

Artículo de Investigación

Disminución de plomo de residuos anódicos MnO_2 por descomposición térmica y lixiviación con acetato de amonio

Reduction of lead from MnO_2 anodic waste by thermal decomposition and leaching with ammonium acetate

Orfelinda Avalo Cortez¹: Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.

oavalo@uni.edu.pe

Miguel Jaime Martínez Coronel: Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.

miguel.martinez.coronel@gmail.com

David Pedro Martínez Aguilar: Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.

dmartinez@uni.edu.pe

Edwilde Yoplac Castromonte: Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.

eyoplacc@uni.edu.pe

Julio Uza Teruya: Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.

juza@uni.edu.pe

Fecha de Recepción: 13/06/2024

Fecha de Aceptación: 28/10/2024

Fecha de Publicación: 20/01/2025

Cómo citar el artículo

Avalo Cortez, O., Martínez Coronel, M. J., Martínez Aguilar, D. P., Yoplac castromonte, E. y Uza Teruya, J. (2025). Disminución de plomo de residuos anódicos MnO_2 por descomposición térmica y lixiviación con acetato de amonio [Reduction of lead from MnO_2 anodic waste by thermal decomposition and leaching with ammonium acetate]. *European Public & Social Innovation Review*, 10, 01-21. <https://doi.org/10.31637/epsir-2025-1082>

Resumen

Introducción: El dióxido de manganeso (MnO_2) es un subproducto generado en el proceso de electrólisis durante la obtención de zinc catódico. Este se adhiere a los ánodos de Pb-Ag, formando costras que pueden dificultar su reutilización. Para resolver esto, se realiza un ciclo

¹ Autor Correspondiente: Orfelinda Avalo Cortez. Universidad Nacional de Ingeniería (Perú).

de lavado mediante cepillado y planchado, generando residuos de MnO_2 con Pb. **Metodología:** El pretratamiento consistió en la descomposición térmica del MnO_2 alfa, lo que provocó cambios de fase y aumentó la cristalinidad y el tamaño de partícula. Se realizaron pruebas de lixiviación usando acetato de amonio para lixiviar $PbSO_4$ a temperatura ambiente, aplicando agitación magnética y baño de ultrasonido a diferentes temperaturas (300, 500 y 900°C). **Resultados:** La descomposición térmica del α - MnO_2 cambió su estructura a Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , aumentando su tamaño de cristalito de 14,82 nm a 256,9 nm. En las pruebas de lixiviación, la cantidad de Pb en el residuo anódico se redujo en un 61%, pasando de 4,84% a 1,89% de Pb. **Discusión:** Se observaron cambios significativos en la morfología y el tamaño de partícula del MnO_2 antes y después de la descomposición térmica, facilitando la remoción del Pb y reduciendo el contenido de Mn en la solución lixiviada. **Conclusiones:** Se logró reducir el plomo en el residuo anódico en un 61%, generando PbO casi puro como subproducto, y un efluente con contenidos de Pb y Mn dentro de la normativa ambiental.

Palabras clave: Dióxido de Manganeso; residuos anódicos; plomo; descomposición térmica; lixiviación; acetato de amonio; caracterización; tamaño de cristalito.

Abstract:

Introduction: Manganese dioxide (MnO_2) is a by-product generated in the electrolysis process during the production of cathodic zinc. This adheres to the Pb-Ag anodes, forming crusts that can make their reuse difficult. To solve this, a washing cycle is carried out by brushing and ironing, generating MnO_2 residues with Pb. **Methodology:** The pre-treatment consisted of thermal decomposition of MnO_2 alpha, which caused phase changes and increased crystallinity and particle size. Leaching tests were performed using ammonium acetate to leach $PbSO_4$ at room temperature, applying magnetic stirring and ultrasonic bath at different temperatures (300, 500 and 900°C). **Results:** Thermal decomposition of α - MnO_2 changed its structure to Mn_2O_3 and Mn_3O_4 , increasing its crystallite size from 14.82 nm to 256.9 nm. In the leaching tests, the amount of Pb in the anodic residue was reduced by 61%, from 4.84% to 1.89% Pb. **Discussion:** Significant changes in the morphology and particle size of MnO_2 were observed before and after thermal decomposition, facilitating the removal of Pb and reducing the Mn content in the leached solution. **Conclusions:** Lead reduction in the anode residue was achieved by 61%, generating almost pure PbO as a by-product, and an effluent with Pb and Mn contents within environmental regulations.

Keywords: Manganese dioxide; anodic residues; lead; thermal decomposition; leaching; ammonium acetate; characterization; crystal size.

1. Introducción

Los ánodos de plomo modificados con dióxido de manganeso (MnO_2) son candidatos prometedores para potenciar la reacción de evolución de oxígeno, pero suelen sufrir inestabilidad estructural y desactivación catalítica tras su digestión irreversible y la inserción de plomo (Pb) en las matrices de MnO_2 , lo que en consecuencia restringe su aplicación industrial (Tang, B. *et al.*, 2024). El ánodo de plomo (Pb) ha causado graves problemas de contaminación ambiental y desperdicio de recursos en la electroobtención de zinc (Zn) (Zhang, F. *et al.*, 2023) y también la prevención de la contaminación por plomo causada por la corrosión del ánodo a base de plomo es un tema candente y desafiante para la electroobtención de zinc (Ye, W. *et al.*, 2021). La obtención de Mn a través de fuentes secundarias como residuos anódicos o residuos de baterías entre otras, es una problemática a la cual el hombre viene enfrentándose debido a las limitaciones de obtención desde origen natural. En la electrólisis del Zinc, una reacción secundaria en el ánodo es la oxidación del manganeso disuelto para formar dióxido de manganeso MnO_2 . El MnO_2 se precipita y asienta en el fondo de la celda y

periódicamente debe ser removido por el sistema de limpieza de celdas. El MnO_2 también se enchapa en el ánodo e impide la corrosión de la aleación de plomo, minimizando así la contaminación del Zn electrodepositado con plomo. La capa de MnO_2 en el ánodo debe removerse periódicamente para evitar el contacto físico con la plancha de cátodo adyacente. El contacto físico entre las planchas de ánodos y cátodos causa la contaminación del Zn electrodepositado con plomo y también provee una ruta para el cortocircuito eléctrico, el cual reduce la eficiencia de corriente. Según lo detallado, es evidente que el MnO_2 en forma de lodos anódicos tenga contenidos de plomo. Recuperar este manganeso es muy importante debido a que es materia prima industrial, se utilizan en la metalurgia, industria química, electrónica e industrias de protección del medio ambiente entre otras aplicaciones. Debido a sus propiedades fisicoquímicas, puede usarse también en temas ambientales. Existen diversos estudios relacionados con la recuperación del MnO_2 y sus variantes que nos han servido de guía para el tratamiento realizado. La hidrometalurgia es el método más utilizado en la extracción de metales no ferrosos a partir de minerales más complejos y de baja ley en comparación con la pirometalurgia y es el procedimiento que se ha seguido en este trabajo de investigación. Para poder encontrar las condiciones adecuadas y lograr una mayor disminución del contenido de plomo en los residuos anódicos de MnO_2 , se realizará una detallada caracterización microestructural por Difracción de Rayos-X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). Los análisis de resultados nos permitirán conocer el análisis químico cualitativo y cuantitativo de los compuestos presentes en los residuos anódicos, su tamaño de cristalito, tamaño de partícula y la morfología de las muestras. Lo que se debe tomar en cuenta es que si las partículas de la muestra tienen tamaño nanométrico esto perjudicaría el proceso de remoción del plomo presente en el residuo anódico, pues el MnO_2 estaría actuando como un nanoadsorbente y estarían predominando las fuerzas de atracción, lo que impide una remoción eficiente del plomo presente en el residuo anódico. De ser así, lo que se debe lograr es que el tamaño de las partículas pase de un tamaño nanométrico a un tamaño micrométrico para que la lixiviación sea eficiente y no predominen las fuerzas de atracción presentes en los nanomateriales. Una de las aplicaciones de los residuos anódicos de dióxido de manganeso de tamaño nanométrico es para remediación ambiental, en la que el MnO_2 actúa como nanoadsorbente. Por lo mencionado, en el presente estudio, se plantea establecer un procedimiento para el tratamiento de los residuos anódicos de dióxido de manganeso, en donde se quiere disminuir el contenido de plomo, aplicando técnicas de caracterización microestructural de las muestras sólidas, análisis químico de soluciones y procesos metalúrgicos como descomposición térmica, lixiviación y precipitación (Xie, H. *et al.*, 2019; Zhang, H. *et al.*, 2016)

1.1. Objetivos del estudio

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

Objetivos específicos:

- Realizar la Caracterización Microestructural del residuo anódico por Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).
- Hacer las pruebas experimentales de descomposición térmica del MnO_2 - α presentes en los residuos anódicos a diferentes temperaturas.
- Realizar la caracterización por DRX, MEB y EDS del residuo anódico de MnO_2 - α con contenido de Pb, luego de la descomposición térmica.

- Realizar las pruebas experimentales de lixiviación en planchas de calentamiento con agitación magnética y en baño de ultrasonido.
- Hacer pruebas experimentales de precipitación de Pb de las soluciones lixiviadas.
- Realizar la caracterización mediante Absorción Atómica de las soluciones lixiviadas y de las soluciones finales obtenidas de la precipitación del Plomo

2. Marco Teórico

2.1 Residuos anódicos en la electrólisis de Zinc

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

El zinc como metal primario se produce principalmente mediante la fundición de concentrados de sulfuro de zinc siendo el más común y principal la esfalerita (ZnS), para la obtención de zinc metálico, tendrá que pasar por tres procesos previos como la tostación, lixiviación y electrodeposición. El mineral de esfalerita luego de la tostación oxidante forma el óxido de zinc (ZnO), que luego se lixivia en diferentes pasos, lo que conduce a la liberación del zinc y otras impurezas metálicas como el cobre, cadmio, el níquel y el cobalto. El electrolito después de la lixiviación contiene una cantidad significativa de iones metálicos que pueden causar problemas en la etapa de recuperación de zinc debido a que estos iones se depositan juntamente con el zinc catódico en el proceso de electrodeposición y contaminan el producto final. Algunos de los contaminantes como el cobalto y el cobre, disminuyen la eficiencia de la corriente de electrodeposición cuando se depositan juntamente con el zinc, ya que pueden despolarizar la reacción de desprendimiento de hidrógeno en el cátodo (Porter, F. C., *et al.*, 1991). Por lo tanto, al proceso de lixiviación le sigue la importante etapa de purificación para eliminar las impurezas que interferirían con el proceso de recuperación. En la última etapa, el zinc se recupera mediante la reducción de iones zinc en el cátodo. El proceso previo a la fundición y moldeo viene a ser la electrólisis, que en este caso se da mediante la electrólisis de una solución acuosa de sulfato de zinc. Mediante este procedimiento es posible obtener Zn en un 99,99%.

La composición de la solución de sulfato de zinc es generalmente de 175 - 210 g/L de ácido sulfúrico y 50-60 g/L de zinc como ZnSO₄ y sólo hay una caída de aproximadamente 5g/L en el contenido de zinc del electrolito entre la alimentación y el sangrado para mantener una alta concentración de zinc y minimizar la producción de hidrógeno. La reacción que predomina en el cátodo es muy sensible a la pureza de la solución que influye particularmente en la competencia entre la deposición de zinc e hidrógeno. La temperatura se mantiene entre 30 y 40°C. Adicionalmente, se introducen aditivos, como geles, para mejorar la calidad de los depósitos (Vignes, A. 2013).

2.2 Proceso de Tostación del sulfato de plomo

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

en la cual se obtiene un sulfato; Tostación Clorurante, en la cual se obtiene un cloruro y aglomerante en el que obtenemos un óxido aglomerado. El proceso de tostación mayormente es usado para menas o concentrados metálicos sulfurados. Este proceso es realizado por calentamiento del sulfuro en aire u oxígeno. El mineral o concentrado del tipo sulfuro pasa por la etapa de tostación para alcanzar uno o más de los siguientes objetivos: oxidación parcial, oxidación a sulfatos, remoción completa del azufre (conversión a óxidos). En este caso las condiciones están determinadas por las propiedades termodinámicas de los sistemas metal-azufre-oxígeno (M-S-O) donde el sistema con temperatura constante es llamado Diagrama de Kellogg y se considera $\log P_{SO_2}$ en el eje de ordenadas y $\log P_{O_2}$ en el eje de las abscisas.

La oxidación de los sulfuros con aire es de naturaleza homogénea y las velocidades de tostación dependen de: el tamaño de partícula (área superficial), violencia del contacto aire/partícula, concentración de oxígeno y la temperatura del gas. Los posibles pasos controlantes de un proceso de tostación son: difusión del reactante gaseoso O_2 a través de la capa de productos sólidos, la adsorción de O_2 sobre la superficie del sólido en la interfase de reacción, reacción química en la interfase gas/sólido y la desorción del producto gaseoso SO_2 a través de la capa de producto sólido.

2.3 Descomposición térmica de óxidos de manganeso

Existe una variedad de minerales de manganeso y se encuentran en muchas partes del mundo siendo los más comunes la pirolusita y psilomelano. Podríamos resumir cuatro tipos de impurezas encontradas en el manganeso: las impurezas de hierro, plomo, zinc y plata, níquel, tungsteno y cobre; las impurezas que forman escoria como sílice, alúmina, cal, magnesia o barita; las impurezas volátiles tales como agua, dióxido de carbono y materia orgánica e impurezas no metálicas tales como azufre y fósforo. Se conocen seis óxidos de manganeso: MnO , Mn_3O_4 , Mn_5O_8 , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7 donde el último es el anhídrido del ácido permangánico y es peligroso al ser explosivo. Todos los óxidos e hidróxidos de manganeso cuando se calientan en aire a aproximadamente $1000^\circ C$ forman Mn_3O_4 . (Kemmitt, R. D. W., *et al.*, 2016).

3. Metodología

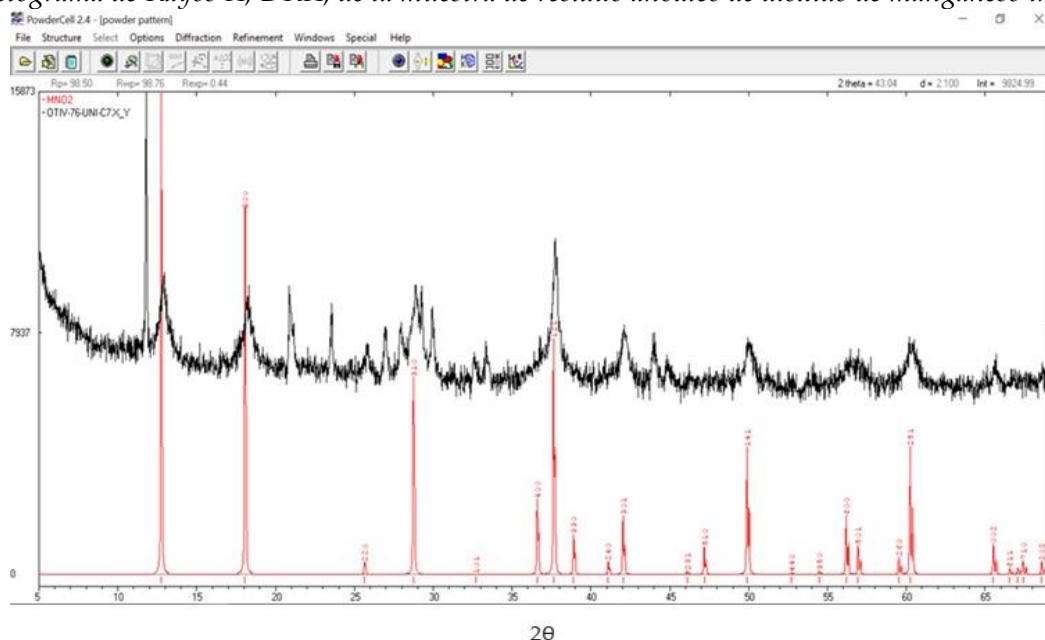
El procedimiento fue definido en base a los estudios previos que muestran que el tratamiento de los residuos anódicos de dióxido de manganeso antes de la lixiviación trae efectos positivos para la disminución del contenido de plomo. El pretratamiento más acertado, previo a la lixiviación fue realizar la descomposición térmica del dióxido de manganeso alfa, $MnO_2-\alpha$ provocando cambios de fase importantes que afectarían al posterior proceso de eliminación del plomo, pues aumentaba la cristalinidad del óxido de manganeso y su tamaño de partícula. En la evaluación se obtuvo que la descomposición térmica con mejores resultados fue a la temperatura de $900^\circ C$. Otro factor para evaluar fue la lixiviación del residuo anódico, en algunas investigaciones la lixiviación fue realizada en baño de ultrasonido con el objetivo de mejorar el proceso. En este caso, se realizó pruebas iniciales de lixiviación utilizando acetato de amonio, en planchas de calentamiento con agitación magnética a las temperaturas de $25^\circ C$ y a $85^\circ C$ buscando evaluar la mejor condición y se obtuvieron mejores resultados a temperatura ambiente, además se realizó pruebas de lixiviación en baño de ultrasonido lo cual trajo también un efecto positivo.

3.1. Caracterización por Difracción de Rayos-X, DRX, del residuo de dióxido de manganeso con contenido de plomo

Se realizó pruebas de muestreo a fin de obtener muestras representativas para luego enviarlas al Laboratorio de la Empresa BIZALAB que cuenta con un Difractómetro, quien envió el difractograma que se muestra en la **figura 1** que corresponde al residuo anódico de dióxido de manganeso de la muestra inicial. Por la anchura de los picos que se observan se podía predecir que la muestra era de tamaño nanométrico, por tanto, predominan las fuerzas de atracción y esto dificultaría el proceso de remoción del plomo que se encuentra en el residuo anódico. Empleando el Software PowderCell 2,4 se procedió a realizar la identificación cualitativa de las posibles especies en la muestra caracterizada. Se puede observar que el residuo anódico de dióxido de manganeso contiene mayoritariamente MnO_2 alfa, con un tamaño de cristalito del orden de 14,8nm, es decir es un “nanomaterial”.

Figura 1.

Difractograma de Rayos X, DRX, de la muestra de residuo anódico de dióxido de manganeso inicial.

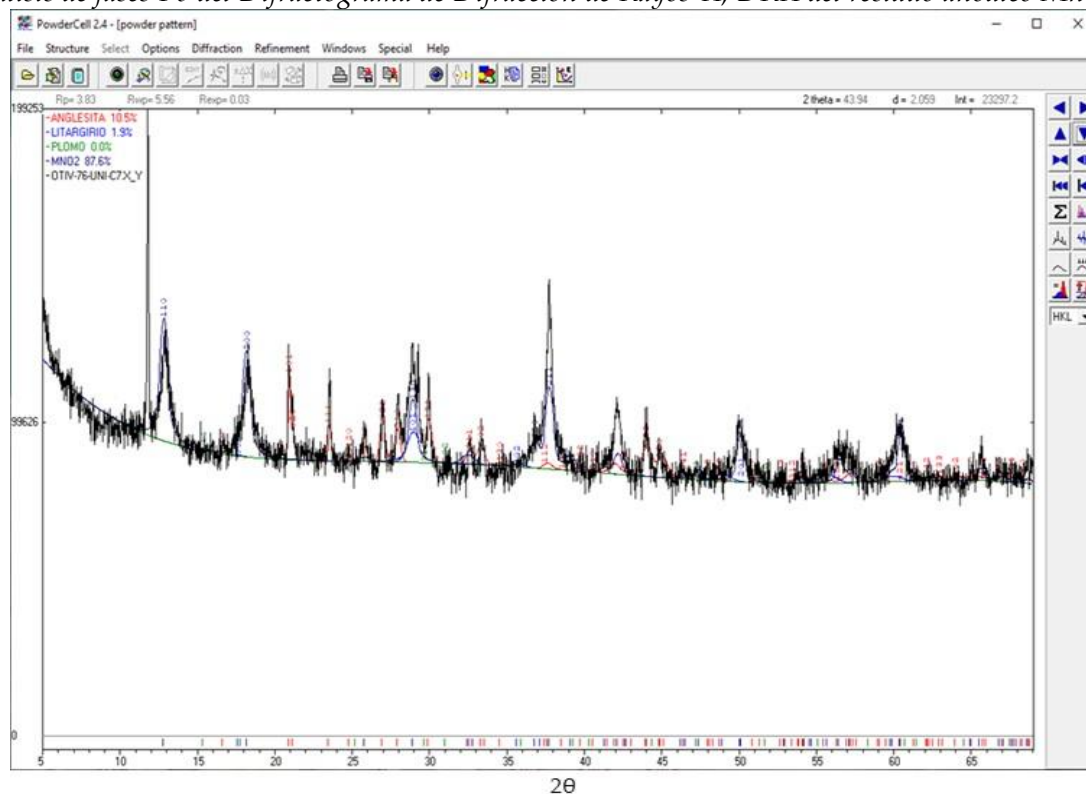


Fuente: Elaboración propia (2024).

Posterior a la identificación del MnO_2 alfa, se procedió a hacer el análisis de la presencia de plomo en el residuo anódico encontrándose 10,5% de Anglesita (PbSO_4) y 1,9 % de Litargirio (PbO), tal como se muestra en la **figura 2**.

Figura 2.

Análisis de fases Pb del Difractograma de Difracción de Rayos-X, DRX del residuo anódico MnO₂



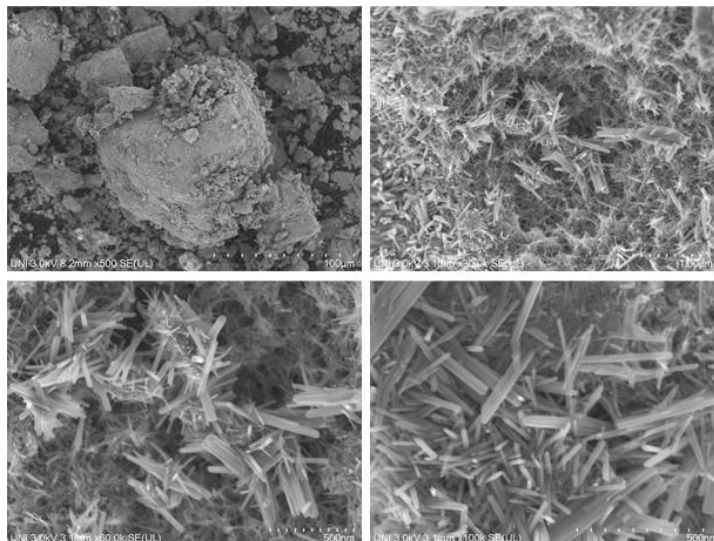
Fuente: Elaboración propia (2024).

3.2. Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido y EDS del residuo anódico de MnO₂ con contenido de Pb

Se decidió enviar el residuo anódico a ser analizado por Microscopia Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FESEM) a fin de conocer la morfología y el tamaño de partícula, además de realizar un mapeo cualitativo elemental por Espectrometría por Dispersión en Energía (EDS) a fin de conocer la cantidad de plomo presente en el residuo anódico. Estas caracterizaciones fueron realizadas en el Laboratorio de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. Se tomaron imágenes a diferentes magnificaciones: 500X, 30kX, 60kX y 100kX. En la **figura 3** se puede observar que la morfología de las partículas del residuo anódico son tipo varillas con diámetros menores a 100nm por lo que se establece que el α-MnO₂ son “nanopartículas”.

Figura 3.

Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico a diferentes magnificaciones 500X, 30kX, 60kX y 100kX

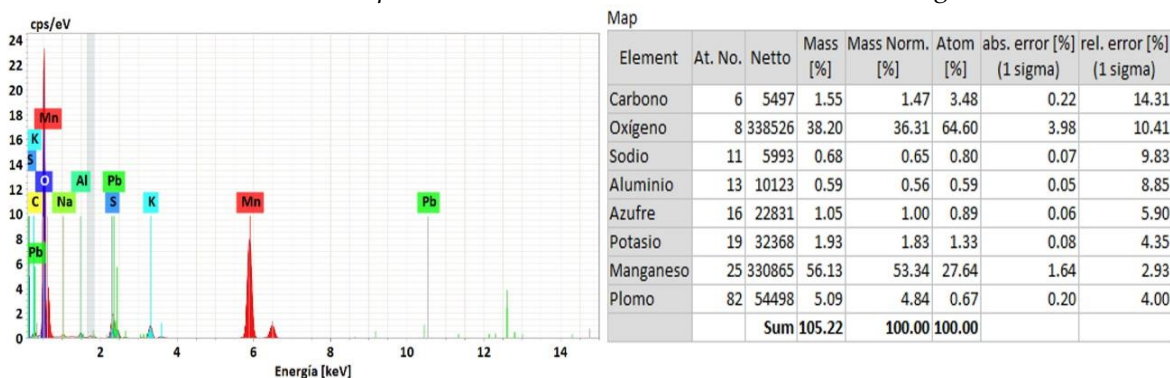


Fuente: Laboratorio de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

A fin de hacer mediciones de los diámetros de las nanovarillas del residuo anódico, se utilizó el Software Image J. Se pudo observar que los diámetros son variados y bien pequeños, por ejemplo, tamaños: 14,25 nm, 16,09 nm y 25,27 nm. En la **figura 4** se observa los resultados del EDS donde la cantidad de plomo presente en el residuo anódico es del 4,84%.

Figura 4.

Resultados del Análisis Elemental por EDS del residuo anódico de dióxido de manganeso.



Fuente: Laboratorio de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3.3. Pruebas experimentales de descomposición térmica del MnO₂-a presentes en los residuos anódicos a diferentes temperaturas

De acuerdo con los resultados de la caracterización por DRX, FESEM y EDS se decidió hacer Pruebas Experimentales de descomposición térmica del α -MnO₂ para aumentar la cristalinidad del residuo anódico y que pasaran las partículas a tener un tamaño micrométrico para facilitar el proceso posterior de lixiviación.

3.3.1. Procedimiento Experimental

La muestra de α - MnO_2 se pulverizó a 100% menos 74 μ m utilizando un Pulverizador Cerámico y un Ro-Tap realizando el tamizado con la malla 200 de la serie Tyler. Luego las muestras pulverizadas se pesaron y se colocaron en naves de calcinación con un gramo de residuo anódico. Se realizó pruebas de descomposición térmica empleando un Horno tipo Mufla a 4 temperaturas diferentes (700°C, 800°C, 900°C y 1000°C) y por triplicado, manteniendo un tiempo de una hora para cada temperatura. La variación de los pesos de las muestras después de las pruebas de descomposición térmica realizadas es mostrado en la **tabla 1**. Se puede observar que a medida que aumenta la temperatura de procesos también aumenta la pérdida de peso de la muestra. Una vez realizada la descomposición térmica de los residuos anódicos, estas se enviaron a los Laboratorios de Difracción de Rayos-X, DRX, y Microscopia Electrónica de Barrido con Emisión de Campo, FESEM, de la Facultad de Ciencias UNI.

Tabla 1.

Variación de los pesos de las muestras después de las pruebas de descomposición térmica de los residuos anódicos de MnO_2

Muestra	Peso inicial (gr)	Peso después tostación y descomposición térmica (gr)	Diferencia de peso (gr)	Pérdida de Peso promedio (gr)	%Pérdida de Peso promedio
M7 700°C	1,00	0,96	0,04	0,050	5,0
	1,00	0,94	0,06		
	1,00	0,95	0,05		
M8 800°C	1,00	0,86	0,14	0,137	13,67
	1,00	0,87	0,13		
	1,00	0,86	0,14		
M9 900°C	1,00	0,82	0,18	0,187	18,67
	1,00	0,81	0,19		
	1,00	0,81	0,19		
M10 1000°C	1,00	0,78	0,22	0,220	22,0
	1,00	0,77	0,23		
	1,00	0,79	0,21		

Fuente: Laboratorio de Nanomateriales y Metalurgia-UNI.

4. Resultados

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

Una vez recibidos los difractogramas de las muestras sometidas a descomposición térmica a temperaturas de 700, 800, 900 y 1000°C, se procedió a realizar el análisis empleando el Software PowderCell 2.4. En la descomposición térmica del residuo anódico a 700°C, solo se tiene 1,6% de MnO_2 y 91,3% de Mn_2O_3 . Además, se tiene presencia de Anglesita, $PbSO_4$, al 4,9%, Litargirio (PbO) al 0,8% y PbO_2 alfa al 1,4%. Es decir, en este análisis se consideró la presencia de los compuestos de manganeso y de plomo, adicionalmente también se consideró la presencia de los óxidos de manganeso, a fin de tener una idea de las proporciones de cada uno de ellos,

dando como resultados: 2,2% de MnO_2 , 93,3 % de Mn_2O_3 y 4,6% de Mn_3O_4 y a la temperatura de descomposición térmica de 700°C el compuesto formado en gran cantidad es el Mn_2O_3 . En el análisis de la descomposición térmica del residuo anódico a 800°C en este caso también solo se consideró la presencia de los óxidos de manganeso, a fin de tener una idea de las proporciones de cada uno de ellos, dando como resultados: 0% de MnO_2 , 90,6 % de Mn_2O_3 y 9,4% de Mn_3O_4 . Es decir, a la temperatura de descomposición térmica de 800°C desaparece el MnO_2 , y sigue permaneciendo en mayor proporción el Mn_2O_3 .

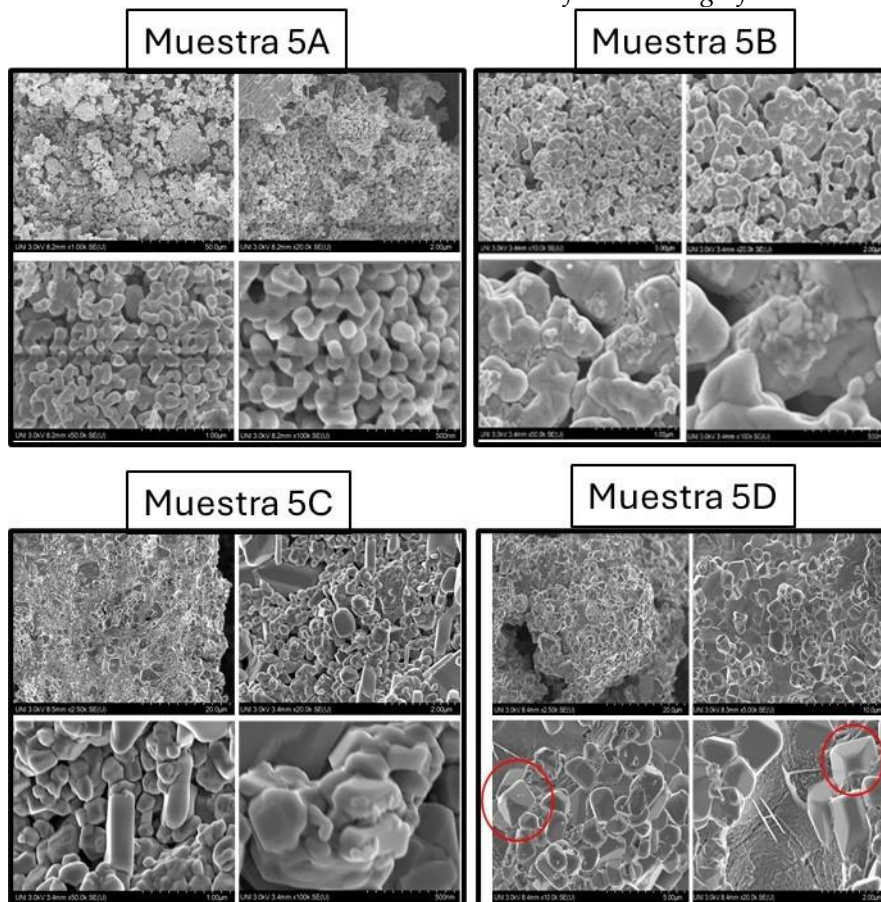
En el análisis de la descomposición térmica del residuo anódico a 900°C en este caso también solo se consideró la presencia de los óxidos de manganeso, a fin de tener una idea de las proporciones de cada uno de ellos, dando como resultados: 0% de MnO_2 , 9,5 % de Mn_2O_3 y 90,5% de Mn_3O_4 . Es decir, a la temperatura de descomposición térmica de 900°C sigue desaparecido el MnO_2 , y el que permanece en mayor proporción es el Mn_3O_4 .

4.2 Análisis de las micrografías obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido y EDS del residuo de MnO_2 con contenidos de Pb luego de la tostación y de la descomposición térmica a diferentes temperaturas

En la **figura 5** se muestran 4 grupos de muestras: **Muestra 5A** las micrografías del residuo anódico con tratamiento de descomposición térmica a 700°C y a cuatro magnificaciones diferentes: 1kX, 20kX, 50kX y 100kX. Se puede observar que las partículas comienzan a aumentar de tamaño y cambia la morfología de las partículas, dejan de ser varillas y se vuelven partículas cuasi-esféricas con un tamaño de partícula de aproximadamente 100nm. **Muestra 5B** micrografías del residuo anódico de MnO_2 sometido a descomposición térmica de 800°C y a cuatro magnificaciones diferentes: 10kX, 20kX, 50kX y 100kX. Se puede observar que las partículas aumentan de tamaño y cambia la morfología de las partículas, dejan de ser partículas cuasi-esféricas y se vuelven partículas sinterizadas de mayor tamaño y heterogéneas. Es decir, existe aglomeración de partículas pequeñas que dan origen a partículas de tamaños en el que algunas llegan al rango micrométrico. **Muestra 5C** micrografías del residuo anódico sometido a descomposición térmica a 900°C y a cuatro magnificaciones diferentes: 2.5kX, 20kX, 50kX y 100kX. Se puede observar que las partículas aumentan aún más de tamaño, cambia la morfología de las partículas, se ven más cristalinas y de morfología variada. **Muestra 5D** micrografías del residuo anódico sometido a descomposición térmica a 1000°C y a cuatro magnificaciones diferentes 2.5kX, 5kX, 10kX y 20kX. Se puede observar que las partículas son de tamaño micrométrico, dejan de ser nanopartículas y se vuelven cristales enormes bien facetados. Con todos estos resultados se puede establecer que las partículas al ser sometidas a calentamientos de mayor temperatura tienden a aumentar su tamaño y su cristalinidad.

Figura 5.

Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico a diferentes magnificaciones



Fuente: Laboratorio de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

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

Se puede observar en la **tabla 2** que las muestras **B1**, **B2** y **B3** que corresponden a residuos anódicos que fueron sometidos a calentamiento en el Horno tipo Mufla a 900°C y lixiviados con acetato de amonio, presentan una mayor remoción de plomo comparadas a las muestras **A1**, **A2** y **A3** que corresponden a residuos anódicos originales. Es decir, los procesos de descomposición térmica incrementan la remoción de plomo de los residuos anódicos.

Se puede observar además que el aumento de la temperatura de lixiviación disminuye la remoción del plomo y aumenta la cantidad de manganeso en la solución, es decir además de lixiviar el plomo se lixivian manganeso. Por tanto, se decidió que las pruebas posteriores de lixiviación se tendrían que realizar a temperatura ambiente y con los residuos anódicos sometidos previamente a descomposición térmica.

Tabla 2.

Resultados por Absorción Atómica de las soluciones lixiviadas en plancha de calentamiento con agitación magnética

Muestra	Peso (g)	Tremp (°C)	Velocidad Agitación (RPM)	Tiempo (min)	Pb (mg/L)	Mn (mg/L)
A1	1	25	500	100	144,44	0,06
A2	5	25	500	100	129,56	0,02
A3	5	85	500	100	81,47	0,83
B1	1	25	500	100	583,15	2,77
B2	5	25	500	100	1907,01	6,68
B3	5	85	500	100	1514,33	50,01

Fuente: Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM

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

En la **tabla 3** se puede observar los resultados emitidos por el Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM y realizados por Absorción Atómica, de las muestras lixiviadas tanto en Plancha con Agitación Magnética como en Baño de Ultrasonido, empleando residuos anódicos sometidos a descomposición térmica en el Horno Tipo Mufla a las temperaturas de 300°C, 500°C y 900°C.

Para poder hacer un análisis comparativo de los resultados presentados en la **tabla 3** y poder visualizar las mejores opciones para la lixiviación del plomo contenido en los residuos anódicos con tratamiento previo de descomposición térmica a tres temperaturas diferentes, se realizó la gráfica mostrada en la **figura 6**.

Se puede observar en la figura presentada, que las mayores cantidades de plomo en las soluciones lixiviadas se logra empleando el Baño de Ultrasonido y con residuos anódicos que recibieron tratamiento previo en el Horno Tipo Mufla a 900°C.

Los residuos anódicos tratados a menores temperaturas (300°C y 500°C) y lixiviados tanto en Plancha con Agitación Magnética y Baño de Ultrasonido también presentan cantidades de plomo en las soluciones lixiviadas pero además éstas soluciones tienen presencia de manganeso, esto quiere decir que durante la lixiviación se lixivian ambos elementos, tanto Pb como Mn, a diferencia de las soluciones lixiviadas en Plancha de calentamiento y Baño de ultrasonido de residuos anódicos con tratamiento previo a 900°C, que lixivian grandes cantidades de Pb pero unas cantidades muy pequeñas de Mn, siendo éstas las mejores opciones para lograr la mayor disminución de plomo de los residuos anódicos sin afectar el contenido de manganeso.

Tabla 3.

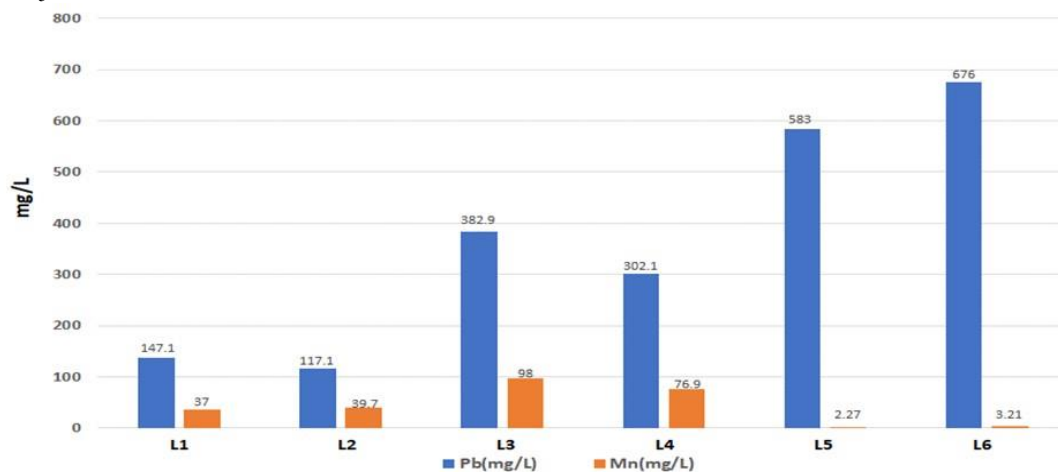
Resultados por Absorción Atómica de las soluciones lixiviadas con acetato de amonio en Plancha con agitación magnética y en Baño de Ultrasonido

	Residuo anódico calcinado a:	Cantidad de residuo anódico usado en la lixiviación	Tipo de solución	pH	Pb (mg/L)	Mn (mg/L)
L1	300°C	1gr	Lixiviada en Plancha con agitación magnética	6,77	147,1	37,0
L2	300°C	1gr	Lixiviada en Baño de Ultrasonido	6,77	117,1	39,7
L3	500°C	1gr	Lixiviada en Plancha con agitación magnética	7,01	382,9	98,0
L4	500°C	1gr	Lixiviada en Baño de Ultrasonido	6,88	302,1	76,9
L5	900°C	1gr	Lixiviada en Plancha con agitación magnética	7,07	583,15	2,77
L6	900°C	1gr	Lixiviada en Baño de Ultrasonido	6,85	676,0	3,21

Fuente: Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM.

Figura 6.

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



Fuente: Elaboración propia (2024).

Las soluciones lixiviadas obtenidas en las pruebas realizadas tanto en Plancha con Agitación Magnética y en Baño de Ultrasonido, fueron sometidas a precipitación empleando Hidróxido de Sodio (NaOH), a fin de recuperar el plomo y generar un residuo líquido final que tuviera concentraciones de Pb inferiores a las establecidas en los Límites Máximos Permisibles para la Descarga de Efluentes Líquidos de Actividades Minero-Metalúrgicas del Decreto Supremo N°010-2010 MINAM. En la **tabla 4** se puede observar los resultados reportados por el Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM y por Absorción Atómica de los residuos líquidos finales luego de la precipitación de Pb de las soluciones lixiviadas.

Tabla 4.

Resultados por Absorción Atómica de los residuos líquidos finales luego de la precipitación de Pb de las soluciones lixiviadas

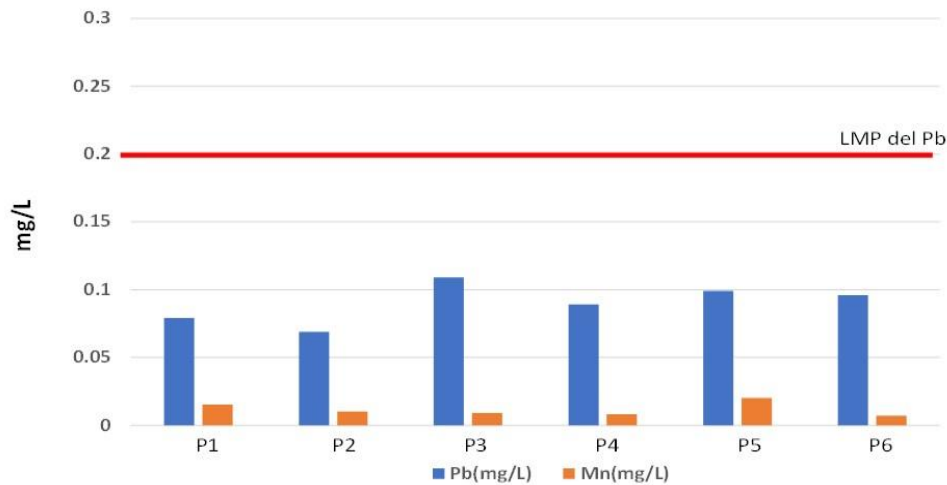
	Residuo anódico calcinado a:	Cantidad de residuo anódico usado en la lixiviación	Solución final luego de la:	pH	Pb (mg/L)	Mn (mg/L)
P1	300°C	1gr	-Precipitación con NaOH de la solución lixiviada en Plancha con agitación magnética	10,04	0,079	0,015
P2	300°C	1gr	-Precipitación con NaOH de la solución lixiviada en Baño de Ultrasonido	10,30	0,069	0,010
P3	500°C	1gr	-Precipitación con NaOH de la solución lixiviada en Plancha con agitación magnética	10,28	0,109	0,009
P4	500°C	1gr	-Precipitación con NaOH de la solución lixiviada en Baño de Ultrasonido	10,11	0,089	0,008
P5	900°C	1gr	-Precipitación con NaOH de la solución lixiviada en Plancha con agitación magnética	11,00	0,099	0,020
P6	900°C	1gr	-Precipitación con NaOH de la solución lixiviada en Baño de Ultrasonido	11,20	0,096	0,007

Fuente: Laboratorio de Espectrometría de la FIGMM.

En la **figura 7** que es un Gráfico Comparativo del LMP del Pb con las cantidades de Pb y Mn presentes en los Residuos líquidos finales luego de la precipitación del Pb con NaOH de las soluciones lixiviadas en Plancha con Agitación Magnética y en Baño de Ultrasonido utilizando residuos anódicos con tratamiento previo de calcinación a 300, 500 y 900°C. Se puede observar que en todas las soluciones analizadas las cantidades de Pb son inferiores a las establecidas en el LMP del Pb que es del 0,2mg/L. Por lo tanto, se puede concluir que en todos los procesos de precipitación de Pb empleando NaOH y a pH en el rango entre 10,04 y 11,20 se logra generar un efluente líquido final que cumple la normativa ambiental.

Figura 7.

Gráfico Comparativo del LMP del Pb con las cantidades de Pb y Mn presentes en los Residuos líquidos finales



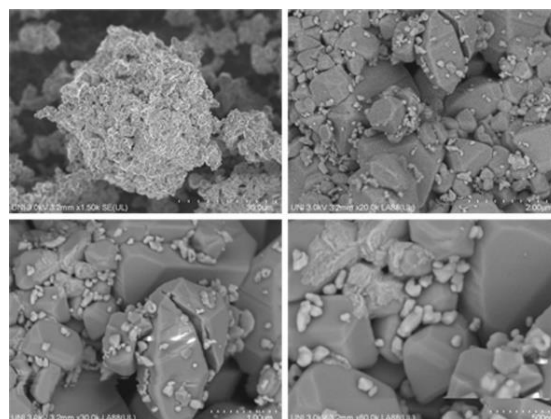
Fuente: Elaboración propia (2024).

5. Discusión

En la **figura 8** se puede observar las micrografías por Microscopía Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FESEM), a cuatro diferentes magnificaciones 1.5kX, 20kX, 30kX y 60kX, del residuo obtenido luego de la lixiviación con acetato de amonio y realizada en Plancha con Agitación Magnética a 500RPM utilizando residuos anódicos con tratamiento previo de calcinación a 900°C. Se puede observar que existen dos tipos de partículas, unas de tamaño pequeño que pueden corresponder a compuestos de plomo y otras partículas de tamaño grande que pueden corresponder a compuestos de manganeso. Además, en la **figura 10** se muestra los resultados del Análisis por Espectrometría por Dispersión en Energía (EDS) que corroboran que existe gran cantidad de manganeso y una pequeña cantidad de plomo.

Figura 8.

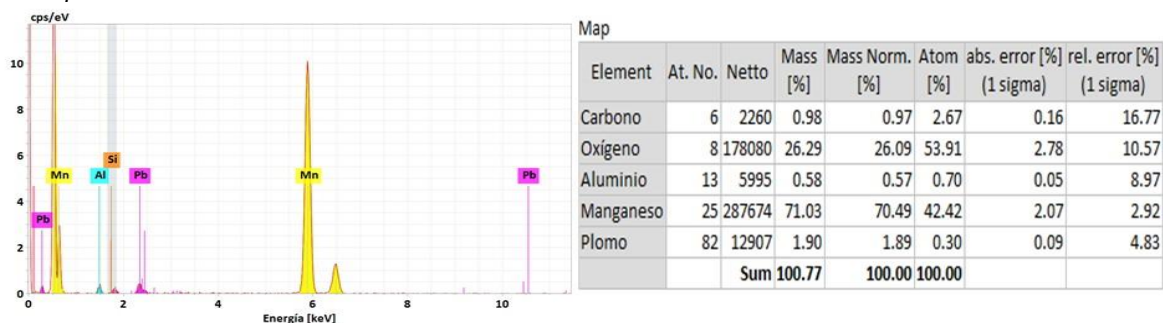
Micrografías obtenidas en el FESEM del residuo anódico a diferentes magnificaciones 1.5kX, 20kX, 30kX y 60kX



Fuente: Laboratorio de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Figura 9.

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



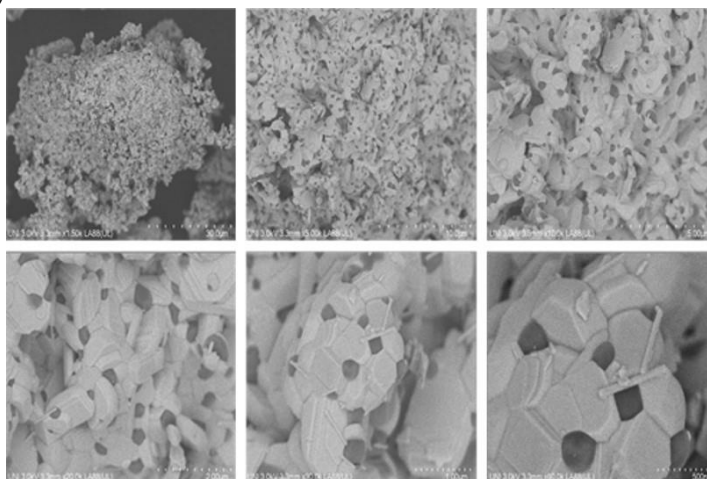
Fuente: Laboratorio de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Los resultados del EDS del residuo anódico original presentaban una cantidad de 4,84% de Pb, mientras que el EDS de la **figura 9** del residuo obtenido luego de la lixiviación del residuo anódico con tratamiento previo a 900°C, muestra un valor de 1,89% de Pb, es decir, que con la lixiviación se logra una disminución de 60,95% de Pb en el residuo anódico, con lo que se establece el logro del objetivo general del presente Trabajo de Investigación.

En la **figura 10** se muestra las microfografías por Microscopia Electrónica de Barrido con Emisión de Campo (FESEM), del PbO obtenido por precipitación con NaOH y finalmente calcinado a 600°C por 1 hora. Se puede observar en las imágenes de diferentes magnificaciones que los tamaños de partícula son micrométricos y bien cristalinos.

Figura 10.

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

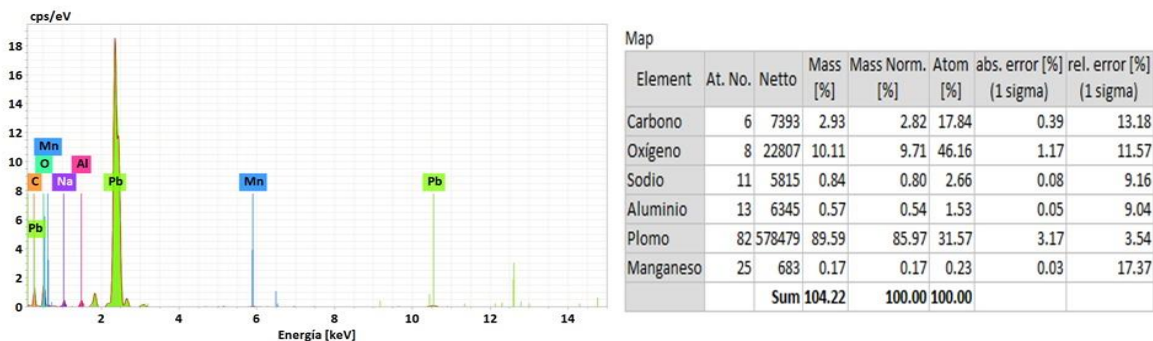


Fuente: Laboratorio de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Además, para corroborar los resultados obtenidos por Absorción Atómica, en el que se establecía que había muy poca cantidad de manganeso en la solución lixiviada y, por tanto, también muy poca cantidad de manganeso en el precipitado final, se realizó un Análisis Elemental por EDS, el cual es mostrado en la **figura 11** donde se confirma que solo se tiene un 0,17% de Mn en el precipitado final de PbO, es decir se logra formar como producto casi 100% de PbO.

Figura 11.

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



Fuente: Laboratorio de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

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

6. Conclusiones

- De los análisis de los difractogramas de Difracción de Rayos X, DRX, y de las imágenes de la Microscopía Electrónica Barrido con Emisión de Campo, FESEM, se puede concluir que la muestra de residuo anódico de dióxido de manganeso está constituida principalmente por nanopartículas de $\alpha\text{-MnO}_2$ en forma de varillas, con contenido de plomo en forma de Anglesita, PbSO_4 al 10,5% y Litargirio al 1,9%.
- Con las pruebas de descomposición térmica del $\alpha\text{-MnO}_2$ lo que se logró es modificar las fases de óxido de manganeso de $\alpha\text{-MnO}_2$ a Mn_2O_3 y Mn_3O_4 , además de aumentar el tamaño de partícula y modificar su morfología pasando de varillas nanométricas a cristales bien facetados de tamaño micrométrico, y por tanto se logra disminuir las fuerzas electrostáticas de atracción que dificultan la lixiviación del plomo presente en el residuo anódico.
- De las pruebas de lixiviación a 25°C y 85°C, concluimos que es recomendable realizar la lixiviación con acetato de amonio formando acetato de plomo a temperatura ambiente debido a que al elevar la temperatura de lixiviación se disminuye la remoción del plomo y aumenta la cantidad de manganeso en la solución lixiviada.
- Por los resultados obtenidos se puede establecer que, es posible recuperar el plomo de las soluciones lixiviadas de los residuos anódicos calcinados a 900°C tanto en Plancha con Agitación Magnética o Baño de Ultrasonido a temperatura ambiente, luego el acetato de plomo puede ser transformado a hidróxido de plomo por precipitación con NaOH y finalmente secados y calcinados para obtener un producto de PbO aprovechable.

- Finalmente se concluye que se logró disminuir el plomo presente en el residuo anódico en casi un 61% de Pb, generando como subproducto PbO casi puro y un efluente líquido con contenidos de Pb y Mn que cumplen la normativa ambiental.

7. Referencias

- Kemmitt, R. D. W. y Peacock, R. D. (2016). *The chemistry of manganese, technetium and rhenium: Pergamon texts in inorganic chemistry*. Elsevier. <https://acortar.link/KOILXm>
- Porter, F. C. (1991). *Zinc handbook: properties, processing, and use in design*. Crc Press. <https://doi.org/10.1201/9781482276947>
- Sinclair, R. J. (2005). *The extractive metallurgy of zinc*. Victoria: Australasian Institute of Mining and Metallurgy. <https://acortar.link/ewyhbo>
- Tang, B., Yang, F., Chen, C., Shi, C., Wang, B., Li, J. y Zhang, D. (2024). Asymmetric structural tuning of industrial MnO₂ arrays on a hierarchical lead-based anode for manganese metallurgy. *Green Chemistry*, 26(3), 1587-1597. <https://doi.org/10.1039/D3GC04402E>
- Vignes, A. (2013). *Extractive metallurgy 2: metallurgical reaction processes*. John Wiley & Sons. <https://doi.org/10.1002/9781118616932.ch7>
- Xie, H., Zhang, L., Chen, G., Koppala, S., Li, S., Wang, Y. y Long, H. (2019). High temperature roasting combined with ultrasonic enhanced extracting lead from electrolytic manganese anode mud. *Materials Research Express*, 6(10), 105530. <http://dx.doi.org/10.1088/2053-1591/ab3d5b>
- Ye, W., Xu, F., Jiang, L., Duan, N., Li, J., Ma, Z., Zhang, F. y Chen, L. (2021). Lead release kinetics and film transformation of Pb-MnO₂ pre-coated anode in long-term zinc electrowinning. *Journal of Hazardous Materials*, 408, 124931. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124931>
- Zhang, F., Duan, N., Zuo, J., Jiang, L., Li, J., Zhuang, S., Liu, Y. y Xu, F. (2023). Fe doped γ -MnO₂ of anode for lead release inhibition in zinc electrowinning. *Chemical Engineering Journal*, 476, 146475. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146475>
- Zhang, H., Bi, Y., Chen, X., Huang, L. y Mu, L. (2016). Treatment and characterization analysis of electrolytic manganese anode slime. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 683-690. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.125>

CONTRIBUCIONES DE AUTORES/AS, FINANCIACIÓN Y AGRADECIMIENTOS

Contribuciones de los/as autores/as:

Conceptualización: Avalo Cortez, Orfelinda; Martínez Coronel, Miguel Jaime; **Software:** Avalo Cortez, Orfelinda; **Validación:** Martínez Aguilar, David Pedro; Yoplac Castromonte, Edwilde; Uza Teruya, Julio; **Análisis formal:** Avalo Cortez, Orfelinda, Martínez Coronel, Miguel Jaime; **Curación de datos:** Avalo Cortez, Orfelinda; Martínez Aguilar, David Pedro; **Redacción-Preparación del borrador original:** Avalo Cortez, Orfelinda; **Redacción-Revisión y Edición:** Avalo Cortez, Orfelinda, Martínez Coronel, Miguel Jaime; **Visualización:** Avalo Cortez, Orfelinda; **Supervisión:** Avalo Cortez, Orfelinda; **Administración de proyectos:** Avalo Cortez, Orfelinda; **Todos los/as autores/as han leído y aceptado la versión publicada del manuscrito:** Avalo Cortez, Orfelinda; Martínez Coronel, Miguel Jaime; Martínez Aguilar, David Pedro; Yoplac Castromonte, Edwilde y Uza Teruya, Julio.

Financiación: Esta investigación ha sido financiada por la Compañía Minera NEXA RESOURCES PERU S.A.A. y por el Vicerrectorado de Investigación que es el órgano rector del sistema de investigación científica, desarrollo tecnológico e innovación de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Agradecimientos: Se agradece la participación de los docentes del grupo de Investigación Nanomateriales y Metalurgia, así como también al alumno de Posgrado de la Especialidad de Metalurgia de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Conflicto de intereses: No existe ningún conflicto de intereses entre los autores.

AUTOR/ES:

Orfelinda Avalo cortez

Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.

Docente Investigador en la Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica, en la Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica. 07 años de experiencia como Jefe de Laboratorio y Líder del Grupo de Investigación "Nanomateriales y metalurgia" registrado en el DANI desde el 2016 a la fecha y responsable de la implementación de este laboratorio de investigación. Formación Académica como Bachiller y Título Profesional en Ingeniería Metalúrgica en la Universidad Nacional de Ingeniería. Grado de Doctor y Maestro en Ingeniería Metalúrgica y Materiales, obtenidos en la Pontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC-Rio, Brasil.

oaval@uni.edu.pe

Índice H: 1

Orcid ID: <https://orcid.org/0000-0002-6619-7227>

Scopus ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=55890683200>

Google Scholar: <https://scholar.google.com/citations?user=AjhFQYQAAAAJ&hl=es>

ResearchGate: <https://www.researchgate.net/profile/Orfelinda-Avalo>

Academia.edu: <https://independent.academia.edu/AvaloCortez>

Miguel Jaime Martínez Coronel

Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.

Ingeniero Metalurgista y tiene un post grado en Ciencias Metalúrgicas registrado en SUNEDU y especializaciones en Gerencia Comercial, Dirección de Proyectos, Gestión Financiera, así como estudios en Sistemas Integrados de Gestión y Calidad. Posee más de 12 años de experiencia en operaciones mineras y proyectos de mejora en gran Minería.

miguel.martinez.coronel@gmail.com

Orcid ID: <https://orcid.org/0009-0000-7038-9005>

David Pedro Martínez Aguilar

Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.

Investigador en Ingeniería Metalúrgica en la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería, en el Área de metalurgia extractiva y nanomateriales. Maestro en Ciencias con mención en Ingeniería Metalúrgica en la Universidad Nacional de Ingeniería. Docente de Pregrado en los cursos de Cerámica, Procesamiento de minerales y materiales. Docente de Posgrado en la Maestría de Ingeniería Metalúrgica en el dictado de cursos de Biometalurgia.

dmartinez@uni.edu.pe

Orcid ID: <https://orcid.org/0000-0001-6942-8273>

Google Scholar: <https://scholar.google.com/citations?user=8Mly7SkAAAAJ&hl=es&oi=ao>

Edwilde Yoplac Castromonte

Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.

Docente Universitario en el Área de Metalurgia Extractiva y Ambiental. Investigador en el Área de Metalurgia Extractiva y Ambiental. Profesionalmente se desempeñó como metalurgista, llegando a ser Gerente del Dpto. de Investigaciones en el Área de Metalurgia Extractiva en el Banco Minero del Perú y como jefe del Dpto. de Investigaciones Metalúrgicas de SGS del Perú; actualmente se desempeña como consultor en el área de Metalurgia Extractiva en diversas empresas mineras y Doctorando en Ingeniería y Ciencias ambientales en la Universidad Nacional Agraria La Molina. Maestro en Ciencias con mención en Ingeniería Metalúrgica en la Universidad de Concepción Chile. Ingeniero Metalurgista egresado de la Universidad Nacional de Ingeniería.

eyoplacc@uni.edu.pe

Índice H: 1

Orcid ID: <https://orcid.org/0000-0003-0288-0008>

Scopus ID: <https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorId=57193771071>

Google Scholar: <https://scholar.google.com/citations?user=ypjtanQAAAAJ&hl=es>

ResearchGate: <https://www.researchgate.net/profile/Edwilde-Yoplac>

Academia.edu: <https://uni.academia.edu/EdwildeYoplac?swp=rr-ac-122581928>

Julio Uza Teruya

Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.

Maestro en Ciencias con mención en Ingeniería Metalúrgica en la Universidad Nacional de Ingeniería. Ingeniero metalúrgico, trabajó en proyectos de Evaluación de Impacto ambiental-EIA y programa de adecuación y manejo ambiental-PAMAS, para las minas de Centromin, Cerro de Pasco, Mhar Tunel y Minsur; y en la fiscalización de medio ambiente a las mineras Minsur y Andaychahua. Actualmente es profesor de cursos de especialización en Medio Ambiente en la Pontificia Universidad Católica y profesor principal y Director de Investigación en la Escuela Metalúrgica de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera y Metalúrgica de la Universidad Nacional de Ingeniería del Perú.

juza@uni.edu.pe

Orcid ID: <https://orcid.org/0009-0001-0751-1570>

Academia.edu: <https://independent.academia.edu/JulioUzaTeruya>