)</sup>, de aluminio<sup>(45)</sup>, de silicio<sup>(46)</sup>, de hierro<sup>(26, 47, 48.)</sup> y otros<sup>(49, 50)</sup>. En particular las zeolitas han llamado la atención debido a que presentan túneles que sirven como tamices moleculares<sup>(46, 51-55)</sup>

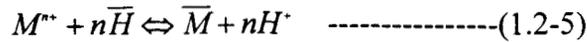
Varios investigadores<sup>(25, 48, 56-61)</sup> han estudiado al dióxido de manganeso como intercambiador iónico debido al interés que surgió desde que se detectó su presencia en los residuos del mar, de ríos y de lagos. Este material demostró tener cierto grado de selectividad, debido a que, al igual que las zeolitas, posee túneles que sirven como tamiz molecular<sup>(62, 63, 64)</sup>.

El dióxido de manganeso se obtiene por diversos métodos, dando por resultado diferentes tipos. Kosawa<sup>(13)</sup> estudio las propiedades de intercambio iónico del NMD y del EMD, quien señala que las propiedades de intercambiador iónico dependen de las impurezas

del dióxido tales como calcio y magnesio y que estas impurezas dependen del origen de la muestra. Este autor propone una relación entre la capacidad de intercambio iónico y el área superficial. Morgan y Stumm<sup>(65)</sup> estudiaron la interacción entre el Mn(II) en solución y el MnO<sub>2</sub> (producido por precipitación al variar el pH de la solución) y obtuvieron una relación lineal entre el Mn(II) y el H(I) intercambiados, indicando el desplazamiento de dos equivalentes de H(I) por un equivalente del ion metálico intercambiado. Healy y colaboradores<sup>(66)</sup> indican que solamente el alfa-MnO<sub>2</sub> tiene la habilidad de intercambiador catiónico. Loganathan y Burau<sup>(67)</sup> encontraron que el Mn(II) se desplaza hacia la solución cuando el Co y el Zn quedan retenidos por el delta-MnO<sub>2</sub> a 25 °C y pH 4. Estos autores encontraron además que la selectividad de retención y la capacidad del delta-MnO<sub>2</sub> sigue el orden: Co > Zn > Ca. Guy y colaboradores<sup>(14)</sup> mencionan que el intercambio de Cu, es una función del peso de MnO<sub>2</sub> preparado *in situ* por la adición de MnSO<sub>4</sub> a una solución alcalina de KMnO<sub>4</sub>. Comparan las capacidades de intercambio con cobre entre el MnO<sub>2</sub> preparado *in situ* y otro que ha sido filtrado secado y molido, de donde obtienen que el primero atrapa más Cu. Obtienen el siguiente orden de acuerdo a la selectividad: Cu(II) > Zn(II) - Cd(II). La cantidad de Cd retenido por 0.1 g de MnO<sub>2</sub> fue  $1.1 \times 10^{-4}$  moles a pH 5 y 25 °C. Gadde y Laitinen<sup>(47)</sup> reportan que el mismo dióxido retiene cationes con el siguiente orden de selectividad Pb(II) > Zn(II) > Cd(II) > Tl(I).

#### 1.25.- La reacción de intercambio iónico.

El mecanismo general de adsorción de iones metálicos en óxidos y óxidos hidratados es el intercambio del ion hidrógeno del óxido por el cation de acuerdo con el esquema<sup>(25, 49)</sup> siguiente:



en donde  $M^{n+}$  es el ion metálico en solución y  $\bar{H}$  y  $\bar{M}$  el ion hidrógeno y el metálico adsorbido en el sólido, respectivamente

$$K = \frac{[\bar{M}][H^+]^n}{[M^{n+}][\bar{H}]^n} \quad \text{-----}(1.2-6)$$

en el equilibrio y a pH constante

$$\bar{H} = \bar{H}_{Tot} - n\bar{M} \quad \text{-----}(1.2-7)$$

donde  $\bar{H}_{Tot}$  representa el total de los sitios de intercambio, entonces

$$b = \frac{K}{[H^+]^n} \quad \text{-----}(1.2-8)$$

$$b = \frac{[\bar{M}]}{[M^{n+}][\bar{H}]^n} \quad \text{-----}(1.2-9)$$

donde b es una medida de la capacidad de intercambio a un valor de pH determinado en la solución. Por la funcionalidad de la ecuación (1.2-8), se esperaría que el valor de b disminuya a valores bajos de pH.

Substituyendo la ecuación (1.2-7) en la ecuación (1.2-9):

$$b = \frac{[\bar{M}]}{[M^{n+}][\bar{H}_{Tot} - n\bar{M}]^n} \quad \text{-----}(1.2-10)$$

igualando

$$[M^{n+}] = C; \quad \bar{H}_{Tot} = N_{Max}; \quad [\bar{M}] = N_{Ar} \quad \text{-----}(1.2-11)$$

Donde,  $[\bar{M}] = N_{Ax}$  = es la cantidad de metal intercambiado por unidad de sólido.

Sustituyendo se obtiene

$$bC = \frac{N_{.tr}}{[N_{Max} - nN_{.tr}]^n} \quad \text{-----}(1.2-12)$$

Para iones monovalentes, se obtiene la isoterma de Langmuir

$$bC = \frac{N_{.tr}}{N_{Max} - N_{.tr}} \quad \text{-----}(1.2-13)$$

$$\theta = \frac{N_{.tr}}{N_{Max}} = \frac{bC}{1 + bC}$$

Por otro lado para iones divalentes

$$b = \frac{N_{.tr}}{C[N_{Max} - 2N_{.tr}]^2} \quad \text{-----} (1.2-14)$$

$$\left(\frac{N_{.tr}}{C}\right)^{\frac{1}{2}} = N_{Max} b^{\frac{1}{2}} - 2N_{.tr} b^{\frac{1}{2}}$$

De donde sí se gráfica  $(N_{Ax}/C)^{1/2}$  respecto a  $N_{Ax}$  se obtiene una línea recta con  $m = -2b^{1/2}$  y cuya intersección con el eje es igual a  $N_{Max}b^{1/2}$ . En sistemas de intercambio, con el ion hidrógeno, se esperaría que  $N_{Max}$  disminuyera de acuerdo con el pH de la solución en equilibrio debido a la competencia entre los iones metálicos y de hidrógeno por los mismos sitios.

La isoterma de Langmuir es una de las ecuaciones más usadas para representar la retención de iones en la superficie de partículas<sup>(14, 65, 67, 68-74)</sup>, la cual está desarrollada para condiciones en el equilibrio y a temperatura constante. Langmuir aclara que esta ecuación es solamente aplicable a la adsorción de moléculas gaseosas en partículas cristalinas con

superficie homogénea. De acuerdo con esta teoría, estos adsorbentes tienen solamente un tipo de sitios para adsorberse con una energía de adsorción. A pesar de todas las limitaciones anteriores, esta ecuación ha sido ampliamente usada en los procesos de adsorción y en algunos caso en los procesos de intercambio iónico, cuando las superficies son homogéneas y se adsorbe únicamente una especie iónica.

Anderson y colaboradores<sup>(73)</sup> mencionan que Possel demostró la alta capacidad de adsorción del dióxido de manganeso coloidal e hidratado y obtuvo para los cationes calcio, magnesio y plata valores de  $N_{Max}$  en el intervalo de 1.0 a 3.0 mol/g y los valores de K en el intervalo de 0.035 a 0.170 M. En un estudio posterior se investigó la eliminación de cadmio por medio de óxidos de manganeso hidratados y se obtuvieron valores de  $N_{Max}$  en el intervalo de 1.370 mol/g a pH 5 a 2.2 moles/g a pH 8.3 y los valores de K fueron del orden de 0.00004 M. Morgan y Stumm<sup>(65)</sup> obtuvieron el valor de  $N_{Max}$  para la interacción de Mn(II) con un tipo de dióxido de manganeso muy cercano al tipo  $\delta$  igual a 0.00575 moles/g a pH de 7.5.

#### 1.26.- Propiedades del zinc y del cadmio.

Los elementos zinc y cadmio forman componentes divalentes. El cadmio y el zinc están comúnmente asociados y sus características químicas son similares. El cadmio es uno de los iones metálicos con una gran peligrosidad para el ser humano<sup>(18 - 21)</sup>. Las Figuras 1.2-6 y 1.2-7 muestran los diagramas de potencial-pH<sup>(39)</sup> y de log [M]-pH para estos elementos, donde se muestra que las especies sólidas  $Cd(OH)_2$  y  $Zn(OH)_2$  se forman en soluciones alcalinas. El Cd y el Zn se mantienen en solución en casi todo el intervalo ácido.

Debido a su acentuada toxicidad, el cadmio se ha unido al plomo y al mercurio para formar el "TRIO" de metales pesados con gran peligrosidad para el ser humano y para el medio ambiente<sup>(18-21)</sup>. Es por eso que su presencia en las aguas de desecho industrial, y más aún en el agua potable, es indeseable. El zinc aunque no es muy tóxico para el ser humano, no se recomienda la ingestión del mismo en cantidades altas.

Los efectos que causa el cadmio en el ser humano son la sustitución bioquímica del zinc en el cuerpo humano, presión arterial alta, daños en el riñón, destrucción del tejido testicular y de los glóbulos rojos de la sangre. Con respecto a la vida acuática es sumamente tóxico. Los efectos tóxicos del zinc en el ser humano aún continúan en estudio a pesar de que es un elemento importante para el desarrollo del cuerpo. Respecto a las plantas se ha encontrado que es tóxico en concentraciones superiores a 10 mg/L en las aguas de irrigación

La contaminación de cadmio proviene principalmente de descargas de la industria de electro-recubrimientos, de aguas de minas, de baterías de plata cadmio, de baterías de níquel cadmio y de la operación de las fundidoras. Las industrias del galvanizado y de la producción de latón son las principales consumidoras del zinc, pero debido a su alto consumo y producción también causa contaminación que puede llegar a dañar tanto al ser humano como a la vida animal

El Servicio Público de Salud de los Estados Unidos de América establece como norma 0.1 mg/L, para la presencia de cadmio en aguas naturales o en aguas de desecho industrial y para aguas potables la norma es de 0.01 mg/L como máximo, mientras que para las aguas para la agricultura es de 0.005 mg/L debido a la concentración que se lleva a cabo en las plantas. La Organización Mundial de la Salud establece como norma para las aguas potables un contenido máximo de 0.005 mg/L. La Comunidad Económica Europea ha propuesto, para las aguas de

desecho, un contenido de cadmio entre 1.0 y 0.3 mg/L. Para el zinc la Organización Mundial de la Salud así como el Servicio Público de Salud de los Estados Unidos de América establecen como norma para la presencia de zinc en aguas naturales, en aguas de desecho industrial, en aguas potables y en agua para la agricultura, 5 mg/L.

La eliminación de cadmio y zinc puede llevarse a cabo por medio del uso de la técnica de extracción por solventes, por precipitación neutralizando las soluciones y por el uso de intercambiadores iónicos. La técnica de intercambio iónico se puede hacer más atractiva mediante el uso de intercambiadores inorgánicos ya que estos son más económicos y cumplirían otro objetivo que sería la posible recuperación del metal.

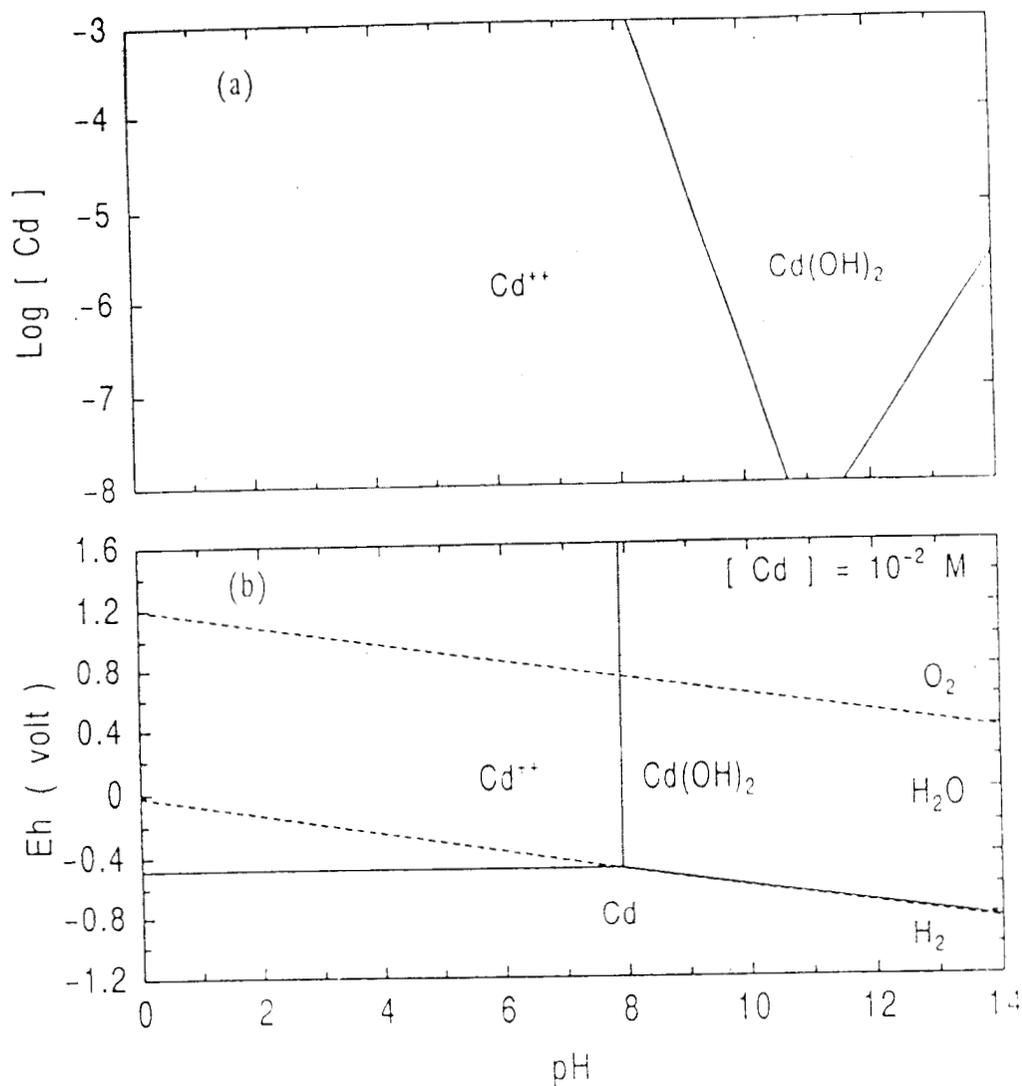


Figura 1.2-6.- Diagrama de  $\log[\text{Cd}]$  (a) y potencial (b) contra pH para el sistema Cd-H<sub>2</sub>O a 25 °C<sup>(39)</sup>.

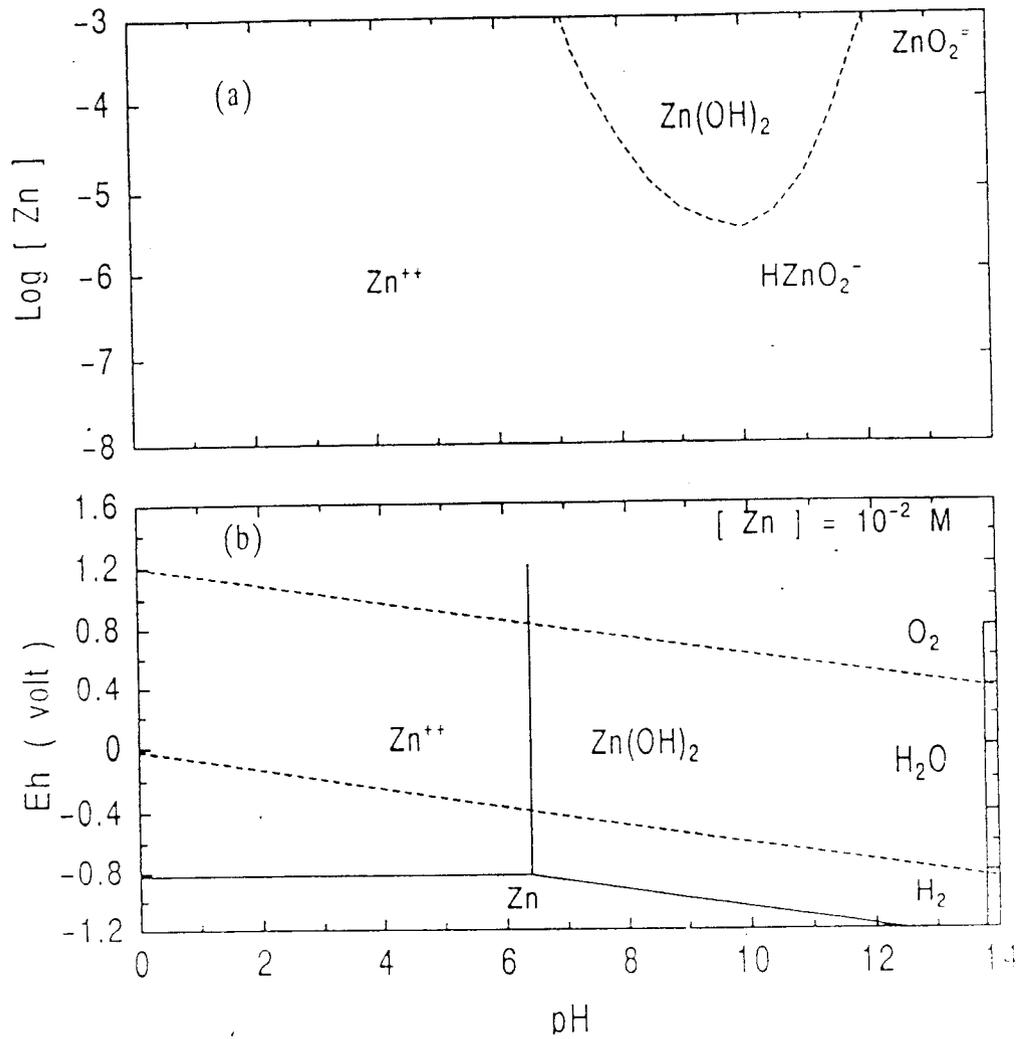


Figura 1.2-7.- Diagrama de  $\log[\text{Zn}]$  (a) y potencial (b) contra pH para el sistema Zn-H<sub>2</sub>O a 25 °C<sup>(39)</sup>.

### 1.3.- METODOLOGÍA, RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los objetivos del presente trabajo abarcaban el estudio de varios temas relativos al OMD, cuya diversidad y amplitud obligaban a la realización de experimentos con metodologías apropiadas para cada caso. Por ejemplo, para el caso de la precipitación oxidante, se hizo necesario estudiar todas las variables que influyen en la misma para poder conocer ampliamente cuales son las que controlan el proceso. De acuerdo con esto, se logró producir diferentes lotes de muestras que posteriormente fueron caracterizados y cuyas propiedades químicas y físicas fueron determinadas. Lo anterior dio la pauta para poder relacionar las propiedades de intercambio con las de producción y conocer la característica responsable del intercambio iónico del OMD. Posteriormente, conocidas las propiedades de intercambio, se intentó la eliminación de iones de soluciones y por último, estudiar el efecto de los aniones. Lo anterior trae consigo una gran variedad de resultados que en algunos casos son independientes, pero que guardan un punto de contacto entre ellos. Por eso, se propuso desarrollar el presente trabajo en seis partes, que son:

- Parte 1) Oxidación de Mn(II) a MnO<sub>2</sub>, en soluciones ácidas de sulfato de manganeso, por ozono.
- Parte 2) Caracterización del dióxido de manganeso producido por ozonización.
- Parte 3) Características de intercambiador iónico del OMD con cadmio y potasio y su relación con las variables de ozonización.
- Parte 4) El agua combinada y las características de intercambiador iónico del dióxido de manganeso producido por ozonización.
- Parte 5) Eliminación de cadmio y zinc de soluciones de sulfato, empleando OMD.

Parte 6) Intercambio iónico del OMD con soluciones, usando diferentes aniones  
acomplejantes de zinc.

## Capítulo 2

### OXIDACIÓN DE Mn(II) A MnO<sub>2</sub>, EN SOLUCIONES ÁCIDAS DE SULFATO DE MANGANESO, POR OZONO (Parte 1)

#### 2.1.- OBJETIVO

La presente investigación se realizó con el fin de conocer los parámetros que afectan la velocidad de reacción y el tipo de cinética de ésta. Adicionalmente se determinó la influencia de la presencia de zinc en solución sobre la velocidad de reacción, debido a que en algunos licores de lixiviación de zinc el manganeso es uno de los principales contaminantes, por lo que su obtención como subproducto es interesante. También se estudió el efecto de la adición de semillas sobre la velocidad de reacción, ya que las reacciones donde se forma un producto sólido, pueden ser afectadas por la presencia de las mismas.

## 2.2.- METODOLOGÍA

### 2.21.- Condiciones experimentales.

Se estudiaron las variables que se enlistan a continuación de acuerdo con los intervalos indicados.

Variable	Intervalo	Unidades
Agitación	500-3000	rpm
Presión parcial de ozono	0.77-1.38	$10^{-2}$ atm
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	0.5-4.0	mol L <sup>-1</sup>
Temperatura	10 - 70	°C
Presencia de semillas	0-1	g L <sup>-1</sup>
Presencia de Zn	0-50	g L <sup>-1</sup>

La concentración inicial de Mn(II) en solución es 1 g L<sup>-1</sup>, el volumen de solución 250 ml y el volumen de O<sub>2</sub> usado en el ozonizador es de 500 mL min<sup>-1</sup>.

Los anteriores intervalos fueron seleccionados debido a que en los trabajos de algunos autores<sup>(1,5,6,8)</sup> se reporta que la agitación en este intervalo afecta a la velocidad de reacción, la presión parcial de ozono es suficiente para oxidar el manganeso en solución, la temperatura es la apropiada para evitar la descomposición térmica del ozono y la concentración de ácido esta dentro del intervalo donde se llevan a cabo las lixiviaciones ácidas. La cantidad de semillas se determinó sobre la base de que es

aproximadamente el 60 % del que precipitara, por lo cuál la interacción entre las semillas y la solución es posible. La cantidad de zinc empleada es la misma que usaron otros autores, con la cual obtuvieron modificaciones en las propiedades de descarga eléctrica y en la estructura. La cantidad de manganeso es la reportada para lograr su completa oxidación con ozono.

## 2.22.- Materiales.

Los reactivos químicos empleados en la presente investigación fueron de grado analítico marca Baker. Las fuentes de Mn(II) y Zn(II) fueron  $\text{MnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{ZnSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  respectivamente. Los recipientes para almacenar las soluciones fueron de polietileno. Las soluciones fueron preparadas con agua destilada. El reactor usado durante la experimentación fue de vidrio pyrex.

## 2.23.- Procedimiento experimental.

### 2.231.- Ozono.

El ozono fue producido en un ozonizador del tipo de descarga eléctrica fabricado en el laboratorio. El ozonizador consta de cuatro tubos de vidrio sumergidos en agua. Dentro de los tubos se tiene alambre de acero inoxidable el cual sirve como conductor. El agua esta conectada a tierra. El voltaje es obtenido por medio de un transformador marca Transformadores Cárdenas con capacidad de 15000 vols. El paso de corriente es controlado con un riostato y un multímetro marca Triplett modelo 630-

PLK. El diámetro interior de los tubos es de 8 mm y el diámetro exterior de 10 mm. La longitud total de los tubos es de 8 m. La capacidad eléctrica del ozonizador es de 15 KV. Oxígeno industrial fue deshidratado en una cama con gel de sílice y fue usado para la producción de ozono. La formación del ozono ocurre por la ionización del oxígeno provocado por la influencia de una diferencia de potencial intensa. La manguera empleada para la conducción de ozono fue de Viton marca MasterFlex.

#### 2.232 Análisis de ozono.

El análisis de ozono se llevo a cabo de la forma siguiente: Se disolvieron 2 g de KI en 200 mL de solución ácida (2 N). La solución fue expuesta durante cuatro minutos a la oxidación con ozono, la solución de yoduro fue titulada con solución de tiosulfato usando almidón como indicador. El fin de la titulación ocurre cuando la solución cambia de azul a incoloro. Conociendo que 1 mL de 0.1 N de tiosulfato es igual a 2.4 mg de  $O_3$  y que el flujo de gas es de 500 mL por minuto, se calcula el numero de moles de  $O_3$  por hora y entonces empleando la ecuación de los gases ideales se calcula la presión parcial de ozono.

#### 2.233.- Oxidación de Mn(II)

En un reactor de 500 mL se adicionaron 250 ml de solución de Mn(II) con concentración de  $1 \text{ g L}^{-1}$  y a una concentración dada de ácido sulfúrico (Figuras 2.2-1 y 2.2-2). El reactor cilíndrico tenía una tapa con cuatro orificios que se emplearon para

introducir la propela, la entrada y salida de los gases, el termopar y el electrodo de platino. Se ajustaron la temperatura y la velocidad de agitación antes de la inyección de la mezcla de  $O_2-O_3$ . Al introducir el ozono la reacción fue monitoreada por la medición del potencial usando el electrodo de platino. El electrodo de platino estaba conectado a un potenciómetro marca Conductronic pH 20. La señal del potencial se obtuvo en una gráficasora marca Linear Instruments Corp. modelo 261 y con una pluma. Tres o cuatro muestras de 5 a 10 mL fueron sacadas de la solución durante la oxidación. Las muestras que contenían más de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  fueron analizadas como manganeso total por medio de una titulación con Etilendinitrilotetracetato disódico (EDTA)<sup>(75)</sup> y las que contenían menos de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  fueron analizadas por espectrofotometría de absorción atómica (EAA)<sup>(77)</sup>.

Los gases de salida se burbujearon en una solución saturada de sulfato ferroso para descomponer totalmente el ozono.

#### 2.234.- Análisis con EDTA.

La muestra (5 o 10 mL) con manganeso fue depositada en un matraz Erlenmeyer de 300 mL y diluida con 50 o 100 mL de agua destilada. El valor del pH de la solución se ajusto entre 4 y 10 con la adición de NaOH (2 M), posteriormente se adiciono 5 mL de  $NH_4ClNH_3$  solución buffer de pH 10, se adiciono 0.1 g de ácido ascórbico y antes de titular se adiciono el indicador ediocromo negro T. Se realizo la titulación con EDTA hasta el vire de la solución de rojo a azul. Con el valor del volumen y la concentración

de EDTA, el volumen de la alícuota y conociendo que 1 mL de EDTA 0.1M es igual a 0.5494 mg de Mn(II) se calculó los mg de Mn(II) en solución.

#### 2.235.- Análisis en el EAA.

La muestra con manganeso fue depositada en un matraz volumétrico donde se le adicionó 0.1 g de ácido ascórbico y se aforó. La muestra fue diluida tantas veces como fuera necesario con agua destilada empleando buretas y matraces volumétricos. La muestra fue analizada en el espectrómetro de absorción atómica (EAA), marca VARIAN, modelo SPECTRA AA-20 con computadora integrada. Los estándares se hicieron diluyendo la muestra patrón de 1000 ppm (distribuido por Sigma de México S. A.) hasta obtener los estándares de 2, 4, 6 y 8 ppm. Con el fin de mantener la misma línea base de absorbancia para manganeso, a los estándares se les adicionó ácido ascórbico en una cantidad equivalente a la contenida en las muestras para analizar. Con la concentración de manganeso obtenida en el EAA y la dilución se calculó el Mn(II) en la solución experimental.

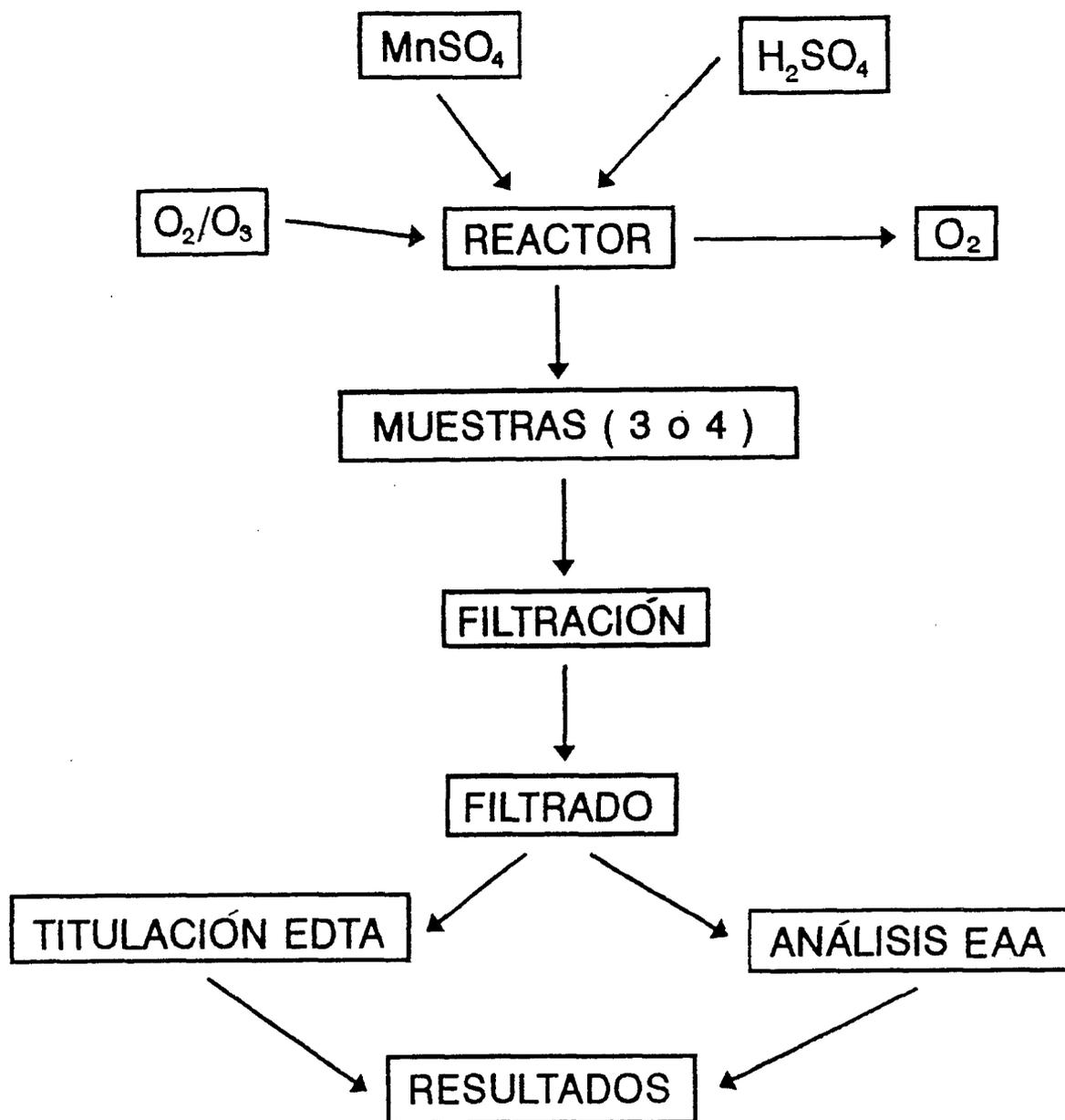
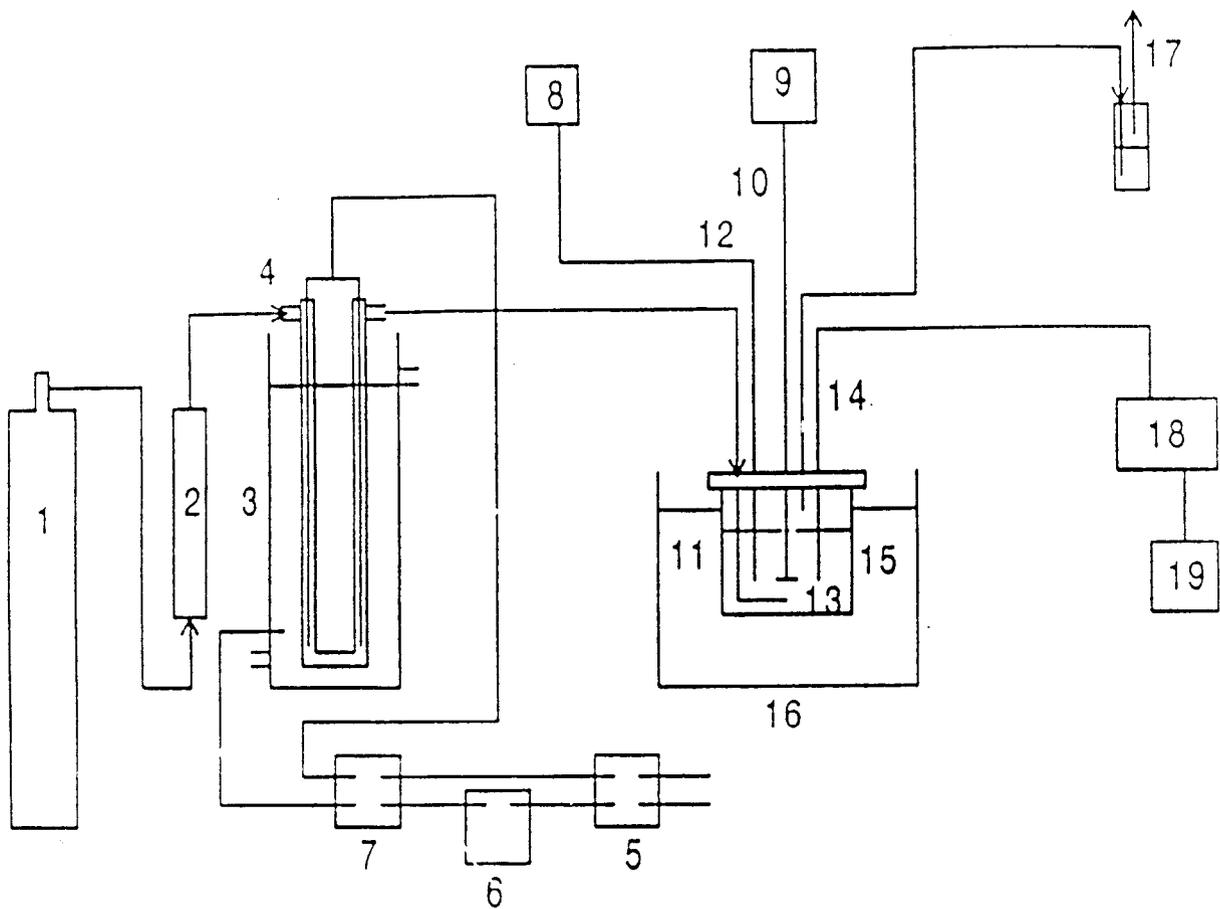


Figura 2.2-1.- Procedimiento experimental.



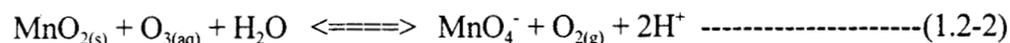
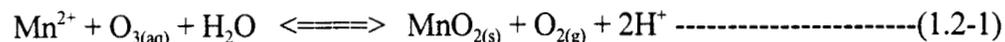
- |                     |                     |                     |
|---------------------|---------------------|---------------------|
| 1. Oxígeno          | 8. Pantalla digital | 15. Refrigerante    |
| 2. Desecador        | 9. Motor            | 16. Baño de agua    |
| 3. Ozonizador       | 10. Propulsor       | 17. Desozonificador |
| 4. Reactor de ozono | 11. Reactor         | 18. Potenciómetro   |
| 5. Fuente eléctrica | 12. Termopar        | 19. Impresora       |
| 6. Amperímetro      | 13. Dispersor       |                     |
| 7. Transformador    | 14. Electrodo de Pt |                     |

Figura 2.2-2.- Diagrama esquemático del equipo usado en la experimentación.

## 2.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 2.31.- Potencial y concentración de Mn.

De acuerdo con la reacción de formación del  $\text{MnO}_2$ , reacción (1.2-1) se producen iones de hidrógeno, que no afecta la concentración de las soluciones, debido a las altas concentraciones existentes en ellas.



La Figura 2.3-1 muestra los resultados de la producción del  $\text{MnO}_2$  en presencia de una concentración 1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , una presión de  $P_{\text{O}_3} = 0.0089 \text{ atm}$  y una temperatura de  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ . La parte (a) corresponde al potencial de oxidación-reducción (ORP) de la solución. En la parte (b) se observa el decremento de la concentración de Mn(II) respecto al tiempo de ozonización. Como se puede apreciar en la curva de ORP, al iniciarse la ozonización el potencial se incrementa rápidamente hasta 1.25 volts, después permanece constante, para luego tener un incremento considerable y llegar a 1.37 volts. Por último el potencial se incrementa lentamente hasta 1.40 volts. El tiempo en que tarda el potencial en alcanzar un valor constante, se llama tiempo de inducción y es igual al tiempo necesario para que la reacción (2) se inicie. Lo anterior es notorio porque al mismo tiempo que el potencial se torna constante, la solución cambia a una coloración violeta que se mantiene por algunos segundos y posteriormente partículas de precipitado aparecen en la solución y la concentración de Mn(II) empieza a disminuir. El cambio de coloración a violeta puede deberse a la presencia de Mn(III) como

compuesto intermedio, el cuál al estabilizarse el potencial se elimina. La parte de la curva de ORP donde el potencial permanece aproximadamente constante (de 2 a 80 minutos), corresponde al período de tiempo en que la concentración de Mn disminuye linealmente indicando que la reacción (1.2-1) se está llevando a cabo. Durante la etapa de la reacción (1.2-1), la solución permanece incolora pero con precipitados negros. Al segundo aumento notable de la curva de ORP (de 1.26 a 1.37 volts), se le denomina etapa de transición, ya que es aquí cuando la concentración total de Mn en solución llega a su mínimo ( $0.5 \text{ mg L}^{-1}$ ) y posteriormente se incrementa nuevamente debido a la redisolución de manganeso en forma de permanganato. Al mismo tiempo la coloración de la solución es igual a la del permanganato, indicando una etapa de transición entre la reacción (1.2-1) y la reacción (1.2-2). Por último el potencial aumenta ligeramente hasta 1.40 volts mientras que la concentración de Mn se incrementa ligeramente hasta  $8 \text{ mg L}^{-1}$ , y el color de la solución se torna cada vez más obscuro, debido a que ocurre la reacción (1.2-2). Esta reacción se lleva a cabo en forma más lenta que la reacción (1.2-1). Esto se puede deber a que el potencial de la solución no es suficiente para favorecer la reacción (1.2-2). Resumiendo lo anterior, durante la ozonización se tienen cuatro etapas: inducción, reacción (2), transición y reacción (3).

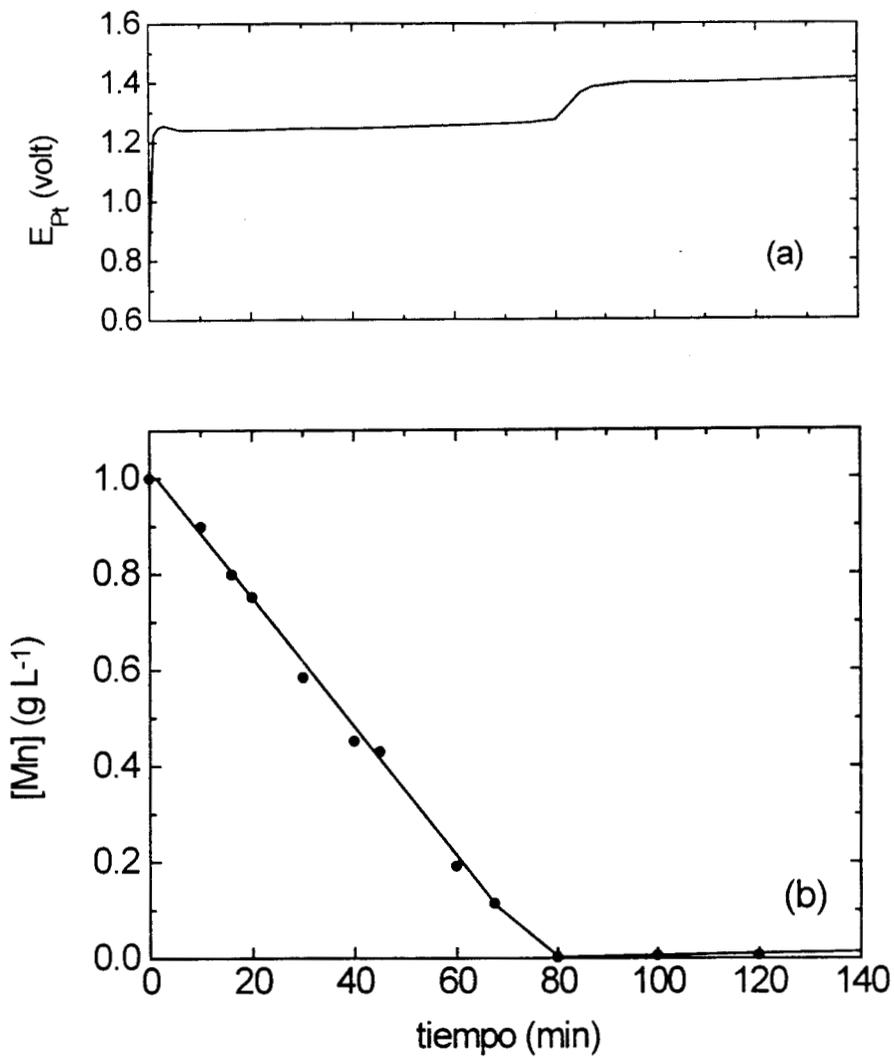


Figura 2.3-1.- Monitoreo de la ozonización de la solución de sulfato de manganeso respecto al tiempo. a) Potencial de la solución. b) Concentración de manganeso total en la solución. ( $[H_2SO_4]$  1 M;  $P_{O_3}$  0.0089 atm; 70 °C).

### 2.32.- Velocidad de agitación.

El efecto de la velocidad de agitación se presenta en las Figuras 2.3-2 y 2.3-3, para 25 y 70 °C, respectivamente. Con el incremento de la velocidad de agitación de 2000 a 2500 rpm, la reacción de oxidación termina en menos tiempo (de 100 a 78 minutos a 25 °C) y al incrementar la velocidad arriba de 2500 rpm, la reacción de oxidación no se altera. Cuando la experimentación es efectuada a 70 °C la reacción de oxidación ocurre más rápido conforme se aumenta la agitación hasta 2000 rpm (el tiempo total de reacción baja de 118 a 115, 95 y 80 minutos) y al aumentar la velocidad de agitación hasta 3000 rpm el tiempo en el que ocurre la reacción de oxidación es igual al que se obtiene a 2000 y 2500 rpm.

Bajo cualquier condición de agitación presentada, la concentración de manganeso disminuye en forma constante, lo que indica que la reacción de oxidación tiene un orden de reacción de cero con respecto a la concentración de Mn en solución.

La rapidez de oxidación  $-d[\text{Mn}]/dt$ , se evalúa a partir de la pendiente donde la concentración de manganeso en solución disminuye en forma lineal, para cada condición de velocidad de agitación. En la Figura 2.3-4 se presenta el efecto de la velocidad de agitación sobre la rapidez de reacción. La rapidez de reacción depende de la velocidad de agitación hasta 2500 rpm sí la temperatura es de 25 °C pero 2000 rpm sí la temperatura es de 70 °C. Esto indica que abajo de 2500 rpm, la solución no se encuentra totalmente homogénea y el proceso de transporte de masa juega un importante papel en el proceso de oxidación, por lo que en todos los experimentos

subsecuentes la velocidad de agitación se mantuvo a 2500 rpm (en caso de que no se indique otra), con el fin de tener una solución bien homogénea.

La diferencia que se observa en la rapidez de reacción entre las 1500 y 2500 rpm, para las temperaturas de 25 y 70 °C puede deberse a la variación de la viscosidad de las soluciones por esa razón las soluciones se homogeneizan más rápidamente a 70 °C.

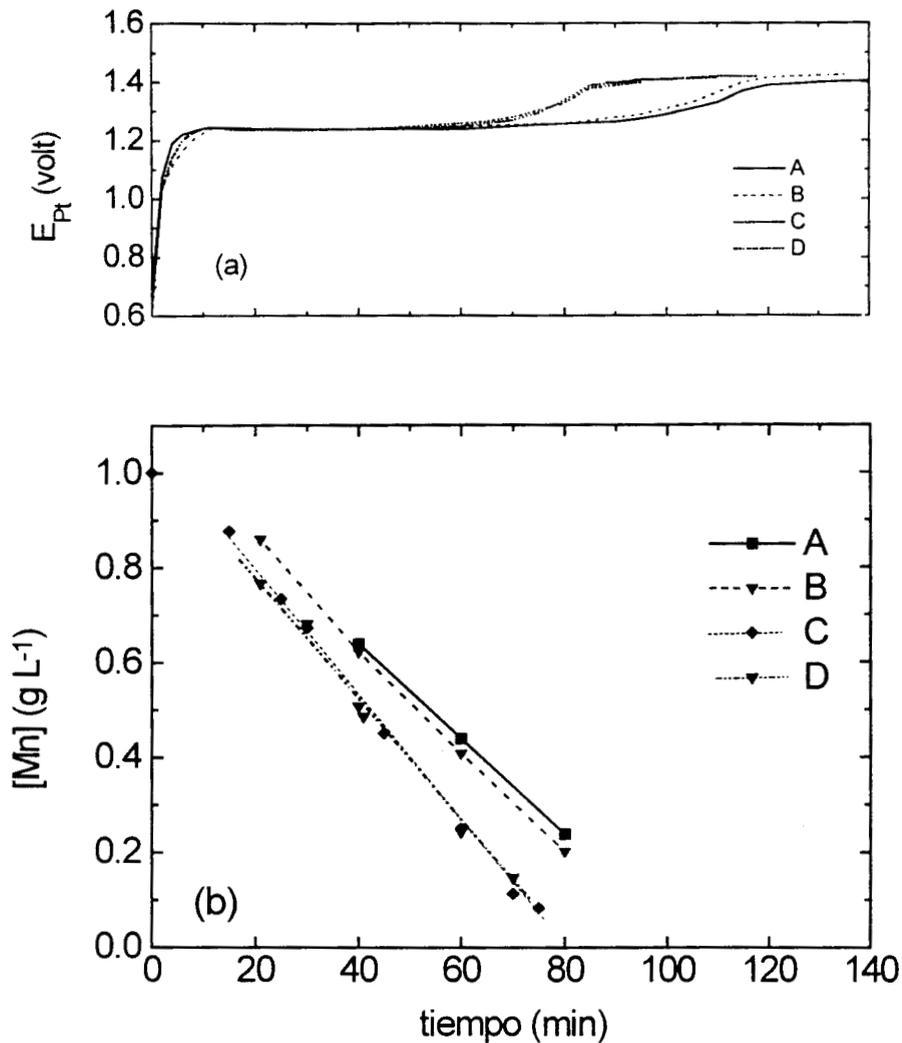


Figura 2.3-2.- Variación de potencial (a) y concentración total de manganeso (b) con respecto al tiempo, a diferentes velocidades de agitación. ( $[H_2SO_4]$  1 M;  $P_{O_3}$  0.0089 atm; 25 °C). A) 1500; B) 2000; C) 2500; D) 3000 rpm.

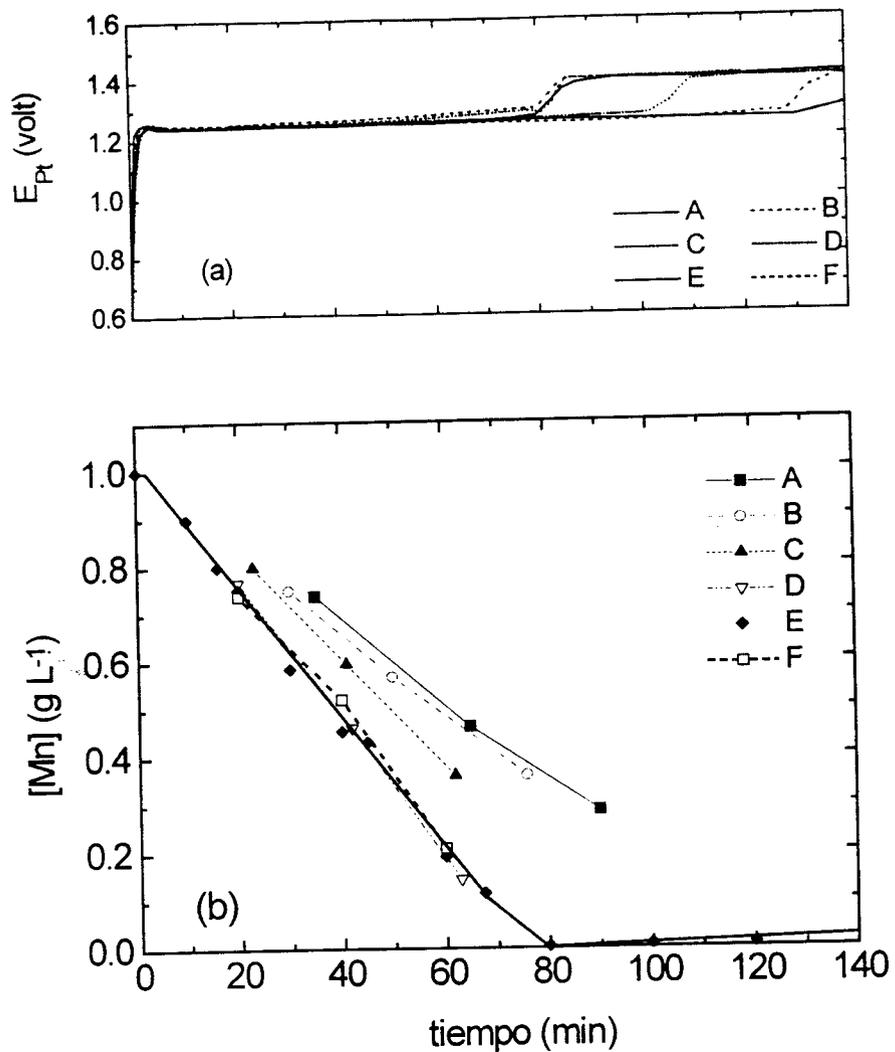


Figura 2.3-3.- Variación de potencial (a) y concentración total de manganeso (b) con respecto al tiempo, a diferentes velocidades de agitación. ( $[H_2SO_4]$  1 M;  $P_{O_3}$  0.0089 atm; 70 °C). A) 500; B) 1000; C) 1500; D) 2000; E) 2500; F) 3000 rpm.

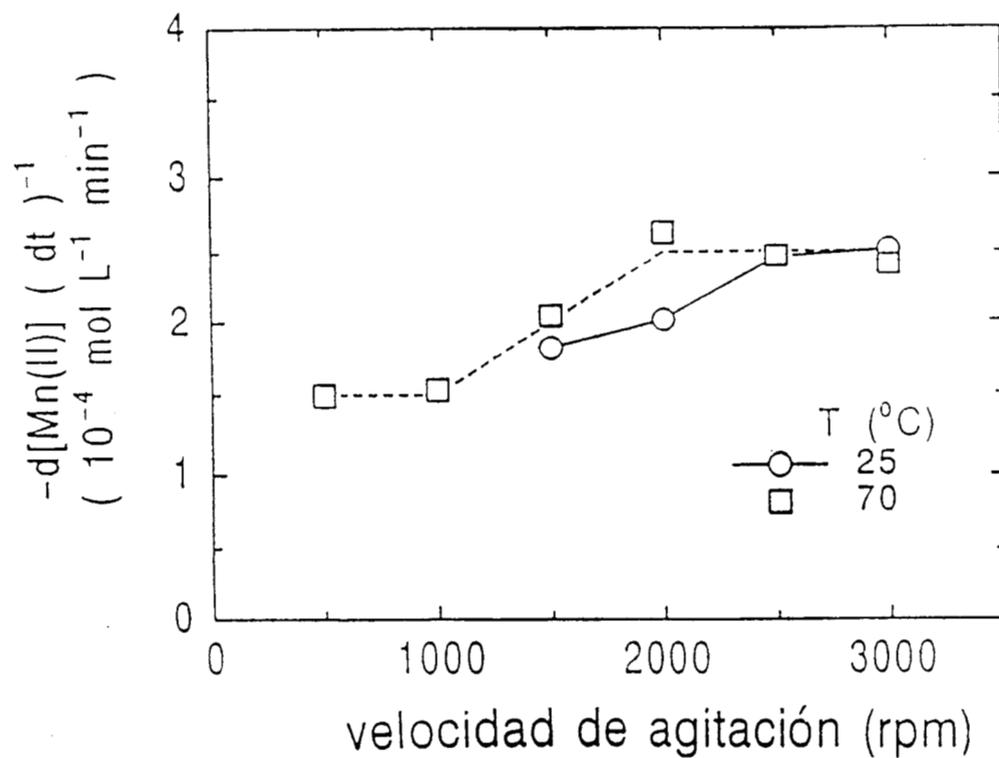


Figura 2.3-4.- Efecto de la velocidad de agitación sobre la rapidez de reacción.

### 2.33.- Presión parcial de ozono.

Las Figuras 2.3-5 y 2.3-6 muestran la oxidación de Mn(II) a diferentes presiones parciales de ozono, a 25 y 70 °C. Se reporta la presión parcial de ozono por que no se puede medir la concentración de ozono en la solución debido a la complejidad del sistema. Cualquier incremento en la presión parcial de ozono en el gas inyectado, provoca que la oxidación de Mn(II) se lleve a cabo más rápidamente, casi se elimina la etapa de inducción y se reduce considerablemente la etapa de transición. El aumento en la presión parcial de ozono provoca que la difusión de ozono desde la burbuja hacia la solución se intensifique y por lo tanto el potencial de la solución se incremente más rápidamente. Lo anterior contribuye a que la posible presencia de especies intermedias se elimine por el aumento en la cantidad de ozono disponible para reaccionar.

Con la reducción del periodo de inducción y de la etapa de transición se define más claramente los límites de las reacciones (1.2-1) y (1.2-2). Para cada uno de los valores de la presión parcial de ozono, la concentración de manganeso disminuye en forma lineal, llevando la concentración de manganeso en solución a valores muy bajos antes de que se inicie la reacción (1.2-2).

El efecto de la presión parcial de ozono sobre la rapidez de reacción se ilustra en la Figura 2.3-7. La curva que resulta de graficar en forma logarítmica, la rapidez de reacción respecto a la presión parcial de ozono, tiene una forma lineal, con una pendiente de 1. Esto indica que la oxidación de Mn(II) provocada por el ozono

(reacción (1.2-1)), a las temperaturas indicadas, es de primer orden con respecto a la presión parcial de ozono del gas inyectado.

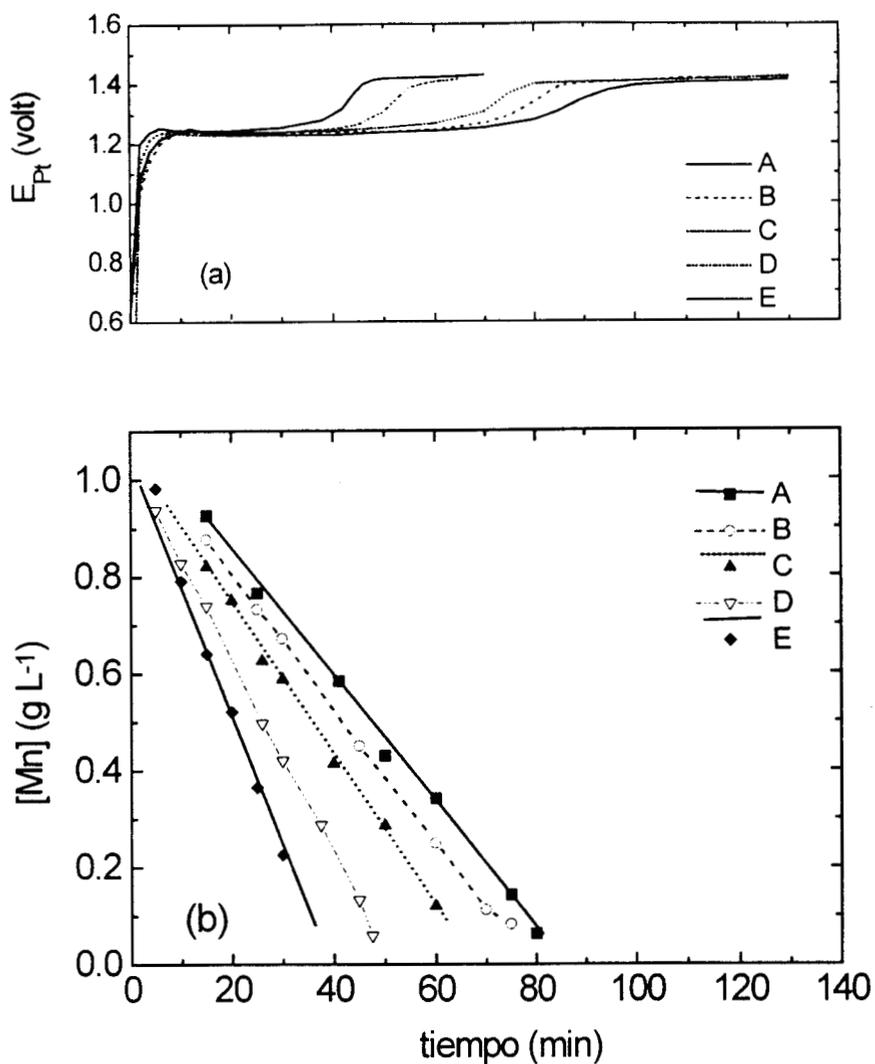


Figura 2.3-5.- Variación de potencial (a) y concentración total de manganeso (b) con respecto al tiempo, a diferentes presiones parciales de ozono. ( $[H_2SO_4]$  1 M; 25 °C). A) 0.0077; B) 0.0089; C) 0.01145; D) 0.0138; E) 0.0174 atm.

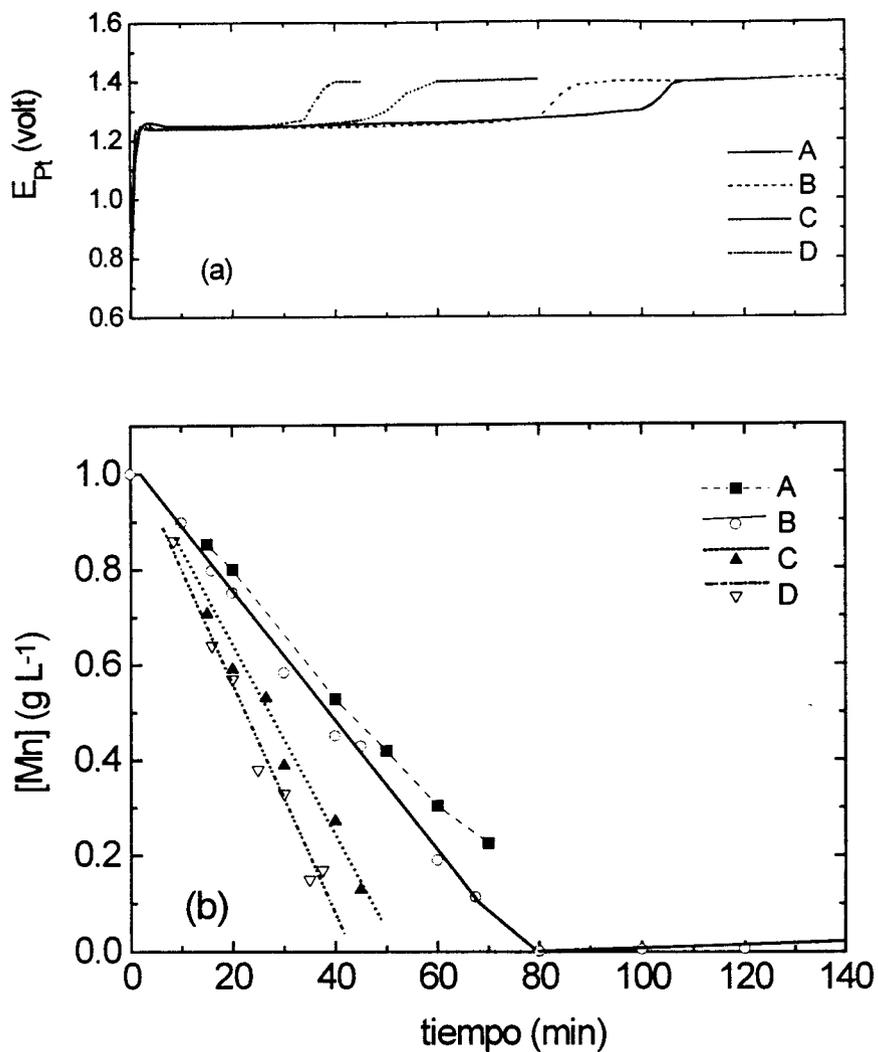


Figura 2.3-6.- Variación de potencial (a) y concentración total de manganeso (b) con respecto al tiempo, a diferentes presiones parciales de ozono. ( $[H_2SO_4]$  1 M; 70 °C). A) 0.0077; B) 0.0089; C) 0.0114; D) 0.0138 atm.

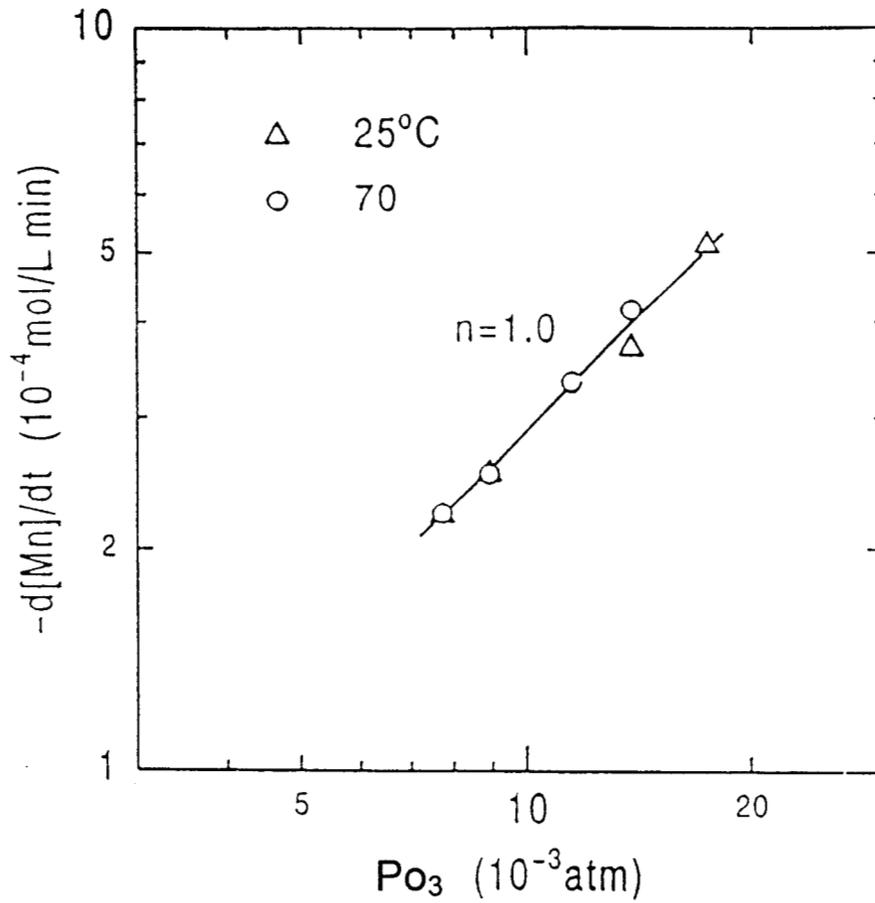


Figura 2.3-7.- Rapidez de reacción en función de la presión parcial de ozono.

#### 2.34.- Concentración de ácido sulfúrico.

Las Figuras 2.3-8 y 2.3-9 muestran la variación de la concentración de manganeso en solución respecto al tiempo de ozonización, a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico y a 25 y 70 °C. Como se puede predecir de la reacción (1.2-1), el incremento de la concentración de ácido retarda la reacción. Lo anterior se confirma en ambas figuras. En la Figura 2.3-8 el aumento de la concentración de ácido a 25 °C de 1.0 M a 2.0 M, provoca que la reacción cambie debido a la presencia de una concentración elevada de dióxido de manganeso en solución. Esto se comprueba con la coloración de la solución que pasa de incolora a un marrón rojizo. Al mismo tiempo la curva ORP, después de incrementarse rápidamente hasta 1.36 volts se mantiene constante durante cinco minutos y después se incrementa a 1.40 volts, todo esto sin que se presenten partículas en solución. Esto se lleva a cabo hasta aproximadamente 35 minutos cuando aparecen partículas sólidas en suspensión. La reacción (1.2-1) se lleva a cabo pero con mayor rapidez, sin llegar a concentraciones de manganeso tan bajas, como las alcanzadas cuando se usa una concentración 1.0 M de ácido. Cuando comienza la precipitación, la curva de ORP también se incrementa y después permanece casi constante durante aproximadamente 30 minutos que es lo que tarda la reacción (1.2-1). Algo parecido ocurre cuando la concentración de ácido se incrementa a 3.0 M, pero el tiempo de inducción se alarga hasta aproximadamente 60 minutos, la concentración final después de que concluye la reacción (2) es más alta que la anterior y la duración de la etapa de transición también aumenta. Resumiendo lo anterior, el

incremento en la concentración de ácido a 25 °C aumenta el tiempo de inducción, disminuye la etapa de la reacción (2) y alarga la etapa de transición. El resultado es el aumento en la concentración final de manganeso en solución. Se forma el  $\text{MnO}_2$  en solución durante la etapa de inducción, lo cual es evidenciado por la coloración café que adquiere la solución. Lo anterior también se presenta cuando se hacen las pruebas a 70 °C (Figura 2.3-9), con la diferencia de que los cambios son más lentos, es decir, por ejemplo para el caso del tiempo de inducción, éste se incrementa de 2 a 10, a 25 y a 45 minutos cuando la concentración de ácido se incrementa de 1.0 a 2.0, a 3.0 y a 4.0 M. La Figura 2.3-10 muestra que el tiempo de inducción se incrementa en forma exponencial respecto a la concentración de ácido a 70 °C. El incremento en el tiempo de inducción se debe a que además de que la presencia de gran cantidad de ácido causa que la reacción 1.2-1 ocurra hacia la izquierda, también provoca que los núcleos que se puedan formar sean redissueltos hasta alcanzar una concentración de  $\text{MnO}_2$  en solución que provoque la formación y estabilización de los núcleos. Los valores de potencial medidos tomados al 50 % de la reacción de oxidación se graficaron con respecto a la concentración de ácido sulfúrico (Figura 2.3-11) y se determinó que el potencial varía en forma lineal respecto a la concentración de ácido, esto mismo se observa en la Figura 1.2-4 donde la línea de estabilidad del  $\text{Mn(II)}$  y del  $\text{MnO}_2$  se incrementa linealmente respecto al incremento en la acidez. Tanto el incremento en el tiempo de inducción como la reacción (1.2-1) sugieren que una mayor concentración de ácido, requiere una mayor cantidad de ozono, para iniciar la reacción de oxidación de  $\text{Mn(II)}$ .

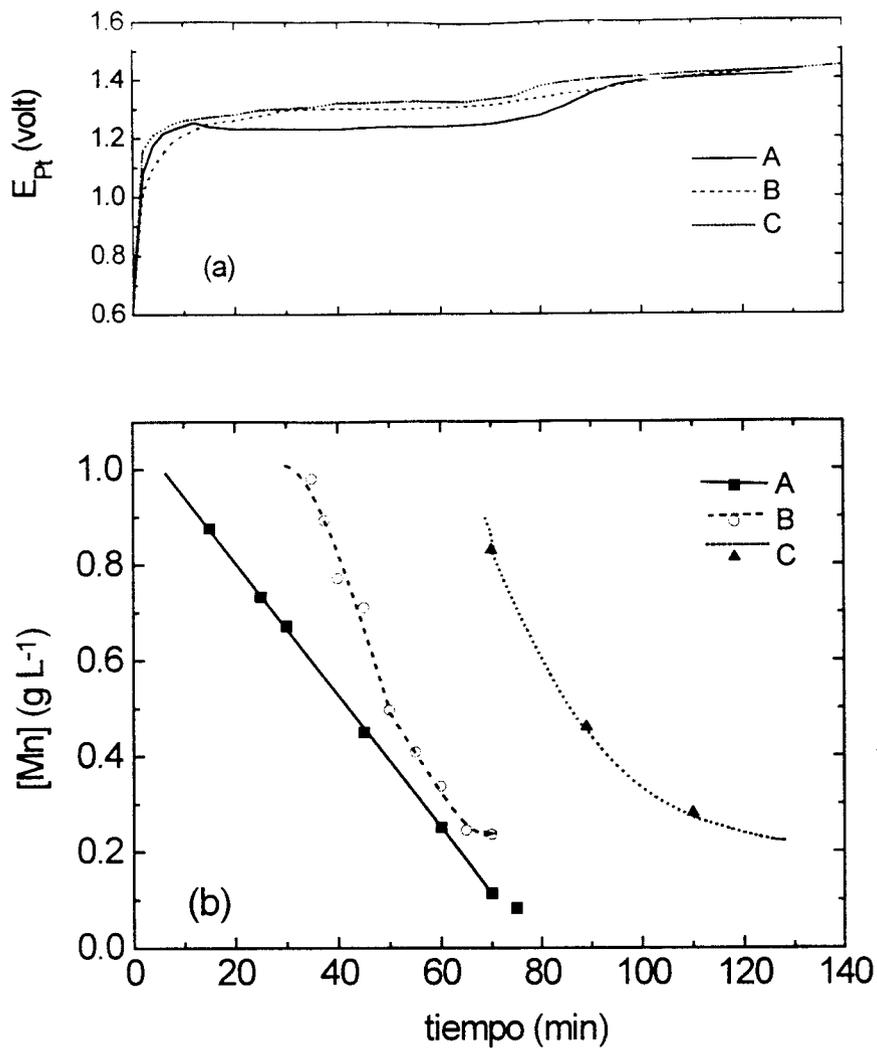


Figura 2.3-8.- Variación de potencial (a) y concentración total de manganeso (b) con respecto al tiempo, a diferentes concentraciones de ácido. ( $P_{O_3}$  0.0089 atm; 25 °C). A) 1.0; B) 2.0; C) 3.0 M.

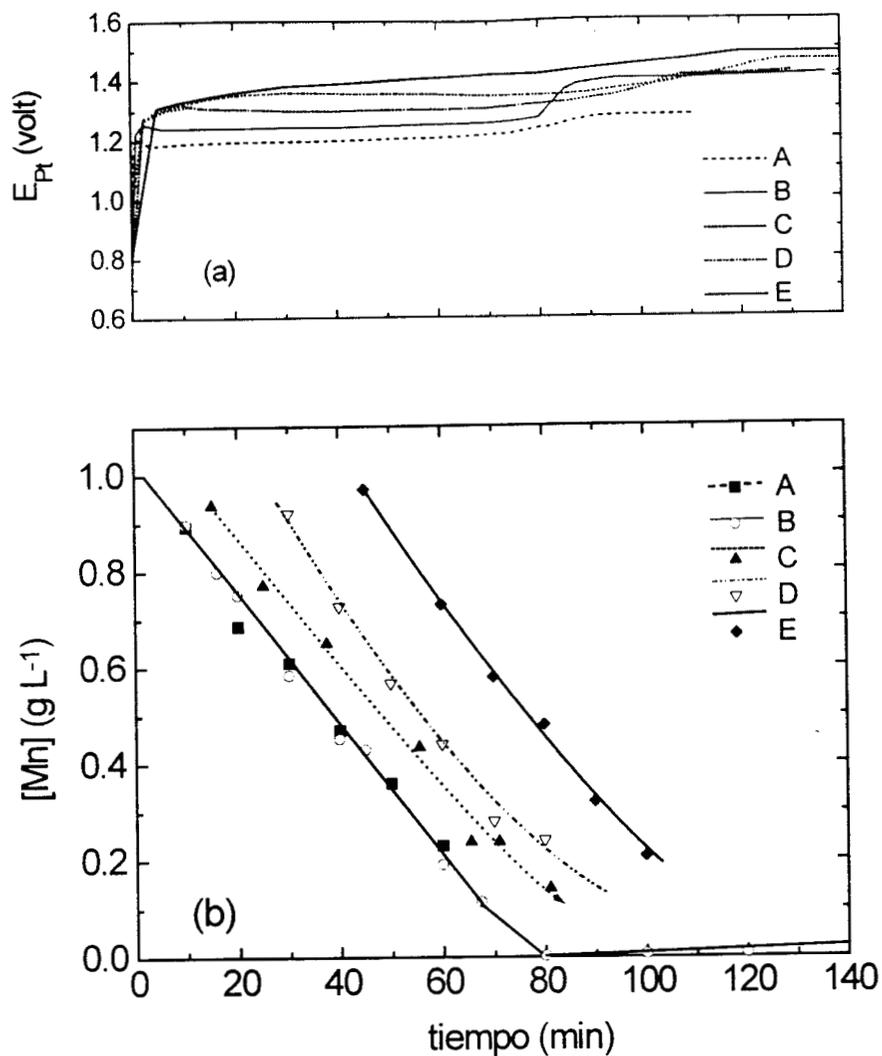


Figura 2.3-9.- Variación de potencial (a) y concentración total de manganeso (b) con respecto al tiempo, a diferentes concentraciones de ácido. ( $P_{O_3}$  0.0089 atm; 70 °C). A) 0.5; B) 1.0; C) 2.0; D) 3.0; E) 4.0 M.

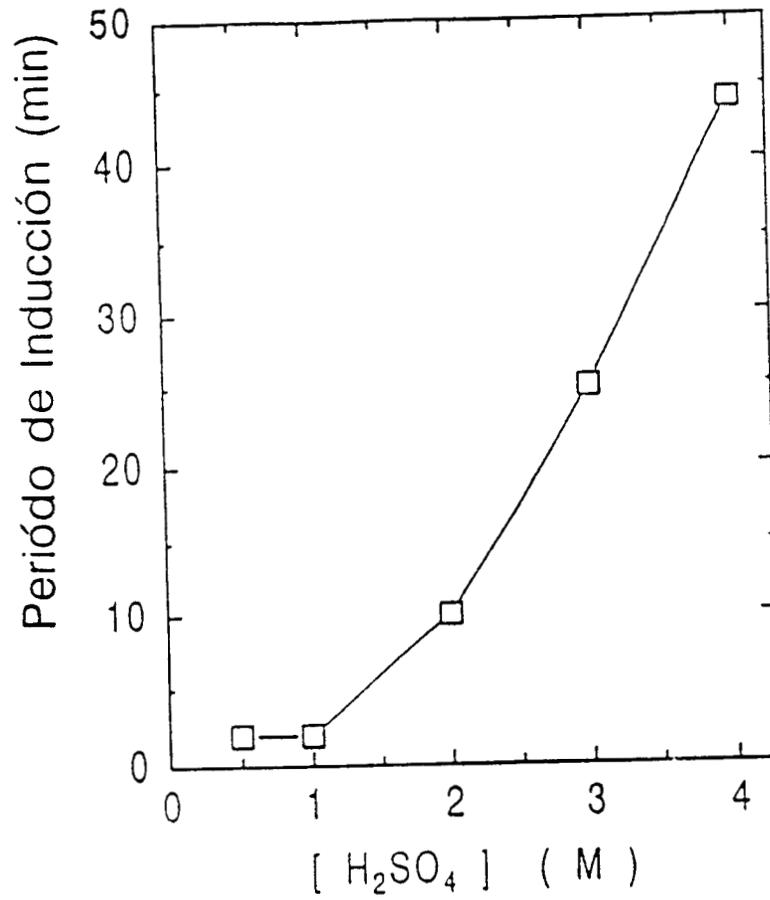


Figura 2.3-10.- Efecto de la concentración de ácido sobre el tiempo de inducción. ( $P_{O_3}$  0.0089 atm; 70 °C).

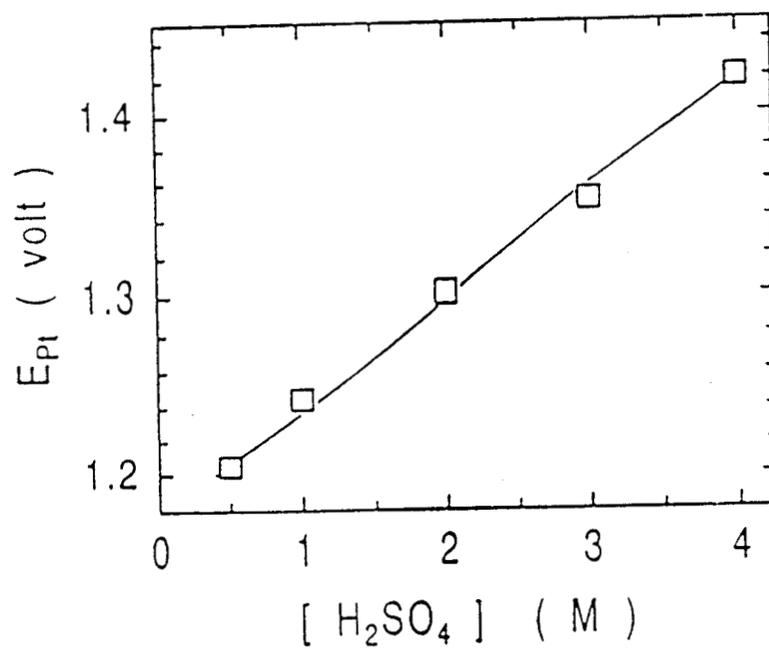


Figura 2.3-11.- Variación del potencial respecto a la concentración de ácido. ( $P_{O_2}$  0.0089 atm; 70 °C).

### 2.35.- Temperatura.

Se estudió el efecto de la temperatura sobre la concentración de manganeso en solución y se gráfico ésta con respecto al tiempo de ozonización (Figura 2.3-12) a una concentración 1.0 M de ácido. Como se puede observar, la temperatura no acelera significativamente la reacción de oxidación debido a que el potencial casi no es afectado por la temperatura. Sin embargo cuando se usa una concentración de ácido 2.0 M (Figura 2.3-13), el tiempo de inducción se reduce significativamente de aproximadamente 35 a 5 minutos, con el aumento de temperatura de 25 a 50 °C. Un incremento de temperatura arriba de 50 °C, ya no promueve significativamente la reacción de oxidación. La reducción en el tiempo de inducción por efecto de la temperatura y la desaparición del color café de la solución indican que la temperatura promueve la reacción de  $MnO_2$  en solución a  $MnO_2$  sólido. Entonces, la temperatura no afecta el potencial al cual se lleva a cabo la reacción, pero acelera la cinética de la reacción a concentración de ácido 2 M, debido a la movilidad de los iones, a la eliminación de especies intermedias que pudieran existir o a que la temperatura proporciona la energía necesaria para que se puedan formar los núcleos.

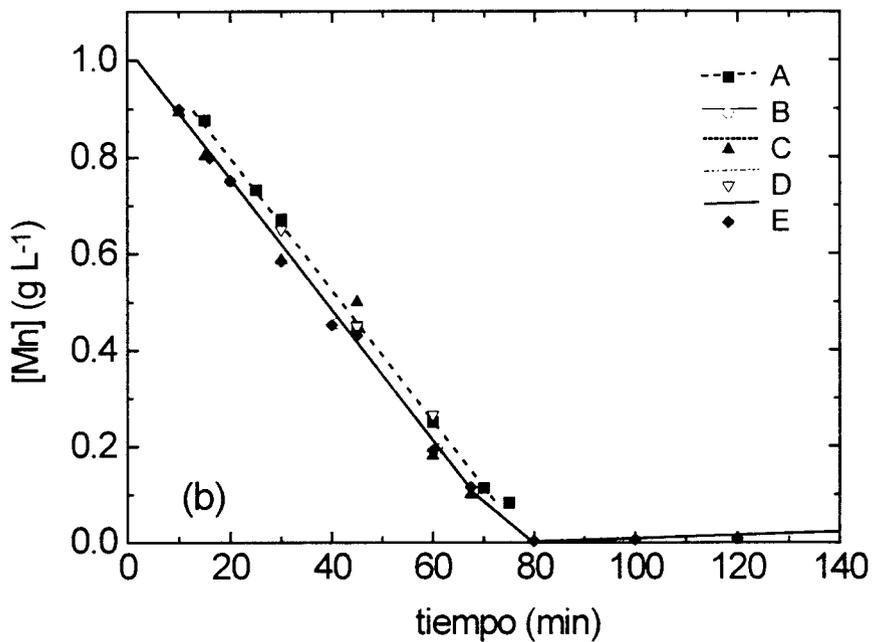


Figura 2.3-12.- Variación de la concentración total de manganeso con respecto al tiempo, a diferentes temperaturas. ( $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  1 M;  $\text{Po}_3$  0.0089 atm). A) 25; B) 40; C) 50; D) 60; E) 70 °C.

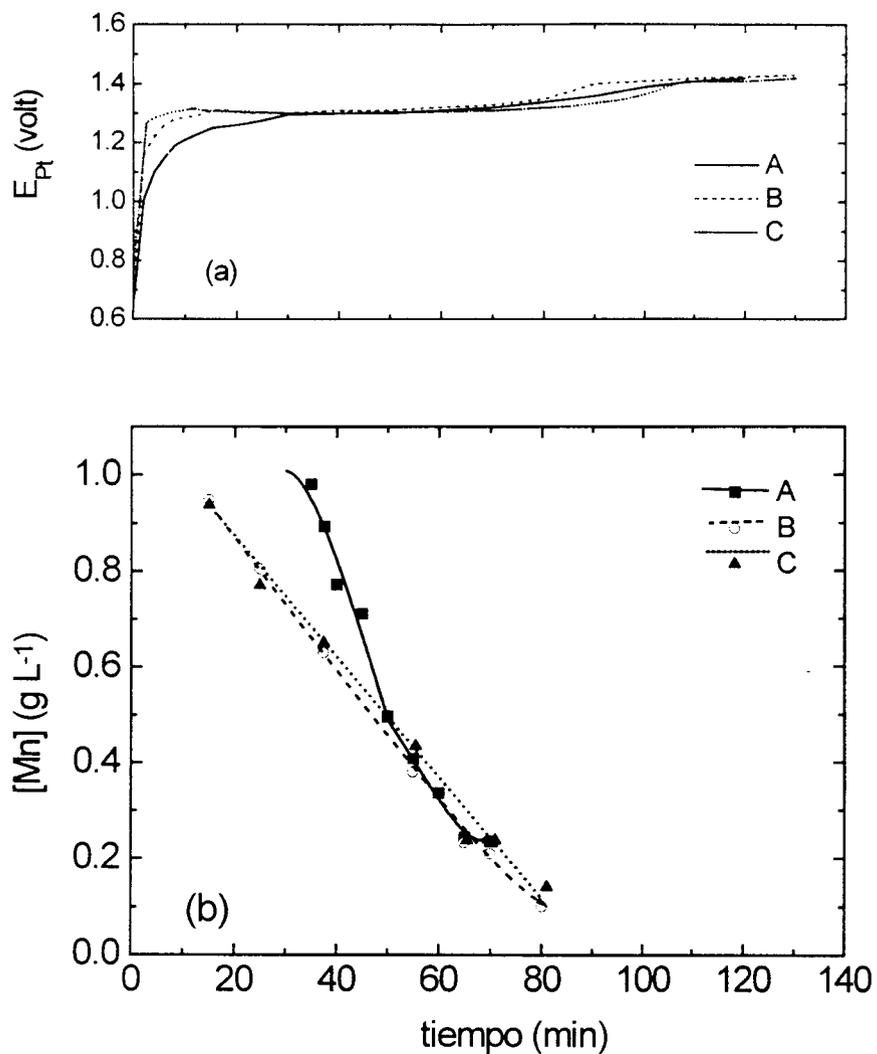


Figura 2.3-13.- Variación de potencial (a) y concentración total de manganeso (b) con respecto al tiempo, a diferentes temperaturas. ( $[H_2SO_4]$  2 M;  $Po_3$  0.0089 atm). A) 25; B) 50; C) 70 °C.

### 2.36.- Presencia de Semillas.

Se efectuaron dos corridas experimentales con el fin de producir semillas. Se llevo a cabo una corrida empleando una concentración de ácido 3.0 M y otra 4.0 M. Las semillas producidas fueron empleadas en experimentos desarrollados en las mismas condiciones de formación que las semillas. Las semillas se adicionaron al reactor e inmediatamente después se inyectó la mezcla de oxígeno y ozono. Como se puede observar en la Figura 2.3-14, al utilizar las semillas la reacción procede a una velocidad de reacción constante, pero no se observó una diferencia notable con respecto a cuando no se adicionaron semillas.

Nishimura y colaboradores<sup>(6)</sup> trabajaron soluciones de manganeso a pH 3, donde se observa que las semillas no tienen efecto sobre la velocidad de reacción, pero a este pH no se tiene tiempo de inducción, mientras que en su trabajo sobre cobalto<sup>(38)</sup> se observa que a pH 3, la adición de semillas reduce el tiempo de inducción de cuarenta a cinco minutos. De lo anterior se obtiene que la adición de semillas afecta principalmente el tiempo de inducción. Por lo tanto en el presente trabajo las condiciones de acidez son muy altas las cuales modifican las características superficiales de las semillas e impiden el crecimiento de las mismas. También puede ocurrir que la velocidad de nucleación es mucho mayor que la velocidad de crecimiento de los núcleos.

### 2.37.- Presencia de Zn.

Nishimura <sup>(8)</sup> y Havivatong<sup>(78)</sup> reportaron que los precipitados de OMD obtenidos en presencia de zinc eran modificados en su estructura y en sus propiedades de descarga eléctrica, pero en el presente trabajo se obtuvo que la presencia de Zn como ZnSO<sub>4</sub> no afecta la rapidez de reacción, como se puede observar en la Figura 2.3-15, donde 50 g L<sup>-1</sup> de Zn fueron empleados.

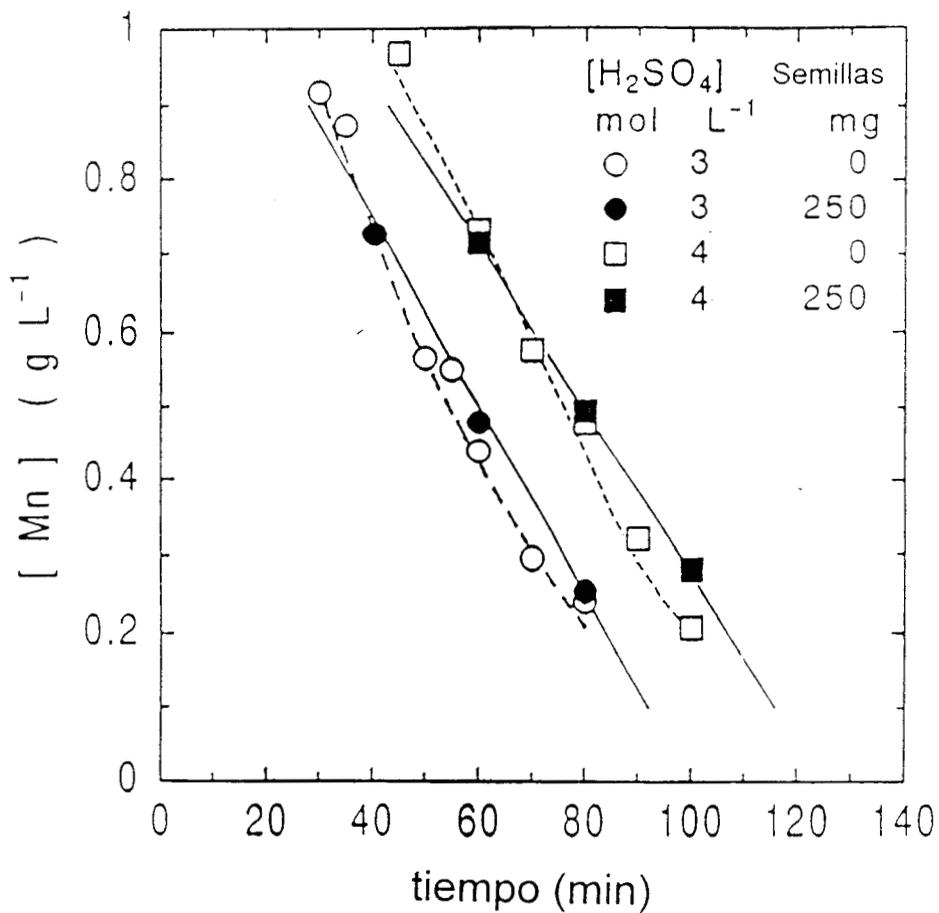


Figura 2.3-14.- Efecto de la presencia de semillas sobre la concentración de manganeso a 70 °C.

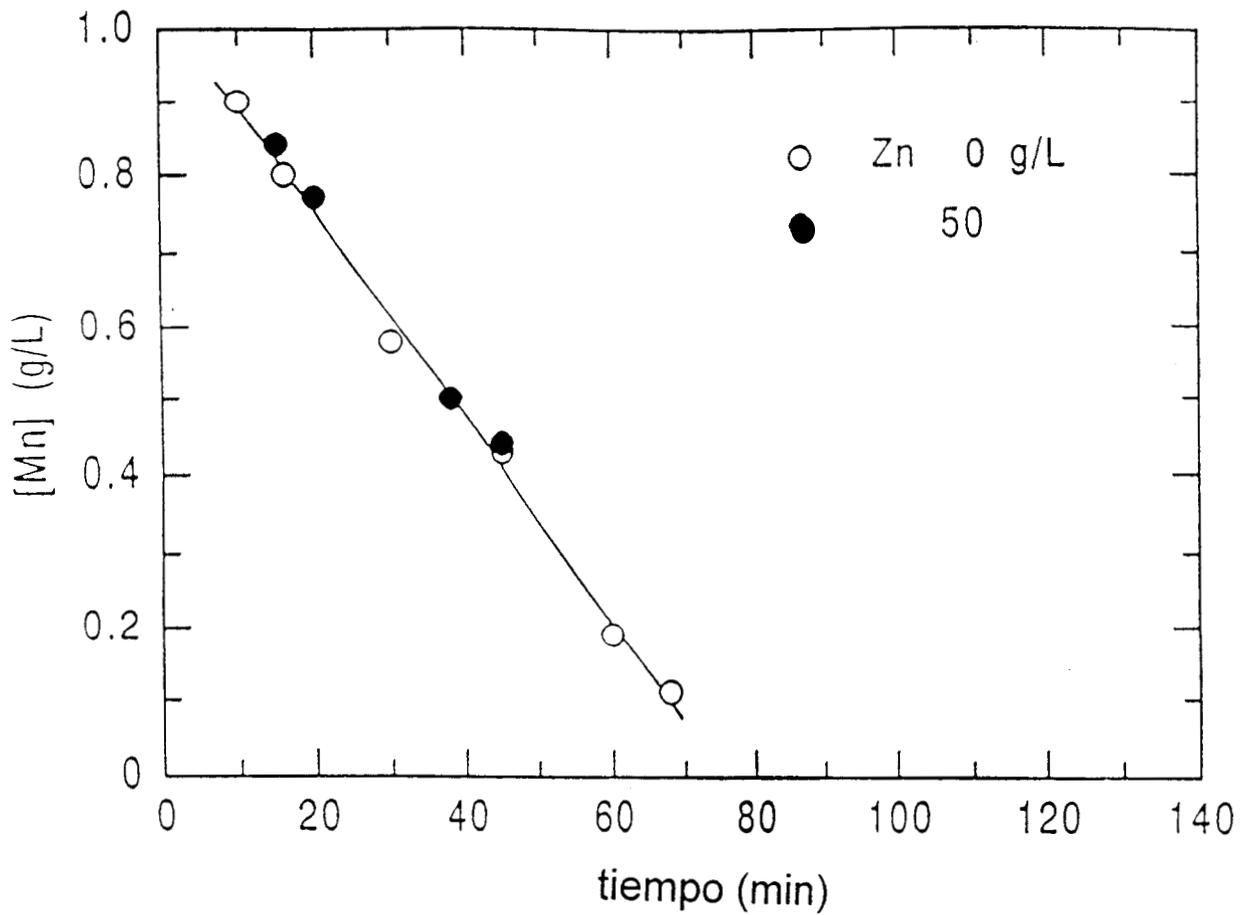


Figura 2.3-15.- Efecto de la presencia de zinc sobre la concentración de manganeso. ( $[H_2SO_4]$  1 M ;  $P_{O_3}$  0.0089 atm; 70 °C).

## 2.4.- CONCLUSIONES

El ozono es un fuerte oxidante capaz de oxidar al Mn(II) en soluciones ácidas de sulfato. La reacción de oxidación de Mn(II) ocurre de acuerdo a la reacción (2) y sigue una cinética de cero orden con respecto a la concentración de Mn(II), cuando la concentración de ácido sulfúrico es de 1.0 M. La velocidad de reacción es dependiente de los procesos difusivos cuando se emplean velocidades de agitación menores de 2000 rpm. Con respecto a la presión parcial de ozono en la mezcla gaseosa inyectada, la reacción (2) es de primer orden. Los resultados sugieren la presencia de MnO<sub>2</sub> en solución, cuando se emplean altas concentraciones de ácido a 25 °C. El incremento del período de inducción cuando se aumenta la concentración de ácido es debido a la formación del MnO<sub>2</sub> en solución. El potencial de la solución se incrementa en forma proporcional al incremento de la concentración de ácido, tal como lo predice el diagrama de acidez-potencial para manganeso. La temperatura no afecta la rapidez de reacción y ni al potencial cuando 1.0 M de ácido es empleada y a altas concentraciones de ácido, la temperatura elimina la formación de MnO<sub>2</sub> en solución, por proporcionar la energía suficiente para mantener estables los núcleos formados. La velocidad de nucleación es mayor que la velocidad de crecimiento de núcleos a altas concentraciones de ácido. La presencia de zinc en solución no afecta la rapidez de reacción. La reacción puede monitorearse por medio del potencial medido por un electrodo de platino.

## **Capítulo 3**

# **CARACTERIZACIÓN DEL DIÓXIDO DE MANGANESO PRODUCIDO POR OZONIZACIÓN (Parte 2).**

### **3.1.- OBJETIVO**

En esta parte del proyecto se llevó a cabo la producción de dióxido de manganeso a diferentes condiciones de operación durante la ozonización. Posteriormente se procedió a analizarlo para conocer su contenido de manganeso, de oxígeno, de sulfato y de agua, además de su estructura y morfología.

### 3.2.- METODOLOGÍA

#### 3.21.- Condiciones experimentales:

La producción de OMD se llevó a cabo a diferentes condiciones cambiando las siguientes variables en los intervalos indicados:

Variable	Intervalo	Unidades
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	0.25 - 3.0	M
Temperatura	10 - 80	°C

Las condiciones de acidez y temperatura se seleccionaron por que la primera tiene gran influencia sobre la velocidad de reacción, como se estudio en el capítulo anterior y la segunda aunque no afecta la velocidad de reacción a 1 M de ácido si lo hace a concentraciones mayores de 1 M. Estas condiciones son manejadas por otros autores <sup>(5,8,9)</sup> que estudiaron las características de descarga eléctrica del dióxido de manganeso.

Las condiciones que se mantuvieron constantes fueron las siguientes:

Variable	Valor	Unidades
Presión parcial de O <sub>3</sub>	$2.8 \times 10^{-2}$	atm
Flujo de O <sub>2</sub> -O <sub>3</sub>	500	mL min <sup>-1</sup>
Agitación	2000	rpm

La agitación se bajo a 2000 rpm con el fin de tener un mejor control durante la experimentación, aunque con esto se tiene un mayor periodo de inducción, esto se abate por el incremento de la presión parcial de ozono.

### 3.22.- Análisis del precipitado.

Las muestras de OMD precipitado fueron analizadas por manganeso (titulación con EDTA), dióxido de manganeso (titulación potenciométrica con  $\text{KmnO}_4$ ) y sulfato (método de bario). Se calculó la relación molar de O/Mn. Empleando el método Karl-Fisher se determinó el agua contenida en las muestras a diferentes temperaturas. Los precipitados se estudiaron por difracción de rayos X. Se observaron en el microscopio electrónico de barrido. Se determinó el área superficial a partir de la ecuación Brunauer, Emmett y Teller (BET) aplicada a los datos de fisisorción de nitrógeno.

### 3.23.- Procedimiento experimental.

Se agregaron 400 mL de solución de Mn(II) con concentración de  $5 \text{ g L}^{-1}$  y a una concentración fija de ácido sulfúrico, a un reactor de 500 mL, posteriormente se procedió como se describió en la sección 2.233. Al terminar la prueba el precipitado de OMD se filtró y se lavó con 500 ml de agua destilada, se secó al vacío durante 12 horas a temperatura ambiente y se guardó en un desecador. El ozono se produjo como se describe en la sección 2.231.

### 3.24.- Análisis de manganeso en las muestras de OMD.

La disolución de la muestra de OMD se llevó a cabo en una solución de HCL, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ácido ascórbico y H<sub>2</sub>O (0.9 M de HCl, 4.5 %vol. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 0.015 M de ácido ascórbico) y manteniéndola en ebullición hasta la total disolución de la muestra. Una vez disuelta la solución se dejó enfriar y se analizó por titulación con EDTA, como se describe en la sección 2.234.

### 3.25.- Análisis de MnO<sub>2</sub>.

En un matraz Erlenmeyer de 300 mL se depositan 0.2 g de OMD y se le adicionan 50 mL de una solución 0.05M de oxalato de sodio y 20% de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se calienta hasta la completa disolución, se diluye hasta 200 mL, se calienta a 60 °C y se lleva a cabo la titulación potenciométrica empleando un electrodo de Ag/AgCl empleando como solución titulante KmnO<sub>4</sub>(0.1N), El punto final de la titulación se identifica cuando se lleva cabo un gran aumento en el potencial, debido a la adición de una gota de titulante. Este volumen se denominara como "B". Por otro lado se toman 50 mL de solución de oxalato con ácido sulfúrico y se titulan con KmnO<sub>4</sub>, hasta que el color de la solución vire de incoloro a color rosa y se mantenga estable. Este volumen se guarda como el volumen "A". El % de MnO<sub>2</sub> se calcula como sigue:

$$\%MnO_2 = \frac{\left(\frac{50}{15}A - B\right)N_{KMnO_4} 4.347}{W_{muestra}} \quad \text{-----}(3.2-1)$$

### 3.26.- Determinación de sulfatos.

Depositar 1.0 g de OMD en un vaso de precipitados de 500 mL, adicionarle 4 mL de HCl concentrado, 1 mL de agua oxigenada (30%), 300 mL de agua desionizada y 0.1 g de ácido ascórbico. Se calienta a ebullición hasta la completa disolución. Después adicionar 2 g de BaCl<sub>2</sub> y continuar calentando (a 60 °C) durante 12 horas. Se filtra la solución y se lava el precipitado hasta la eliminación de cloruros. Depositar el papel filtro con el precipitado en un crisol de porcelana de peso conocido, calentarlo a 400 °C durante 10 minutos y calcinarlo a 800 °C durante 2 horas en una mufla. Después de sacarlo de la mufla poner el crisol en un desecador para que se enfríe y posteriormente pesarlo. Se descuenta el peso del crisol, el peso de las cenizas de papel y se calcula el sulfato.

$$\%sulfatos = \frac{0.415w_{BaSO_4} 100}{W_{OMD}} \quad \text{-----}(3.2-2)$$

### 3.27.- Análisis de agua.

El agua contenida en el OMD se determino por medio del método Karl-Fisher, el agua contenida en la OMD es liberada por acción de la temperatura, el agua se absorbe en un liquido que puede ser perclorato de magnesio y entonces el liquido se titula con la solución de Karl-Fisher que es yodo, piridina y dióxido de azufre en proporción 1:3:10 disuelto en metanol anhidro. El final de la reacción es cuando la solución vira a color café.

### 3.28.- Análisis por difracción de rayos X

Se llevó a cabo este análisis en un difractómetro de rayos X (R-X) marca Siemens Modelo D 500 con base de datos integrados a la computadora usando radiación Cu-K $\alpha$ . Una muestra de 0.5 g fue montada en un portamuestras de vidrio que se colocó en la cámara de R-X, el patrón de difracción se midió de 10 a 70 grados. El difractograma fue impreso y analizado con ayuda de los datos para dióxido de manganeso reportados en la literatura <sup>(23)</sup> y los contenidos en la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) de la computadora.

### 3.29.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Cada una de las muestras observadas en el SEM, fueron primeramente puestas en suspensión en acetona. Con el fin de disgregarlas completamente, la suspensión fue puesta en un vibrador ultrasónico durante 15 minutos. Se tomó una gota muy fina de la suspensión y se depositó sobre una base de carbono adherido a un portamuestras de aluminio. Una vez evaporada la acetona, las muestras fueron puestas en el evaporador o sputtering marca BALTEC modelo SCD 050 para recubrirlas con una capa de oro, durante 150 segundos, con una corriente de 40 mA y al alto vacío. Posteriormente las muestras se pusieron en la cámara de alto vacío del SEM (marca ZEISS modelo DSM 940 A, con digitalizador de imagen y cámara Polaroid incluidos), donde se observaron. El voltaje que se empleo fue de 20 Kv.

### 3.30.- Área Superficial (AS)

Esta propiedad fue obtenida por fisisorción de nitrógeno en un equipo marca Quantachrome modelo Autosorb-1 con computadora integrada, de acuerdo al siguiente procedimiento: Aproximadamente 150 mg de muestra fueron depositados en un portamuestras o celda de vidrio de peso conocido, que se llevó al equipo autosorb, en el cual primeramente se le realizó una degasificación al vacío, a una temperatura de 250 °C y tiempo que depende de la muestra. El tiempo utilizado fue el necesario para alcanzar el alto vacío y mantenerlo durante 3 horas. Al terminar la degasificación, se pesó la celda y fue colocada en el sector del Autosorb para medir el AS. Primeramente, se realizó el vacío y posteriormente se inyectó nitrógeno que es el adsorbente y por lo tanto el medio de medición. Esta se realizó por medio de variación de presión y volumen de nitrógeno. El AS se mide por medio del método BET.

### 3.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.31.- Análisis Químico.

La tabla 3.3-1, muestra los resultados de los análisis químicos de las muestras de dióxido de manganeso producidas por ozonización, para diferentes temperaturas y diferentes concentraciones de ácido. También se muestran los análisis de dos muestras estándares de dióxido de manganeso. La cantidad de manganeso total en las muestras aumenta (de 52.86 a 58.80 %) con respecto al incremento de la temperatura, mientras que en las muestras producidas a diferente acidez, la cantidad de manganeso disminuye (de 56.41 a 51.34 %) al incrementarse la acidez de la solución. Con respecto a la cantidad de sulfato contenida en las partículas se encontró que ésta depende significativamente (de 1.54 a 2.04 %) de la variación de la temperatura, pero con el incremento de la acidez la cantidad de sulfato aumenta (de 1.03 a 3.84). Esto podría significar que la presencia de mayor cantidad de sulfato en la solución provoca una mayor retención de la misma por la partícula y que la temperatura no afecta el atrapamiento del sulfato. Las muestras de los estándares presentan un mayor contenido de manganeso que las muestra producidas por ozonización.

Tabla 3.3-1- Análisis químicos de las muestras de OMD producido a diferentes temperaturas y concentraciones de ácido.

Condiciones de ozonización		Composición			
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> M	Temp. °C	Mn %	MnO <sub>2</sub> %	X en MnO <sub>x</sub>	SO <sub>4</sub> %
1.0	10	52.86	81.73	1.977	1.70
1.0	25	54.07	83.47	1.975	2.04
1.0	40	56.15	87.23	1.982	1.59
1.0	60	58.05	90.46	1.984	1.54
1.0	70	58.63	91.04	1.982	1.75
1.0	80	58.80	91.28	1.981	1.71
0.25	25	56.41	87.07	1.975	1.03
0.50	25	55.76	86.01	1.975	1.33
1.5	25	52.49	81.61	1.982	2.10
2.0	25	52.09	80.55	1.987	2.84
3.0	25	51.34	80.02	1.985	3.84
EMD (IC No 2)		59.72	91.65	1.970	
CMD (IC No 5)		61.23	91.57	1.945	

EMD IC No 2: International Common Electrolytic Manganese Dioxide No 2. Estándar internacional producido por la Asociación Internacional de Baterías.

### 3.32.- Contenido de agua.

En la tabla 3.3-2 se encuentran los resultados obtenidos del análisis del contenido de agua. Estos resultados se reportan para diferentes temperaturas de calentamiento de las muestras. A 100 °C se elimina la humedad de las muestras y a temperaturas más elevadas se obtiene el agua combinada, que en el presente estudio se dividió en agua combinada eliminada entre 100 y 200 °C y entre 200 y 300 °C. La última clase no presentó una variación significativa de agua con respecto a todas las muestras estudiada, lo cual pudo deberse a la escasa cantidad presente. En cambio el contenido de agua tanto de humedad, como la eliminada entre 100 y 200 °C presentan una variación similar pero inversamente proporcional al contenido de manganeso en las muestras. Mientras que el contenido de manganeso aumentó en 5.94 unidades porcentuales con respecto a la temperatura de ozonización, el contenido de agua total disminuyó 6.76 unidades. Con respecto a la concentración de ácido, el contenido de manganeso disminuyó en 5.07 unidades y el contenido de agua total se incrementó en 4.45 unidades. Por lo tanto con la manipulación de las variables de ozonización, es posible controlar el contenido de agua y por ende el contenido de manganeso en las muestras de dióxido de manganeso.

Tabla 3.3-2.- Agua evaporada por calentamiento de las muestras de OMD producido a diferentes condiciones de ozonización.

Condiciones de ozonización		Agua (%) *		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> M	Temp. °C	100 °C	100-200 °C	200-300 °C
1.0	10	6.99	5.49	1.33
1.0	25	12.39	5.38	1.12
1.0	40	7.77	2.21	1.40
1.0	60	5.00	2.25	1.21
1.0	70	3.37	2.22	1.16
1.0	80	3.41	2.31	1.12
0.25	25	4.50	3.72	1.23
0.50	25	4.85	4.09	1.27
1.5	25	6.41	5.31	1.44
2.0	25	6.35	6.28	1.53
3.0	25	5.61	7.06	1.30

\* Referido al peso inicial de la muestra.

### 3.33.- Análisis por difracción de rayos X.

En la Figura 3.3-1 se presentan los difractogramas obtenidos para las muestras producidas a diferentes temperaturas de ozonización, de donde se identifica la fase gama del dióxido de manganeso en las muestras producidas entre 10 y 70 °C son dióxido de manganeso gama, por otro lado la muestra producida a 80 °C contiene además la fase alfa del mismo óxido. En las muestras de 10 a 70 °C la definición de los picos mejora progresivamente, lo que indica que a menores temperaturas las muestras tienden a tener una estructura mejor definida. La Figura 3.3-2 muestra los difractogramas de las muestras preparadas a diferentes concentraciones de ácido. Para este caso en todas las muestras se identifica la fase gama del dióxido de manganeso, pero al aumentar la concentración de ácido las muestras tienden a volverse más amorfas. Esto se detecta por la disminución en la intensidad de los picos y la falta de definición. Lo último coincide con la variación del contenido de agua, por lo tanto un mayor contenido de agua combinada en las muestras induce un mayor desorden en las mismas. Los difractogramas para las muestras de OMD, EMD y CMD (Figura 3.3-3) presentan en el siguiente orden, una mayor definición e intensidad y por lo tanto una mayor cristalinidad  $EMD > CMD > OMD$ . Los dos primeros dióxidos de manganeso corresponden a la fase gama y el tercero tiende a la fase beta.

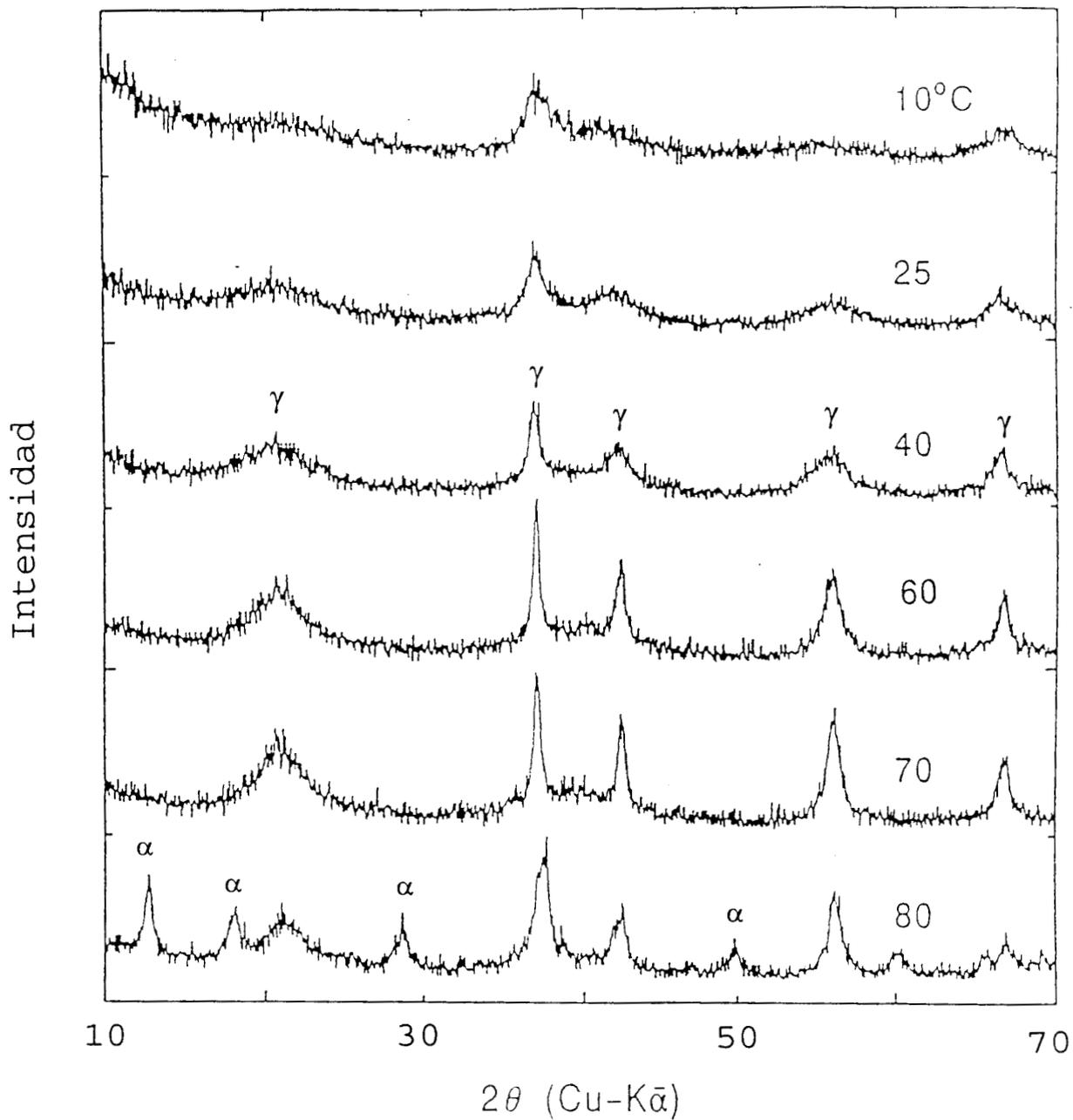


Figura 3.3-1.- Difractogramas de rayos X para muestras de OMD producidos a diferentes temperaturas y 1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

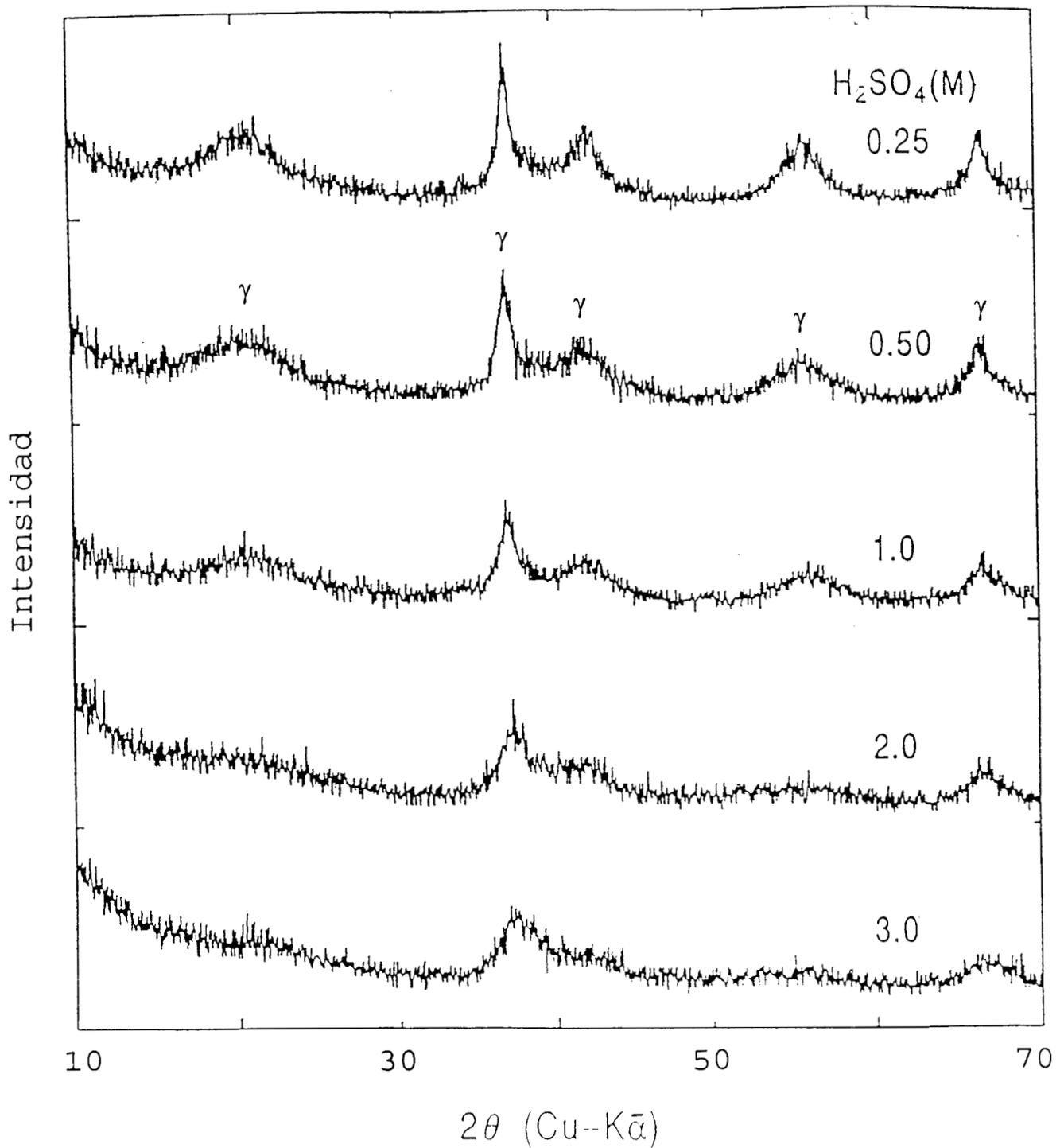


Figura 3.3-2.- Difractogramas de rayos X para muestras de OMD producidos a diferentes concentraciones de ácido y a 25 °C.

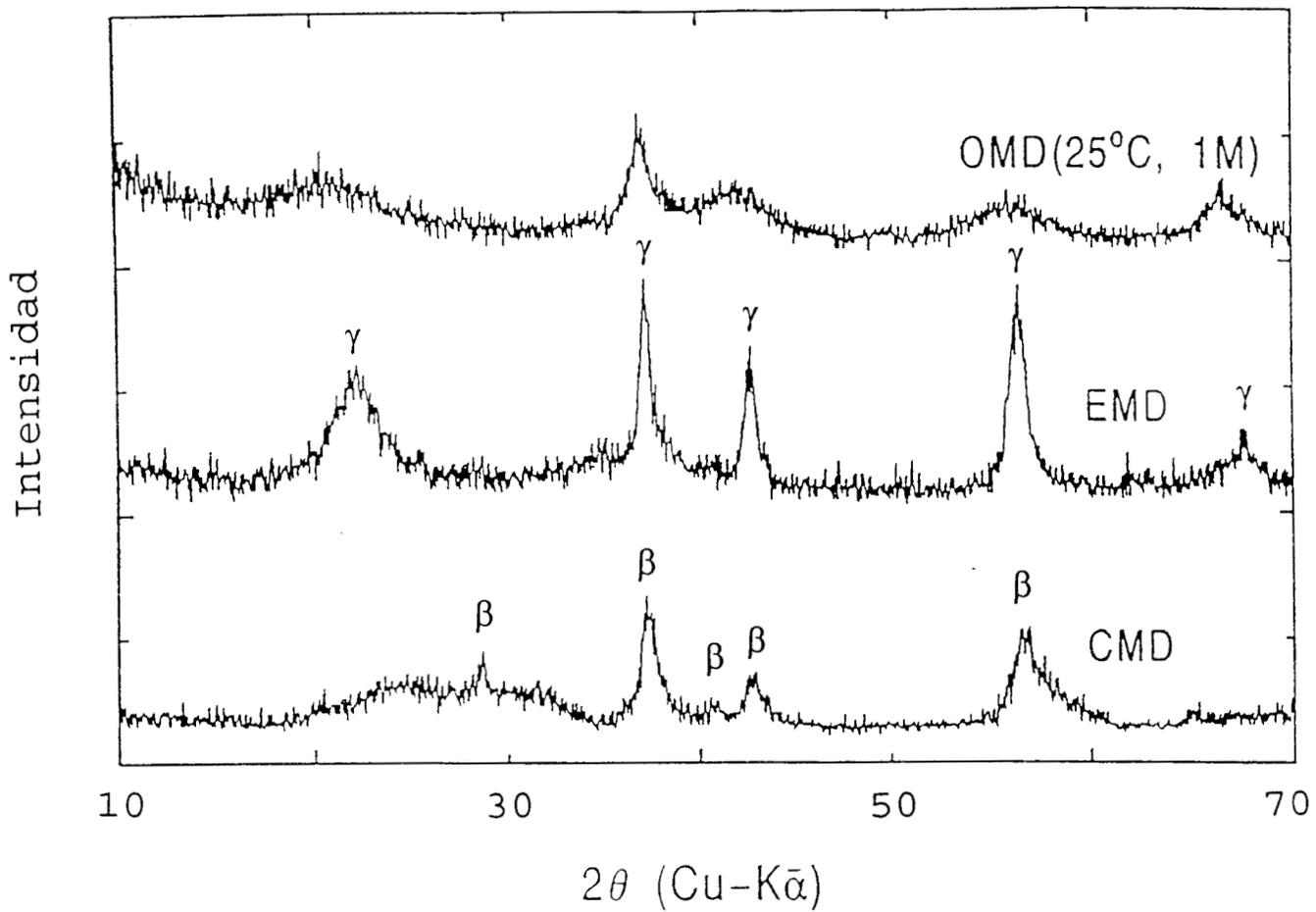


Figura 3.3-3.- Difractogramas de rayos X para diferentes tipos de dióxido de manganeso

### 3.34.- Microfotografías de Microscopía Electrónica de Barrido.

Las microfotografías (a) de la Figura 3.3-4 muestran que los precipitados tienen una superficie sumamente rugosa, lo cuál es debido a que el crecimiento de grano puede ser del tipo dendrítico. Las microfotografías (b), (c) y (d) muestran que las superficies de los granos tienen pocas imperfecciones mientras que la microfotografía (e) presenta picos mucho más definidos que los de la primera microfotografía, por lo que también el crecimiento de grano es del tipo dendrítico. La microfotografía (a) coincide con la s obtenidas por Nishimura y colaboradores<sup>(7)</sup> mientras que la microfotografía (e) coincide con la obtenida por Hanvivatvong<sup>(5)</sup>. Lo anterior indica que los granos presentados en las microfotografías (a) y (e) se produjeron a condiciones donde el crecimiento de grano se favorece y compite en mayor grado con la velocidad de nucleación mientras que en los otros pueden ocurrir dos cosas, uno que la velocidad de nucleación es mucho mayor que la velocidad de crecimiento de grano y por lo tanto no se alcanza a desarrollar las dendritas y dos que los núcleos sufran una disolución superficial causada por la alta acidez, por lo que impediría el desarrollo de las dendritas.

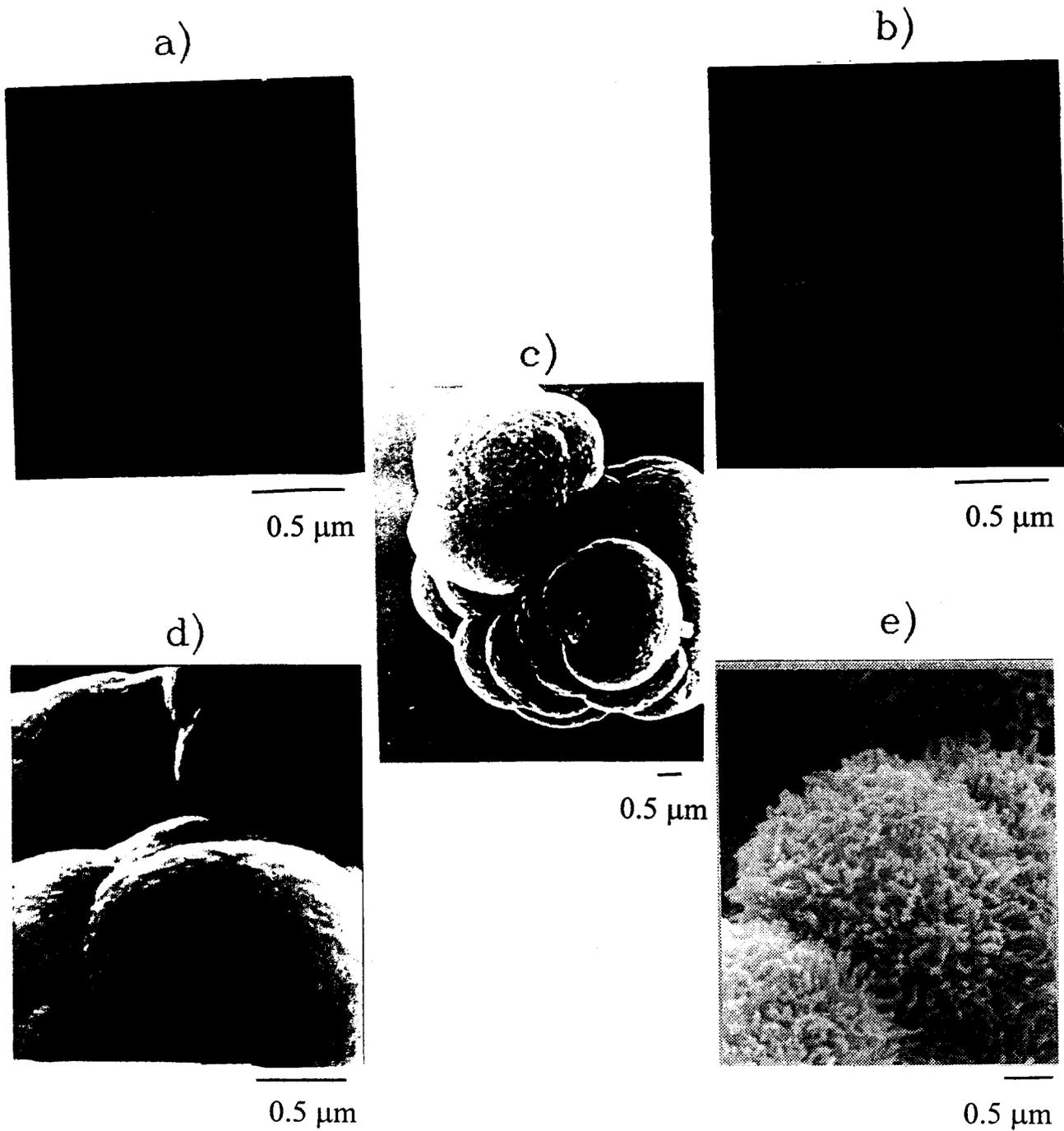


Figura 3.3-4.- Fotografías tomadas en el SEM para diferentes muestras de OMD (M; °C). a) 0.5; 25, b) 2.0; 25, c) 1.0; 25, d) 1.0; 10, e) 1.0; 60.

### 3.35.- Área superficial.

Los valores del área superficial evaluada a partir de la ecuación Brunauer, Emmett y Teller (BET) aplicada a los datos de fisisorción de nitrógeno, para muestras producidas a diferentes temperaturas se resumen en la Figura 3.3-5. En ésta figura se observa que el área superficial decae casi en forma lineal con respecto a la temperatura de ozonización. Los resultados concuerdan con datos obtenidos en la literatura<sup>(66)</sup> para otros tipos de dióxidos producidos de diferente forma, en los que el área superficial del dióxido producidos a baja temperatura es menor respecto a los producidos a alta temperatura. Esto quiere decir que a mayor temperatura el crecimiento de grano se favorece y por lo tanto se forman menos núcleos y al bajar la acidez se logra un efecto similar pero con menor efecto en el tamaño de grano.

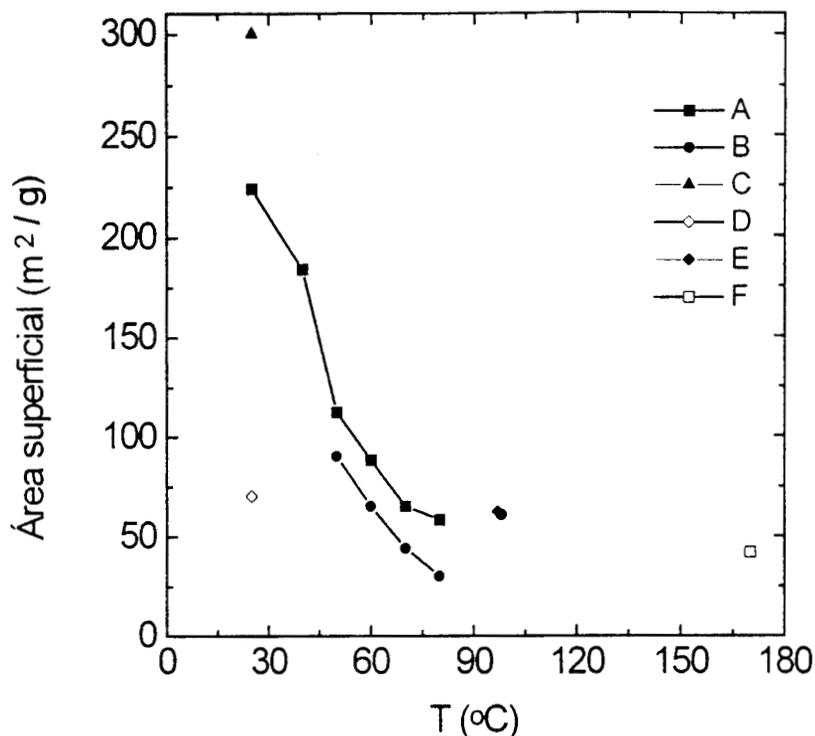


Figura 3.3-5.- Área superficial BET de partículas de MnO<sub>2</sub>; A) Fase  $\gamma$ , preparado por ozonización 1 M de ácido. B) igual que (A) pero 0.5 M de ácido; C) fase  $\delta$ , producido por la adición de HCl a una solución en exceso de  $\text{KmnO}_4^{(66)}$ ; D) Fase  $\delta$ , producido igual que (C), pero deficiente en  $\text{KmnO}_4^{(66)}$ ; E) Fase  $\beta^{(13)}$ , preparado por electro-depositación densidad de corriente 1.74 Amp/dm<sup>2</sup>; F) Fase  $\alpha$ , preparado en autoclave con una solución de  $\text{NH}_4\text{Cl}^{(13)}$ .

### 3.4.- CONCLUSIONES

Las muestras producidas a alta temperatura y baja acidez tienen las siguientes cualidades baja cantidad de agua combinada, mayor definición estructural, presentan crecimiento dendrítico y baja área superficial, mientras que las muestras producidas a alta acidez y baja temperatura presentan alta cantidad de agua combinada, estructura casi amorfa, la superficie presenta pocas irregularidades y altas áreas superficiales. Por lo tanto alta temperatura y baja acidez proporcionan las condiciones apropiadas para el crecimiento de grano, para que la velocidad de crecimiento compita más con la velocidad de nucleación y para que la formación de la estructura no necesite de gran cantidad de agua. Bajas temperaturas y alta acidez son las condiciones apropiadas para provocar que la velocidad de nucleación tenga mayor ventaja respecto a la velocidad de crecimiento de grano y para que la formación de la estructura necesite de agua para su formación.

De acuerdo a los datos obtenidos es posible estudiar el intercambio iónico con las muestras producidas entre 0.5 y 3 M de ácido y entre 25 y 70 °C, pero se debe tener en cuenta que las muestras producidas arriba de 60 °C tienen una superficie dendrítica igual que las producidas a 0.5 M de ácido y que el área superficial disminuye en forma lineal respecto a la temperatura de producción. Estructuralmente casi todas las muestras son  $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$ . Todas las muestras contienen agua combinada que varía en cantidad dependiendo de las condiciones de producción.

## Capítulo 4

### **CARACTERÍSTICAS DE INTERCAMBIO IÓNICO DEL OMD CON Cd Y K Y SU RELACIÓN CON LAS VARIABLES DE OZONIZACIÓN (Parte 3).**

#### **4.1.- OBJETIVO**

Las partículas que se forman a partir de soluciones acuosas, normalmente, contienen agua combinada y como ya se estudio en la sección 3.32 el OMD también la contiene. La cantidad de agua combinada se empleó para relacionar las condiciones en la ozonización con el intercambio iónico. Se determinó el intercambio iónico por Cd de los óxidos producidos en diferentes condiciones. Se observó si se modificaba la superficie y la estructura de las partículas.

## 4.2.- METODOLOGÍA

### 4.21.- Condiciones experimentales.

Las siguientes variables se estudiaron en la actual experimentación:

Variable	Intervalo	Unidades
[Cd] <sub>0</sub>	0.58 - 2.30 1.0	10 <sup>-3</sup> M M
T de ozonización	10 - 80	°C
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] de ozonización	0.5-3.0	M
pH	3 - 8	

Tres tipos de dióxido de manganeso se emplearon cuando se realizó la experimentación a diferentes valores de pH, a saber OMD, EMD y CMD. El EMD y CMD son estándares internacionales. Se determinó el tiempo de equilibrio experimentalmente y posteriormente se fijó en las experimentaciones posteriores. Se utilizó una velocidad de agitación en todas las pruebas de 500 rpm y 0.10 g de dióxido de manganeso en cada experimento.

La concentración de cadmio fue seleccionada en base a los resultados obtenidos por Guy y colaboradores<sup>(14)</sup>, que reportan que el dióxido de manganeso puede intercambiar como máximo 0.00011 moles de cadmio por 0.1 g de MnO<sub>2</sub> a pH 5 y 25 °C. Entonces el límite inferior seleccionado es 5.3 veces mayor que el reportado por Guy y el límite superior es 21 veces mayor, lo cuál fue suficiente para probar el OMD. Los valores de

temperaturas y acidez son en base a la caracterización que se hizo en el capítulo 3. En el caso del pH se trato de emplear toda la escala de pH como lo hicieron otros autores<sup>(65,78)</sup> y porque un material que intercambie iones en toda la escala de pH se puede aplicar en varios procesos.

#### 4.22.- Materiales.

Los reactivos químicos usados en este estudio fueron de grado analítico. El reactor experimental fue de vidrio Pyrex y los recipientes para almacenar las soluciones fueron de polietileno. Las soluciones fueron hechas con agua destilada. La fuente de Cd fue  $\text{CdSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . El OMD se produjo por la oxidación de soluciones de Mn(II) con ozono, a partir de soluciones de sulfato y ácidas. Cuando no se mencionen otras condiciones el OMD usado se produjo a 25 °C y a 1.0 M de ácido sulfúrico. Las fuentes de dióxido de manganeso electrolítico y químico son estándares internacionales IC No. 20 e IC No. 5.

#### 4.23.- Procedimiento experimental.

La muestra de dióxido de manganeso se adicionó a un reactor balón o esférico de 1 L, que contenía un litro de solución 1 M de Cd (Figuras 4.2-1 y 4.2-2). El reactor esférico tenía tres entradas independientes, por una entrada se introdujo la propela para la agitación, otra se utilizó para el electrodo de Ag/AgCl y la última se empleó para introducir un tubo con diametro de salida de 0.5 mm para la adición de la solución de KOH. El pH se ajustó y se mantuvo constante durante el experimento. Se emplearon soluciones de 0.1 a 0.5 M de KOH o 0.1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  según el caso para controlar el pH. Se filtró la pulpa al finalizar la

prueba y se lavó el precipitado con agua destilada, se secó al vacío durante 12 hrs a temperatura ambiente y posteriormente se analizó la cantidad de Cd y de K en el OMD por EAA. El sólido se analizó en el difractómetro de rayos X y se observó en el microscopio electrónico de barrido para determinar posibles modificaciones estructurales y superficiales respectivamente.

#### 4.24.- Análisis en el EAA.

La disolución de la muestra de OMD se llevó a cabo en una solución de HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ácido ascórbico y H<sub>2</sub>O (0.9 M de HCl, 4.5 %vol. de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y 0.015 M de ácido ascórbico) y manteniéndola en ebullición hasta la total disolución de la muestra. Una vez disuelta la solución se dejó enfriar y se le analizó Cd usando el EAA como se indica en la sección 2.235. La concentración de cadmio en los estándares fue de 0.5, 1.0, 1.6 y 2.0 ppm. Las soluciones base con alta concentración de cadmio se analizaron por titulación con EDTA como se indica en la sección 2.234.

#### 4.25.- Análisis por difracción de rayos X

La obtención de los difractogramas y su análisis se realizó como se indica en la sección 3.28.

#### 4.26.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras fueron observadas en SEM de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 3.29.

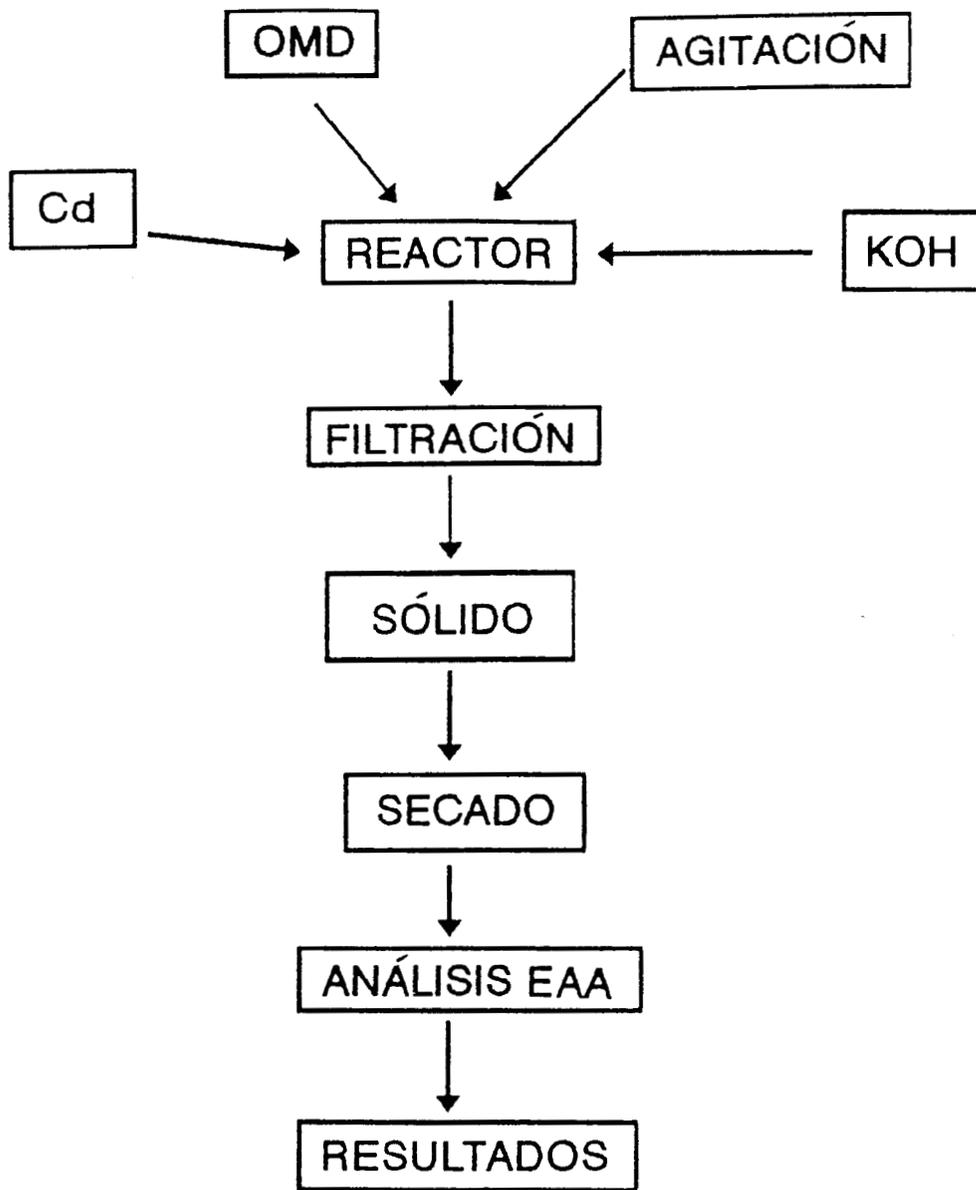
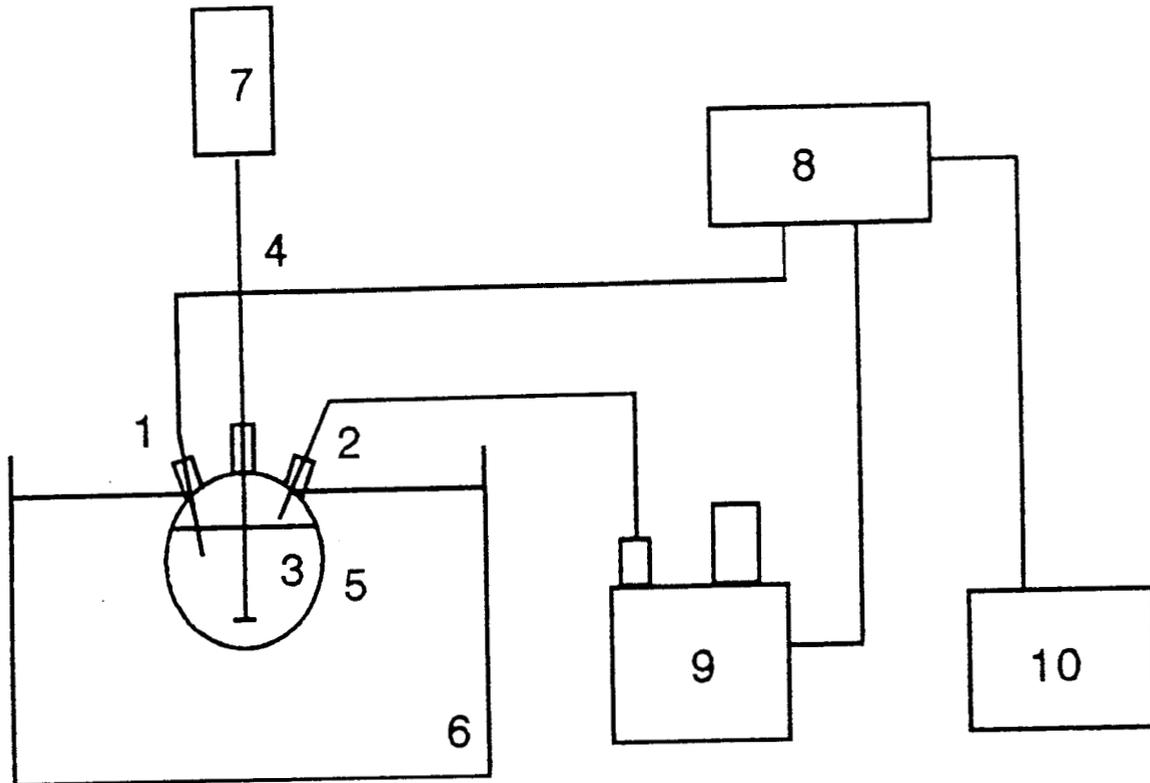


Figura 4.2-1.- Procedimiento experimental.



- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| 1.- Electrodo de pH. | 6.- Baño de agua.  |
| 2.- Punta de vidrio. | 7.- Motor          |
| 3.- Pulpa.           | 8.- Potenciómetro. |
| 4.- Propela.         | 9.- Autobureta.    |
| 5.- Reactor.         | 10.- Impresora     |

Figura 4.2-2.- Diagrama del equipo usado en la experimentación.

### **4.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **4.31.- Cadmio en el OMD.**

Para determinar un tiempo mínimo apropiado de duración de las pruebas se estudió la concentración de Cd en función del tiempo (Figura 4.3-1), de donde se determinó que un tiempo de una hora representa el tiempo necesario para que se lleve a cabo el intercambio iónico entre el OMD y la solución. Por esta razón, el tiempo de los experimentos se fijó en una hora.

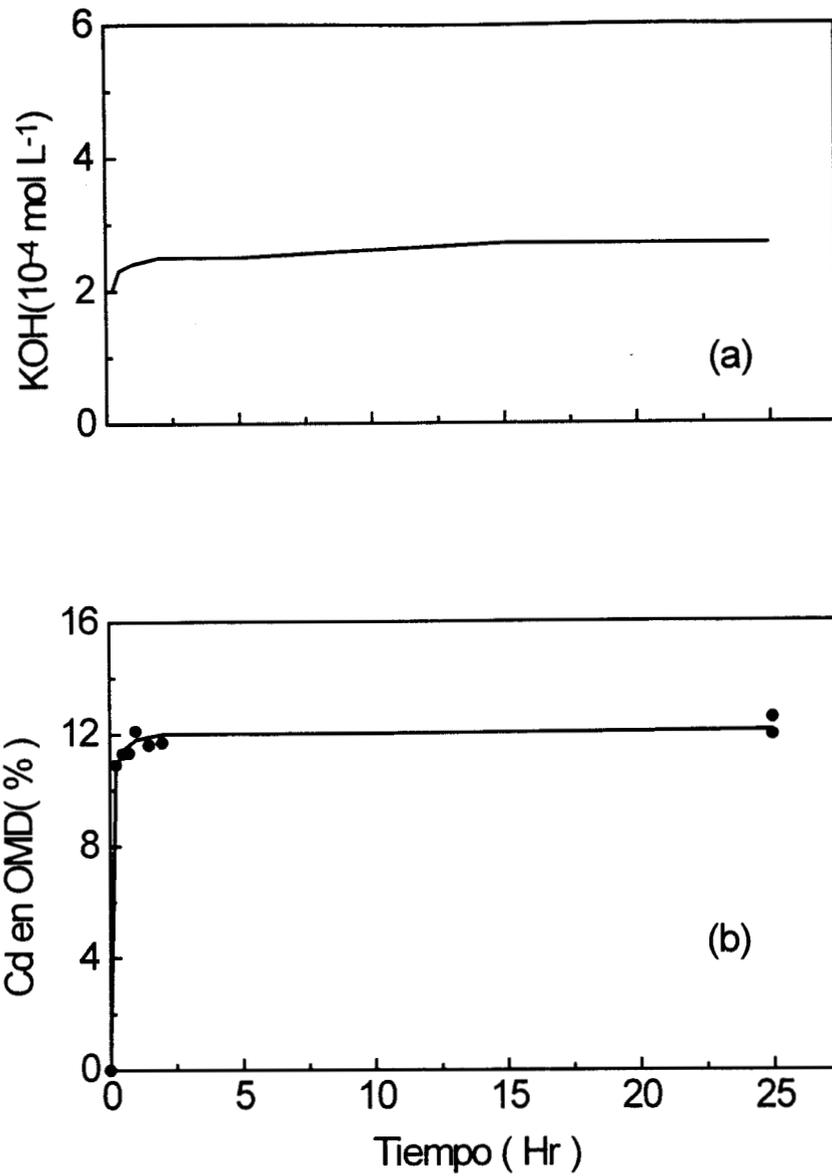


Figura 4.3-1.- Curva de titulación (a) y el Cd analizado en OMD (b) a pH 5.0 y 25 °C.

#### 4.32.- Concentración inicial de Cd durante el intercambio iónico.

El OMD se equilibró con soluciones de diferentes concentraciones de cadmio (Figura 4.3-2) y se obtuvo que el contenido de cadmio en el OMD es de 12.4 % y constante para todas las concentraciones iniciales de cadmio en solución. Lo anterior es por que las concentraciones en solución son de 5.3 a 21 veces más altas que el valor máximo de cadmio intercambiado por el dióxido de manganeso usado por Guy<sup>(14)</sup>. Por lo que la concentración inicial de cadmio en solución se fijara en 0.0015 M, que es aproximadamente 10 veces mayor que el valor máximo de cadmio descrito.

El ion potasio adicionado al sistema como KOH para llevar a cabo la neutralización de los iones libres de hidrógeno, es intercambiado por el OMD en muy bajas cantidades, respecto a la variación de la concentración inicial del ion Cd. El potasio detectado en el OMD después del equilibrio es de 0.18%, la relación molar entre el cadmio y potasio intercambiados en 0.10 g de OMD es 25 y la relación molar entre la concentración inicial del ion Cd en solución y la cantidad total del ion potasio adicionada es de 4. Para determinar si el ion potasio era intercambiado por el OMD se realizó la experimentación siguiente: El OMD y el EMD fueron equilibrados con soluciones de KOH-KCl ( $[K(I)] = 0.10$  M) a 25 °C. El volumen total de la solución fue de 10 ml, el volumen de KOH se varió para obtener diferentes valores de pH, se adicionó 0.100 g de OMD y se agitó la pulpa durante 24 horas. Los resultados (Figura 4.3-3) muestran que el intercambio del ion potasio por OMD es estimulado por un incremento en el pH de 2 a 11. Mientras que cuando se usa EMD, la retención del ion potasio no se incrementa significativamente cuando el pH se lleva de 4 a 12. Por lo tanto, en las condiciones estudiadas el OMD prefiere intercambiar

al ion cadmio que al ion potasio de soluciones, el Cd retenido por el OMD no se intercambia por el ion potasio y el potasio adicionado como KOH no afecta el intercambio entre el cadmio en solución y el OMD.

Al comparar el intercambio del ion hidrógeno por el ion potasio que se lleva a cabo entre el OMD y la solución, respecto a otras clases de dióxidos de manganeso, se obtiene que el OMD puede intercambiar de 8 a 10 veces más cantidad de ion potasio que los otros dióxidos. Lo que le da una mayor importancia para ser considerado en los procesos de intercambio iónico.

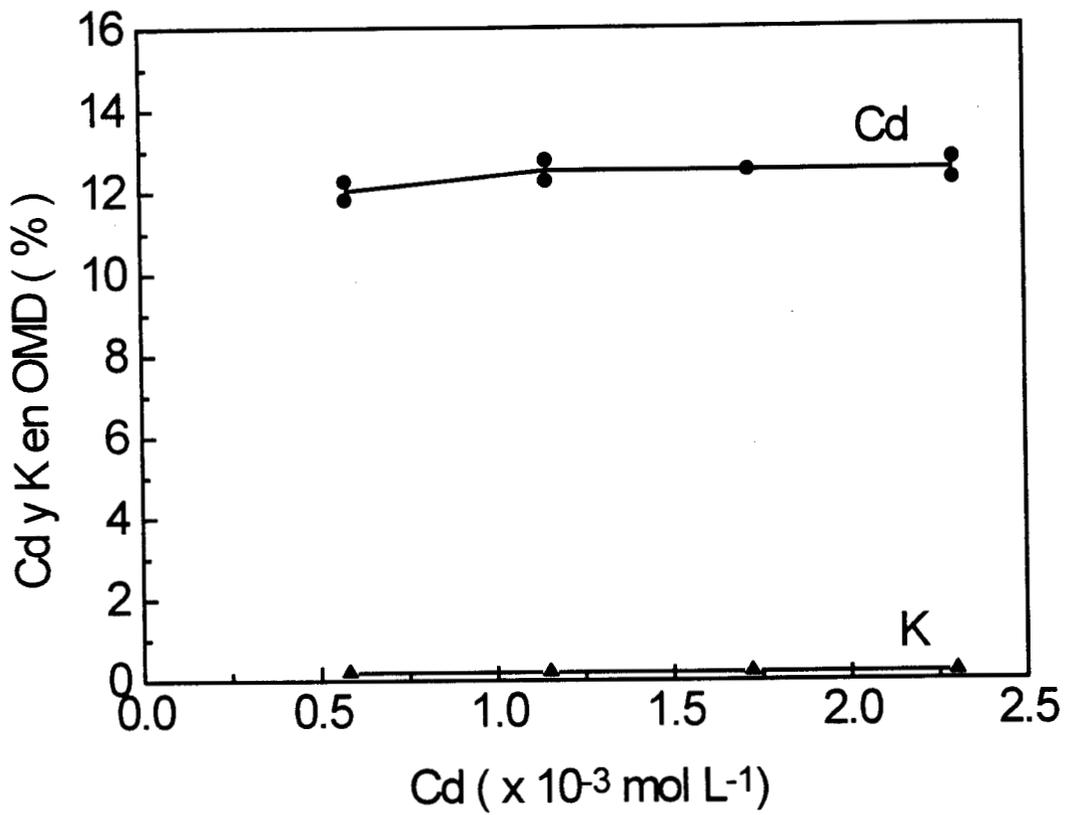


Figura 4.3-2.- Concentración inicial de Cd respecto al Cd en el OMD a pH 5.0 y 25 °C.

#### 4.33.- Microfotografías y difracción de Rayos X del OMD con y sin cadmio.

Las fotografías tomadas en el microscopio electrónico de barrido al OMD después del intercambio con Cd a pH 5 y a 25 °C son mostradas en la Figura 4.3-4. Las fotografías muestran el mapeo de Mn y Cd realizado por rayos X, las cuales señalan que el Cd está distribuido en toda la superficie del OMD. En el mapeo para Cd se observa que los puntos blancos coinciden con los puntos negros del mapeo por Mn y que los puntos blancos forman semicírculos, lo cual indica que existen sitios propicios para que el cadmio se intercambie en la superficie del OMD y que estos sitios tienen una orientación determinada.

Precipitados de OMD con y sin cadmio fueron observados en el SEM (Figura 4.3-5). Las superficies del OMD con y sin cadmio no muestran diferencias apreciables, por lo que se puede concluir que el cadmio intercambiado no afecta la superficie del OMD en las condiciones estudiadas.

Los difractogramas de rayos X para las muestras de OMD con y sin cadmio (Figura 4.3-6) muestran que los picos de intensidad relativa se obtienen en el mismo ángulo, pero la intensidad de los picos es menor en el difractograma de la muestra de OMD con cadmio, es decir que el ion de cadmio al intercambiarse por dos iones de hidrógeno altera la estructura del OMD, lo cual es debido a que el ion cadmio tiene radio iónico de 109 picómetros mientras que el radio del ion hidrógeno es menor de 90 picómetros o puede deberse a que el cadmio intercambiado se enlaza con dos oxígenos (Figura 1.1-2) lo que puede provocar la alteración en la estructura.

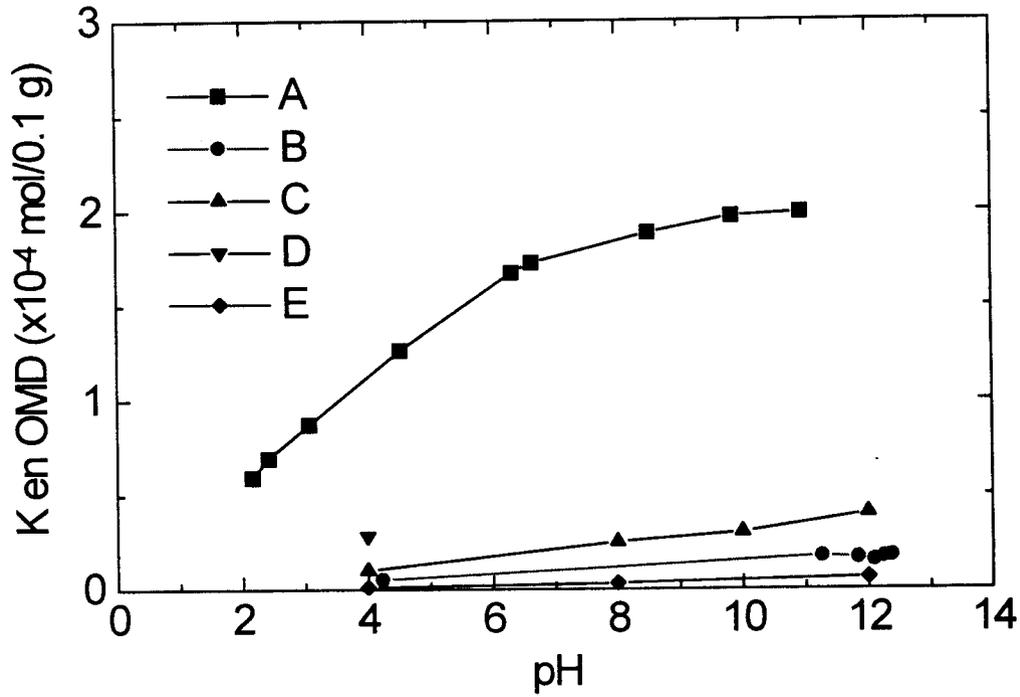
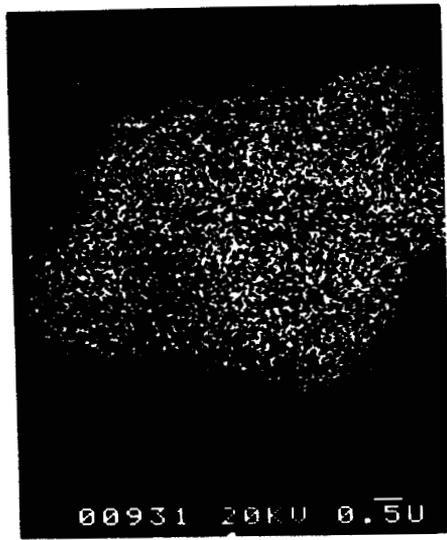
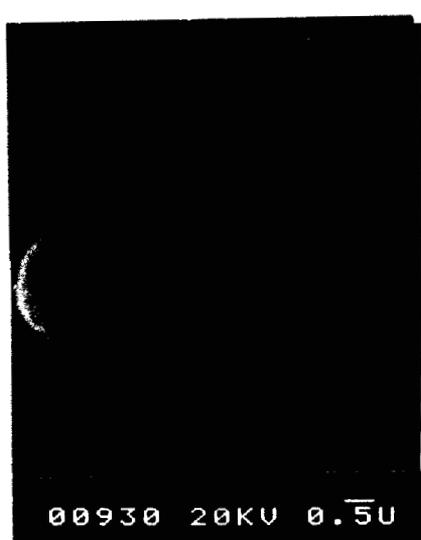
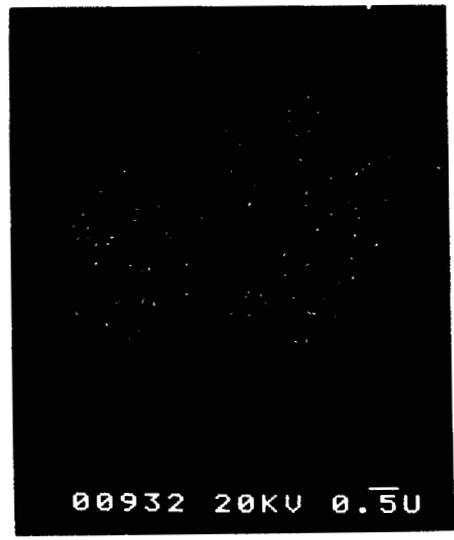


Figura 4.3-3.- Potasio intercambiado en diferentes clases de  $\text{MnO}_2$ ; A) OMD,  $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$  B) EMD,  $\text{MnO}_2\text{-}\gamma$ ; C)  $\text{MnO}_2\text{-}\alpha^{(13)}$ ; D)  $\text{MnO}_2\text{-}\lambda^{(25)}$ ; E)  $\text{MnO}_2\text{-}\beta^{(49)}$ .



Mn



Cd

Figura 4.3-4.- Imágenes del OMD observado por SEM y mapeo de rayos X para Mn y Cd.

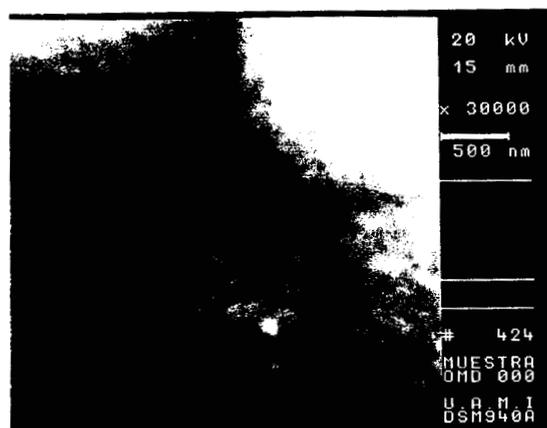
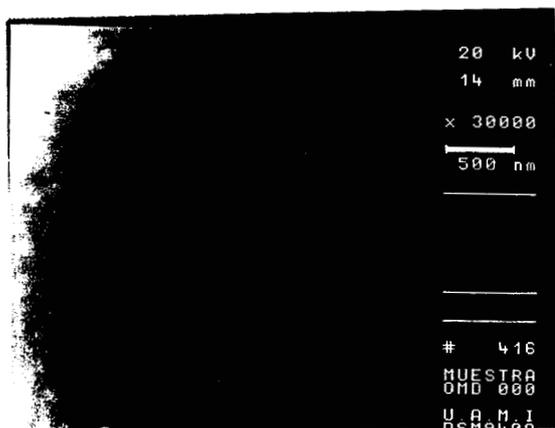
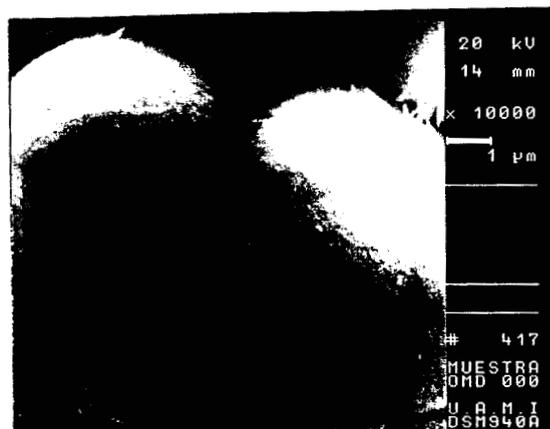
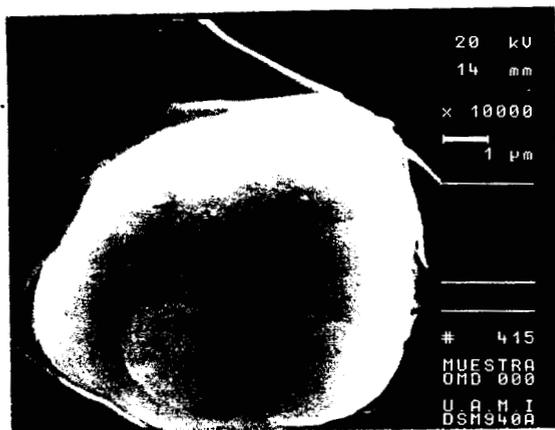


Figura 4.3-5.- Imágenes del OMD visto en el SEM para muestras sin (izquierda) y con (derecha) Cd.

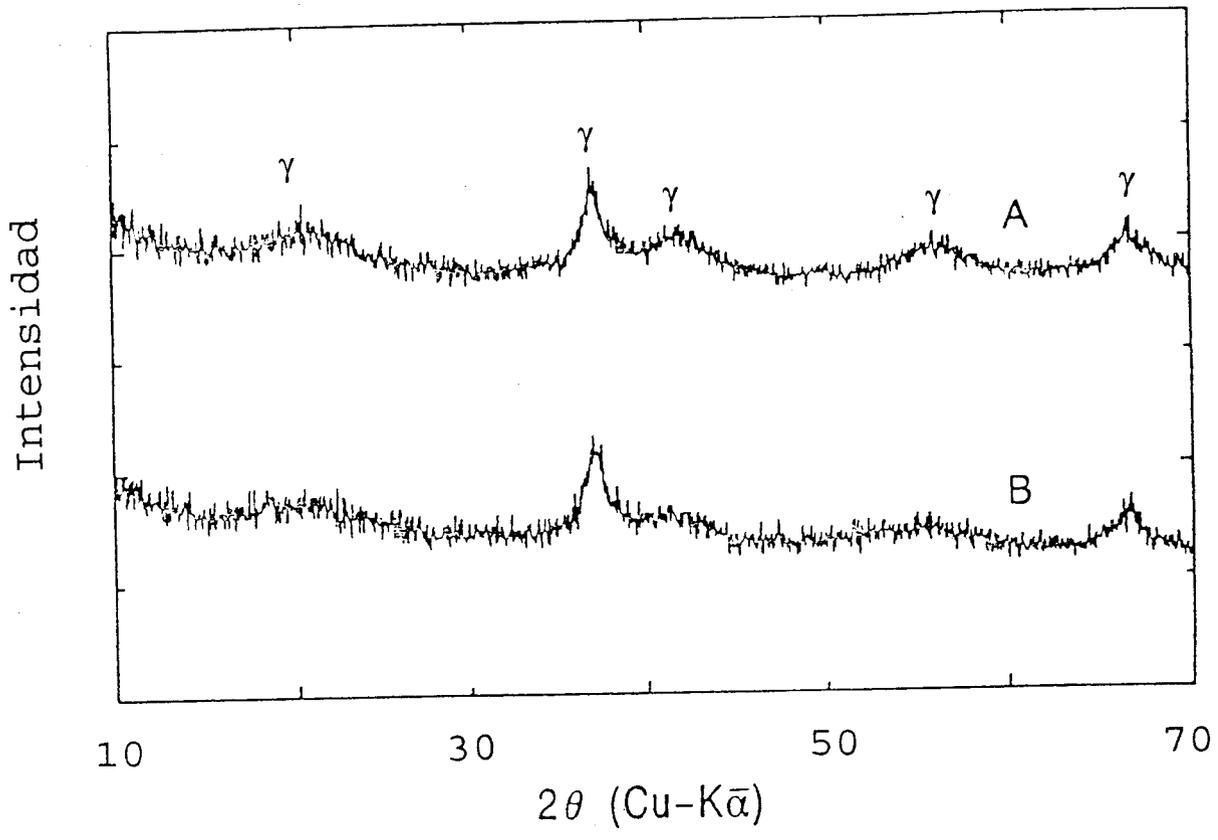


Figura 4.3-6.- Difractogramas de rayos X para el OMD. a) antes y b) después del tratamiento con soluciones de Cd a 25 °C.

#### 4.34.- El pH de solución durante el intercambio iónico.

La cantidad del ion cadmio intercambiado por OMD no se ve seriamente afectado cuando se varia el pH de 3 a 4, pero una variación en el pH de 4 a 8 produce un incremento de 12 unidades porcentuales en el Cd intercambiado por el OMD (Figura 4.3-7). La concentración inicial de cadmio usada en estos experimentos es de 0.00115 M lo que da que el valor del  $\log[\text{Cd(II)}]$  sea de  $-2.94$ , observando el diagrama de la Figura 1.2-6 se concluye que todo el cadmio presente en la solución esta como  $\text{Cd}^{2+}$  y por lo tanto la formación de  $\text{Cd(OH)}_2$  no interviene. El mayor intercambio a valores de pH mayores es debido, a que al aumentar el pH de la solución la concentración de iones hidrógeno disminuye por lo que provoca que la reacción de intercambio (Figura 1.1-2) se lleve a cabo hacia la derecha debido al más fácil desplazamiento del ion hidrógeno desde el OMD hacia la solución.

El valor más alto de Cd intercambiado por el EMD y el CMD está dado a un pH de 8 (7 %), éste valor es similar al valor de Cd intercambiado por OMD a pH de 3 y 4. A pH 5, la cantidad de Cd intercambiado por EMD y CMD es 0.8 % que es aproximadamente doce veces menor que cuando se usa OMD. En función del cadmio intercambiado por diferentes dióxidos de manganeso a pH de 8, se tiene el siguiente orden:



Lo cuál es debido a que el OMD contiene una menor cantidad de manganeso y por lo tanto mayor cantidad de agua combinada. La diferencia entre la cantidad de manganeso del EMD y el CMD es de 1.5 unidades porcentuales, que por ser baja no puede explicar porque es mejor intercambiador el CMD que el OMD, pero los difractogramas de estos dióxidos muestran que el CMD tiende a ser amorfo, mientras que el EMD tiene un arreglo

estructural mejor definido, por lo tanto, el mayor intercambio del CMD se debe a que tiende a ser amorfo y esto puede provocar que el material exponga una mayor cantidad de sitios propicios para llevar a cabo el intercambio.

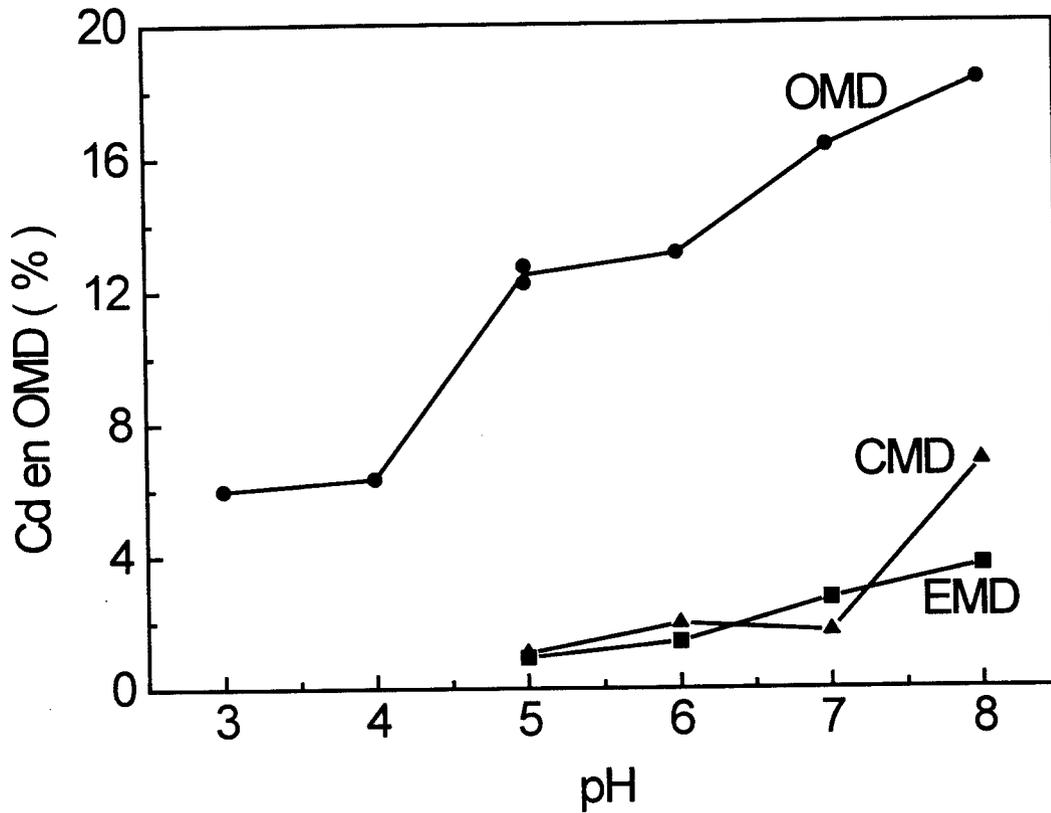


Figura 4.3-7.- Concentración de cadmio en diferentes clases de MnO<sub>2</sub> después del equilibrio con soluciones de cadmio a diferentes valores de pH y a 25 °C.

#### 4.35.- Temperatura y acidez en la ozonización.

La Figura 4.3-8a muestra el agua eliminada después del calentamiento de las muestras desde 100 a 200 °C. La cantidad de agua es  $3.0 \times 10^{-4}$  mol /0.1 g de OMD a 10 y 25 °C y a la temperatura de ozonización de 40 °C, el agua decrece a  $1.23 \times 10^{-4}$  mol /0.1g de OMD, para después permanecer constante con respecto a la temperatura. El agua liberada entre 200 y 300 °C es constante respecto a la temperatura de ozonización. La cantidad de Cd intercambiado por el OMD es máxima a temperaturas de 10 y 25 °C ( $0.000117$  mol/0.1 g), posteriormente decrece bruscamente y finalmente permanece casi constante ( $0.00004$  mol/0.1 g) a temperaturas mayores de 50 °C (Figura 4.3-8b). Esto significa que las características de intercambio iónico del OMD son mejores cuando el OMD es producido a bajas temperaturas.

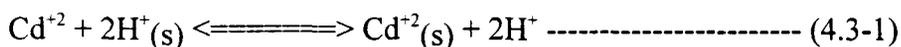
La Figura 4.3-9a muestra que el agua contenida en el OMD y que puede ser eliminada entre 100 y 200 °C (AE 100-200) se incrementa respecto a la concentración de ácido. El agua eliminada entre 200 y 300 °C es constante respecto a la concentración de ácido en la ozonización. El cadmio intercambiado por el OMD aumenta con el aumento de la acidez en la ozonización, es decir que las muestras producidas a mayor acidez pueden intercambiar más cantidad de iones hidrógeno por iones cadmio de la solución (Figura 4.3-9b).

Las Figuras 4.3-8 y 4.3-9 muestran que la cantidad de AE 100-200, sigue la misma trayectoria que el contenido de cadmio en el OMD después del equilibrio con soluciones de cadmio, tanto para las muestras producidas a diferentes temperaturas como para las muestras producidas a diferentes concentraciones de ácido. Por lo que una muestra que

contenga una mayor cantidad de agua combinada, intercambiara mayor cantidad de iones hidrógeno por iones cadmio de la solución, debido a que el agua combinada es la aportadora del ion hidrógeno que interviene en el intercambio iónico.

Al graficar la cantidad de AE 100-200 respecto al contenido de cadmio en el OMD después del equilibrio con soluciones de cadmio (Figura 4.3-10), se obtiene una recta de pendiente igual a 0.35 y que pasa por el origen, lo anterior indica que la relación molar entre el AE 100-200 y la cantidad de cadmio contenido en el OMD es de aproximadamente 3 en las condiciones estudiadas. Dicha relación sugiere que la cantidad de agua combinada liberada entre 100 y 200 °C juega un papel importante en las características de intercambio iónico del OMD, por lo que se estudio en mayor detalle en el siguiente capítulo.

El Cd intercambiado y el ion hidrógeno desplazado hacia la solución, tienen el mismo comportamiento respecto a la temperatura y concentración de ácido en la ozonización (Figuras 4.3-8b y 4.3-9b), pero debido a que la escala del ion hidrógeno es dos veces mayor que la escala de cadmio intercambiado, se obtiene una relación molar del ion hidrógeno y del ion cadmio intercambiado de dos, lo cual es debido al balance de cargas de los iones y por lo tanto, como dos moles de H(I) son desplazadas hacia la solución por una mol de Cd(II) intercambiado por el OMD, la ecuación puede entonces escribirse como sigue:



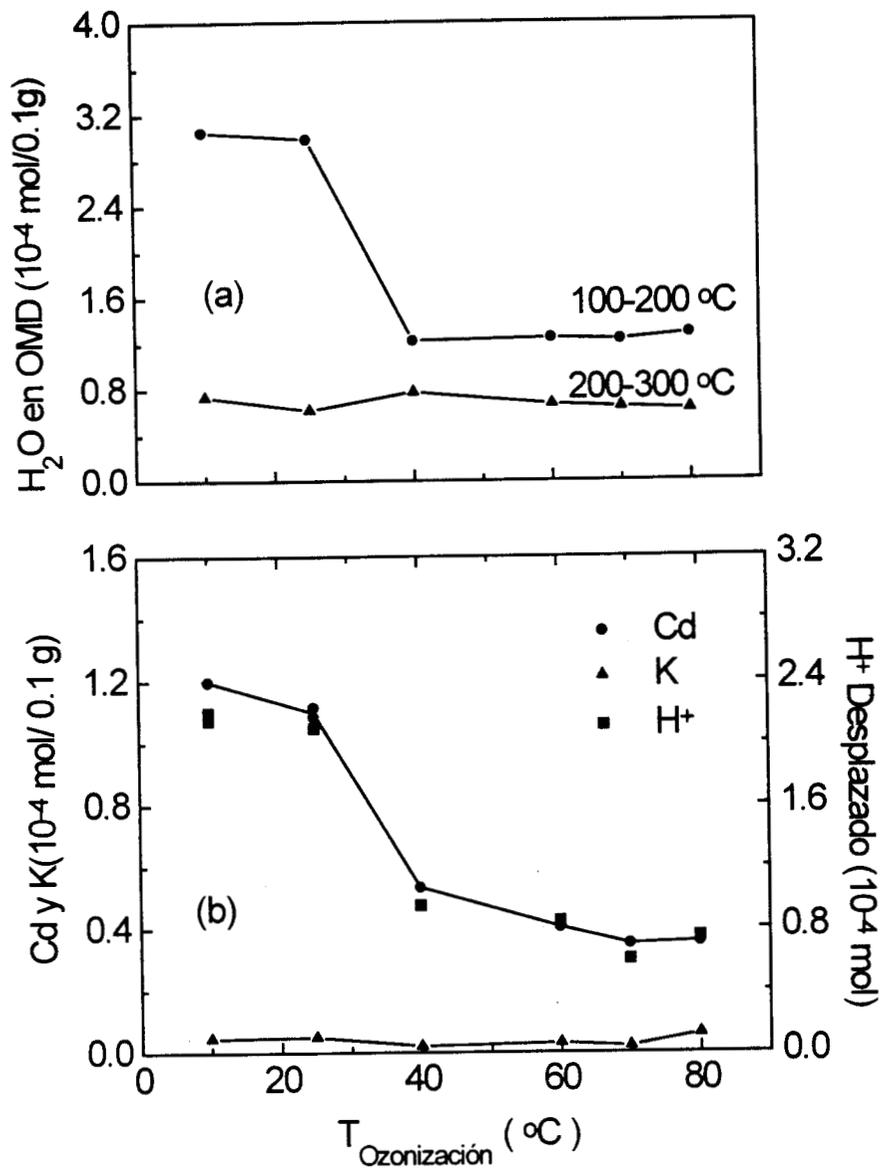


Figura 4.3-8.- Contenido de agua (a) y Cd (b) en OMD, respecto a la temperatura y a 1.0 M de ácido. (pH 5.0; 25  $^{\circ}C$ ; 1 hr)

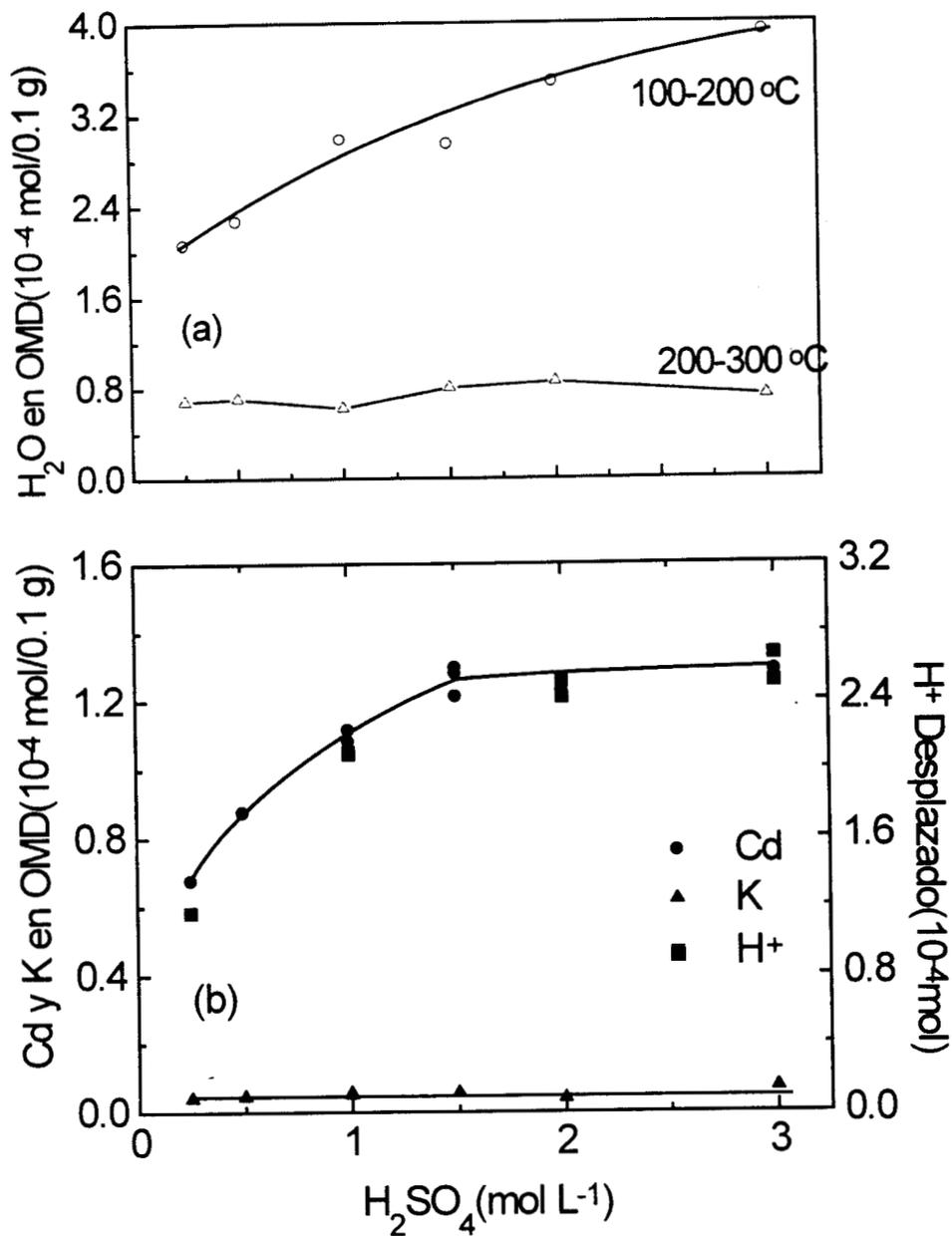


Figura 4.3-9.- Contenido de agua (a) y Cd (b) en OMD, respecto a la concentración de ácido y a 25 °C. (pH 5.0; 25 °C; 1 hr)

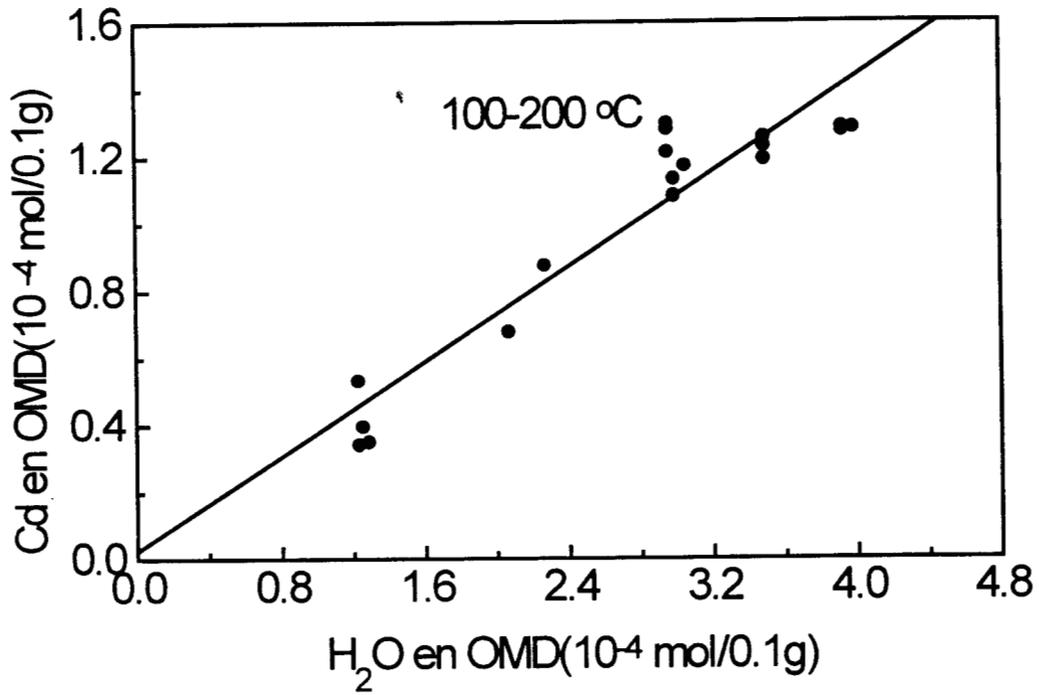


Figura 4.3-10.- Cd Intercambiado en función del agua del OMD.

#### 4.4.- CONCLUSIONES

El ion hidrógeno se intercambia con el ion cadmio cuando el OMD está en contacto con el cadmio en solución, cumpliéndose la relación estequiométrica de dos. La principal causante del intercambio iónico entre el OMD y la solución es el agua combinada que se encuentra en el OMD y que puede ser eliminada entre 100 y 200 °C, ya que es la aportadora del ion hidrógeno que interviene en el intercambio. La relación molar del agua mencionada y el cadmio intercambiado es de aproximadamente 3 en las condiciones estudiadas. El proceso de ozonización es un proceso efectivo para la producción de OMD con buenas propiedades de intercambio iónico. Las mejores propiedades de intercambio iónico del OMD se obtienen cuando es producido a bajas temperaturas y altas concentración de ácido, debido a que en éstas condiciones los productos contienen mayor agua combinada. El intercambio iónico del OMD respecto al CMD y al EMD es mucho mayor a pH 8, debido al mayor contenido de agua combinada que presenta. El intercambio iónico del OMD se incrementa con el aumento en el pH de la solución, debido a la menor concentración de iones hidrógeno en la misma provocado por el aumento del pH. La superficie del OMD no es afectada por la presencia del cadmio intercambiado, pero el mapeo de cadmio indica que existen sitios específicos para el intercambio del cadmio. La estructura del OMD se vuelve más amorfa debido al desorden causado por la inserción de cadmio en la estructura.

## **Capítulo 5**

### **EL AGUA COMBINADA Y LAS CARACTERÍSTICAS DE INTERCAMBIADOR IÓNICO DEL DIOXIDO DE MANGANESO PRODUCIDO POR OZONIZACIÓN**

**(Parte 4).**

#### **5.1.- OBJETIVO**

El agua combinada contenida en el OMD varia de acuerdo con las condiciones de operación de la ozonización, tal como se estudió en la sección anterior. En esta sección se estudió el efecto de esta agua sobre el intercambio iónico, al calentar muestras de OMD a diferentes temperatura para eliminarla. Debido a que con el calentamiento las muestras de dióxido de manganeso sufren alteraciones en la superficie, en la estructura y en el tamaño del OMD, se estudio como estas alteraciones podrían influir en el intercambio iónico.

## 5.2.- METODOLOGÍA

### 5.21.- Materiales.

Los materiales empleados en este capítulo son como los descritos en la sección 4.22.

### 5.22.- Procedimiento experimental.

#### 5.221.- Producción del OMD.

Con el fin de obtener una alta cantidad de agua en el OMD, durante la ozonización se empleó un litro de solución de 5 g/L de sulfato de manganeso y 1 M de ácido sulfúrico. Se empleó una presión parcial de ozono en la mezcla gaseosa de oxígeno y ozono de 0.02 atm. y un flujo de ozono de 1825 mg/hora a 25 °C, de acuerdo al procedimiento de la sección 3.23.

#### 5.222.- Muestras precalentadas.

Se tomaron 7 muestras de 10 g cada una, de un lote de OMD (producido a 25 °C y 1 M de ácido), cada una se depositó en un crisol de porcelana y se precalentaron durante dos horas a diferente temperatura, con una variación de  $\pm 2$  °C. El precalentamiento se llevó a cabo en una mufla con control automático de temperatura (marca Industrias Sola Basic modelo Lindberg y tipo 51848 CTD), la cual se abría cada 20 minutos para permitir la eliminación de vapores y/o gases.

#### 5.223.- Intercambio iónico.

La mitad de la cantidad de muestra precalentada (5 g) se puso en contacto con 400 mL de solución 0.07 M de Cd(II) durante dos horas, a pH 5 y agitada a 800 rpm. El pH fue controlado por la adición semiautomática de KOH (0.5 ó 0.1 M según el caso). El volumen total de KOH se empleó para calcular la cantidad de H(I) desplazada hacia la solución. Se filtró la suspensión y se secaron los sólidos al vacío durante 12 horas a temperatura ambiente. Una parte de los sólidos fue disuelta y después analizada en el espectrómetro de absorción atómica (EAA). El medidor de pH empleado durante la experimentación fue de marca Conductronic pH 20 empleando un electrodo de Ag/AgCl. Se adicionó la solución de KOH por medio de una bomba semiautomática, Masterflex modelo Digi-Staltic 7522-10 en conexión con una bureta, de donde se registró el volumen de KOH empleado. Se mantuvo la temperatura constante a 25 °C con un baño isotérmico marca HAAKE-FK con un controlador de temperatura marca HAAKE tipo F 4391

#### 5.224.- Análisis de las muestras de OMD.

El presente análisis se realizó de igual forma que en las secciones 3.24 y 2.234.

#### 5.225.- Análisis térmico diferencial

Se analizó otra parte del OMD en el analizador térmico diferencial (ATD) marca NETZSH modelo STA 409 EP con sistema de control computarizado. El ATD se llevó a cabo con las siguientes condiciones: Material de referencia alúmina, crisoles de alúmina, 200 miligramos de muestra, atmósfera de aire con flujo estático y temperatura máxima de 1000 °C con una velocidad de calentamiento 10 °C/min.

#### 5.226.- Análisis por difracción de rayos X

El presente análisis se realizó de igual forma que en la sección 3.28, iniciándose en el valor de  $2\theta$  de 4.

#### 5.227.- Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las observaciones de las muestras se realizaron de igual forma que en la parte 3.29.

#### 5.228.- Area superficial y diámetro de poro (AS y DP)

Estas propiedades fueron obtenidas por fisisorción de nitrógeno en un equipo marca Quantachrome modelo Autosorb-1 con computadora integrada, de acuerdo al siguiente procedimiento: Aproximadamente 150 mg de muestra fueron depositados en un portamuestras o celda de vidrio de peso conocido, que se llevó al equipo Autosorb, en el cual primeramente se le realizó una degasificación al vacío, a una temperatura y tiempo que depende de la muestra. La temperatura fue menor a la de precalentamiento de la muestra. Por ejemplo, para las muestras precalentadas a 100, 200, 300, 400 y 500 °C la temperatura de degasificación fue de 90, 150, 200 y de 300 °C para las dos últimas. El tiempo utilizado fue el necesario para alcanzar el alto vacío y mantenerlo durante 3 horas. Al terminar la degasificación, se pesó la celda y fue colocada en el sector del Autosorb para medir el AS y DP. Primeramente, se realizó el vacío y posteriormente se inyectó nitrógeno que es el adsorbente y por lo tanto el medio de medición. Esta se realizó por medio de variación de presión y volumen de nitrógeno. El AS se mide por medio del método BET y el DP por medio del método Barrett, Joyner y Halenda (BJH).

### 5.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.31.- Intercambio iónico con cadmio.

Al graficar el contenido de cadmio en el OMD con respecto a la temperatura de precalentamiento de las muestras de OMD (Figura 5.3-1), se observa que el cadmio contenido en el OMD sin calentar y el calentado a 100 °C es parecido. Esta cantidad disminuyó considerablemente cuando el OMD se calentó a 200 °C y continuó disminuyendo aunque en forma más moderada con las muestras calentadas a 300 y 400 °C. Para temperaturas de 500 y 600 °C el contenido de cadmio fue insignificante.

Con el KOH total consumido durante el intercambio iónico se calculó el H(I) neutralizado y por lo tanto el H(I) desplazado del OMD hacia la solución. Al relacionar el valor de H(I) desplazado hacia la solución y la cantidad de cadmio intercambiado, se obtuvo una relación molar de aproximadamente dos (Figura 5.3-2). Esto indica que la relación estequiométrica se cumple y que por lo tanto se trata de un proceso de intercambio iónico. La relación molar es un poco superior a dos debido a que no se tomó en cuenta el KOH necesario para ajustar el pH y para neutralizar la acidez del OMD, como se hizo en la sección 4.35.

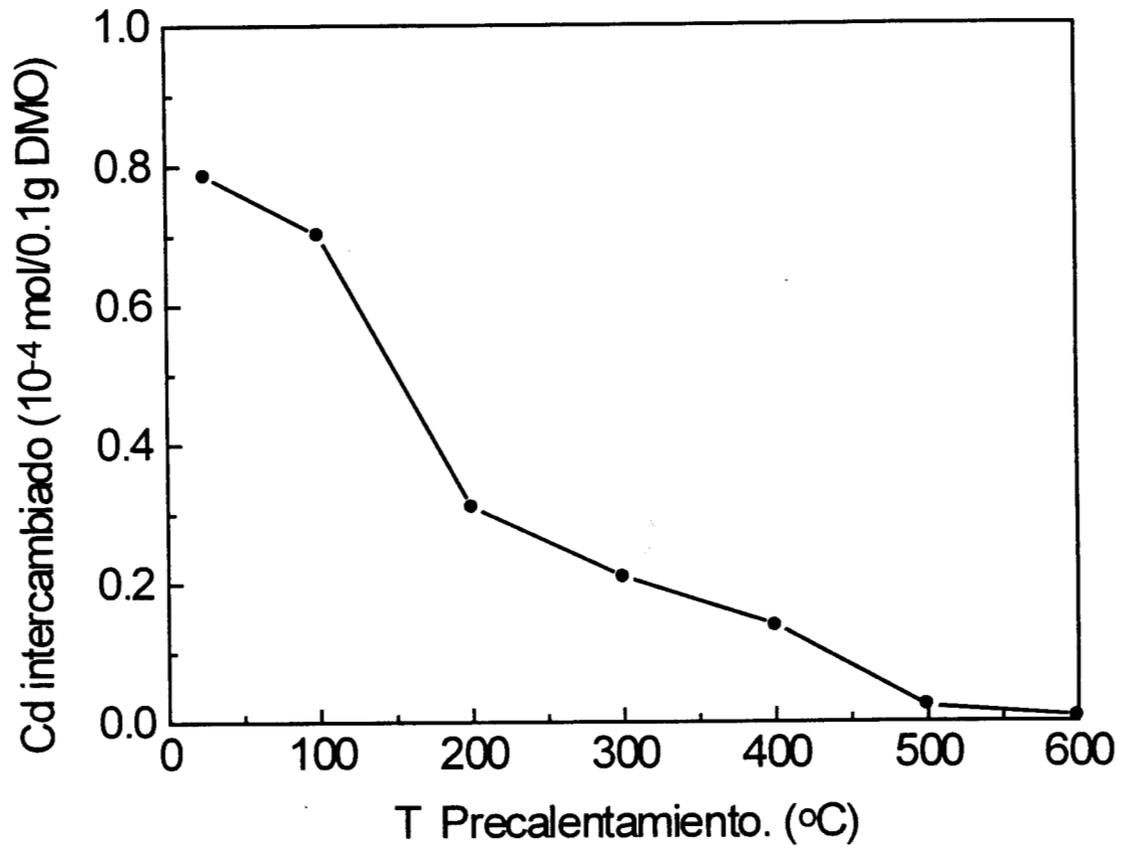


Figura 5.3-1.- Cadmio intercambiado en el OMD (pH 5 y 25 °C).

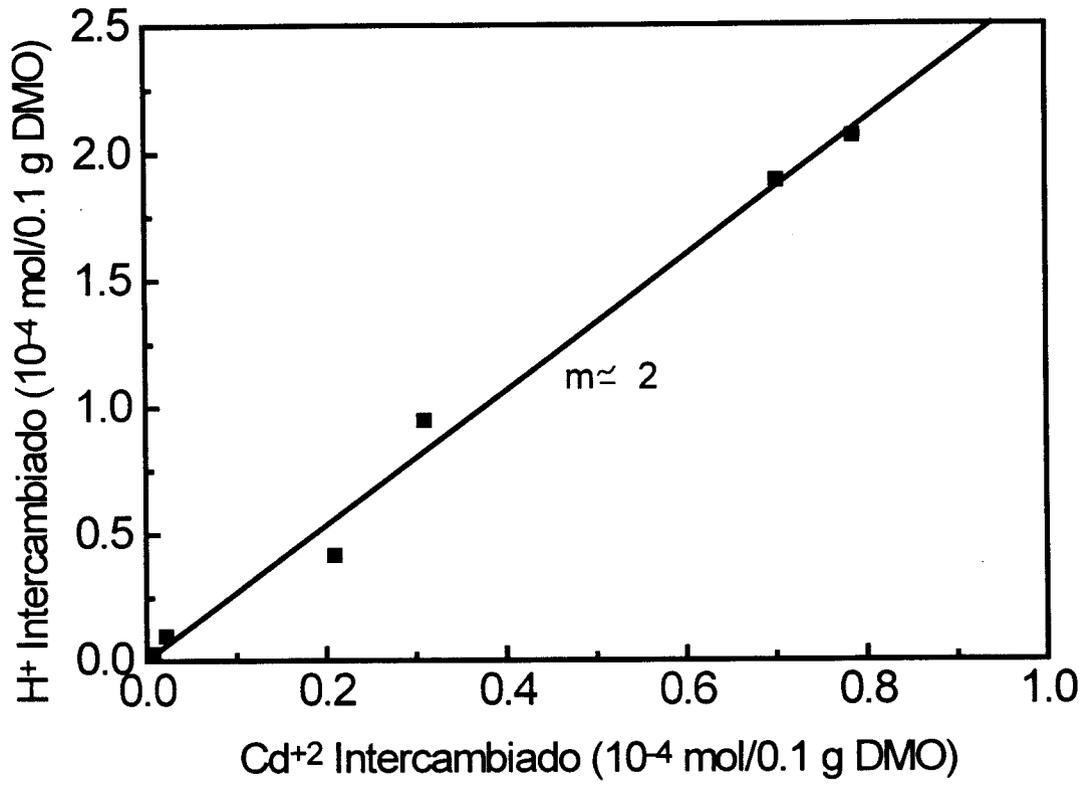


Figura 5.3-2.- Relación entre los iones hidrógeno y cadmio intercambiados en el OMD precalentado.

### 5.32.- Análisis térmico diferencial.

Las curvas del ATD<sup>(76)</sup> para la muestra de OMD sin calentar y sin cadmio, muestran que entre 100 y 200 °C se tiene una reacción endotérmica acompañada de una gran pérdida de masa debido a la eliminación de humedad contenida en las muestras (Figuras 5.3-3 y 5.3-4). Posteriormente, entre 220 y 350 °C se observa otra reacción endotérmica, acompañada también por una pérdida de masa menor que la anterior, lo que indica la liberación de agua combinada. A 530 °C ocurre otra reacción endotérmica que también provoca una pérdida de masa brusca, la cual es debida a la pérdida de oxígeno por la transformación de beta-MnO<sub>2</sub> a Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al terminar esta reacción se lleva a cabo una recristalización que se observa por un efecto exotérmico sin alteración en la masa a 620 °C.

La Figura 5.3-4 muestra que el pico de la reacción endotérmica correspondiente al agua de humedad es menor en la muestra calentada a 100 °C y mucho menor en la muestra de 200 °C, que el pico en la muestra sin calentar. Este fenómeno no ocurre con el escalón presente entre 220 y 350 °C que corresponde al agua combinada, el cual aún se aprecia en la muestra precalentada a 300 y es todavía perceptible a 400 °C. Esto significa que el agua combinada aún está presente, sin importar el cambio de fase que sufrió el OMD a beta y esta agua se elimina casi en su totalidad en la muestra calentada a 500 °C. Lo mismo se observa en la curva de TG, donde la pérdida de peso es casi imperceptible a 500 °C.

El agua combinada se calculó de las curvas anteriores de acuerdo al siguiente ejemplo para la curva (A) se hizo lo siguiente (Figura 5.3-3A): para obtener el primer punto se trazo una línea recta (1) sobre la curva de pérdida de peso debida a la humedad (entre 120 y 160 °C) y se prolongó por debajo de la curva. Enseguida se trazó otra línea

recta (2) sobre la continuación de la misma curva en el sector que corresponde al agua combinada (entre 230 y 270 °C) y también se prolongó en sentido del origen, entonces donde las rectas se cruzan se trazó una bisectriz (3) y donde esta intercepta la curva de pérdida de peso es el primer punto. El segundo punto se obtuvo trazando una recta sobre la curva de pérdida de peso (entre 420 y 470 °C) y se prolongó hacia el final de la curva, posteriormente se traza otra recta sobre la curva de pérdida de peso (entre 515 y 530 °C) y se prolonga hacia arriba. Entonces, donde se cruzan las rectas se traza una bisectriz y donde la bisectriz intercepta la curva de pérdida de peso es el segundo punto. Por lo que la diferencia entre el segundo y el primer punto da el porcentaje correspondiente a la pérdida de agua combinada. Cabe aclarar que la cinética que se sigue en el calentamiento de las muestras durante el análisis térmico diferencial, es diferente al seguido por muestras calentadas durante una o dos horas en una mufla, ya que en el segundo caso se le da el tiempo necesario para que ocurran las reacciones a temperatura constante, mientras que en el primero la temperatura aumenta constantemente sin esperar a que terminen las reacciones.

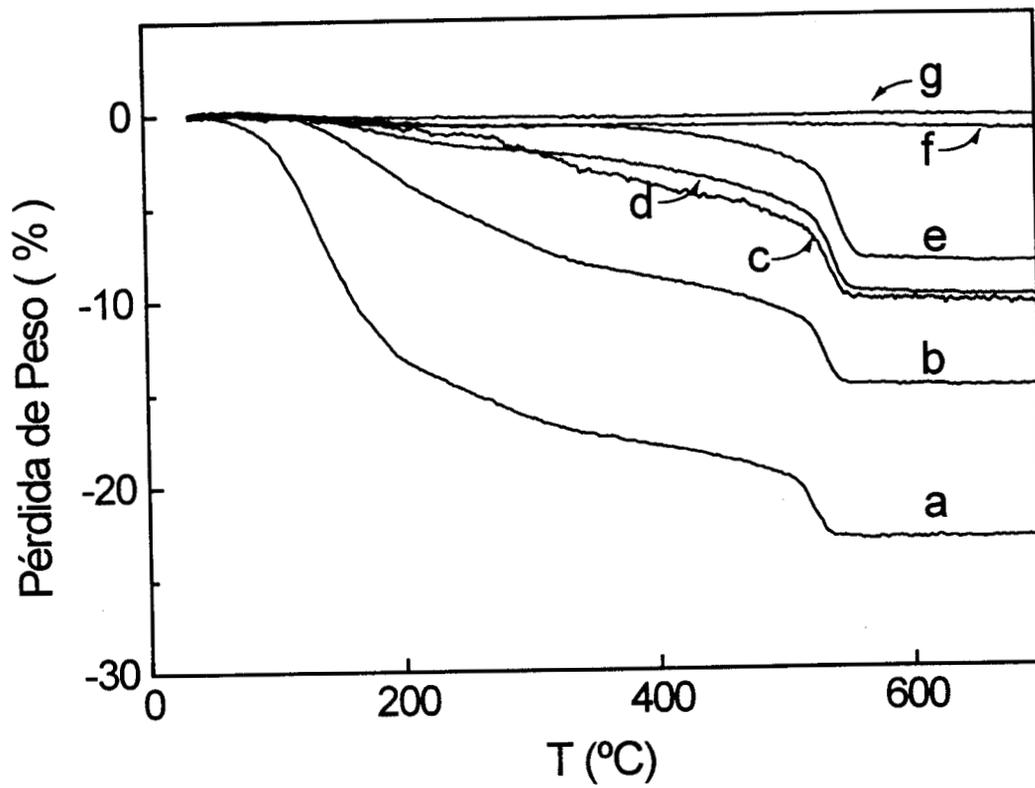


Figura 5.3-3.-Análisis termogravimétrico para muestras de OMD sin cadmio: a) sin tratamiento térmico; b) 100 °C; c) 200 °C; d) 300 °C; e) 400 °C; f) 500 °C; g) 600 °C.

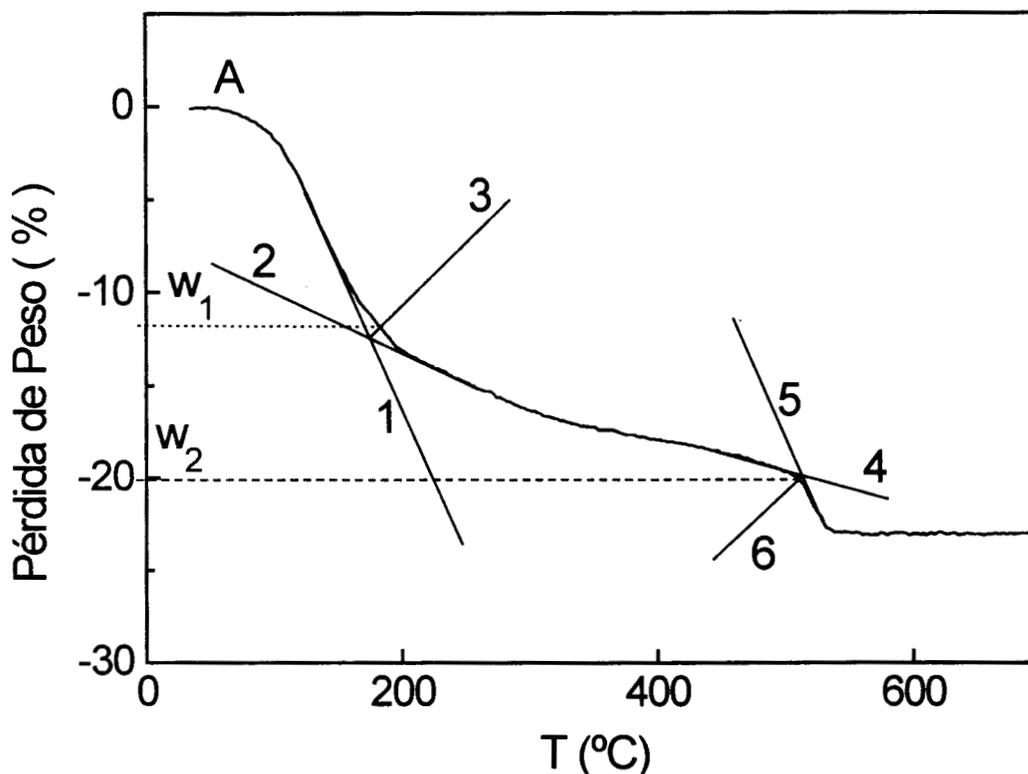


Figura 5.3-3A.- Determinación del agua combinada para la muestra de OMD sin cadmio y sin tratamiento térmico, curva (A). se trazaron dos líneas rectas (1) y (2) y donde se cruzan se trazó la bisectriz (3) y donde esta intercepta la curva (A) es el primer punto ( $w_1$ ). El segundo punto se obtuvo trazando las rectas (4) y (5) y donde se cruzan las rectas se traza la bisectriz (6) y donde la bisectriz intercepta la curva (A) es el segundo punto ( $w_2$ ).  $\% \text{ agua combinada} = w_2 - w_1$

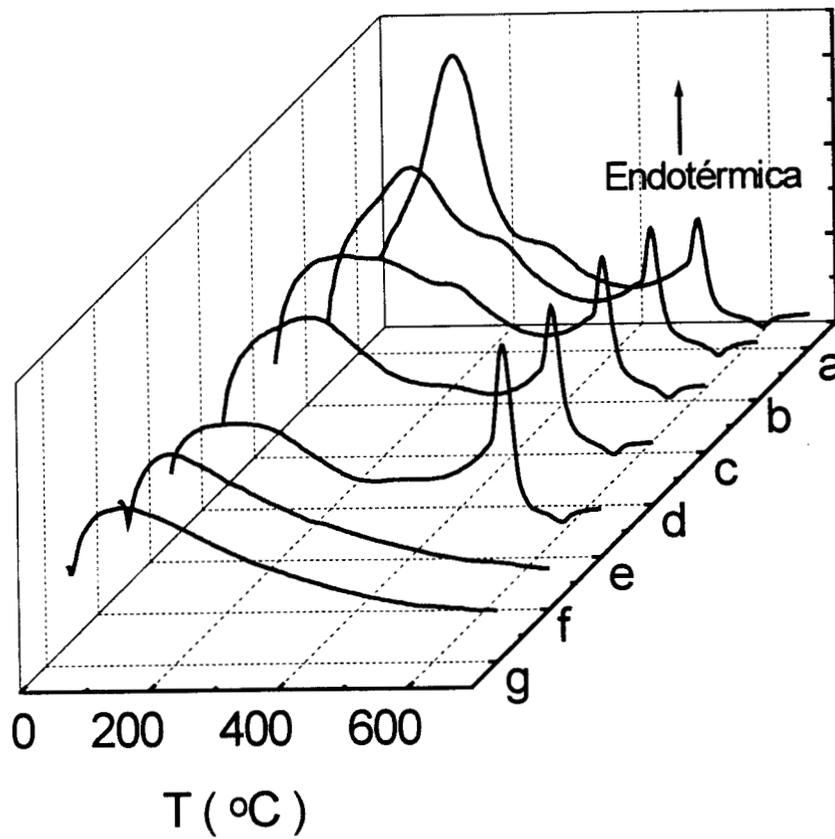


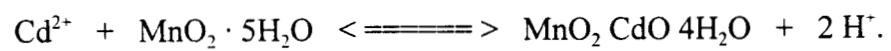
Figura 5.3-4.- Análisis térmico diferencial para muestras de OMD sin cadmio: a) sin tratamiento térmico; b) 100 °C; c) 200 °C; d) 300 °C; e) 400 °C; f) 500 °C; g) 600 °C.

En las curvas del ATD y TG para las muestras de OMD con cadmio (Figuras 5.3-5 y 5.4-6), el escalón correspondiente al agua combinada, que aparece en las curvas de ATD para muestras sin cadmio, entre 220 y 350 °C, casi desaparece cuando se intercambia con cadmio. Esto significa que el cadmio se está combinando con el agua estructural para formar un compuesto más estable o que el cadmio reemplaza al agua. En las mismas figuras también se observa que alrededor de 550 °C existe una reacción exotérmica que indica que el cadmio presente provoca una recristalización, en la cual se forma  $\text{CdO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$  tetragonal (tarjeta número 23-0826) y, en baja cantidad,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  cúbico. Posteriormente a 700 °C se mantiene el  $\text{CdO}\cdot\text{Mn}_2\text{O}_3$  tetragonal, la cantidad de  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  cúbico se incrementa y empieza a aparecer el  $\text{CdMn}_2\text{O}_4$  tetragonal (tarjeta número 20-0185). Este proceso disminuye conforme disminuye la cantidad de cadmio en las muestras.

El agua combinada calculada de las curvas de pérdida de masa del análisis termogravimétrico se gráfico respecto al cadmio intercambiado y se obtuvo una relación lineal con pendiente igual a cinco, lo que indica que se tiene una relación de 5 moles de agua por una de Cd (Figura 5.3-7).

Lo anterior refuerza la evidencia que se había presentado en el capítulo 4 en las Figuras 4.3-8, 4.3-9 y 4.3-10, donde se observó que el agua combinada seguía aproximadamente la misma trayectoria que el cadmio intercambiado. Por lo tanto es posible decir que el intercambio iónico que ocurre entre el OMD y la solución, es propiciado por la presencia de agua combinada, la cuál aporta el ion hidrógeno que interviene en el intercambio. El agua contenida en la partícula de OMD puede representarse

como en el esquema presentado en la introducción (Figura 1.1 2) y la reacción puede resumirse de la forma siguiente:



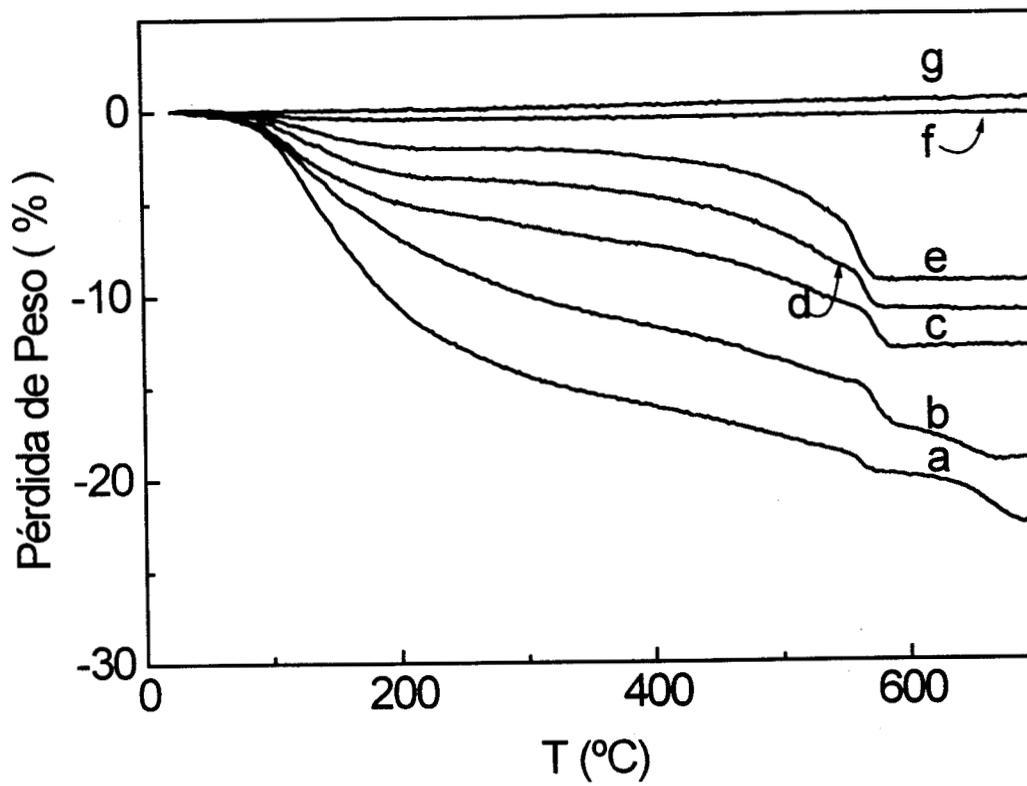


Figura 5.3-5.- Análisis termogravimétrico de las muestras de OMD con cadmio: a) sin tratamiento térmico; b) 100 °C; c) 200 °C; d) 300 °C; e) 400 °C; f) 500 °C; g) 600 °C.

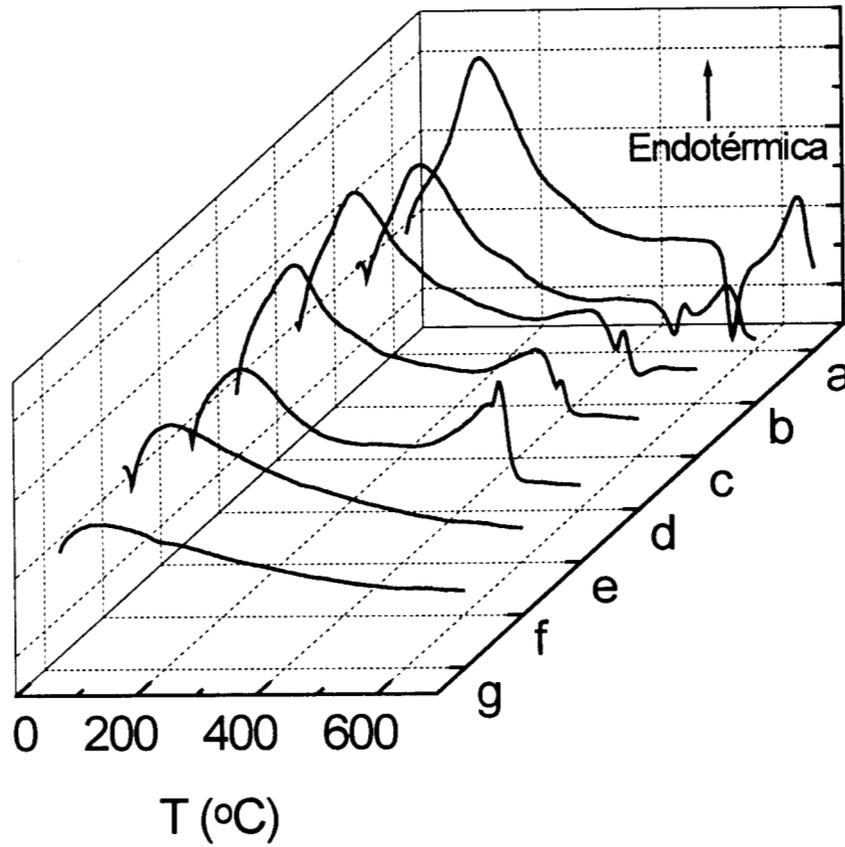


Figura 5.3-6.- Análisis térmico diferencial de las muestras de OMD con cadmio: a) sin tratamiento térmico; b) 100 °C; c) 200 °C; d) 300 °C; e) 400 °C; f) 500 °C; g) 600 °C.

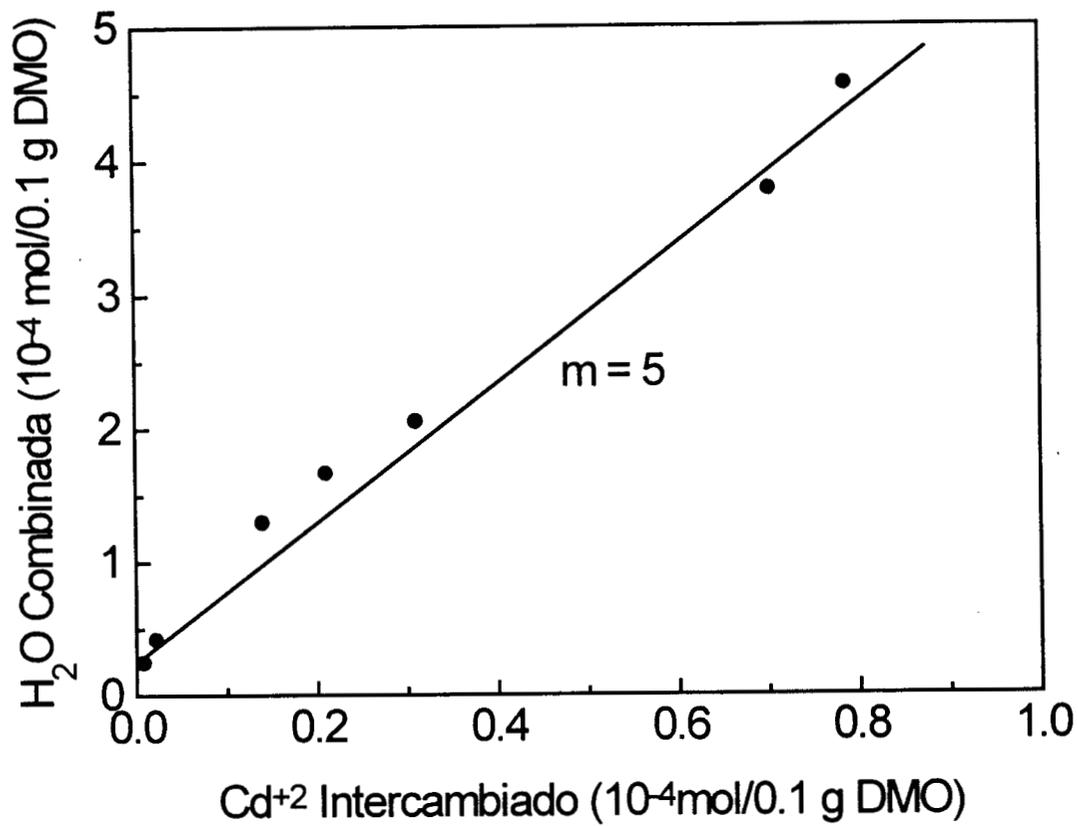


Figura 5.3-7.- Relación entre el agua combinada y el cadmio intercambiado.

### 5.33.- Difracción de rayos X.

Los difractogramas de rayos X, muestran que el OMD es un dióxido de manganeso del tipo gama que no sufre alteración estructural si se calienta hasta 200 °C. A 300 °C la estructura sigue siendo gama pero con indicios de dióxido de manganeso del tipo beta y a 400 °C la estructura es del tipo beta. A 500 y 600 °C la estructura es del tipo  $Mn_2O_3$  (Figura 5.3-8).

Los difractogramas obtenidos para las muestras sin calentar, sin cadmio y con cadmio presentan ligeros cambios en la intensidad de los picos (Figura 5.3-9), lo que confirma lo observado en la sección 4.33, Figura 4.3-6, es decir que la estructura se modifica ligeramente con la presencia del cadmio intercambiado.

Los difractogramas de rayos X de las Figuras 5.3-8 y 5.3-9 muestran que se inicia un cambio de estructura a partir de los 300 °C y que a los 400 °C ya se tiene una estructura diferente a la inicial. Al relacionar lo anterior con el intercambio iónico se observa que la caída más abrupta en la capacidad de intercambio se lleva a cabo entre los 100 y 200 °C, donde no ocurre una transformación de estructura. Aunque el cambio de fase ocurre entre 300 y 400 °C, no existe un cambio abrupto en la pendiente de la curva, por lo que se infiere que el cambio estructural del dióxido de manganeso del tipo gama al tipo beta no afecta directamente al intercambio iónico.

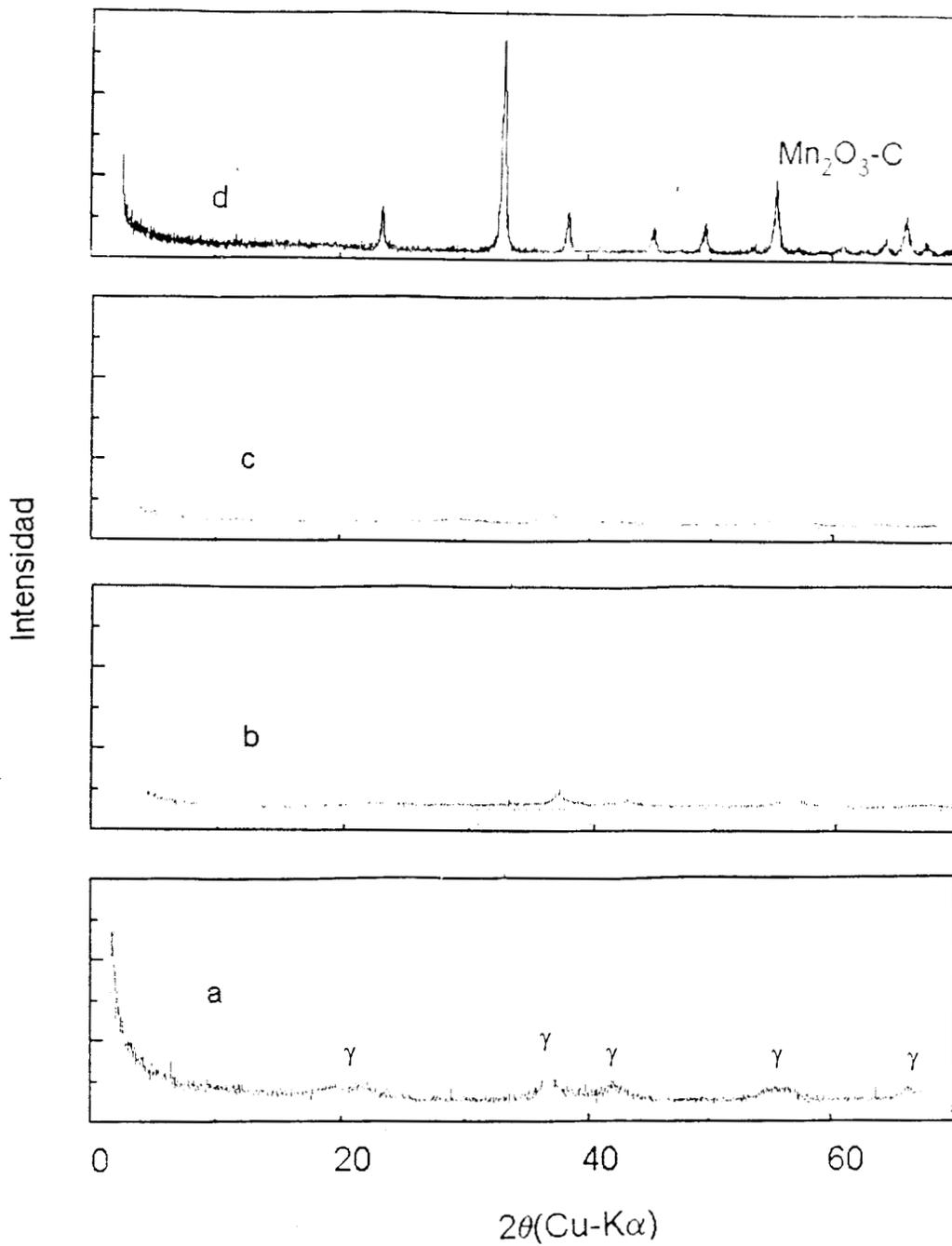


Figura 5.3-8.- Difractogramas de rayos X para muestras de OMD sin cadmio: a) 100 °C; b) 200 °C; c) 400 °C; d) 500 °C.

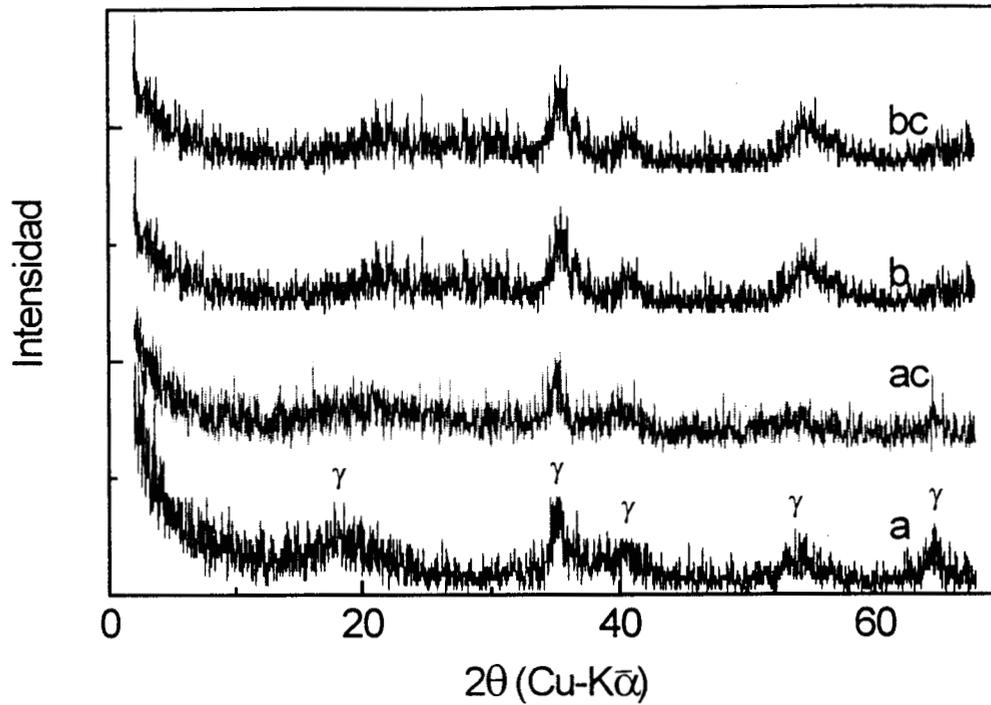


Figura 5.3-9.- Difractogramas de rayos X para muestras de OMD con y sin cadmio: a) sin tratamiento térmico y sin cadmio; ac) sin tratamiento térmico y con cadmio; b) precalentadas a 300 °C y sin cadmio; bc) precalentadas a 300 °C y con cadmio.

#### 5.34. Fotografías en el SEM.

En las fotografías tomadas en el SEM se pueden notar cambios superficiales apreciables. En la muestra calentada a 100 °C se aprecia una superficie ligeramente rugosa, lo cuál se mantiene casi igual hasta los 400 °C. Sin embargo, a 500 °C la rugosidad se hace más notoria y a 600 °C se tiene una superficie completamente rugosa (Figura 5.3-10).

Las mediciones de diámetro de poro indican que el diámetro se mantiene relativamente constante hasta 400 °C, pero a 500 °C el diámetro de poro es muy superior. Esto puede ser debido a que hasta 400 °C solamente se libera agua, tanto libre como combinada. En cambio, a 500 °C la muestra empieza a liberar oxígeno, debido a la conversión de Beta  $\text{MnO}_2$  a  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  y al mismo tiempo sufre un reacomodo en su estructura, ya que pasa de un sistema tetragonal a un sistema cúbico. Las medidas de diámetro de poro indican que las rugosidades observadas en las fotografías del OMD tienen alguna relación con el grado de porosidad de las partículas (Figura 5.3-11).

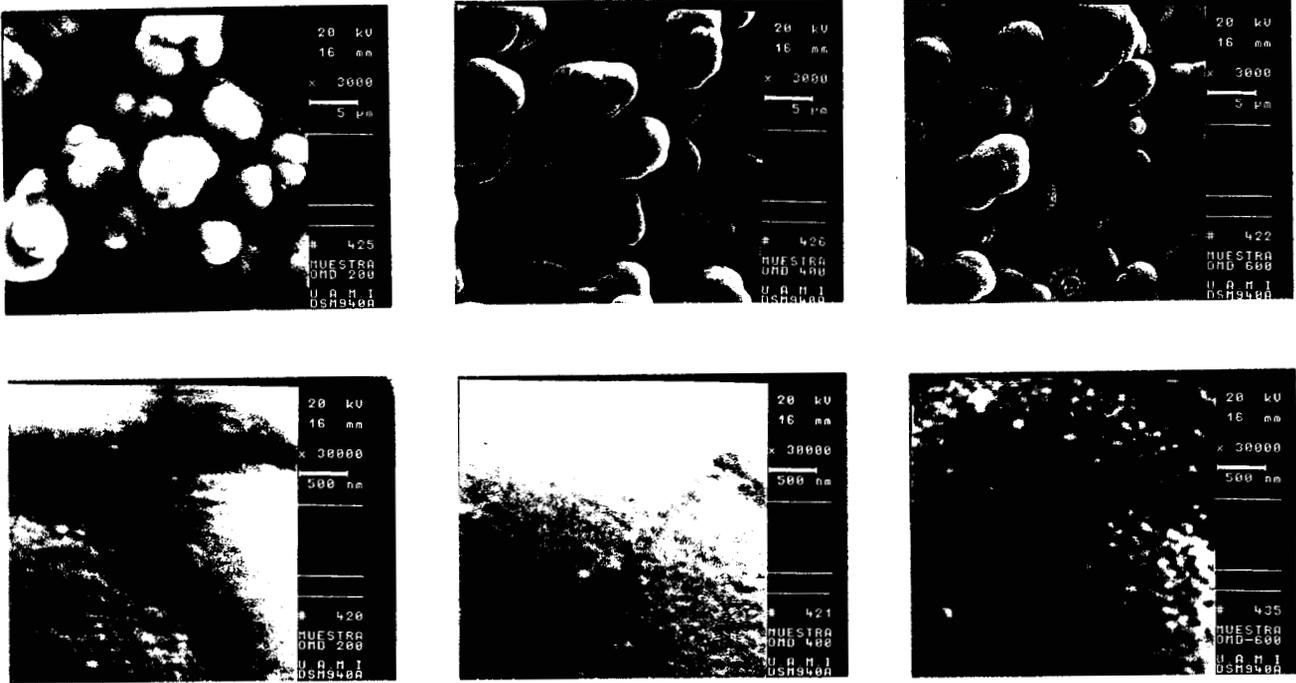


Figura 5.3-10.- Fotografías tomadas en el SEM a muestras sin cadmio, precalentadas ( izquierda 200 °C; centro 400 °C y derecha 600 °C ).

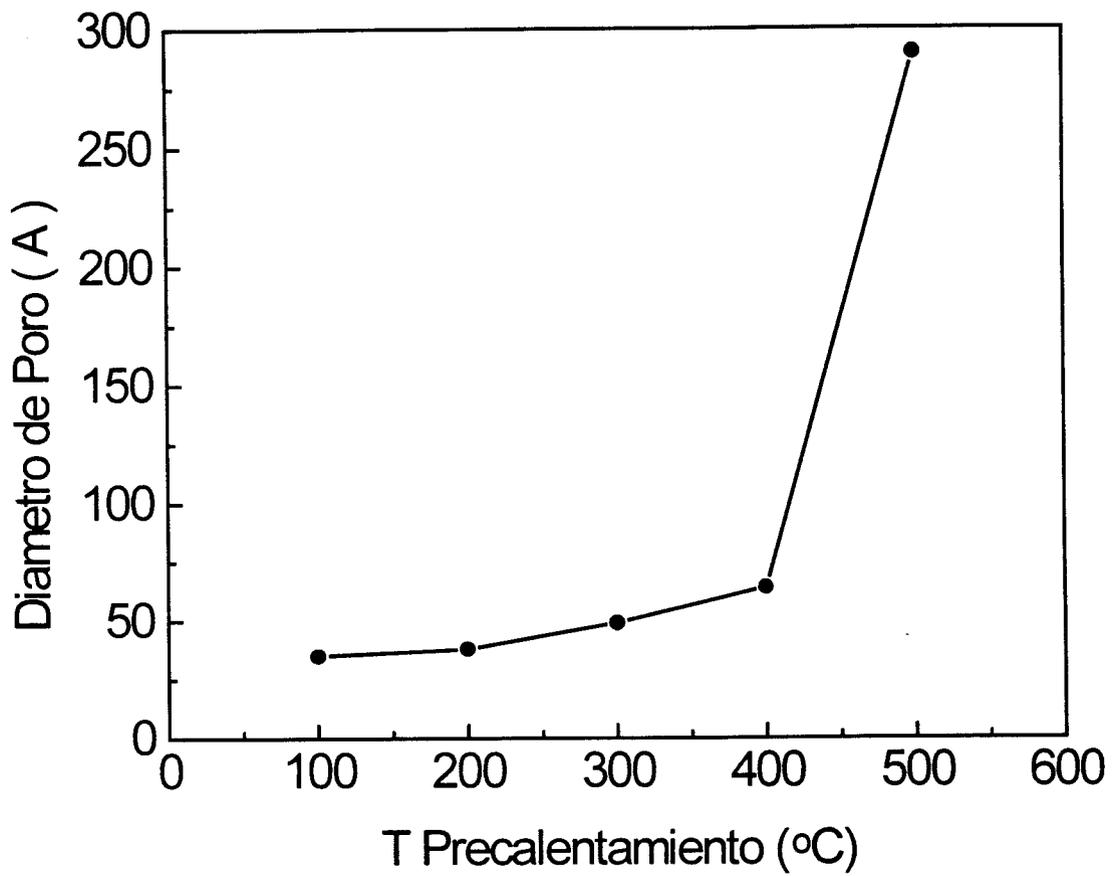


Figura 5.3-11.- Tamaño promedio de poro para muestras de OMD precalentadas a diferentes temperaturas.

### 5.35.- Área Superficial

El área superficial (AS) afecta indirectamente el intercambio iónico, por eso se les midió a las muestras de OMD precalentadas el AS por el método BET. En la Figura 5.3-12 se reportan datos obtenidos por Kozawa<sup>(13)</sup> para el dióxido de manganeso electrolítico y OMD, en donde se observa que el AS es aproximadamente cinco veces menor que el AS del OMD al ser calentados a 100 °C, que puede deberse a la porosidad de las muestras y mientras que el AS del OMD decae en forma lineal de 250 a 25 m<sup>2</sup> /g con el calentamiento de 100 a 500 °C, la muestra de Kozawa se mantiene constante a 62 m<sup>2</sup> /g hasta 250 °C y después decae de 62 a 11 m<sup>2</sup> /g con el calentamiento de hasta 650 °C. Lo que indica que la muestra es muy poco porosa y/o que tiene bajo contenido de agua que se puede eliminar a estas temperaturas. El decaimiento del AS del OMD con el calentamiento es debido a que los poros aumentan de tamaño y por lo tanto dejan menor área descubierta.

El AS se relaciona en forma no lineal con la cantidad de agua combinada (Figura 5.3-13). Esto es por que el agua no se elimina en la misma proporción que el área superficial debido a que el agua al ser eliminada desde el seno del OMD tiende a aumentar el diámetro de poro.

Se puede afirmar que el mismo fenómeno que causa la reducción en área superficial (por ejemplo el cambio de gama a beta) provoca la pérdida de agua combinada. Sin embargo, no se puede decir que el agua pueda quedar atrapada en la partícula al reducirse el AS, ya que la reducción de AS esta acompañada de una pérdida de peso debida a la eliminación de agua.

Cuando el contenido de cadmio en el OMD, después del intercambio, se gráfico con respecto al AS, se obtiene una relación no lineal, como se puede observar en la Figura 5.3-14. Esto implica que la reducción de intercambio iónico, no solamente se debe a la reducción de AS.

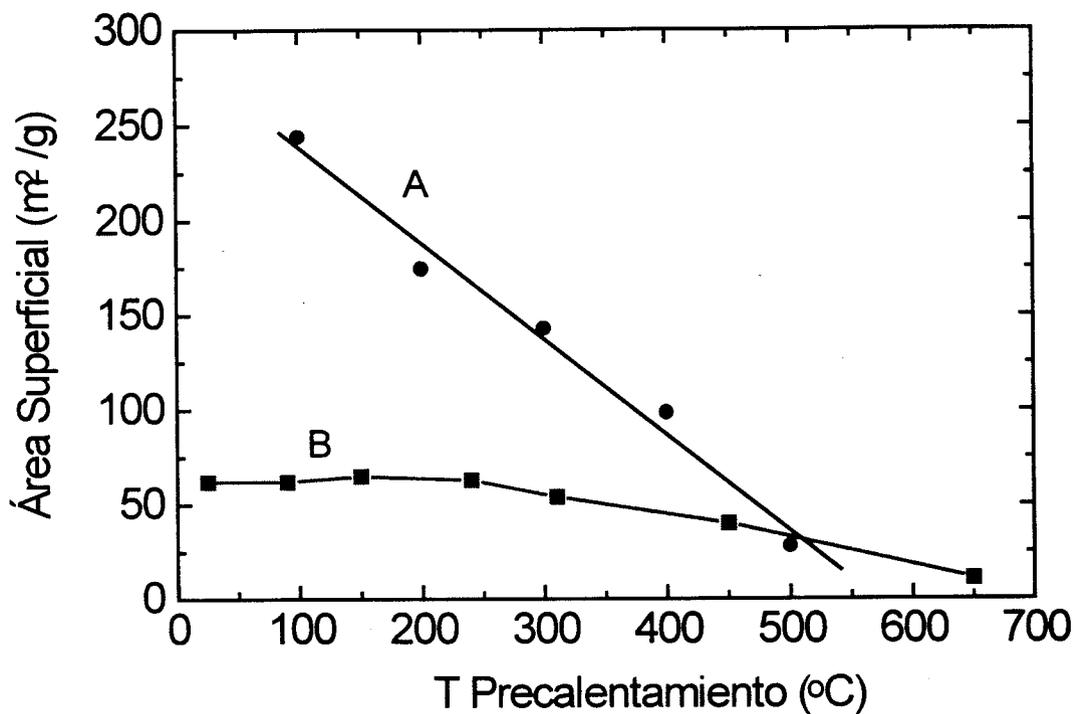


Figura 5.3-12.- Relación entre el área superficial del  $MnO_2$  y la temperatura de pre calentamiento de las muestras A) OMD 1M y 25°C; B) Dioxido de manganeso electrolítico<sup>(13)</sup>.

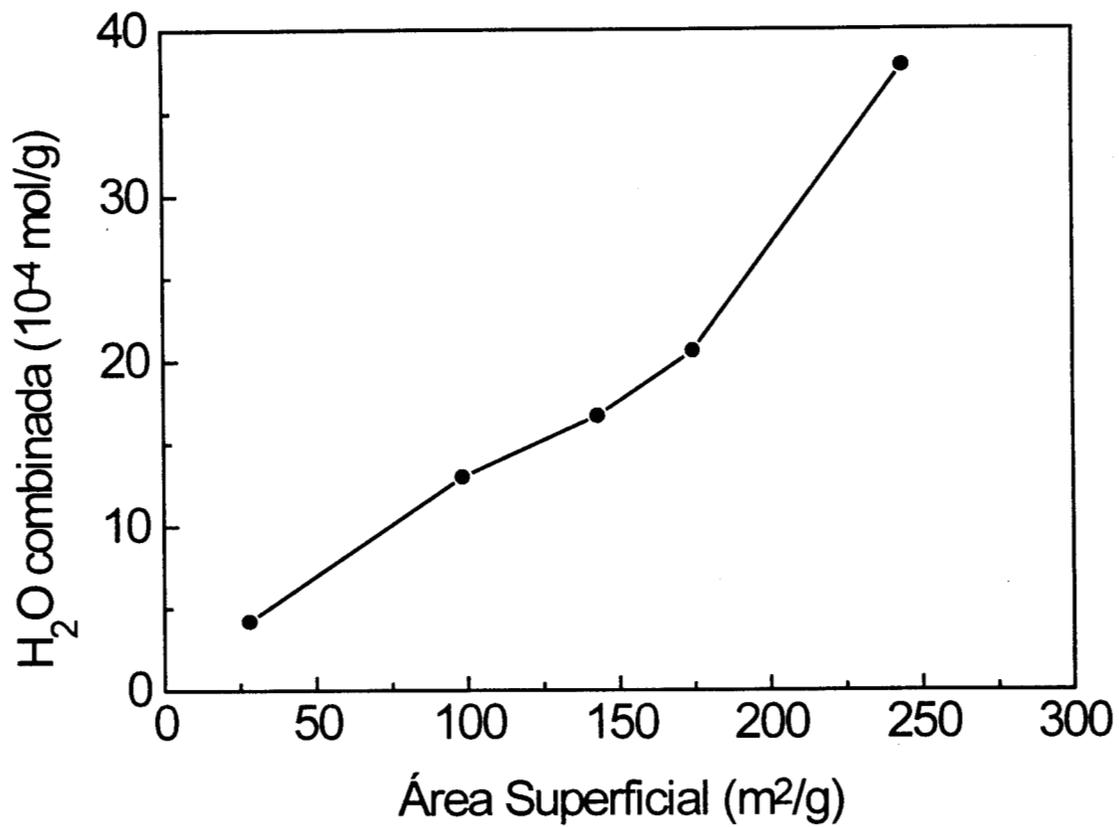


Figura 5.3-13.- Relación entre el área superficial del OMD y la cantidad de agua combinada.

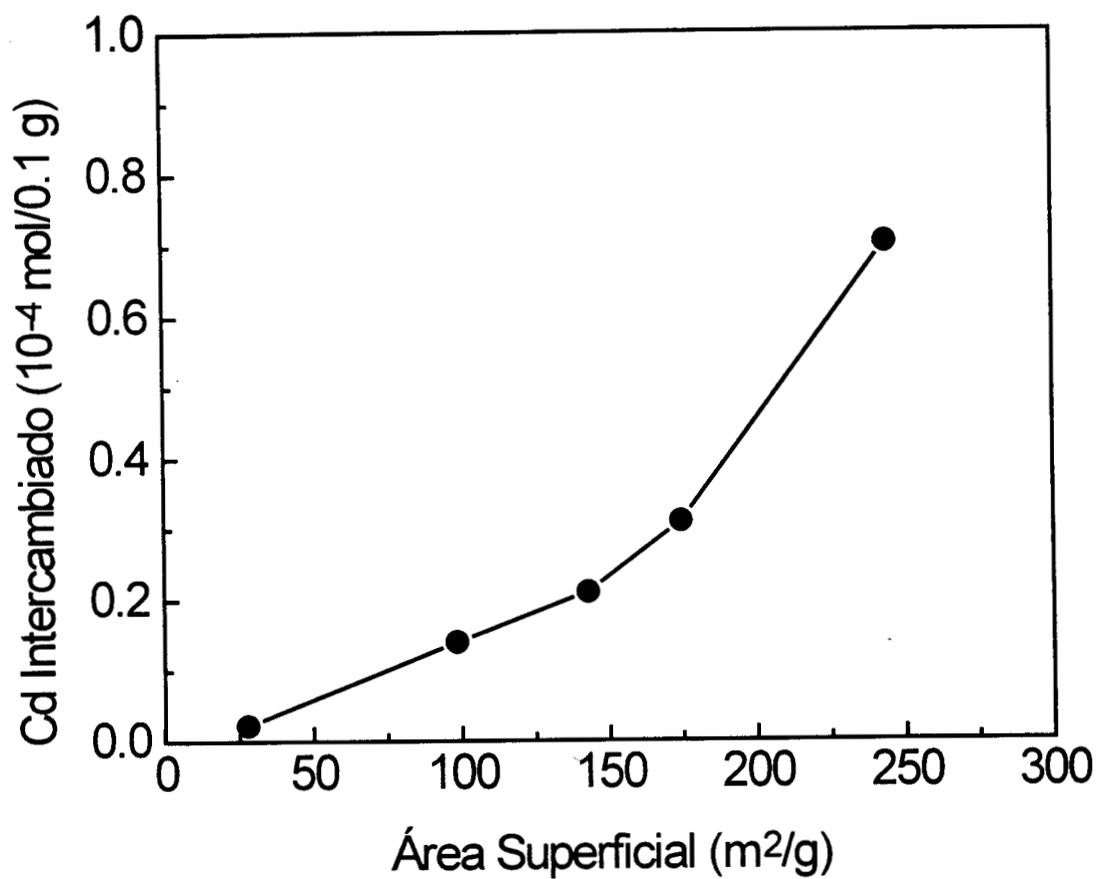


Figura 5.3-14.- Relación entre el área superficial del OMD y el cadmio intercambiado.

#### 5.4.- CONCLUSIONES.

De acuerdo con lo anterior se encontró que el agua combinada, el área superficial y la estructura son afectadas por el precalentamiento y las dos primeras tienen influencia en el intercambio iónico del OMD. El agua combinada propicia el intercambio iónico y tiene una relación molar de 5 con respecto al cadmio intercambiado. En cuanto al área superficial, se encontró que ésta disminuye con el calentamiento y tiene una relación no lineal con el cadmio intercambiado. El OMD sufre cambios estructurales durante el calentamiento, cambiando del tipo gama a beta y posteriormente a  $Mn_2O_3$ , al ser calentado a 400 y 500 °C, respectivamente. Sin embargo, aparentemente el cambio de estructura de gama a beta no afecta el intercambio iónico. Cuando se calentó una muestra con cadmio, se observaron cambios estructurales, obteniéndose el compuesto de cadmio y manganeso  $CdO \cdot Mn_2O_3$ .

## **Capítulo 6**

### **ELIMINACIÓN DE CADMIO Y ZINC DE SOLUCIONES DE SULFATO, EMPLEANDO OMD (Parte 5).**

#### **6.1.- OBJETIVO.**

El ion cadmio es uno de los iones altamente tóxicos para el ser humano, por lo que su presencia en aguas de desecho o en las aguas potables es indeseable. Como se estudio en los capítulos 4 y 5 el OMD puede intercambiar iones cadmio de soluciones. Por lo tanto en este capítulo se estudió las características de intercambio iónico del OMD para eliminar ese ion de soluciones de sulfato y también se estudió la eliminación del ion zinc. Una de las características de los intercambiadores iónicos es su capacidad de retención y descarga de iones para usarse indefinidamente, por lo que se estudió la reversibilidad de la reacción de intercambio iónico.

## 6.2.- METODOLOGÍA

### 6.21.- Condiciones experimentales.

En la presente investigación se estudiaron las siguientes.

Variable	Intervalo	Unidades
Tiempo	5 - 240	min
[ion] <sub>0</sub>	1-2	10 <sup>-3</sup> M
Temperatura	25 - 60	°C
MnO <sub>2</sub> / [ion] <sub>0</sub>	10 - 50	
pH	1 - 8	

Las pruebas de pH se realizaron empleando OMD y EMD. La reversibilidad de la reacción se probó con respecto al pH. La velocidad de agitación se mantuvo en 800 rpm en todos los experimentos.

El intervalo de tiempo se selecciona sobre la base de los resultados del capítulo 4, donde una hora es suficiente para alcanzar el equilibrio. La concentración inicial de cadmio se seleccionó por que se han encontrado emisiones de 0.0095 a 3.2 mg L<sup>-1</sup> en las aguas de desecho<sup>(18, 19, 21)</sup> y se decidió exagerarlo para ver la aplicación de OMD en condiciones extremas de 112 mg L<sup>-1</sup>, además de que es 10 veces mayor al usado por otros autores<sup>(14, 68, 78)</sup>. La relación molar de Mn/[ion]<sub>0</sub> se seleccionó con el fin de poder eliminar todo el ion cadmio existente en la solución. El pH se determinó sobre la base

de los resultados del capítulo 4 donde no se detectó la presencia de  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  precipitado.

#### 6.22.- Materiales.

Los materiales empleados fueron como los descritos en el capítulo 4. La fuente de Zn fue  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

#### 6.23.- Procedimiento experimental.

Se pusieron 0.435 g de OMD en contacto con 100 mL de solución a la concentración apropiada del ion en cuestión (Figura 6.2-1 y 6.2-2). Se empleó un reactor esférico con cuatro entradas, en estas entradas se colocó un electrodo de Ag/AgCl para monitorear el pH, una punta de vidrio, una propela y la última se empleó para sacar la muestra. Se agitó la pulpa y se ajustó el pH. El pH se mantuvo constante durante el experimento. Se emplearon soluciones de 0.1 a 0.5 M de KOH o 0.1 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  según el caso para controlar el pH. Dos o tres muestras se obtuvieron en cada experimentación. Las muestras obtenidas se filtraron y en el filtrado se analizó el contenido del ion en cuestión y de  $\text{Mn}^{(75, 77)}$ , se analizó por EAA. Los detalles de los instrumentos son iguales a los reportados en la sección 2.333.

#### 6.24.- Análisis en el EAA.

La muestra de la solución se le analizó Cd o Zn usando el EAA como se indica en la sección 2.235. Las concentraciones de cadmio en los estándares fueron de 0.5, 1.0, 1.6 y 2.0 ppm. Las concentraciones de zinc fueron de 0.4, 0.8, 1.2 y 1.6 ppm. Las soluciones base con alta concentración de cadmio y zinc se analizaron por titulación con EDTA como se indica en la sección 2.234.

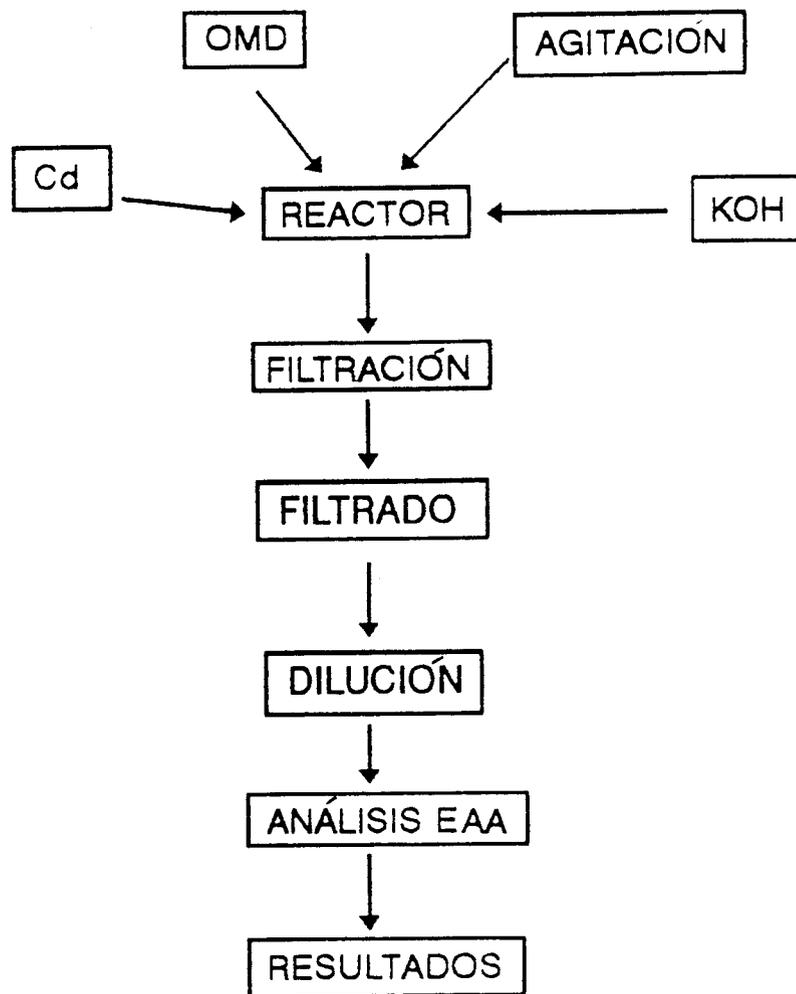
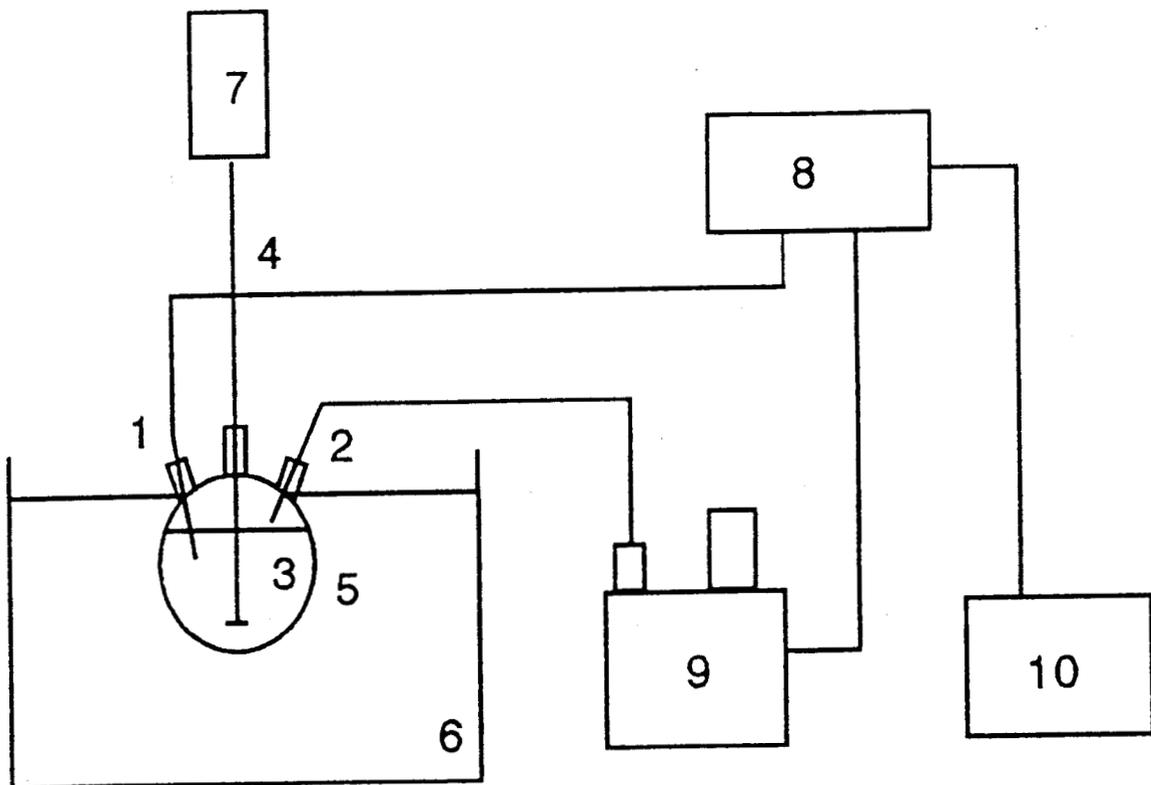


Figura 6.2-1.- Procedimiento experimental.



- |                      |                    |
|----------------------|--------------------|
| 1.- Electrodo de pH. | 6.- Baño de agua.  |
| 2.- Punta de vidrio. | 7.- Motor          |
| 3.- Pulpa.           | 8.- Potenciómetro. |
| 4.- Propela.         | 9.- Autobureta.    |
| 5.- Reactor.         | 10.- Impresora     |

Figura 6.2-2.- Diagrama esquemático del equipo usado en la experimentación.

### 6.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

#### 6.31.- Tiempo para alcanzar el equilibrio.

La concentración de Cd(II) y de Zn(II) decreció rápidamente cuando la solución con los cationes divalentes se puso en contacto con el OMD y se alcanzó el equilibrio después de 30 minutos de contacto (Figura 6.3-1), esto ocurre a pH de 4.0 y 5.0 y a relaciones molares de  $\text{MnO}_2/[\text{Cd}]_0$  (RMMC) de 50 y 20 para el Cd(II) (Figura 6.3-1) y a pH de 4 y RMMC de 50 para el Zn(II) (Figura 6.3-2). El EMD reduce gradualmente la concentración de Cd(II) en solución, pero incluso después de 240 minutos de contacto, no se alcanzó el equilibrio (Figuras 6.3-1 y 6.3-2). La concentración de los cationes en solución llega a ser mucho menor cuando se usa OMD que cuando se utiliza EMD, confirmando que se favorece el intercambio de los cationes divalentes cuando se usa OMD. El tiempo de reacción empleado en los experimentos siguientes se fijó en 120 minutos, debido a que este tiempo es suficiente para alcanzar el equilibrio cuando se usa OMD. El tiempo de equilibrio de 30 minutos es debido a la alta RMMC con que se trabaja ya que al haber gran cantidad de OMD el cadmio se intercambia más fácilmente.

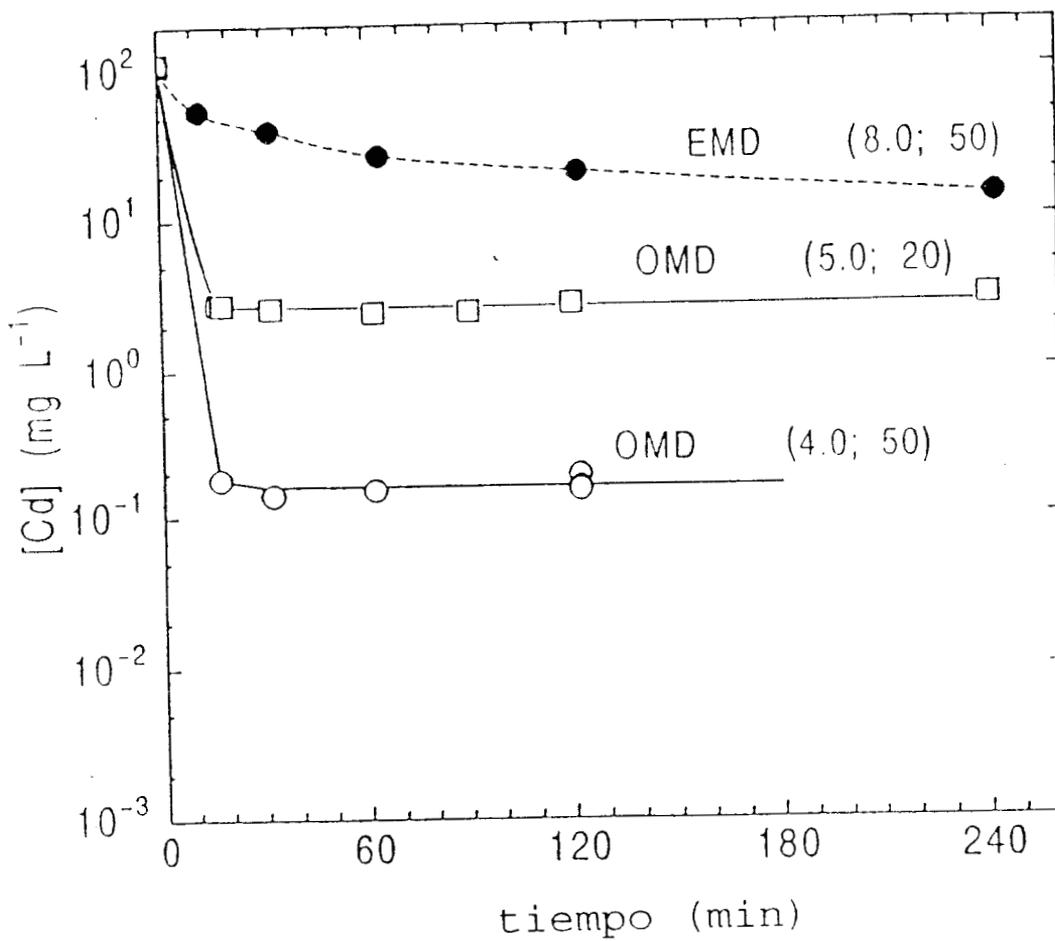


Figura 6.3-1.- Eliminación de Cd con OMD y EMD de soluciones respecto al tiempo a 25 °C (pH; MnO<sub>2</sub>/[Cd]<sub>0</sub>).

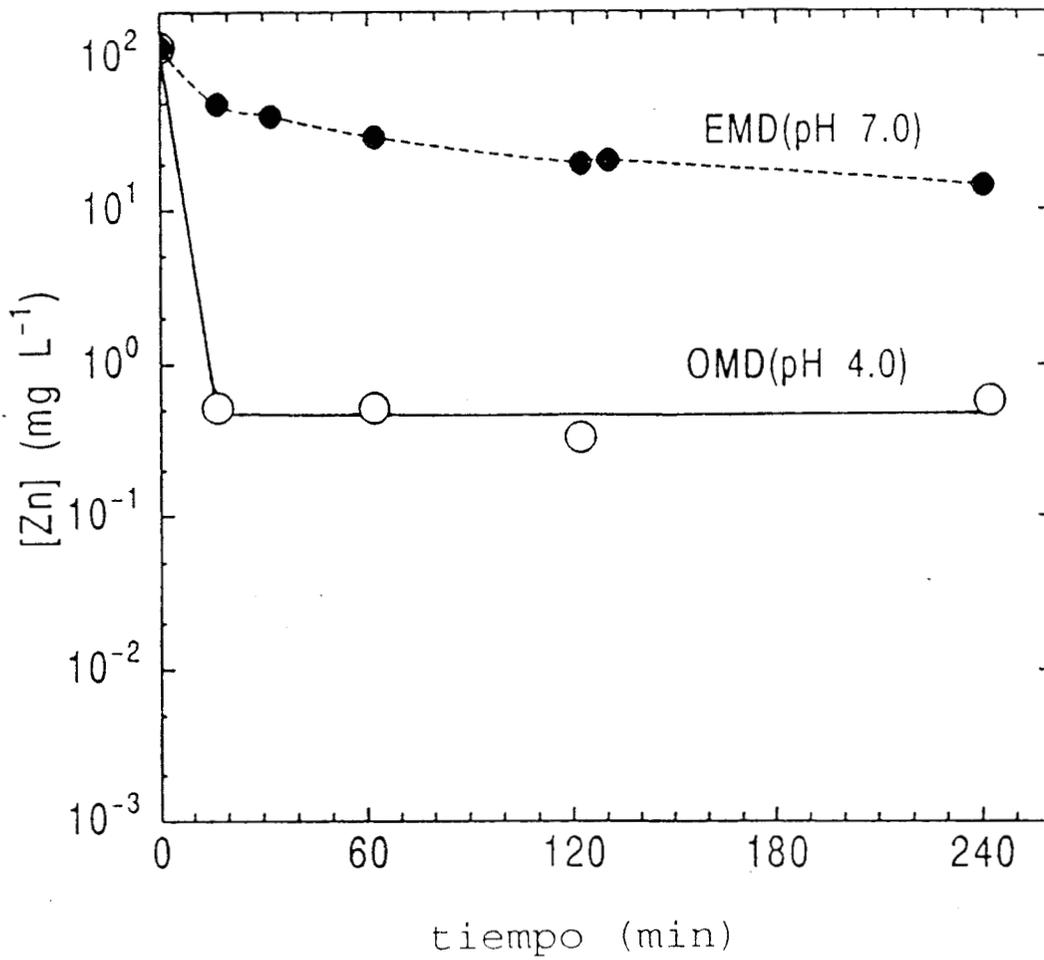


Figura 6.3-2.- Eliminación de Zn con OMD y EMD de soluciones respecto al tiempo a 25 °C ( $MnO_2/[Cd]_0 = 50$ ).

### 6.32.- El pH de la solución.

La concentración inicial de Cd(II) en solución no se modifica con el EMD a valores de pH menores de 3, mientras que cuando se usa OMD, la concentración inicial de Cd(II) en solución se modifica incluso a valores de pH menores de uno. Por lo tanto con el uso de OMD se puede reducir más la concentración de Cd(II) en solución que con el empleo de EMD (Figura 6.3-3). La eliminación de Cd(II) y Zn(II) de las soluciones es independiente de la formación de Cd(OH)<sub>2</sub> y Zn(OH)<sub>2</sub> respectivamente. La concentración de Cd(II) en solución puede reducirse de 112 a 0.001 mg L<sup>-1</sup> a pH de 6. De acuerdo con las normas de control ambiental, las aguas de desecho industrial y potables no deben contener una cantidad mayor de 0.1 y de 0.01 mg L<sup>-1</sup> de Cd respectivamente, mientras que para Zn no deben de contener más de 5 mg L<sup>-1</sup>. Entonces, como se puede observar en la Figura 6.3-3, los límites anteriores se pueden obtener con el empleo de OMD a pH de 4 y 5 para Cd y de 3 para Zn. Por lo tanto, el OMD se puede emplear en el tratamiento de aguas.

La Figura 6.3-4 muestra que el OMD se disuelve al disminuir el pH. Debido a que el manganeso en solución no aumenta cuando el intercambio iónico lo hace, se puede decir que el manganeso contenido en el DMO no interviene en el intercambio iónico en las condiciones estudiadas, como ocurre en el caso estudiado por Loganathan<sup>(67)</sup> y colaboradores. Al bajar el pH de la solución, la disolución de EMD comienza más rápidamente que la disolución de OMD, por lo tanto el OMD es más estable que el EMD.

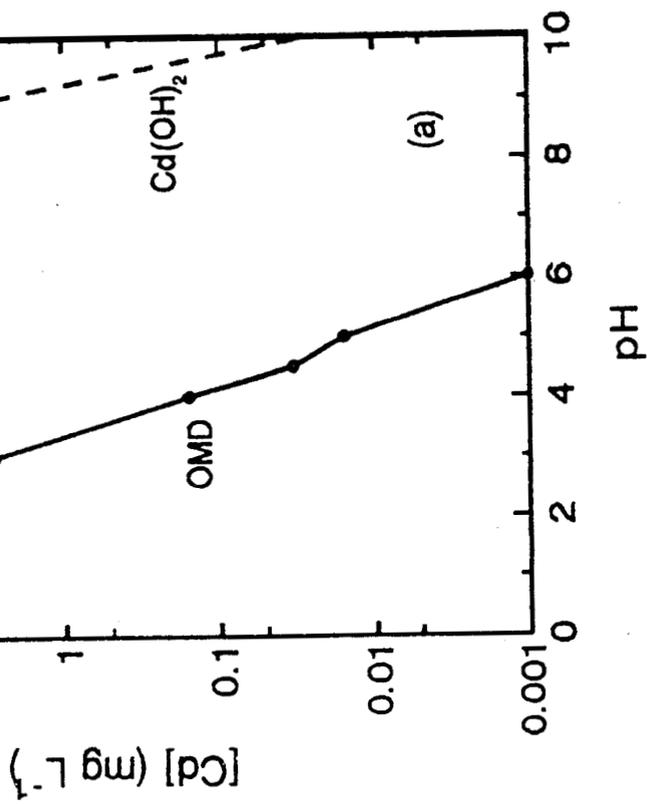
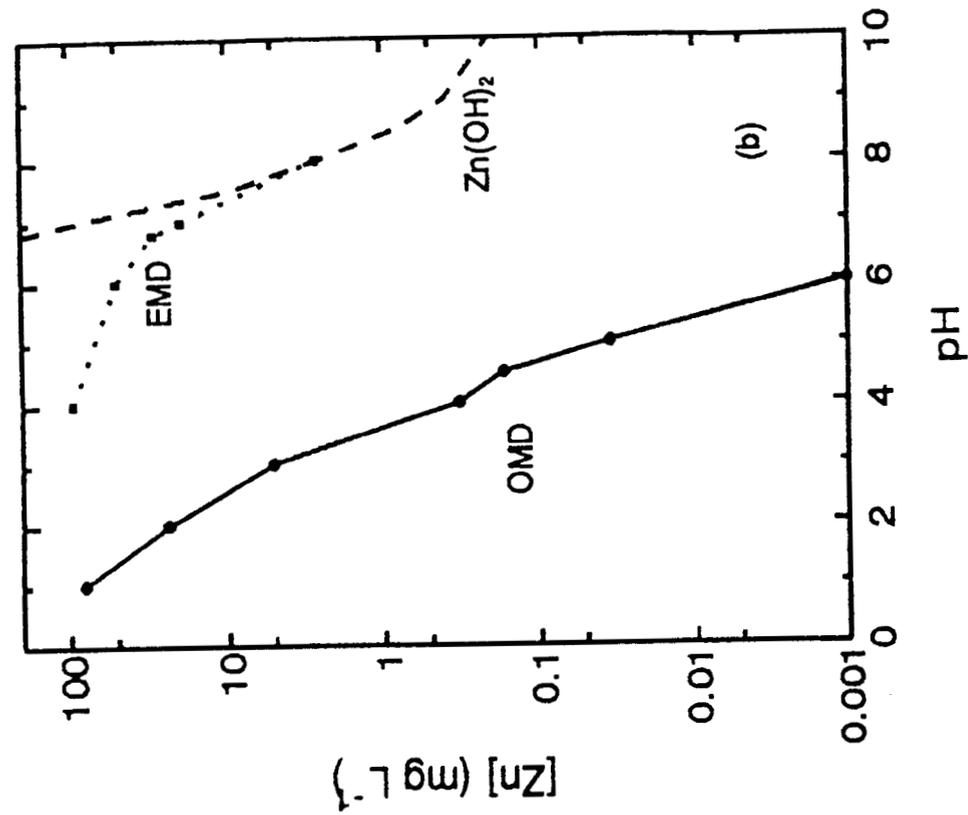


Figura 6.3-3.- Eliminación de Cd (a) y Zn (b) de soluciones con OMD y EMD respecto al pH y a 25 °C. (relación molar  $MnO_2/[M]_0 = 50$ )

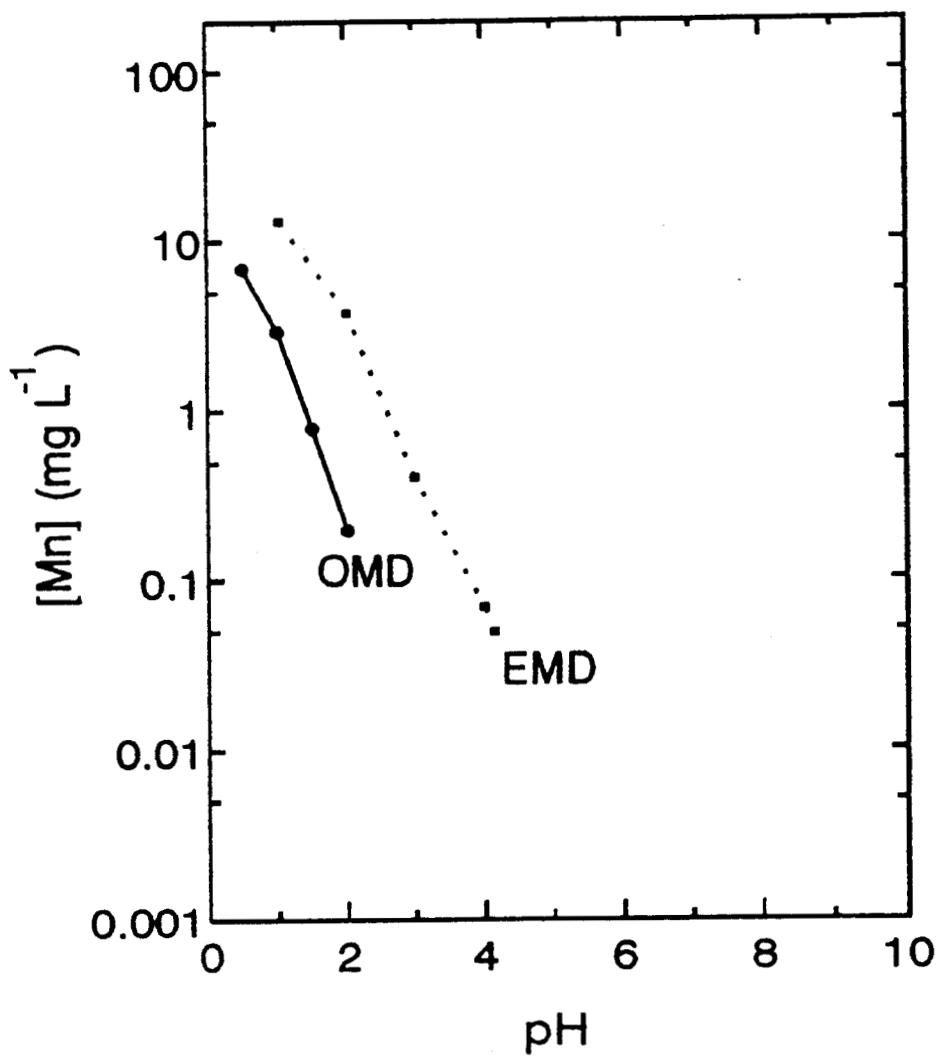


Figura 6.3-4.- Disolución de OMD y EMD respecto al pH y a 25 °C.

### 6.33.- Relación molar de $\text{MnO}_2$ -[Cd(II)].

La eliminación de Cd(II) de las soluciones, se promueve con el incremento de la relación molar de  $\text{MnO}_2$ -[Cd(II)] (RMMC). Esto ocurre tanto en presencia de EMD como de OMD, ocurriendo en mayor grado cuando se emplea OMD (Figura 6.3-5). Como la concentración de Cd(II) en solución decrece cuando la RMMC aumenta, la eliminación de Cd(II) puede ocurrir al pH de estabilidad más bajo del OMD. Por lo tanto, si se usa una RMMC muy alta, la concentración de Cd(II) en solución puede reducirse a valores de  $0.01 \text{ mg L}^{-1}$ , para valores de pH entre 1.0 y 2.0. Lo anterior es debido porque al aumentar la RMMC el número de sitios disponibles para el intercambio se incrementa y por lo tanto el cadmio se puede intercambiar más rápida y completamente, por lo que su concentración en las soluciones será muy baja.

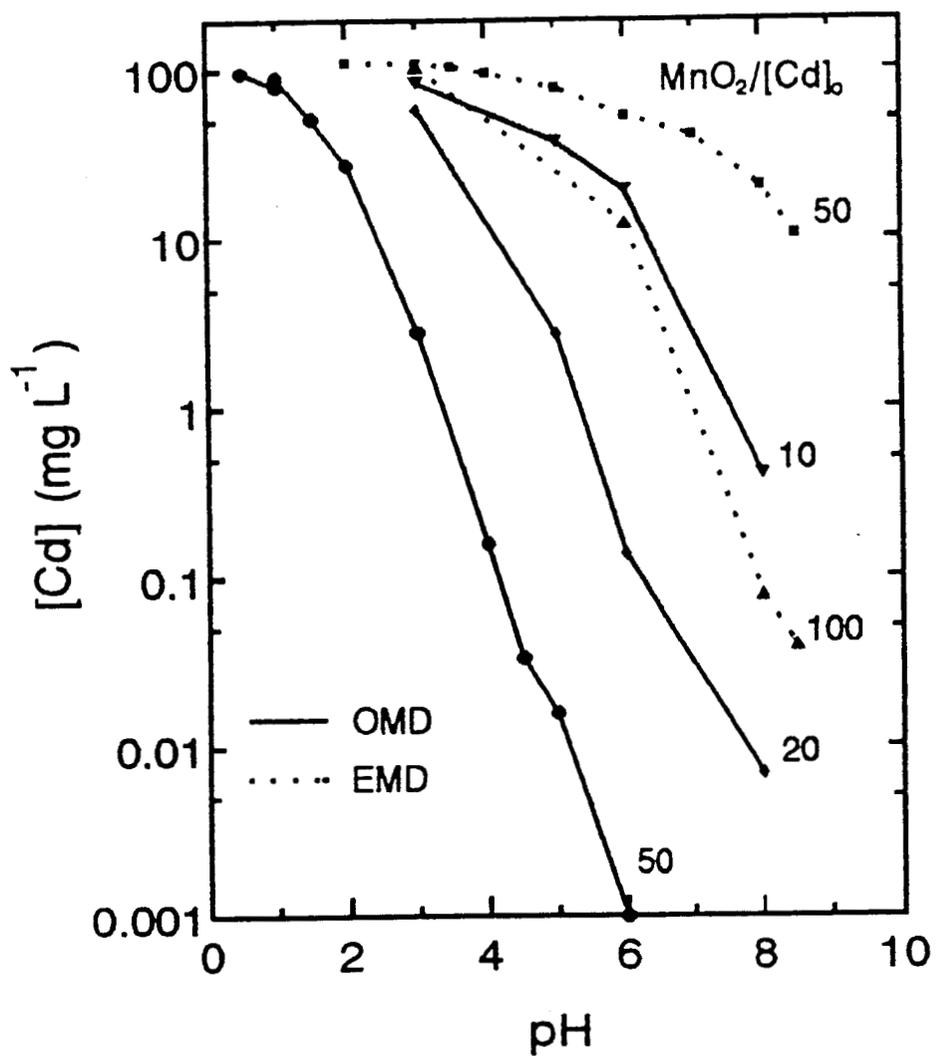


Figura 6.3-5.- Efecto de la relación molar  $\text{MnO}_2/[\text{Cd}]_0$  sobre la eliminación de Cd a 25 °C.

#### 6.34.- Temperatura.

Se varió la temperatura de 25 a 60 °C en la solución y los resultados muestran que el cambio de la concentración de Cd(II) en solución no es considerable (Figura 6.3-6). Por lo tanto, la temperatura no afecta el intercambio del Cd(II) en solución con el OMD. Lo anterior es debido a la rapidez con que ocurre la reacción y a la gran cantidad de sitios disponibles.

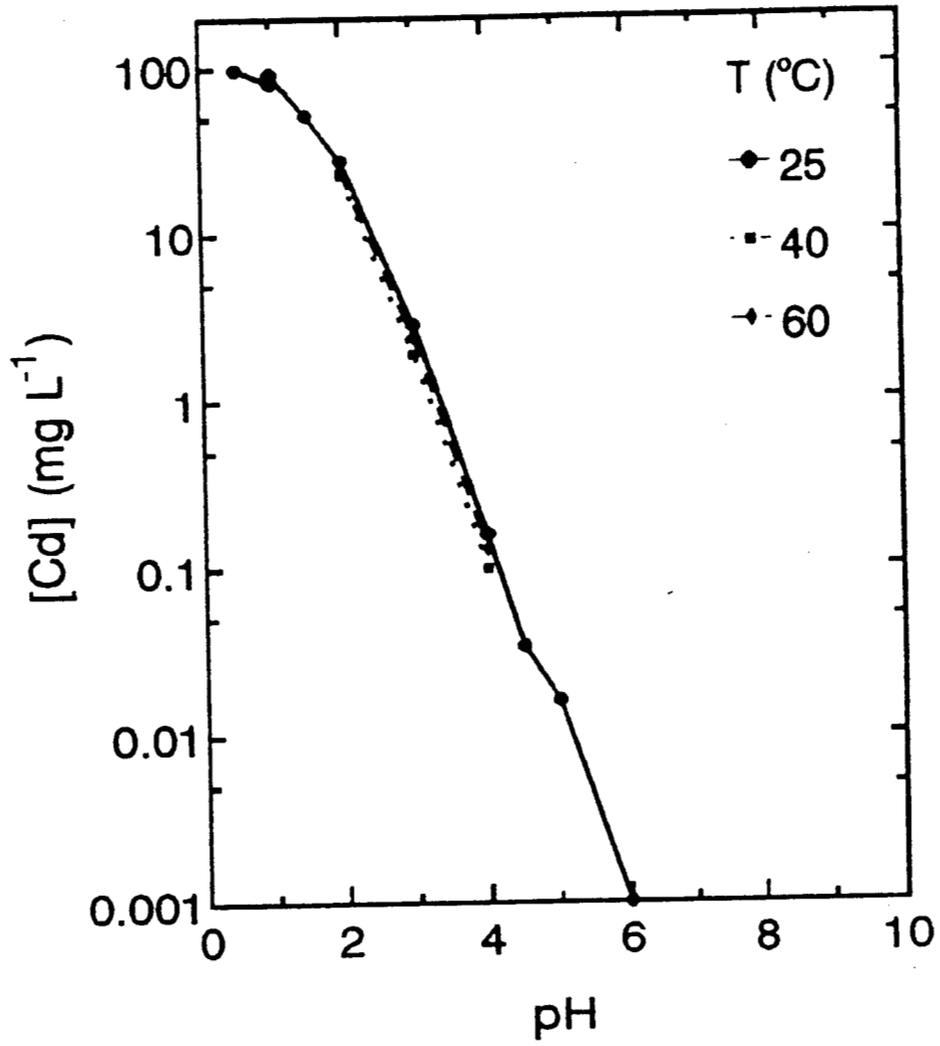


Figura 6.3-6.- Efecto de la temperatura sobre la eliminación de Cd.

### 6.35.- Reversibilidad de la reacción.

Se aumentó el pH con la adición de KOH hasta pH 5, posteriormente se redujo con la adición de ácido sulfúrico. Después de iniciar la disminución de pH, la concentración de Cd(II) en solución se incrementó (Figura 6.3-7a). Esto mismo ocurre para el caso del Zn(II) (Figura 6.3-7b). La concentración de Cd(II), después de bajar el pH a 0.4, era  $98 \text{ mg L}^{-1}$ , este valor es igual al alcanzado durante los experimentos de la eliminación de Cd(II) al mismo pH. Esto significa que a bajo pH, existe la concentración necesaria del ion hidrógeno, para promover la reacción de intercambio iónico entre el ion cadmio en el OMD y los iones hidrógeno de la solución por lo que se lleva a cabo la descarga del OMD del cation divalente que contenga, comprobándose la reversibilidad de la reacción.

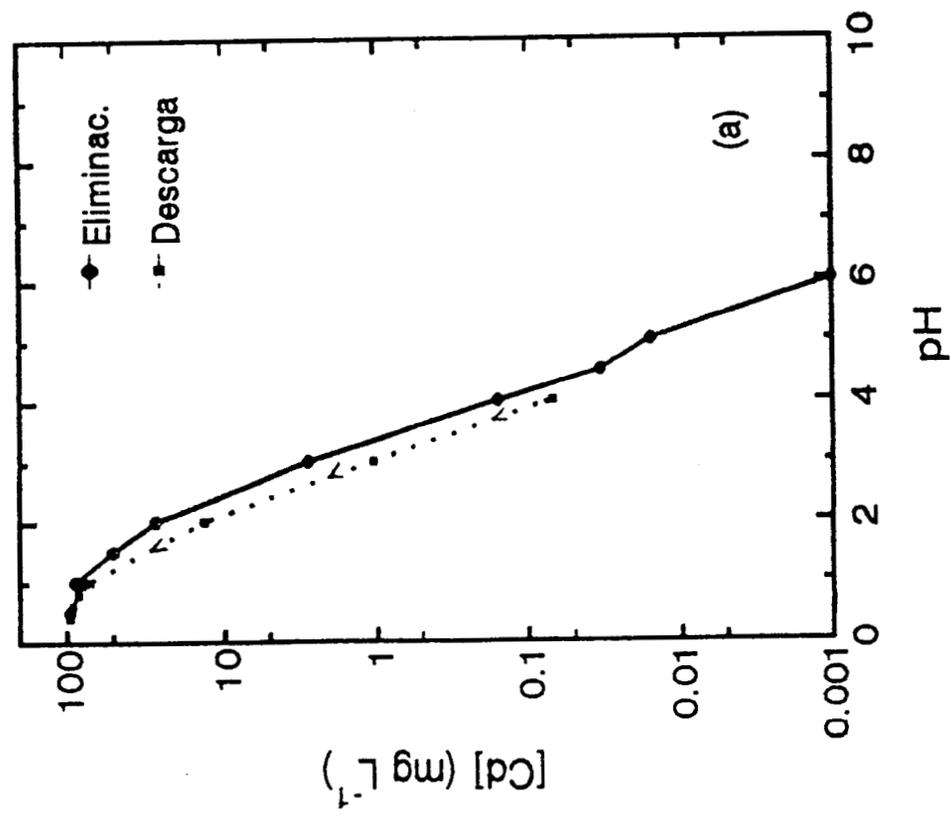
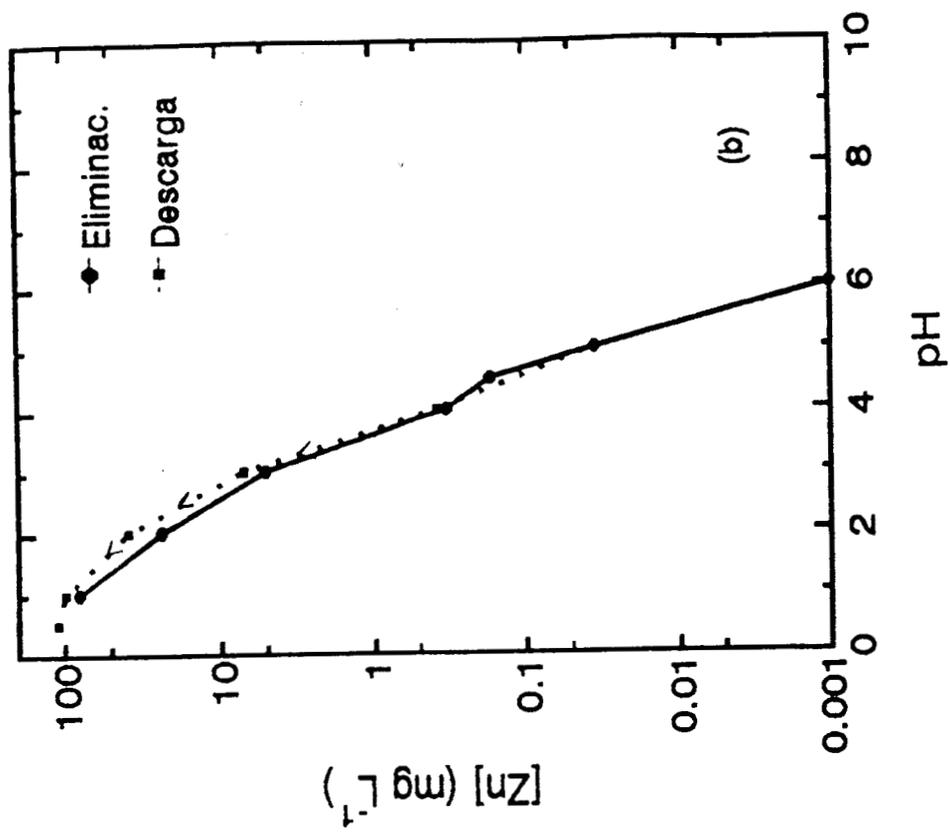


Figura 6.3-7.- Reversibilidad del Intercambio de Cd (a) y Zn (b) entre la solución y OMD, respecto al pH y a 25 °C. (relación molar  $MnO_2/[M]_0 = 50$ )

#### 6.4.- CONCLUSIONES

La eliminación de los cationes divalentes cadmio y zinc de soluciones es posible con el uso del OMD debido a que se pueden alcanzar las concentraciones límites para aguas de desecho y de aguas potables, impuestas como norma por diferentes organizaciones, sin necesidad de neutralizar completamente la solución. El OMD muestra mayor eficiencia y estabilidad que el EMD. El manganeso del dióxido de manganeso no actúa como ion intercambiable en la interacción del OMD con el cadmio o el zinc en solución. La reacción ocurre tan rápidamente debido a la gran cantidad de sitios expuestos que la temperatura de la solución no tiene un efecto significativo en la reacción de intercambio iónico de cadmio en solución con OMD. Las concentraciones altas del ion hidrógeno en solución promueven el intercambio iónico entre el mismo ion y el ion cadmio en el OMD es decir, hacen que la reacción sea reversible en las condiciones estudiadas.

## **Capítulo 7**

### **INTERCAMBIO IÓNICO DEL OMD CON SOLUCIONES, USANDO DIFERENTES ANIONES ACOMPLEJANTES DE ZINC (Parte 6).**

#### **7.1 OBJETIVO**

Debido a que el zinc puede llevarse a solución, con el empleo de diferentes aniones que contienen diversos grados de complejación, es importante saber si el zinc se puede recuperar por medio del empleo de intercambiadores iónicos. Es por eso que en esta sección se estudió el intercambio iónico entre el OMD y soluciones de zinc, empleando diferentes aniones tales como nitrato, sulfato, cloruro y acetato.

## 7.2.- METODOLOGÍA

### 7.21.- Condiciones Experimentales.

Las variables que se estudiaron en la presente sección están dadas en la siguiente tabla:

Variable	Intervalo	Unidades
Tiempo	0 – 180	minutos
[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]	0.018 – 0.030	M
[Zn(II)] <sub>0</sub>	0.0003 – 0.040	M
pH	1 - 4	

Se emplearon 100 ml de solución, 1.0 g de OMD, 30 °C de temperatura y 240 rpm.

Como aniones se emplearon nitrato, sulfato, cloruro y acetato.

El tiempo fue seleccionado de acuerdo a los resultados de los capítulos 5 y 6. La concentración de ion nitrato se determinó por ser de 6 a 10 veces superior a la concentración de zinc en solución, lo cual es suficiente para observar algún efecto referente a la concentración del ion nitrato. La concentración de ion zinc se estableció desde tres veces menor al esperado (de 0.001 mol de Zn(II)/g OMD) hasta 40 veces mayor, lo anterior es con el fin de estudiar eficientemente el intercambio iónico. Como fue reportado los óxidos de manganeso tienen un punto de carga cero (PCC) a pH entre 1.5 y 7.3<sup>(66)</sup>, de acuerdo a lo anterior se consideró que el PCC del OMD debería de estar a valores de pH

bajos o ácidos, es por lo que se decidió tomar el intervalo de pH ácido para trabajar en una zona, donde la influencia de la carga superficial del OMD no tuviera mucho efecto.

#### 7.22.- Materiales.

Los materiales empleados en esta sección son como los descritos en la parte 3. Las fuentes de zinc fueron  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZnCl}_2$  y  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . La fuente de nitrato fue  $\text{KNO}_3$ .

#### 7.23.- Procedimiento experimental.

Se Mezclaron 100 mL de solución con la concentración deseada de zinc y 1.0 g de OMD, en un matraz Erlenmeyer, se agitó en un baño con base oscilatoria (shaker bath marca Lab Line modelo No 3545). Una vez terminado el tiempo de agitación, se midió el pH de la solución (se empleó un medidor de pH marca Conductronic modelo pH 20 y un electrodo de calomel), si el pH no era el deseado, se ajustaba con una solución de KOH (0.5 mol/L), o una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.1 y 1.0 mol /L) o  $\text{HNO}_3$  (0.1 mol /L o concentrado) según el caso, y se volvía a agitar. En caso de obtener el pH deseado, la pulpa se filtró y en el filtrado se determinó el contenido de zinc por vía húmeda, empleando EDTA como titulante y Ediocromo Negro T como indicador (Figuras 7.2-1 y 7.2-2).

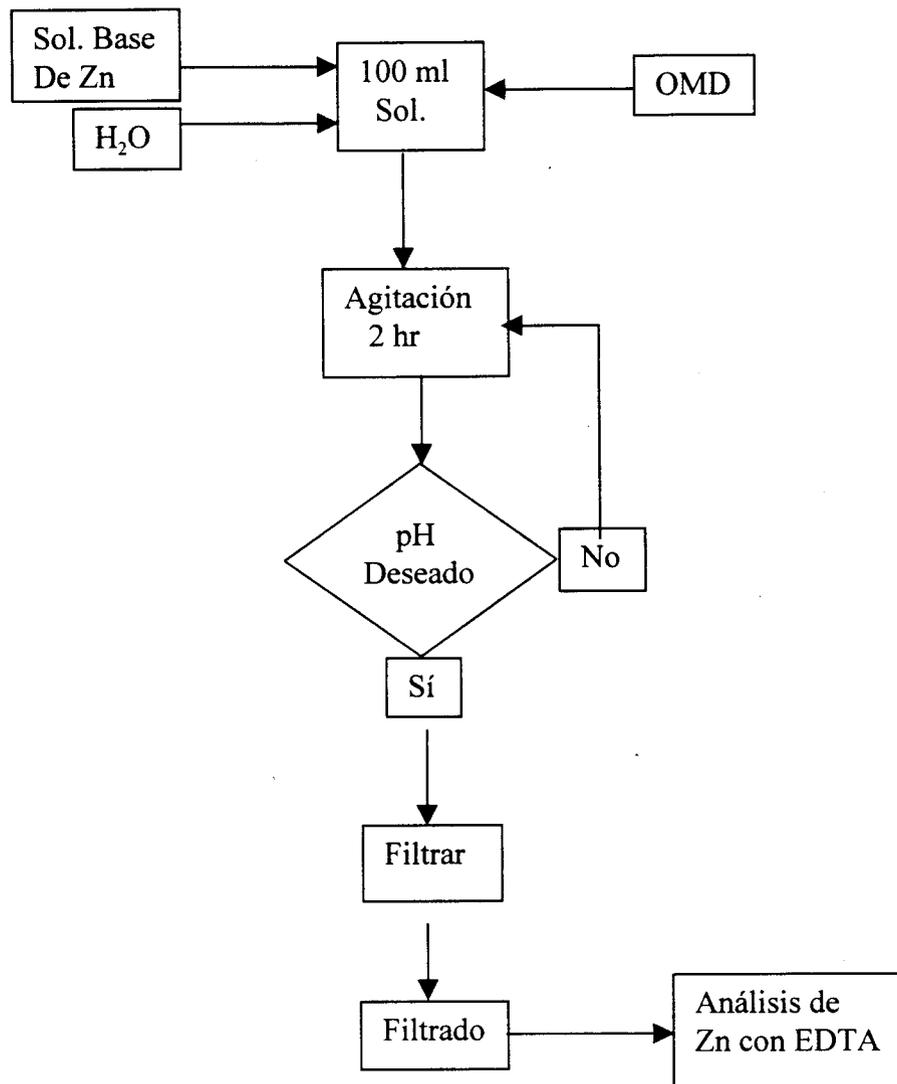


Figura 7.2-1.- Diagrama de flujo del procedimiento experimental.

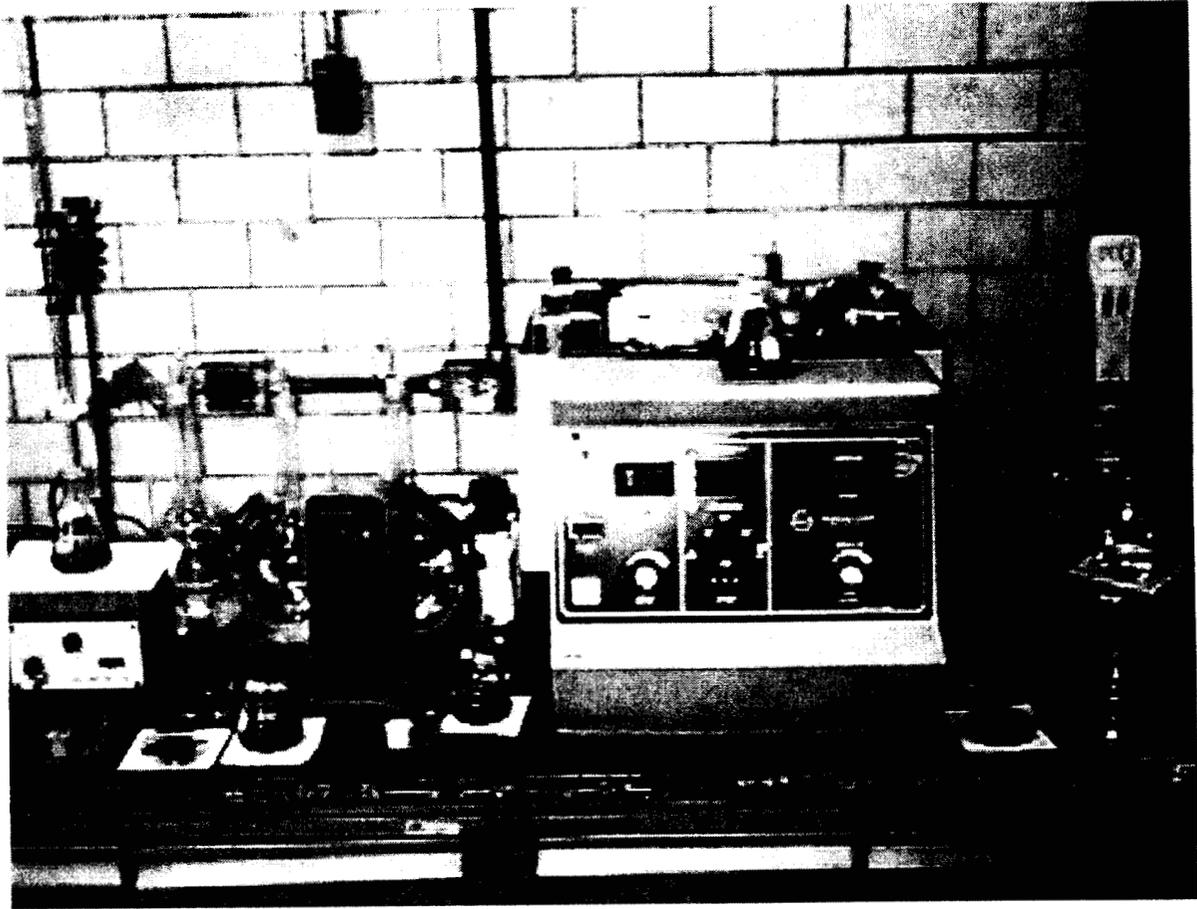


Figura 7.2-2. Equipo empleado durante la experimentación.

### 7.3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 7.31.- Tiempo

Para determinar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio de la reacción de intercambio entre el OMD y la solución de zinc, se llevaron a cabo pruebas a diferentes tiempos cuyos resultados se muestran en la Figura 7.3-1. En esta figura se observa que la reacción alcanza el equilibrio en menos de 25 minutos. Por eso, el tiempo de reacción en los subsecuentes experimentos se mantuvo en dos horas, ya que este tiempo era suficiente para alcanzar el equilibrio en las condiciones estudiadas.

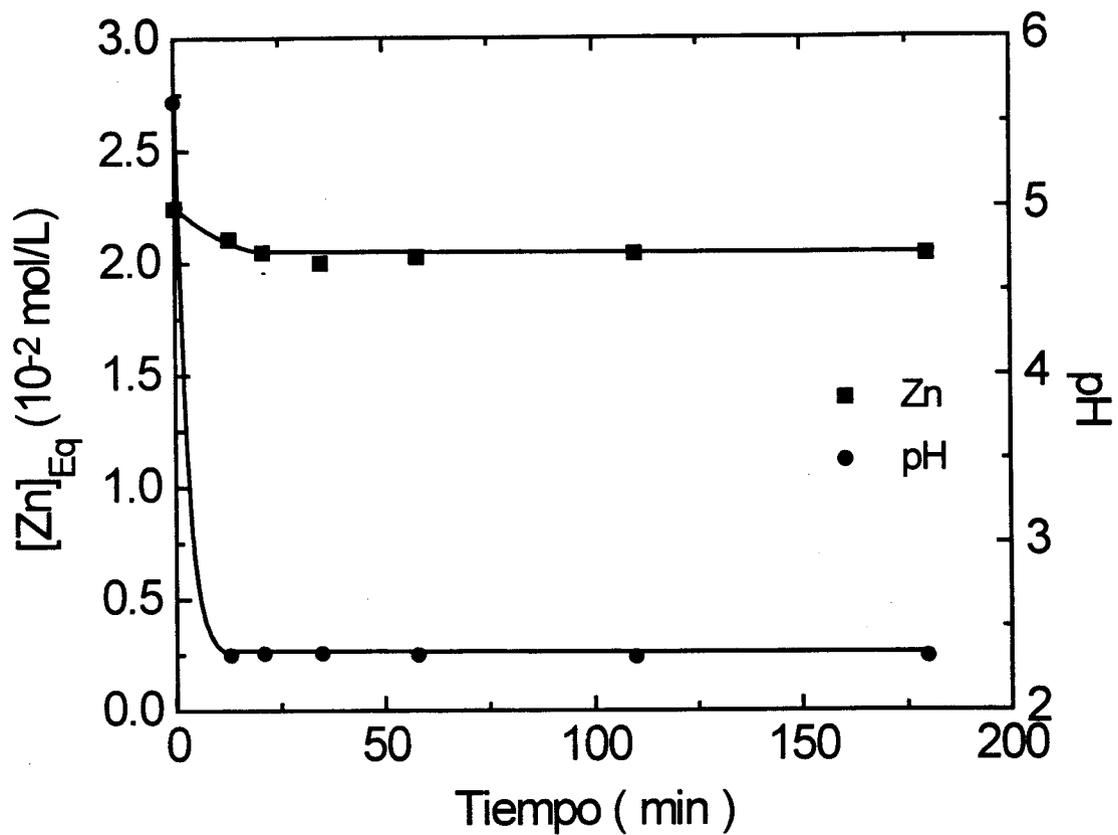


Figura 7.3-1.- Concentración de zinc y pH de la solución en función del tiempo de equilibrio.

### 7.32.- Concentración de nitrato.

Se varió la concentración del anión nitrato en solución, manteniendo constante la concentración del zinc. Los resultados se dan en la Figura 7.3-2, en donde se observa que la concentración de zinc no varía al igual que el pH, manteniéndose estas variables constantes. Lo anterior indica que el incremento de la concentración del anión nitrato no influye en la reacción de intercambio iónico entre el zinc de la solución y el ion hidrógeno del OMD, lo cual es posible que se deba al bajo grado de complejación que existe entre el zinc y el nitrato.

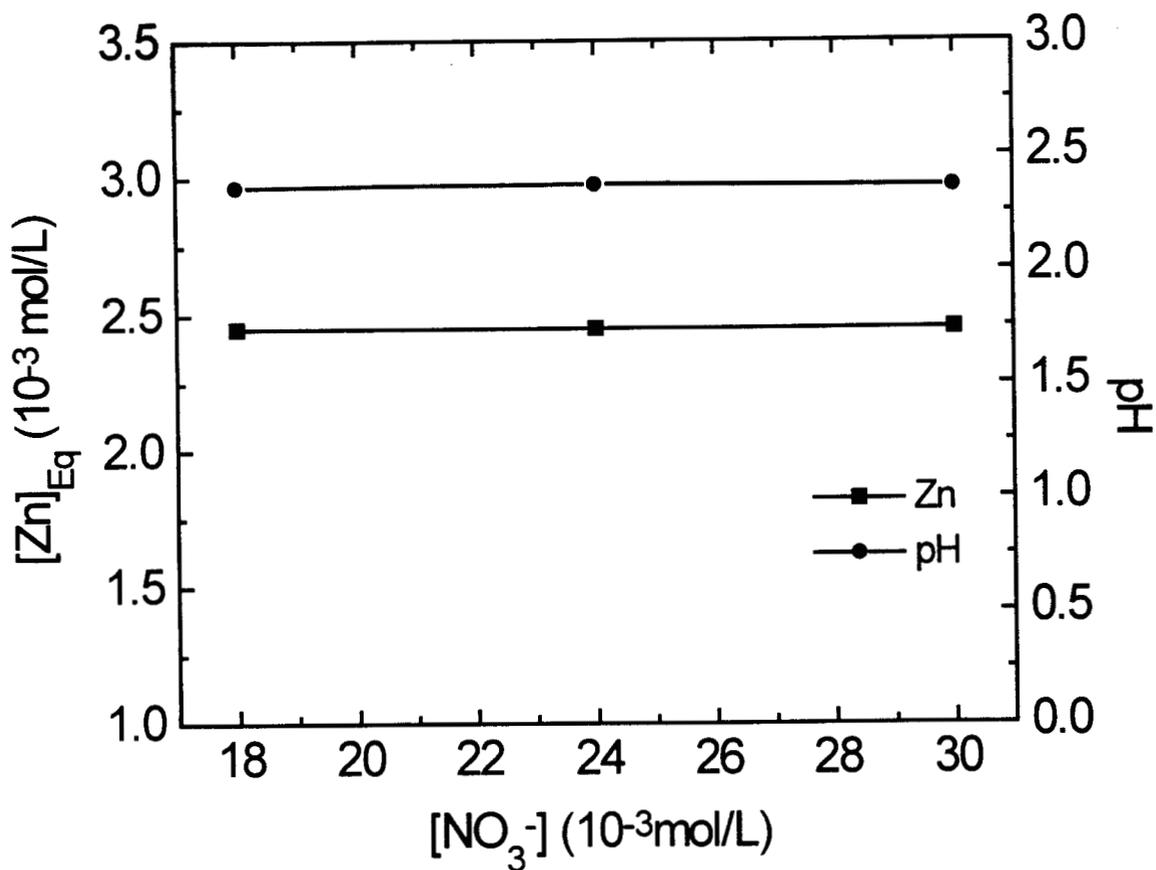


Figura 7.3-2.- Efecto de la concentración del ion nitrato sobre la concentración de zinc y pH en el equilibrio.

### 7.33.- Efecto de aniones.

La Figura 7.3-3 muestra la variación del zinc intercambiado ( $C_A$ ) respecto a la concentración del mismo en solución ( $C^*$ ) en el equilibrio, empleando diferentes aniones como nitrato, sulfato, cloruro y acetato. Los resultados indican que el intercambio iónico entre el zinc en solución y el ion hidrógeno en el OMD ocurre sin importar el anión que esté acomplejando al zinc. El intercambio de zinc aumenta considerablemente con el incremento en la concentración inicial de zinc ( $C_i$ ), esto ocurre hasta que la  $C_i$  alcanza un valor aproximado de 0.012 M (aproximadamente  $C^* = 0.0107$  M), ya que a concentraciones mayores el intercambio ya casi no cambia con el incremento de la  $C_i$ . Se observa este comportamiento cuando se emplea cualquier tipo de anión. Al comparar las cuatro curvas obtenidas se observa que el intercambio es similar cuando se emplean los aniones cloruro, sulfato y nitrato. Al emplear acetato el intercambio se promueve en mayor grado, esto se puede atribuir a que el OMD tenga mayor afinidad por el acetato de zinc

Se aplicó el modelo de la isoterma de Langmuir de acuerdo con el desarrollo presentado en la introducción para cationes divalentes y se obtuvo la gráfica que se presenta en la Figura 7.3-4, relacionando  $C_A = N_{Ax}$  y  $C^* = C$ . De los resultados se obtiene que los datos pueden representarse aproximadamente con el modelo mencionado, ya que al graficar los datos de acuerdo con la ecuación 15

$$(N_{Ax}/C)^{0.5} = b^{0.5} N_{Max} - 2b^{0.5} N_{Ax} \text{ ----- (1.2-14)}$$

se obtienen líneas rectas de pendiente igual a  $(-2b^{0.5})$  y de intersección en el eje Y igual a  $(b^{0.5}N_{Max})$ . Se puede calcular la K de la reacción en cada sistema, Tabla 7.3-1. El valor del número de sitios y de las K calculadas es similar cuando se emplean los aniones sulfato,

nitrate and chloride, while when acetate is used, the value of the number of sites increases and the K is smaller. The degree of ease with which the reaction occurs is in the following order

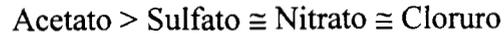


Tabla 7.3-1. - Valores de la constante de reacción calculadas para diferentes aniones.

Anión	$N_{\text{Max}}$	K
	mol/g	$10^{-7}$
$\text{CH}_3\text{COO}^-$	5.6918	1.1272
$\text{SO}_4^{2-}$	4.4073	2.4033
$\text{NO}_3^-$	4.2745	2.4922
$\text{Cl}^-$	3.8074	2.7058

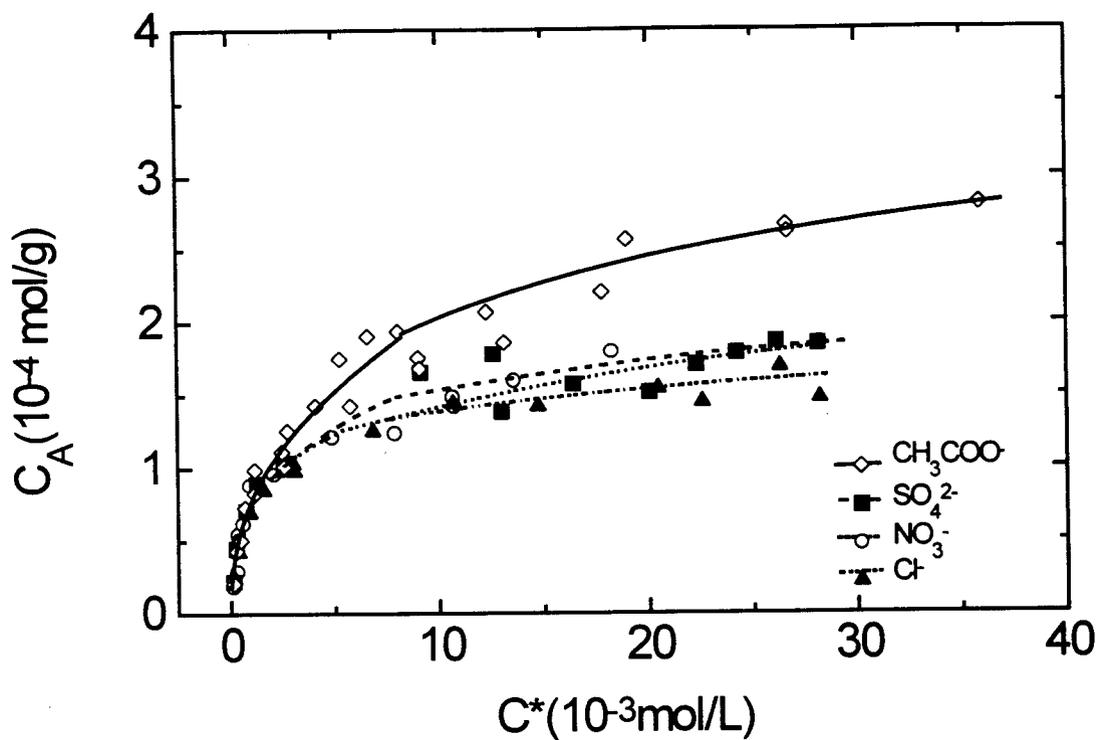


Figura 7.3-3.- El zinc intercambiado por el OMD y la solución empleando diferentes aniones (pH 2.3).

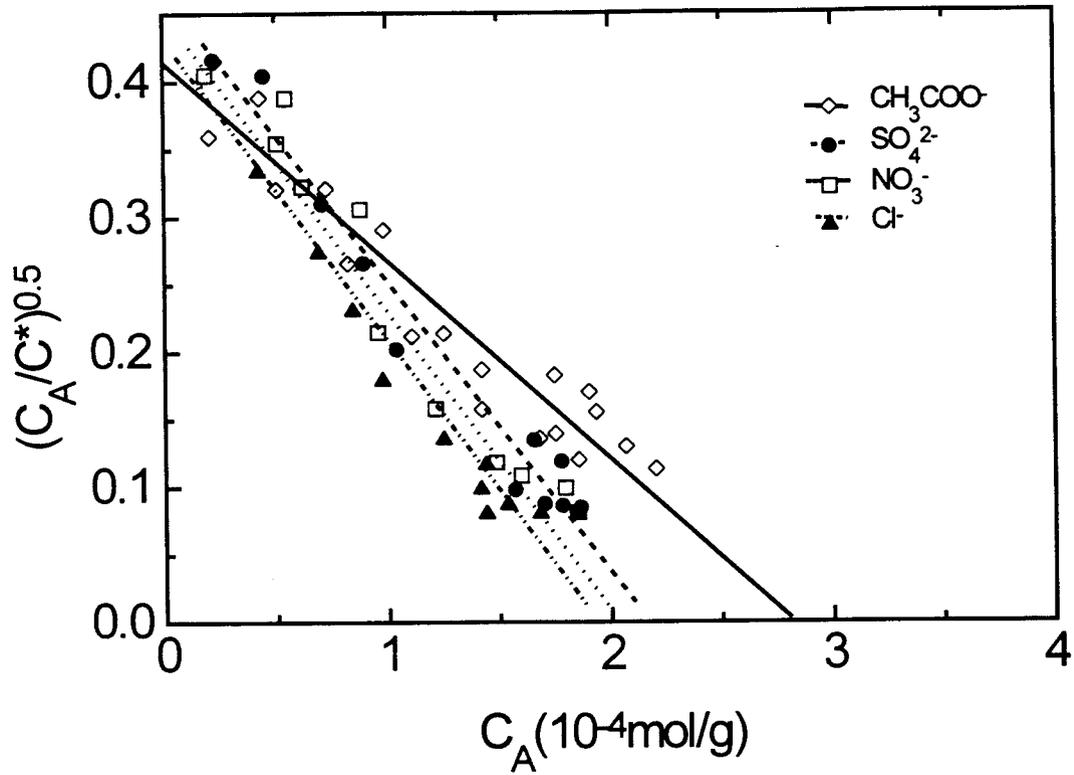


Figura 7.3-4.- Modelo de la isoterma de Langmuir para el intercambio de zinc entre el OMD y la solución empleando diferentes aniones.

#### 7.34.- Efecto del pH.

Empleando una solución de zinc y nitrato se varió el pH y los resultados se muestran en la Figura 7.3-5, donde se observa un incremento sustancial en el zinc intercambiado por el OMD al aumentar el pH de 1 a 4. El desplazamiento del hidrógeno del OMD se puede observar en la reacción de intercambio, la presencia de altas concentraciones del ion hidrógeno en la solución impide el intercambio.

En la Figura 7.3-6 se obtuvo que los resultados experimentales siguen el modelo de la isoterma de Langmuir para iones divalentes, ya que se obtienen líneas rectas al igual que en la Figura 7.3-4. Las  $K$  calculadas se dan en la Tabla 7.3-2, en donde se observa que el aumento del pH provoca que el valor de la  $K$  disminuya y el valor del número de sitios aumente casi exponencialmente en función del pH. Los valores de Possel reportados por Anderson y colaboradores<sup>(73)</sup> para la  $N_{\max}$  a valores de pH de 5 y 8, resultaron parecidos a los obtenidos para el OMD pero a pH 1.0, lo cual puede ser debido a que Possel empleó la ecuación de la isoterma de Langmuir (ecuación 1.2-13), la cuál es para iones monovalentes o sea cuando  $n = 1$ , aunque esto no quiere decir que aplicando la ecuación 1.2-14 va a obtener un mayor valor de  $N_{\max}$ .

Tabla 7.3-2.- Valores de la constante de reacción calculados para el anión nitrato a diferentes pH.

Valor de pH	$N_{Max}$	K
	mol/g	
1.0	2.1150	$3.0276 \times 10^{-3}$
2.3	4.2745	$2.4922 \times 10^{-7}$
4.0	14.2138	$5.2063 \times 10^{-11}$

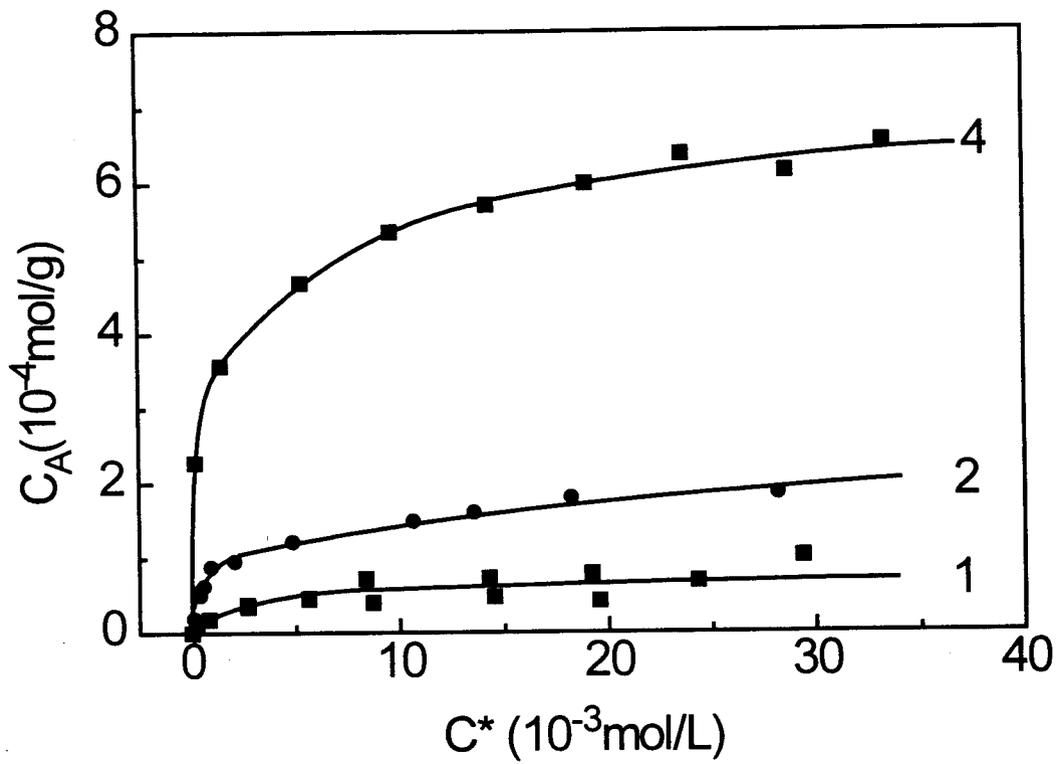


Figura 7.3-5.- Efecto del pH sobre el intercambio de zinc.

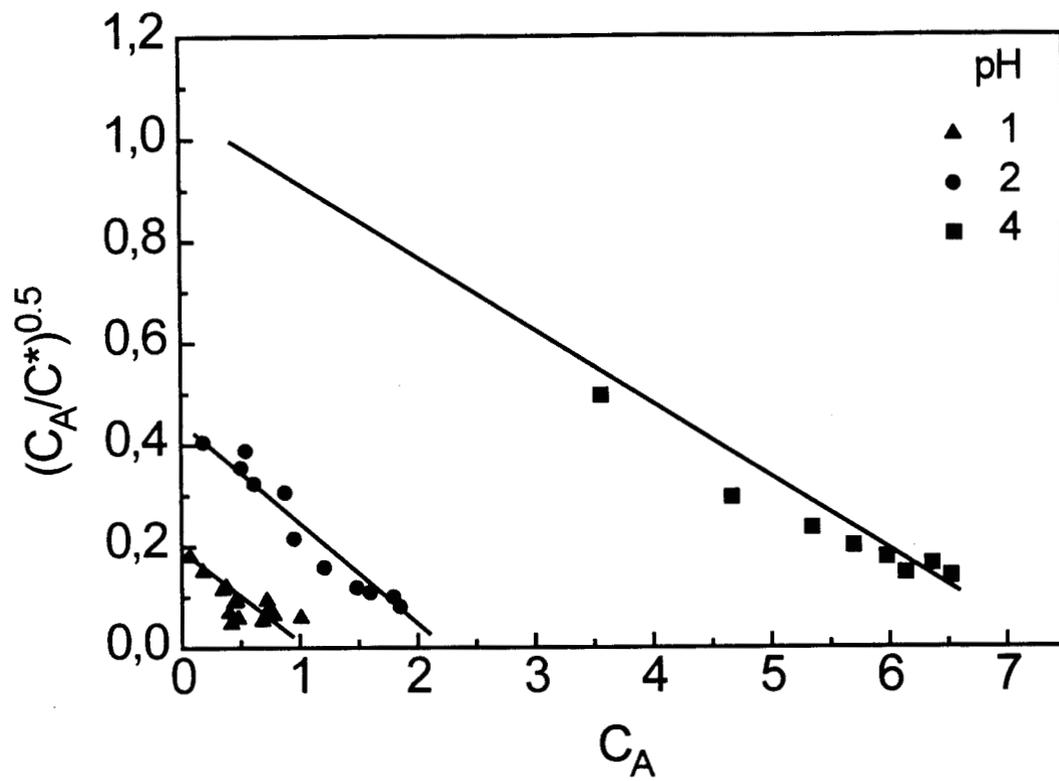


Figura 7.3-6.- Gráfica de Langmuir para el efecto del pH sobre el intercambio de zinc.

#### 7.4.- CONCLUSIONES.

La reacción de intercambio llega rápidamente al equilibrio debido a las altas relaciones molares de Mn-Cd. La concentración de ion nitrato no afecta el intercambio iónico. El orden que sigue el grado de facilidad en ocurrir la reacción cuando se emplean diferentes aniones es: acetato > sulfato  $\cong$  nitrato  $\cong$  cloruro. El desplazamiento del ion hidrógeno del OMD hacia la solución es interferido por el ion hidrógeno existente en el seno de la solución. Los resultados obtenidos sugieren que la reacción de intercambio iónico entre el OMD y la solución sigue el comportamiento del modelo de la isoterma de Langmuir para iones divalentes.

## CONCLUSIONES GENERALES

La reacción de intercambio iónico entre el OMD y el cadmio en solución ocurre al ser intercambiados el ion hidrógeno del OMD y el ion cadmio de la solución. El agua combinada es la principal responsable del intercambio iónico ocurrido entre el OMD y la solución, ya que es la aportadora del ion hidrógeno que se intercambia por el cadmio en solución, sin embargo no toda el agua combinada participa en el intercambio, porque el agua esta distribuida en todo el grano de OMD mientras que la reacción de intercambio ocurre superficialmente. La que aporta más de los iones hidrógeno es el agua que se elimina entre 100 y 200 °C, debido a que es la que se presenta en mayor cantidad respecto al agua que se puede eliminar a temperaturas mayores y probablemente es la que se encuentra en las inmediaciones de la superficie. Las muestras con mayor contenido de esta agua son las producidas a alta acidez y baja temperatura durante la ozonización, debido a que su formación más rápida tiende a necesitar de más agua. El OMD puede emplearse con mayor ventaja que otros dióxido, para la eliminación de iones de soluciones en casi todo el intervalo de pH. El intercambio sigue la ecuación de Langmuir para iones divalentes que se obtuvo a partir de la ecuación de la constante de equilibrio de la reacción de intercambio. La reacción de intercambio ocurre aunque estén presentes diferentes aniones.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Bolton, G. L., Weir, D. R. y Veltman, H. (1982), "The application of zinc pressure leaching to Gamsberg zinc concentrate", CMMI 12th congress.
2. Horvath, M., Bilizky, L. y Huttner, J. (1985), Ozone, Elsevier, Hungary, pp 257-317.
3. Rice, R. G. y Netzer, A. (1982), Handbook of ozone technology and applications, Ann Arbor science, Michigan, pp 1-29.
4. Grinberg, A. A., Shashukov, E. A., Popova, N. N. y Vyatkin, V. E. (1971), "Oxidation of Mn(II) by ozone in nitrate solutions". Kinet Katal., 12(2), pp 489-492.
5. Hanvivatvong, P. (1989), "Precipitation of MnO<sub>2</sub> from MnSO<sub>4</sub> solution by ozonation", Reporte del entrenamiento de grupo en procesamiento de minerales y metalurgia, Tohoku University, Sendai, Japón.
6. Nishimura, T. y Umetsu, Y. (1991), "Oxidation of manganous ion by ozone in sulfate solutions", J. of the Institute of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, 107(8), pp 556<54>-561<59>.
7. Nishimura, T. y Umetsu, Y. (1991), "Manganese dioxide particles produced by ozonation in acidic manganese sulfate solutions", J. of the Institute of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, 107 (11), pp 805-810.
8. Nishimura, T. y Umetsu, Y. (1992), " Characterization of manganese dioxide produced by ozone oxidation in acidified sulfate solutions, based in X-ray diffraction", J. of the Institute of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, 108 (5), pp 373-377.
9. Nishimura, T., Kamaya, T. y Umetsu, Y. (1992), "Manganese dioxide produced by ozone oxidation in highly acidified sulfate solutions, Content of manganese and water and specific surface area", J. of the Institute of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, 108 (6), pp 473-477.
10. Nishimura, T., Umetsu, Y. y Sasaki, M. (1992), "Discharge behaviour of manganese dioxide produced by ozone oxidation", J. of the Institute of the Mining and Materials Processing Institute of Japan, 108 (12), pp 891-895.
11. Nishimura, T. y Umetsu, Y. (1993), "Obtención de dióxido de manganeso por oxidación con ozono en presencia de otros iones", En japones en las memorias del Congreso de Primavera, auspiciado por el Instituto Japonés de Metales en Tokio, pp 85-86.
12. Nishimura, T. y Umetsu, Y. (1993), "Características de descarga eléctrica del dióxido de manganeso producido por oxidación con ozono en presencia de otros iones", En japones

- en las memorias del Congreso de Primavera, auspiciado por el Instituto Japonés de Metales en Tokio, pp 87-88.
13. Kozawa, A. (1956), "On an ion exchange property of manganese dioxide", *J. of the Electrochem. Society*, **106** (7), pp 553-556.
  14. Guy, R. D., Chakrabarti, C. L. y Schramm, L. L. (1975), "The application of a simple chemical model of natural water to metal fixation in particulate matter", *Can. J. Chem.*, **53**, pp 661-669.
  15. Covington, A. K., Cressey, T., Lever, B. G. y Thirsk, H. R. (1962), "Standard potential of the beta-manganese dioxide electrode", *Trans Faraday Soc.*, **58**, pp 1975-1988.
  16. Sasaki, K. y Kosawa, A. (1957), "On the water contained in manganese dioxide", *J. Electrochem. Soc. Japan*, **25** (3), E 23, pp 115-118.
  17. Sasaki, K. y Kosawa, A. (1957), "On the discharge capacity change of manganese dioxides by heating", *J. Electrochem. Soc. Japan*, **25** (5), E 57, pp 274-276.
  18. Lund, H. F. (1971), Industrial pollution control handbook, McGraw-Hill Company, USA, pp 423-440.
  19. Wulfsberg, G. (1991), Principles of descriptive inorganic chemistry, University Science Books, Mill. California, pp 294-295.
  20. Volesky, B. (1990), Biosorption of heavy metals, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp 8-20.
  21. Wilson, D. C., Young, P. J., Hudson, B. C. y Baldwin, G. (1982), "Leaching of cadmium from pigmented plastics in a landfill site", *Environ. Sci. Technol.* **16** (9), pp 560-566.
  22. Glover, D., Schumm Jr., B. y Kozawa, A. (1989), Handbook of manganese dioxide battery grade, Int'l Battery materials (IBA inc.), pp 1-13.
  23. Kirk-Othmer (1967), Encyclopedia of chemical technology, second edition. Vol 3, pp 12, 13 y 22.
  24. Van Arsdale, G. D. (1953), Hydrometallurgy of base metals, McGraw Hill, New York, pp 1-23.
  25. Ooi, K., Miyai, Y., Katoh, S., Maeda, H. y Abe, M. (1988), "The pH titration study of lithium ion adsorption on delta-MnO<sub>2</sub>", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **61**, pp 407-411.

26. Cowan, C. E., Zachara, J. M. y Resch, Ch. T. (1991), "Cadmium adsorption on iron oxides in the presence of alkaline-earth elements", *Environ. Sci. Technol.*, **25** (3), pp 437-446.
27. Owat, U. (1990), "Discharge behavior of MnO<sub>2</sub> under various additives", Reporte del entrenamiento de grupo en procesamiento de minerales y metalurgia, Tohoku University, Sendai, Japón.
28. Hem, J. D., Lind, C. J. y Roberson, C. E. (1989), " Coprecipitation and redox reactions of manganese oxides with cooper and nickel", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, pp 2811-2822.
29. Hem, J. D. y Lind, C. J. (1991), "Coprecipitation mechanisms and products in manganese oxidation in the presence of cadmium", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, pp 2445-2451.
30. Penket, S. A. (1991), " Changing ozone", *Environ. Sci. Technol.*, **25** (4), pp 631-635.
31. Sehested, K., Corfitzen, H., Holcman, J., Fischer, Ch. H. y Hart, J. (1991), "The primary reaction in the decomposition of ozone in acidic aqueous solutions", *Environ. Sci. Technol.*, **25** (9), pp 1589- 1596.
32. Rowland, F. S. (1991), "Stratospheric ozone in the 21st century. The chlorofluorocarbon problem", *Environ. Sci Technol.*, **25** (4), pp 622-628.
33. Nishimura, T. y Tozawa, K. (1988), "Kinetic of oxidation of arsenic(III) by aqueous ozone", *JMMIJ*, **104** (1206), pp 549-553.
34. Nishimura, T. y Umetsu, Y. (1991), "Oxidation of metals ions in slightly acidic solution by ozone", Datos sin publicar.
35. Tozawa, K. y Nishimura, T. (1976), "Oxidation of As(III) to As(V) in aqueous solution", *Journal of the Metallurgical Institute of Japan*, **92** (1066), pp 809-814.
36. Ettel, V. A., Mosoiu, M. A. y Devuyst, E. A. (1979), "A novel oxidant for nickel hydrometallurgy", *Hydrometallurgy*, **4**, pp 247-257.
37. Nikolic, C., Queneau, P. B., Sherwood, W. G., Barlow, C. B. y Simons, C. S. (1978), "Nickel-cobalt separation by ozonation", *CIM Bulletin*, Vol. October, pp 121-127.
38. Nishimura, T. y Humetsu, Y. (1992), " Separation of cobalt and nickel by ozone oxidation", *Hydrometallurgy*, **30**, pp 483-497.
39. Pourbaix, M. (1963), *Atlas d' équilibres électrochimiques á 25 °C*, Gauthier-Villars & Cie,

editeur-Imprimeur-Libraire, Paris, pp 406-420.

40. Ruetschi, T. y Giovanoli, R. (1982), "The behaviour of  $MnO_2$  in strongly acidic solutions", *J. Appl. Electrochem.*, **12**, pp 109-114.
41. Welsh, J. Y. (1967), "The role of manganic ion in the production of electrolytic manganese dioxide", *Electrochemical Tech.*, **5**, pp 504-507.
42. Fenton Jr., A. J. y Furman, N. H. (1960), "Current and titration efficiencies of electrically generated manganic ion", *Analytical Chemistry*, **32** (7), pp 748-752.
43. Kraus, K. A. y Phillips, H. O. (1956), "Anion exchange studies XIX. Anion exchange properties of hydrous zirconium oxide", *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, pp 249.
44. Ooi, K., Kitamura, T., Wada, H. y Katoh, S. (1983), "Recovery of lithium from geothermal water II. Lithium ion adsorption by hydrous tin(IV) oxide", *J. of the Mining and Metallurgical Institute of Japan*, **99** (1148), pp 931-934.
45. Wada, H., Kitamura T., Ooi, K. y Katoh, S. (1983), "Recovery of lithium from geothermal water by amorphous hydrous aluminum oxide", *J. of the Mining and metallurgical Institute of Japan*, **99** (1145), pp 585-588.
46. Vadrine, J. C. (1992), "General overview of the characterization of zeolites", *Zeolite microporous solids: Synthesis, structure and reactivity*, Ed. Derouane, E. G.. Kluwer Academic Publishers, Netherland, pp 107-131.
47. Gadde, R. R. y Laitinen, H. A. (1974), "Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides", *Analytical Chemistry*, **46** (13), pp 2022-2026.
48. Lion, L. W., Altman, R. S. y Leckle, J. O. (1982), "Trace metal adsorption characteristics of stuarine particulate matter: Evaluation of contribution of Fe/Mn oxide and organic surface coatings", *Environ. Sci. Technol.*, **16** (10), pp 660-666.
49. Abe, M. (1982), "Oxides and hydrous oxides of multivalent metals as inorganic ion exchangers". *Inorganic ion exchanger materials*, Editor A. Clearfield., CRC press. Boca Raton, Florida, pp 162-262.
50. Uberol, M. y Shadman, F. (1991), "High-temperature removal of cadmium compounds using solid sorbents", *Environ. Sci. Technol.* **25** (7), pp 1285-1289.
51. Qureshi, M. y Varshney, K. G. (1991), *Inorganic ion exchangers in chemical analysis*, CRC Press, Boca Raton, Florida, pp16 y 33-56.

52. Karge, H. G. (1992), "Modification of zeolites and new routes to ion exchange". Zeolite microporous solids: Synthesis, structure and reactivity, Ed. Derouane, E. G., Kluwer Academic Publishers, Netherland, pp 273-290.
53. Rees, L.V. C., Hampson, J. y Brückner, P. (1992), "Sorption of single gases and their binary mixtures in zeolites". Zeolite microporous solids: Synthesis, structure and reactivity, Ed. Derouane, E. G., Kluwer Academic Publishers, Netherland, pp 133-149.
54. Corma, A. (1992), "Zeolites in oil refining and petrochemistry". Zeolite microporous solids: Synthesis, structure and reactivity, Ed. Derouane, E. G., Kluwer Academic Publishers, Netherland, pp 373-436.
55. Wlers, B. H., Grosse, J. R. y Cilley, W. A. (1982), "Divalent and trivalent ion exchange with zeolite A", *Environ. Sci. Technol.*, **16**, pp 617-624.
56. Alloway, B. J. (1990), Heavy metals in soils, J. Wiley & Sons inc., pp 7-27, 222-235 y 261-277.
57. Detenbeck, N. E. y Brezonic, P. L. (1991), "Phosphorous sorption by sediments from a soft-water seepage lake. 2. Effect of pH and sediment composition", *Environ. Sci. Technol.*, **25** (3), pp 403-409.
58. Brownawell, B. J., Chen, H., Collier, J. M. y Westall, J. C. (1991), "Adsorption of organic cations to natural materials", *Environ. Sci. Technol.*, **24** (8), pp 1234-1241.
59. Reddy, K. J., Drever, J. I. y Hasfurther, V. R. (1991), "Effect of a CO<sub>2</sub> pressure process on the solubilities of major and trace elements in oil shale solid wastes", *Environ. Sci. Technol.*, **25** (8), pp 1466-1469.
60. Murray, D. J., Healy, T. W. y Fuerstenau, D. W. (1967), "The adsorption of aqueous metal on colloidal hydrous manganese oxide". Adsorption of aqueous metal, Ed. Murray, pp 74-81.
61. Tsuji, M. y Abe, M.. (1985), "Synthetic inorganic ion-exchange materials. XXXVIII. Acid-base properties of a criptomelane-type hydrous manganese(IV) oxide and some chromatographic applications", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, pp 1109-1114.
62. Ooi, K. Miyai, Y. y Katoh, S. (1987), "Lithium-ion sieve property of λ-type manganese oxide", *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **5**(3), pp 561-572.
63. Ooi, K. Miyai, Y. y Katoh, S. (1988), "Lithium-ion insertion/ Extraction reaction with λ-type MnO<sub>2</sub> in the aqueous phase", *The Chemistry Society of Japan, Chemistry Letter*, pp 989-992.

64. Shen, Y. F., Zerger, R. P., DeGuzman, R. N., Suib, S.L., McCurdy, L. Potter, D. I. y O'Young, C. L. (1993), "Manganese oxide octahedral molecular sieves: Preparation, characterization and applications", *Science*, **260**, pp 511-515.
65. Morgan, J. J. y Stumm, W. (1964), "Colloid chemical properties of manganese dioxide", *J. of Colloidal Science*, **19**, pp 347-359.
66. Healy, T. W., Herring, K. P. y Fuerstenau, D. W. (1966), "The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides", *J. of Colloid and Interface Science*, **21**, pp 435-444.
67. Loganathan, P. y Burau, R. G. (1973), "Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **37**, pp 1277-1293.
68. Angove, M. J., Johnson, B.B. y Well, J. D. (1998), "The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on kaolinite", *Journal of Colloid and Interface Science*, **204**, pp 93-103.
69. Apac, R., Güçlü, K. y Turgut, M. H. (1998), "Modeling of copper(II), cadmium(II) and lead(II) adsorption on red mud", *Journal of Colloid and Interface Science*, **203**, pp 122-130.
70. Donson, P., White, D. A. y Bashir, S. (1992), "Hydrous uranium(IV) oxide as an adsorbent material for Radioactive cations", *Hydrometallurgy*, **28**, pp 367-372.
71. Veselý, V. y Pekárek, V. (1972), "Synthetic inorganic ion-exchangers-I. Hydrous oxides and acidic of multivalent metals", *Talanta*, **19**, pp 219-262.
72. Langmuir, D. (1981), Adsorption from aqueous solutions, Editor Tewari, P. H, Plenum Press., New York, pp 1-17.
73. Anderson, M. A. y Rubin, J. A. (1981), Adsorption of inorganics at solid-interfaces, Ann Arbor Science Publishers, Inc., Michigan, USA, pp 296-301.
74. Bibliocca, C., Girardi, F., Paulý, J., Sabbioni, E., Meloni, S. y Provasoli, A. (1967), "Radiochemical separation by adsorption on manganese dioxide", *Analytical chemistry*, **39** (13), pp 1634-1939.
75. Wilson, C. L. y Wilson, D. W. (1960). Comprehensive analytical chemistry 1-B, Elsevier, Netherlands, pp 288-385.
76. Brown, M. E. (1988), Introduction to thermal analysis, Chapman & Hall, Great Britain, pp 16-21, 43-48.

77. Hitachi, Manual de análisis químicos y operación del espectrómetro de absorción atómica, part No. 171 9106, YNR(GTT\_NK ). En japonés, pp 3,6 y 3,5.
78. Mishra P. S. y Tiwary D. (1998), "Inorganic particulates in removal of toxic heavy metal ions:Efficient removal of cadmium ion from aqueous solutions by hydrous manganese oxide", *Radiochimica Acta*, **80**, pp 213-217.

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACyT la beca que me brindo, así como a la División de Estudios de Posgrado e Investigación del IPN por el financiamiento otorgado al proyecto No. 951242.

Agradezco a todos los profesores que contribuyeron para el desarrollo de este trabajo, en forma especial a mi asesora la doctora Gretchen T. Lapidus por su apoyo moral y económico. Al Ministerio de Educación del Japón, a la Universidad de Tohoku y a los doctores M. Tokuda, Y. Umetsu y T. Nishimura. Al Dr Pedro Bosh, al Ing. Ricardo Rosas, Ing. Patricia Castillo y a mis compañeros Gustavo P., Angel M., Carlos O. y otros, por su ayuda desinteresada.